

PRESENTAZIONE DIVULGATIVA SUI DETERGENTI

Autore: dr. Silvia Palladini – chimico, con la collaborazione dell'ing. Alberto Vetturi.

Introduzione

Quello dei detersivi è un settore industriale con un'influenza molto elevata sulla vita di tutti i giorni. Nei paesi industriali il consumo annuo pro capite di detersivi è dell'ordine di 20-30 kg/anno, che, nell'Europa occidentale, corrisponde a 4250 ktons di detersivi prodotti oltre a 1190 ktons di ammorbidenti. Una quota dominante di tale consumo è data dai detersivi per indumenti. Nel corso degli anni l'industria della detersività è stata spinta verso l'innovazione sia da tendenze di mercato (detersivi liquidi o concentrati), sia dalla legislazione per la protezione dell'ambiente (riduzione del contenuto di fosforo, biodegradabilità, etc.). Costituente fondamentale di qualunque detersivo è il tensioattivo. A seconda della tipologia dell'utilizzatore si parla di detersivo domestico, per collettività, per uso industriale.

Cenni storici

I primi "saponi" noti sono stati probabilmente le *saponine*, di derivazione vegetale e ricavate da foglie, radici, semi legnosi, bacche, cortecce. Si scoprì che queste sostanze formavano soluzioni saponose che solubilizzavano lo sporco e ne facilitavano l'eliminazione dagli indumenti. Ad es. saponine terpenoidiche si ottengono dalla radice di poligala (*Polygala senega*) e dalla corteccia di quillaia (*Quillaja saponaria*, nota come legno di Panama) mentre saponine steroidiche si ricavano da specie quali la salsapariglia (radice di *Smilax*) e il ginseng (radice di *Panax ginseng*).

La più antica (3000 a.C.) formula conosciuta per la fabbricazione del sapone, rinvenuta in Mesopotamia, descrive un miscuglio formato da una parte di olio e cinque parti e mezza di potassa. I Romani conobbero il sapone solo nel IV secolo d.C., perché in precedenza usavano una pasta fatta d'olio d'oliva e pomice.

Da olio, o grasso animale, mescolati a cenere di legno di faggio si produceva un sapone molle (sale di potassio), di facile preparazione, impiegato per usi domestici fino al XIX secolo. Il sapone duro, ottenuto mescolando olio vegetale con soda ricavata dalle ceneri di alghe marine, veniva prodotto industrialmente. Spesso profumato, venduto come un articolo di lusso, venne fabbricato a Venezia, a Marsiglia e in Castiglia, a partire dal XV secolo. Il prezzo del sapone diminuì fortemente negli anni 1820-30, grazie alla produzione industriale della soda, e il conseguente miglioramento dell'igiene personale, verso la metà dell'ottocento, contribuì ad abbassare il tasso di mortalità infantile.

Nel 1903, due chimici tedeschi, Hermann Geissler e Hermann Bauer, inventarono un processo per la produzione di sapone secco in polvere. Sapone liquido, surriscaldato,

veniva spruzzato sotto pressione contro la parete superiore di un serbatoio, da cui ricadeva sotto forma di granelli solidi. Nel 1906 il sapone secco fu messo in commercio dalla società tedesca Henkel con il nome di Persil®. Si diffuse, a scapito delle normali saponette, grazie soprattutto ai vigorosi sforzi pubblicitari. Dagli anni trenta fu superato dai nuovi *detersivi*.

Teorie della detergenza

“DETERGENZA = pulizia della superficie di un oggetto solido usando una soluzione in cui un agente specifico, il detergente, agisce tramite un processo fisico-chimico diverso dalla semplice dissoluzione.”

Il detergente rimuove lo sporco dai tessuti e lo mantiene in sospensione in acqua prevenendone la *rideposizione* sui tessuti stessi.

Ci sono 3 tipi principali di sporco:

SPORCO GRASSO	SPORCO PARTICOLATO	MACCHIE PARTICOLARI
<ul style="list-style-type: none"> • sebo umano; • cibo; • cosmetici; • olii degli automezzi; • residui di sapone; • etc. 	<ul style="list-style-type: none"> • ossidi metallici; • argilla; • composti del carbone (es.: fuliggine) • etc. 	<ul style="list-style-type: none"> • frutta, te', caffè'; • proteine (latte, sangue, uova, etc.).

Per lavare ogni tipo di sporco c'è una sostanza più adatta di un'altra.

In linea generale, ci sono varie teorie che spiegano la capacità dei tensioattivi di lavare lo sporco.

