

## **FLUORO ORGANICO TOTALE NEI MATERIALI TESSILI: RISULTATI PFAS FALSI POSITIVI PER USO DI COLORANTI REATTIVI PER FIBRE CELLULOSICHE**

Nel corso degli ultimi anni sono state emanate numerose normative e proposte per limitare l'utilizzo di sostanze poli e perfluorurate (PFAS) in varie matrici, inclusi i tessuti. Tra le restrizioni più significative vi è la legge AB 1817, approvata dallo stato della California, che ha introdotto un cambiamento radicale rispetto al passato. Questa legge adotta un nuovo metodo per verificare la contaminazione o l'uso volontario di PFAS nei tessuti, basandosi sulla presenza di fluoro organico totale (TOF); un'analisi conosciuta come "untarget".

L'analisi "untarget" è una tecnica innovativa e di recente applicazione che permette di eseguire uno screening ad ampio spettro di tutte le sostanze presenti nel campione sotto indagine, inclusi elevati livelli di fluoro organico. Questo approccio analitico si contrappone a quello delle analisi convenzionali, le quali si focalizzano sulla ricerca di specifiche molecole di PFAS ("target"), per le quali sono disponibili gli standard analitici. Purtroppo, ad oggi, a fronte di circa 10.000 molecole PFAS sintetizzate, sono disponibili soltanto alcune decine di standard, utilizzabili per le analisi "target". Il limite normativo per questo nuovo parametro, basato su un approccio aspecifico ("untarget") di ricerca e quantificazione di PFAS, sarà fissato (es. California AB 1817) a 100 mg/kg a partire da gennaio 2025 e diminuirà a 50 mg/kg da gennaio 2027.

La tecnologia TOF per la ricerca e verifica analitica è estremamente affidabile per identificare la presenza di PFAS nei materiali, soprattutto quando la ricerca target tradizionale delle singole sostanze non rileva PFAS liberi nei tessuti. Quando i risultati del TOF sono estremamente elevati (anche oltre i 1.000 mg/kg), non sorgono dubbi sulla presenza di trattamenti con sostanze perfluorurate. Tuttavia, se la contaminazione è di lieve entità, con valori prossimi o inferiori a 50 mg/kg, è necessario approfondire per determinare le fonti di inquinamento dei materiali oggetto di analisi.

In quest'ottica, TIL ha realizzato un progetto di ricerca in collaborazione con l'azienda Fratelli Ciampolini spa di Prato (azienda specializzata nei processi di tintura e rifinitura di tessuti). La ricerca ha l'obiettivo di verificare l'impatto di alcuni coloranti reattivi per fibre cellulosiche sul parametro TOF. Infatti, è noto che alcuni di questi coloranti hanno la presenza di fluoro nelle loro molecole; per questo motivo, sia i coloranti stessi che le loro applicazioni tintoriali, sono stati sottoposti al test di verifica "untarget" utilizzato per la rilevazione della presenza

di PFAS; nello specifico si è proceduto alla determinazione del Fluoro Organico Totale (TOF) e del Fluoro Totale (TF).

## Coloranti reattivi per fibre cellulosiche contenenti fluoro

Numerose sono le classi chimiche di coloranti reattivi per fibre cellulosiche che contengono fluoro nelle proprie molecole. Questi coloranti sono tuttora ampiamente utilizzati nella tintura di materiali tessili di tipo cotoniero e con fibre cellulosiche artificiali.

Di seguito, le classificazioni chimiche di questi coloranti e la loro funzionalità tintoriale:

Classificazione chimica	Sigla	Funzionalità del gruppo reattivo
ammino-fluoro-s-triazina	MFT	mono funzionale
difluoro-cloro-pirimidina	DFCP	mono funzionale
fluoro-cloro-metil pirimidina	FCMP	mono funzionale
monofluoro-s-triazina e vinilsolfonici	MFT-VS	etero-bifunzionale
monocloro-s-triazina e monofluoro-s-triazina	MCT-MFT	etero-bifunzionale
monocloro-s-triazina e difluoro-cloropirimidina	MCT-DFCP	etero-bifunzionale
difluoro-cloropirimidina e vinilsolfonici	DFCP-VS	etero-bifunzionale
monofluoro-s-triazina e bis(vinilsolfonici)	MFT/bis-VS	etero-bifunzionale