Fra esse, alcune si riferiscono alla proprietà di modificare la tensione superficiale o interfacciale (ossia la forza elastica che si manifesta sulla superficie delle sostanze fluide e che interessa, per esempio, la formazione delle bolle e dei menischi): la macchia di unto si stacca spontaneamente se è presente un tensioattivo in grado di abbassare le tensioni interfacciali fra acqua e olio, γ (H₂O/Olio), e fra acqua e fibra, γ (H₂O/Stoffa), in modo che la loro somma sia più bassa della tensione interfacciale fra fibra e olio, γ (Stoffa/Olio):

$$\gamma (\text{H}_2\text{O/Olio}) + \gamma (\text{H}_2\text{O/Stoffa}) < \gamma (\text{Stoffa/Olio})$$

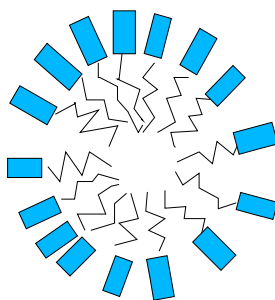
Nota bene:

- più è bassa la tensione superficiale fra aria e fibre, γ (Aria/Stoffa), e fra aria e olio, γ (Aria/Olio), più è facile sporcare tali fibre.
- la γ è più bassa per le sostanze apolari (es.: olio, fibre sintetiche). Così:
 - è più facile sporcare di unto una fibra sintetica (es.: poliestere) rispetto al cotone. È poi più difficile pulirla, perché la tensione interfacciale γ (Stoffa/Olio) è bassa.

Un altro modo per spiegare tale azione detergente, che si affianca a quello appena accennato, descrive il processo di solubilizzazione: le molecole dei tensioattivi presentano una lunga “catena” (affine alle sostanze grasse e unte) legata a una “parte polare” o “ionica” (affine all'acqua):



Questa bivalenza permette di strappare le sostanze oleose alla stoffa (la catena lunga si lega alla macchia di olio, mentre la parte polare trascina tutto in sospensione nell'acqua). In particolare si formano le MICELLE, che sono delle sferette formate da molte molecole (anche centinaia) di tensioattivo, con le “parti polari” tutte girate verso l'esterno e le catene lunghe verso l'interno:



l'unto viene incamerato nelle micelle e portato in sospensione nell'acqua.

Questi processi si verificano meglio in determinate condizioni di temperatura e pH; sono molto influenzati anche dalla durezza dell'acqua.

TIPI PRINCIPALI DI TENSIOATTIVI

Esistono 4 gruppi di tensioattivi, ognuno rappresentato da numerosi tipi di molecole:

→ tensioattivi anionici: sono piu' efficaci per lo sporco particolato (a base di polveri). Alcuni esempi:

- alchilbenzen solfonati a catena lineare (LAS: molto diffusi, abbastanza biodegradabili; sono sospettati tuttavia di essere dannosi per la salute);
- solfati di alcoli grassi primari (PAS, di cui molto diffuso il lauril solfato, ottimamente biodegradabile);
- alchil etere solfati (AES, di cui molto diffuso il lauril etere solfato, LES);
- saponi.

→ tensioattivi non-ionici: sono piu' efficaci contro lo sporco unto. Alcuni esempi:

- alcoli grassi etossilati (AE);
- copolimeri ossido di etilene/propilene (addotti EO/PO);

- alcanolammidi (sono biodegradabili, ma vengono ottenuti dalle alcanolammine, tossiche; in più, sembra che i prodotti di degradazione siano pure tossici).

Generalmente si usano miscele di anionici e non-ionici combinati.

→ tensioattivi cationici: vengono utilizzati principalmente negli ammorbidenti e nei detersivi per superfici rigide ad azione disinfettante. Esempio:

- cloruri di ammonio quaternario.

→ tensioattivi anfoteri e zwitterionici: sulla stessa molecola sono presenti le due cariche (positiva e negativa) e si comportano in modo diverso a seconda del pH; sono spesso presenti nei detersivi per il corpo perché sono delicati sulla pelle. Esempio:

- betaine.

SAPONI E LISCIVA

Il sapone è una miscela di sali sodici o potassici di acidi carbossilici a catena lunga lineare. Gli aspetti negativi dell'utilizzo del sapone riguardano l'efficacia:

1. in acqua dura, il sapone di sodio o potassio è convertito in sapone di calcio insolubile in acqua, che si rideposita sulle fibre;
2. fra i grassi contenuti nel sebo, i trigliceridi non saponificano, perfino a $\text{pH} > 11$.

La lisciva (Na_2CO_3) rende basico il pH e gli acidi grassi del sebo (sporco grasso) saponificano, formando saponi di sodio, solubili in acqua! Questo effetto si ha anche aggiungendo ossidi minerali alcalini (es.: tripolifosfati, silicati, perborati, percarbonati). Tuttavia, si ripropongono gli aspetti negativi evidenziati per l'uso del sapone.

Dal punto di vista dell'efficacia, il problema della durezza (che in Europa è molto sentito) condiziona parecchio il rendimento del sapone, tanto che spesso viene sfruttata solo la sua proprietà antischiuma dovuta proprio alla formazione del sapone di calcio, anziché le proprietà detergenti. Anche perché le molecole dei tensioattivi cosiddetti sintetici (*la definizione è impropria come contrapposizione ai saponi, in quanto anche i saponi stessi possono essere sintetici*) sono studiate per avere la migliore efficacia possibile:

- nel caso del sapone, lo si rende più efficace sfregando con le mani;
- invece, nel caso per esempio dei detersivi per lavatrice o lavastoviglie, essi devono essere attivi nelle precise condizioni di lavoro impostate con il programma di lavaggio della macchina, senza interventi dall'esterno.

In più, nei detersivi i tensioattivi sono sempre affiancati da altre sostanze che li aiutano in modo decisivo a effettuare un buon lavaggio. Dal punto di vista tossicologico e ambientale, i saponi sono senz'altro i tensioattivi più rispettosi della salute e dell'ambiente, sia per la compatibilità con i tessuti biologici sia per la completa biodegradabilità (a meno che non siano additivati con sostanze poco biodegradabili, come talvolta succede).

Nota a proposito della denominazione “sapone”: non tutti i prodotti che riportano questo nome sulla confezione lo sono veramente; molti, sia solidi sia liquidi, sono detergenti formati da molte sostanze e talvolta non hanno neppure il sapone fra gli ingredienti! Il vero sapone è il “sapone di Marsiglia”, che però può contenere additivi (come l'EDTA). Attenzione anche ai detersivi al “profumo di Marsiglia”: spesso si tratta solo di un agente profumante che ne ricorda l'aroma...

ASPETTI DI TOSSICOLOGIA UMANA E AMBIENTALE

In passato, il sapone era l'unico tensioattivo disponibile. A partire dagli anni '20, a causa della scarsità di olii e grassi sul mercato e della necessità di trovare tensioattivi in grado di lavare in acqua fredda e calcarea, in Europa si iniziò a cercare nuove sostanze, partendo da materie prime diverse dai grassi. Dal '43 fino agli anni '60 si diffuse l'uso degli alchilbenzen solfonati a catena ramificata (ABS), di origine petrolchimica; con l'andare del tempo, questi composti si rivelarono dannosi per l'ambiente a causa della loro scarsa biodegradabilità e della formazione di schiume persistenti sulla superficie dei corsi d'acqua, che non permettevano lo scambio di ossigeno necessario alla vita di alghe e pesci.

Dal punto di vista tossicologico, alcuni tensioattivi sono meno adatti di altri a diventare ingredienti di detergenti per il corpo o di detersivi che possono essere utilizzati con le mani nude, poiché possono essere irritanti per la cute.

Gli alcoli grassi usati per sintetizzare i tensioattivi possono essere di origine naturale (rinnovabile) o sintetica (petrolchimica). Dal punto di vista ambientale, sono preferibili i composti di origine naturale, soprattutto per gli aspetti relativi alla non eterna disponibilità di materiali derivati da combustibili fossili.

Molti tensioattivi non sono a base di alcoli grassi naturali o simili a quelli naturali (che sono sempre lineari), bensì sono a catena ramificata, oppure contengono un anello benzenico. La presenza di un anello aromatico non è necessariamente indice di scarsa biodegradabilità [basti pensare a molte sostanze naturali, per es. l'amminoacido tirosina $\text{HO-Ph-CH}_2\text{-CH(NH}_3^+\text{)-COO}^-$], però nel caso dei tensioattivi di sintesi è indice di utilizzo del benzene fra i reagenti di produzione. L'utilizzo di una sostanza pericolosa (cancerogeno cat.1, tossico) implica vari aspetti negativi: gli addetti alla produzione di tale sostanza e dei tensioattivi da essa derivati sono soggetti ai rischi tossicologici connessi al contatto diretto con essa; dal punto di vista ambientale, esiste il rischio di contaminazione da sversamenti o perdite dagli impianti; tracce di sostanza non reagita possono essere presenti nel prodotto da essa derivato o nei sottoprodotti scartati dalla produzione. Per queste ragioni, è sempre meglio non incentivare la produzione di materiali che implicino l'utilizzo di sostanze pericolose; un esempio calzante è il PVC, plastica molto usata, derivata dal vinilcloruro monomero (cancerogeno cat.1, accusato di essere responsabile di numerose morti fra gli operai del petrolchimico di Porto Marghera). Un altro esempio, tratto dal mondo dei detersivi, è quello dei tensioattivi etossilati: sono prodotti utilizzando l'ossido di etilene (cancerogeno cat. 2, mutageno cat. 2, tossico), che in quanto gas è ancora più insidioso. E' però vero che spesso è difficile – se non impossibile – formulare

un detersivo senza far uso di tensioattivi con almeno un minimo grado di etossilazione, a causa del grande potere lavante conferito da questo trattamento chimico.

Alcuni tensioattivi non-ionici molto utilizzati (es.: nonilfenolo etossilato) sono attualmente sospettati di essere disruptori endocrini [vedere Comunicazione della Commissione al Consiglio e al Parlamento Europeo del 14.06.2001: COM(2001)262 definitivo; vedere anche Comunicazione del 28.10.2004: SEC (2004)1372], ossia sostanze con azione di interferenza sui sistemi ormonali nell'uomo e nella fauna selvatica; nel documento si fa rilevare come le interferenze sul sistema endocrino possano manifestarsi con forme tumorali. Tutto cio' e' allo studio delle maggiori istituzioni europee e nei prossimi anni ci saranno probabilmente restrizioni nell'uso di queste sostanze.

A parte quest'ultimo aspetto tossicologico, in genere le molecole tensioattive utilizzate nei detersivi non ecologici sono abbastanza biodegradabili. Il problema vero ormai non riguarda la biodegradabilita' a lungo termine – le direttive CEE 82/242 e 82/243 hanno costretto tutti gli Stati aderenti all'Unione Europea a esigere la biodegradabilita' minima dei detersivi pari al 90% - bensì la biodegradabilita' rapida (“ready biodegradability”), per la seguente semplice ragione: l'ambiente riceve una quantita' sempre piu' elevata di detersivi, che spesso non passano attraverso impianti di depurazione, e fa sempre piu' fatica a smaltirla. Facciamo un esempio:

un signore pranza con una porzione di spiedo, che puo' essere digerita diciamo in 3 ore; dopo 2 h gli portano le costine ai ferri (digestione: altre 3 h). Ma lui non ha ancora finito di digerire la portata precedente; va be', per una volta, sovraccarichiamo lo stomaco (un po' come a certi pranzi-cene di nozze...) e facciamo il “sacrificio”. Dopo altre 2 ore gli portano una grossa porzione di torta Saint-Honore'... a forza di sacrifici, gli viene pure il mal di testa; il suo fegato non sara' molto contento. Il signore si ripromette di non ripetere l'esperienza per qualche mese (fino al prossimo matrimonio...).

L'ambiente e' un po' come questo signore: per un po' sopporta, poi comincia ad avere problemi; tanto piu' che questo tipo di trattamento non si limita a un giorno ogni qualche mese! Nei paesi industrializzati, il consumo annuo pro capite di detersivi è dell'ordine di 20-30 kg/anno; nell'Europa occidentale, corrisponde a 4.250.000 tons di detersivi prodotti oltre a 1.190.000 tons di ammorbidenti... Se si trattasse di sostanze inerti, poco male: al massimo aumenterebbe il livello dei fanghi sul fondale degli specchi e dei corsi d'acqua; tuttavia i tensioattivi e, come vedremo, la maggior parte delle sostanze che li coadiuvano nell'azione detergente *non sono affatto sostanze inerti*.

I tensioattivi sono generalmente presenti nei detersivi in quantita' variabile fra il 15 e il 35%.

Con il Regolamento CE n° 648/2004 del 31 marzo 2004, con attuazione prevista l'8 ottobre 2005, negli Stati membri della Comunita' tutti i produttori di detersivi ad uso domestico dovranno includere nelle formulazioni esclusivamente tensioattivi (*nota bene: si parla solo dei tensioattivi, non di tutte le altre sostanze*) rapidamente biodegradabili. Per quanto riguarda i detersivi a uso industriale e istituzionale (mense scolastiche, ospedali, enti pubblici), i produttori potranno invece ottenere una serie di deroghe.

TENSIOATTIVI NUOVI CON BASSO IMPATTO AMBIENTALE

Eccone alcuni esempi:

- PAS = Primary alcohol sulfates: solfati di alcoli grassi basati su olii vegetali (es.: cocco);
- MES = Metil ester solfonati;
- APG[®] = Alchil poliglucosidi;
- AG = alchil glucosidi;
- N-alchil glucosammidi di acidi grassi;
- alcoli grassi etossilati con una limitata distribuzione delle unita' EO (ossido di etilene).

Ingredienti principali in aggiunta ai tensioattivi

BUILDERS

Si tratta di sostanze addolcenti per l'acqua (water softeners), aggiunte ai tensioattivi per migliorare la detergenza. Esse complessano gli ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} (responsabili della durezza dell'acqua); in piu' disperdono lo sporco e ne impediscono la rideposizione, alcalinizzano la soluzione e tamponano il pH.

Ne sono esempio: fosfati, zeoliti, silicati, carbonati.

La scelta del tipo di tensioattivo dipende anche da tipo e quantita' dei builders.

Sono generalmente presenti al 20-25%.

I FOSFATI

In Italia il loro uso e' molto limitato e sono sostituiti dalle zeoliti (bucato) o dai silicati lamellari (stoviglie), a causa dei gravi effetti negativi sull'ambiente (eutrofizzazione algale). Nella maggior parte degli altri Paesi – compresi molti europei (vedere bene) – sono invece ancora permessi.

SCAMBIATORI DI IONI (ZEOLITI, SILICATI)

Si tratta fondamentalmente di alternative ai polifosfati:

- zeoliti: sono un tipo di alluminosilicati di sodio e scambiano ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} , ma anche Pb, Cu, Ag, Cd, Hg, Zn. Si presentano come polveri quasi insolubili in acqua; a causa di questa caratteristica, creano grosse quantita' di fanghi nei fiumi e nei bacini idrici, tanto che i letti dei fiumi sono gia' considerati "sorgenti di zeoliti". E' da chiarire se questo sia dovuto al loro utilizzo nei detersivi o anche a cause naturali, in quanto esistono anche zeoliti naturali e non solo di sintesi. I ricercatori estraggono le zeoliti proprio da li' per purificarle e utilizzarle per le loro prove di laboratorio! Tali zeoliti non sono affatto sature o inattive: svolgono ancora perfettamente la loro funzione di scambiatrici di ioni, quindi possono perturbare l'ecosistema in cui si trovano ⇒ danno ambientale.

Esse sono vantaggiose in quanto permettono di evitare l'uso di fosfati; tuttavia presentano anche un certo numero di svantaggi, fra cui i seguenti:

- le zeoliti sono insolubili in acqua, quindi vanno associate a polimeri disperdenti, che possono a loro volta avere un impatto sull'ambiente;
 - nei detersivi per lavastoviglie le zeoliti non possono essere usate: restano visibilmente appiccicate ai piatti...
 - le zeoliti sono giallognole; se ne resta una parte (ed evidentemente e' cosi'...) sui tessuti lavati, bisogna associarle a candeggiante ottico!
- Silicati: sono di vario tipo; alcuni fra loro sono interessanti, in quanto presentano buone proprieta' detergenti, hanno scioglimento rapido, sono buoni scambiatori di ioni in acqua dura.

AGENTI COMPLESSANTI (O SEQUESTRANTI)

Servono a ridurre la durezza dell'acqua, ossia la concentrazione di ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} . Come si e' visto a proposito dei saponi (ma il problema riguarda tutti i tensioattivi in generale, chi piu' chi meno), in acque dure si spreca parecchio tensioattivo, con la formazione dei sali di calcio e magnesio; se si riesce a catturare la maggior parte del calcio e del magnesio presenti nella soluzione lavante, il detersivo lava molto meglio. Esempi di agenti complessanti sono:

- ◆ EDTA (acido etilendiammino tetraacetico): stabile al redox, ad acidi e basi, molto efficace, molto usato (anche nei saponi); per questa sua stabilita' e' scarsamente biodegradabile.
- ◆ NTA (acido nitrilo triacetico): questo composto e' degradabile, ma dalla sua degradazione si possono formare sostanze cancerogene (nitroso-derivati); a questo si associa l'aspetto negativo di legarsi facilmente anche con ioni di metalli pesanti (spesso fortemente inquinanti), portandoli in soluzione e rendendoli disponibili a entrare nella catena alimentare nel momento in cui l'NTA si degrada.
- ◆ acido citrico, gluconico, tartarico (sali sodici idrati): ottimamente biodegradabili. Buoni complessanti per Ca^{2+} e Mg^{2+} ; funzionano meglio alle basse temperature.

Sono presenti generalmente allo 0,5% circa, nelle formulazioni.

AGENTI SBIANCANTI

Rimuovono il colore dal substrato con una reazione chimica irreversibile (reazione redox); agiscono sia distruggendo o modificando i gruppi cromofori, sia spezzando le molecole colorate in particelle piu' piccole e solubili. Sono di 3 tipi:

1. agenti riducenti (solfiti o bisolfiti): sono efficienti, ma puzzano.
2. composti del cloro: sono efficaci alle basse temperature e costano poco, ma hanno un elevato impatto ambientale (formazione clorammine, cancerogene) e rovinano alcuni tessuti.

3. composti che sviluppano ossigeno libero.

I piu' interessanti sono quelli dell'ultimo tipo; essi sono efficaci (a patto di usarli nelle giuste modalita') anche nella rimozione delle "famigerate" macchie di frutta (esiste perfino una scala di difficolta' nella loro rimozione, che vede ai primi posti mela e pera!). I polifenoli contenuti nella frutta si ossidano all'aria con l'aiuto di enzimi, diventando tannini e polifenoli ossidati condensati; questi sono molto simili ai pigmenti del te' e infatti ne assumono anche la tipica colorazione. Come ben sanno le mamme che devono lavare le bavaglie ai bimbi piccoli, tali macchie sono veramente difficili da rimuovere, a causa di legami particolari che si creano fra le molecole colorate come il te' e il cotone dei vestiti.

Gli sbiancanti a base di ossigeno libero sono 2:

- perborato sodico: viene ancora utilizzato (detersivi per bucato e lavastoviglie), ma il suo contenuto in boro lo rende dannoso per l'ambiente (pare che abbia effetti negativi sulla crescita delle piante);
- percarbonato sodico: e' del tutto compatibile con l'ambiente. La sua molecola contiene acqua ossigenata (H_2O_2); in assenza di particolari additivi detti *attivatori di sbianca*, va usato a temperature superiori a $60^\circ C$. In caso contrario, il suo effetto sbiancante e soprattutto l'effetto igienizzante sono molto scarsi.

Nota sull'igienizzazione: il suggerimento, di cui ho sentito parlare, di non utilizzare agenti igienizzanti se non lavando indumenti di persone malate e' discutibile, in quanto non solo i tessuti possono diventare sede di batteri e muffe, ma anche la stessa lavatrice, i cui condotti per il passaggio dell'acqua presentano "punti morti" che non vengono ben risciacquati; se la lavatrice diventa sede di batteri e muffe, invece di lavare i vestiti li contamina... Quindi, se il detersivo utilizzato abitualmente non contiene agenti di sbianca o viene utilizzato a una temperatura insufficiente perche' la sbianca avvenga, almeno una volta ogni tanto bisogna fare un lavaggio con sbianca effettuato correttamente.

Nota interessante sulla relazione esistente fra la dismutazione dell' H_2O_2 e la *catalasi*: questo e' un'enzima presente nella pelle umana (e anche nella frutta), dove serve a contrastare i radicali liberi; per questa sua proprieta' e' in grado di causare la dismutazione dell' H_2O_2 . Esso passa dalla pelle umana sui vestiti, in quantita' tale da causare la perdita di H_2O_2 dei detersivi anche per il 50 – 60%!!! Cosi', nei detersivi talvolta sono presenti sostanze inibitrici della catalasi (es.: idrossilammina NH_2OH). Se si pensa che sui vestiti lavati restano quantita' ingenti di detersivi (5 – 20 mg/m² solo per i tensioattivi!), si capisce quanto sia rischioso per la salute l'uso di questi inibitori! Altro che creme anti-radicali liberi...

Nota sul detersivo per lavastoviglie in pastiglie: il suggerimento, di cui ho sentito parlare, di togliere tutte le confezioni singole

dalle pastiglie al fine di estrarle piu' comodamente dalla scatola al momento dell'uso e' del tutto insensato. Infatti, le confezioni singole assicurano la buona conservazione dei principi attivi contenuti nel detersivo; in caso di sconfezionamento troppo anticipato, l'esposizione all'umidita' disattiva in modo consistente alcuni componenti (come l'additivo di sbianca, che in questo tipo di detersivi serve a compiere la degradazione ossidativa dello sporco e a igienizzare).

L'agente sbiancante puo' essere aiutato parecchio nella sua azione da sostanze chiamate *attivatori di sbianca*, che permettono di abbassare molto la temperatura di lavoro (fino a 40° o 30°C!) e di ottenere cosi' un notevole risparmio energetico e una migliore conservazione dei tessuti lavaggio dopo lavaggio. Fra questi attivatori ricordiamo il piu' comune, il TAED (tetraacetil etilendiammina). Recenti studi (1997, 2000) testimoniano una buona biodegradabilita' di questo prodotto e del suo sottoprodotto della reazione di sbianca (il DAED, diacetil etilendiammina), soprattutto in presenza di fanghi attivi (i batteri benefici responsabili della biodegradazione nei depuratori) ma anche in acque esposte alla luce solare e in condizioni tutto sommato abbastanza diffuse negli ecosistemi degli specchi d'acqua superficiali. Sara' comunque opportuno condurre ulteriori prove di degradabilita' su questa molecola e sui suoi sottoprodotti, per essere ragionevolmente sicuri che non sia dannoso per l'Uomo e per l'ambiente, viste anche le notevoli quantita' utilizzate per i detersivi: gli agenti di sbianca sono presenti generalmente al 15-25%; quando c'e', il TAED e' presente circa al 5-7%.

Uno svantaggio pratico di questo tipo di sbianca e' l'azione sulle macchie di sangue, che invece di andarsene si fortificano; quindi vanno preferibilmente tolte prima del lavaggio in lavatrice.

Per migliorare ulteriormente la resa degli agenti sbiancanti, il mercato delle sostanze di sintesi propone anche i *catalizzatori*, molecole complesse che presentano uno ione di metallo pesante (manganese, ferro, cobalto) al loro interno; alcune di queste sono non solo non biodegradabili, ma perfino tossiche per l'Uomo e per l'ambiente. Nonostante le piccolissime quantita' utilizzate per ogni porzione di detersivo, il loro uso e' caldamente sconsigliato nelle formulazioni rispettose dell'ambiente.

GLI ENZIMI

Sono potenti biocatalizzatori prodotti dalle cellule di organismi viventi; possono essere di origine animale (es.: pancreaticina) o microbica (amilasi, proteasi). Vantaggi:

- ogni enzima e' adatto a rimuovere un tipo di macchia (es.: lipasi per lo sporco unto);
- la T di lavaggio si abbassa (alcune macchie se ne andrebbero solo a 90°C!);
- si usano in piccolissime quantita' (aspetto utile soprattutto per le formulazioni di detersivi concentrati);

- si conservano meglio i tessuti (es.: enzimi cellulasi);
- gli enzimi biodegradano facilmente e rispettano l'ambiente.

Pero': la maggior parte di essi non si puo' usare a temperature superiori a 60°C, pena la denaturazione dell'enzima. In piu', hanno bisogno di sostanze stabilizzanti, specialmente quando sono ingredienti di detersivi liquidi.

E' messo in discussione il loro utilizzo da chi pensa siano OGM; questo aspetto va approfondito. In realta', l'aiuto che danno ai tensioattivi e' molto efficace, tanto che in loro presenza il produttore utilizza quantita' di tensioattivi inferiori, con un doppio vantaggio per l'ambiente.

Tuttavia, grossi produttori quali la Lever hanno ultimamente tolto gli enzimi dalle loro formulazioni, a causa di dubbi sulla reale possibilita' che i ceppi batterici produttori degli enzimi non siano perfettamente isolabili, dando luogo a possibili produzioni di enzimi dalla funzione incognita e difficilmente controllabile.

POLIMERI E AGENTI ANTI-RIDEPONENTI

Ci sono 2 tipi di colorazione residua sul tessuto:

1. ingiallimento, dovuto a materia grassa ossidata;
2. ingrigimento, dovuto alla rideposizione dello sporco polverulento.

La rideposizione varia in base ad alcuni fattori, fra cui il tipo di tessuto. La rideposizione diventa significativa per tessuti sintetici quale il poliestere, oppure per il cotone trattato.

Fra le sostanze antirideponenti vanno citati gli stessi tensioattivi anionici, specialmente i saponi. In piu', esiste tutta una serie di additivi (es.: sodio carbossimetil cellulosa) piu' o meno biodegradabili, ognuno adatto a un tipo di tessuto.

AGENTI SCHIUMOGENI E ANTISCHIUMA

“Quasi quasi mi faccio uno shampoo.

... Schiuma! Morbida, soffice, candida, ... sembra panna, sembra neve!...

(Giorgio Gaber)

La schiuma e' un'emulsione di due fasi immiscibili (es.: acqua e aria), che si comporta come un'emulsione olio/acqua. Vantaggi: puo' essere un indicatore di efficacia del prodotto (ma spesso e' un'apparenza: molti prodotti non schiumogeni sono piu' efficaci di alcuni schiumogeni); puo' dare una sensazione piacevole nell'utilizzo di saponi o shampoo. Svantaggi: se presente sulla superficie dei corsi d'acqua, non permette lo scambio di ossigeno; problemi di “sovrafflusso” nelle lavatrici e lavastoviglie. Puo' essere stabile (molte ore) o instabile (da pochi secondi ad alcuni minuti). Essa non si puo' formare in un liquido puro.

E' data da bolle d'aria o altri gas incapsulate in un film liquido dotato di una certa elasticita'. La stabilita' e' correlata al flusso di liquido nel film che incapsula la

bolla: se il film e' relativam. spesso, e' governato principalm. dalla legge di gravita'; se il film e' sottile, prevalgono le interazioni interfacciali. Se all'interfaccia e' adsorbito un tensioattivo, il sistema e' meccanicamente stabilizzato perche' il film tende a perdere meno liquido.

Il produttore puo' decidere di usare tensioattivi o altri componenti schiumogeni o meno, a seconda dell'esigenza del consumatore. Si puo' anche rendere schiumogena una formulazione che non lo sarebbe e viceversa, usando opportuni additivi. Come agenti schiumogeni si possono usare, insieme ai tensioattivi con specifica azione lavante (ma che magari fanno poca schiuma), altri tensioattivi che non lavano per niente bene ma che sviluppano schiuma! In piu' vengono usati additivi vari.

Per certi usi (lavatrice o lavastoviglie), puo' invece essere necessario l'uso di agenti antischiuma. Esempi ne sono il sapone, composti siliconici o a base oleosa, silice idrofobica.

I CANDEGGIANTI OTTICI (FWAs)

Sono molecole di sintesi interessanti dal punto di vista del comportamento chimico, ma assai poco simpatiche dal punto di vista ambientale. Io li definisco "imbroglianti chimici", in quanto sono fatti in modo da assorbire la luce solare nella banda ultravioletta (invisibile all'occhio umano) e da riemetterla – per cosi' dire "rifletterla" - nella banda del visibile; cio' implica che un lenzuolo ormai ingiallito e scurito dall'uso e dai numerosi lavaggi, dopo lavaggio con detersivo contenente candeggiante ottico risulti incredibilmente piu' luminoso, piu' "pulito" (avete presente le pubblicita' televisive dei detersivi per lavatrice, che propagandano il "bianco piu' bianco"?). Non solo: la luce bianca riflessa dal nostro lenzuolo non e' esattamente "bianca", bensì lievemente azzurrognola; questo e' frutto degli studi effettuati sulla fisiologia dell'occhio umano, che si e' rivelato essere piu' appagato da un bianco azzurrognolo che da un bianco giallognolo (come sarebbe il bianco naturale del nostro lenzuolo ormai sfruttatello...). Così, l'occhio viene doppiamente ingannato da queste sostanze, che conferiscono al nostro lenzuolo di cotone proprieta' che esso non si sogna di possedere.

I candeggianti ottici sono i responsabili delle camicie fluorescenti quando in discoteca vengono accese certe lampade con una fioca luce violacea (lampade di Wood). Cio' testimonia un aspetto alquanto inquietante: i candeggianti ottici non sono affatto stati sciacquati via durante il lavaggio! E' ovvio: il loro compito e' rimanere sui tessuti a svolgere la loro funzione di "imbroglianti chimici". Chissa' pero' che essi non siano anche responsabili di certe manifestazioni allergiche a livello dermatologico, che pare siano in aumento negli ultimi anni. Sicuramente queste sostanze non sono ecologiche: sono molecole organiche complesse di difficile o nulla biodegradazione (altro argomento da approfondire, ma con poche speranze...) e attualmente non sono ammessi all'uso nei detersivi ecologici che si vogliono fregiare della "Bra Miljöval" svedese (*vedi riferimento*).

Nei detersivi sono generalmente presenti allo 0,1-0,3%, ma esistono anche i "supercandeggianti ottici": questi hanno una resa maggiore e una migliore stabilita' in

presenza di ossidanti chimici, quindi possono essere usati in concentrazioni inferiori (0,02-0,1%).

RIEMPITIVI

A questo proposito, va ricordato che esistono 2 tipi di detersivi in polvere: le polveri convenzionali e quelle concentrate. Queste ultime, di produzione piu' recente, sono senz'altro consigliabili dal punto di vista ecologico per varie ragioni:

- contengono meno sostanze la cui unica ragion d'essere sia fungere da riempitivo;
- il loro uso rende superfluo il prelavaggio;
- richiedono imballaggi meno voluminosi, riducendone l'inquinamento in fase di smaltimento;
- occupano meno spazio in fase di stoccaggio.

I riempitivi in uso (spec. nelle polveri convenzionali) sono solitamente acqua e solfato di sodio.

ADDITIVI VARI

Solitamente vengono aggiunti *profumi*. Non tutte le sostanze profumanti sono innocue: alcune sono considerate allergizzanti e pericolose per la salute e sono vietate nelle formulazioni di detersivi ecologici che aspirino alla Ecolabel europea o alla "Bra Miljöval" svedese.

Un additivo che si trova specialmente nelle formulazioni di detersivi e detersivi liquidi con basse concentrazioni di tensioattivi e' il *conservante*; in certi Paesi viene utilizzata tuttora la formaldeide, che pero' presenta problemi tossicologici per l'Uomo e per l'ambiente.

Le polveri convenzionali includono *additivi per ridurre la viscosita'*.

Certi detersivi liquidi contengono *idrotropi*, ossia sostanze che migliorano la solubilita' dei componenti nell'acqua di cui e' composto il detersivo stesso, evitando antiestetiche separazioni di fase e formazioni di precipitati. Fra gli idrotropi troviamo: glicole propilenico, etanolo, trietanolammina.

Fra gli additivi presenti nei detersivi per bucato, troviamo gli *inibitori di trasferimento dei colori dei tessuti*. Come esempi: polivinilpirrolidone (PVP), fosfonati.

Nota sui fosfonati: sono una specie chimica poco biodegradabile; hanno il relativo pregio di accumularsi nei fanghi degli impianti di depurazione, senza disperdersi ulteriormente nell'ambiente (ovviamente nel caso di acque di scarico che abbiano la fortuna di passare attraverso un impianto di depurazione). Ci sono vari studi sul loro smaltimento tramite fotodegradazione, ma ritengo che le circostanze in cui questa fotodegradazione puo' verificarsi siano ostacolate da condizioni ambientali molto comuni.

Sempre per il bucato, possiamo trovare fra gli ingredienti anche i *coloranti*. E perché mai, uno si chiede, dovrei “colorare” la mia biancheria invece di ripulirla dalle macchie? La risposta fa riferimento al discorso sul bianco apparente, accennato per i candeggianti ottici: l'occhio umano apprezza di più un bianco azzurrognolo rispetto a un bianco giallognolo (quest'ultimo non sembra neppure bianco, a parità di luminosità!); così certi produttori hanno pensato bene di colorare un po' di azzurro i nostri vestiti... Nota bene: la svedese “Bra Miljöval” non ammette coloranti nei detersivi che vogliono fregiarsi di questa etichetta di ecologicità.

DECISIONI CEE SULL'ECOLABEL:

- detersivi per il bucato: Dec 2003/200/CE;
- detersivi per le stoviglie a mano: Dec 2001/607/CE;
- detersivi per lavastoviglie: Dec 2003/31/CE;
- detersivi multiuso: Dec 2001/523/CE.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Louis Ho Tan Tai: “Formulating detergents and personal care products” (2000), AOCS Press.
- Luis Spitz: “Soaps and detergents – A theoretical and practical review” (1996), AOCS Press.
- L. Ciraolo, M. Giaccio, A. Morgante, V. Riganti: “Merceologia” (1993), Monduzzi Editore.
- Comunicazione della Commissione al Consiglio e al Parlamento Europeo del 14.06.2001 - COM(2001)262 definitivo - Gazzetta Ufficiale della Comunità Europea.
- Decisioni CEE sull'ecolabel europea: Dec 2003/200/CE; Dec 2001/607/CE; Dec 2003/31/CE; Dec 2001/523/CE - Gazzetta Ufficiale della Comunità Europea.
- Criteria for Good Environmental Choice emessi dalla Swedish Society for Nature Conservation.

Esiste un'ecolabel svedese, emessa dalla Swedish Society for Nature Conservation (istituzione governativa) e denominata “Bra Miljöval” (Good Environmental Choice-label, ossia “etichetta della buona scelta ambientale”). Notizie al riguardo si trovano al sito: www.bmv.snf.se

- N. Brand, G. Mailhot, M. Bolte: “Degradation and photodegradation of tetraacetylenediamine (TAED) in the presence of Iron III in aqueous solution” (1997) - Chemosphere Vol. 34, n° 12, pp. 2637-2648.
- P. Pitter, V. Sykora: “Biodegradability of ethylenediamine-based complexing agents and related compounds” (2000) - Chemosphere 44 (2001) 823-826.
- A. Pettersson, M. Adamsson, G. Dave: “Toxicity and detoxification of Swedish detergents and softener products” - Chemosphere 41 (2000) 1611-1620

- Schede tossicologiche di alcune sostanze, consultate sui siti web Niosh-Osha, Toxnet, IFRA (International Fragrance Association) et al.