Fig. 1 - Elaborazione TIL

La presenza dell'atomo di fluoro (organico) all'interno della molecola di questi coloranti non li classifica, in alcun modo, come sostanze PFAS. La definizione più recente di PFAS, infatti, è la seguente: "Le sostanze per e polifluoroalchiliche (PFAS) sono definite come qualsiasi sostanza che contiene almeno un atomo di carbonio di metile (CF<sub>3</sub>-) o metilene (-CF<sub>2</sub>-) completamente fluorurato (senza alcun H/Cl/Br/I attaccato ad esso)."

Questa definizione (OECD - Organization for Economic Co-operation and Development), rilasciata nel 2021, permette quindi di individuare circa 10.000 sostanze che possono essere invece classificate come PFAS.

Se l'analisi TF o TOF ottiene uno screening analitico per l'individuazione "untarget" della possibile presenza di prodotti PFAS, diventa di fondamentale importanza individuare se la fonte di provenienza del fluoro sia effettivamente da molecole PFAS, o da altre molecole organiche che, pur contenendo fluoro, non

appartengono alla categoria dei PFAS. Soprattutto considerando le prossime restrizioni giuridiche dei PFAS, come la legislazione della California e degli altri Stati degli USA o la proposta di restrizione dell'Unione Europea.

Le due restrizioni dei PFAS nelle leggi degli Stati Uniti e nella proposta europea sono in questo approccio "diverse", infatti:

- la legge California (AB 1817), pone limiti di TOF di 100 e 50 mg/kg e non permette nessuna esenzione per gli articoli che supereranno i suddetti limiti;
- la proposta di europea, invece, in caso di superamento del limite proposto di 50 mg/kg di TF, prevede la seguente esenzione: *"La presente proposta di restrizione si applica a meno che il produttore, l'importatore o l'utilizzatore a valle non dimostri agli ispettori che il prodotto contiene fluoro proveniente da sostanze diverse da quelle oggetto della presente proposta di restrizione."*

In considerazione di ciò, è di fondamentale importanza verificare l'impatto delle misure di TOF e TF sulla classe di sostanze "NON-PFAS", largamente utilizzate nei processi di tintura delle fibre cellulosiche.

## **Analisi per la determinazione TF e TOF nelle materie coloranti reattive**

Un rilevante numero di coloranti reattivi per fibre cellulosiche contenenti fluoro è stato sottoposto all'analisi per la determinazione del **TF** nei coloranti in oggetto mediante la tecnica CIC (Combustion Ion Chromatography), seguendo le procedure descritte nelle norme EN 17813 - ASTM D7359.

La verifica dell'eventuale presenza di fluoro inorganico (**IF**) è stata effettuata mediante lisciviazione/solubilizzazione in mezzo acquoso delle materie coloranti e successiva determinazione della concentrazione di ione fluoruro, mediante potenziometria con elettrodo a ione specifico.

Il valore di **TOF** è stato calcolato per sottrazione del fluoro inorganico (**IF**) al valore di **TF**.

L'impossibilità di risalire con sufficiente certezza alla struttura chimica di molti dei 51 coloranti commerciali esaminati (Color Index Numbers – CAS Numbers), ha richiesto l'utilizzo di una descrizione "arbitraria" per detti coloranti.

La tabella seguente mostra i risultati ottenuti sulle materie coloranti esaminate. I valori di **TF** e **TOF** sono stati considerati sovrapponibili, in quanto il contributo di fluoro inorganico (**IF**), in tutti i campioni è risultato molto basso e prossimo al Limite di quantificazione (LOQ) di 2 mg/kg.

<b>Colorante</b>	<b>Contenuto TF/TOF (mg/kg)</b>	<b>Colorante</b>	<b>Contenuto TF/TOF (mg/kg)</b>
1- Colorante reattivo DL colore ambra	18.543	16-Colorante reattivo HN colore marrone	12.536
2- Colorante reattivo DL colore oliva	8.486	17-Colorante reattivo HN colore blu oceano	1.033
3- Colorante reattivo DL colore rosso solido	7.837	18-Colorante reattivo HN colore blu navy-2	3.314
4- Colorante reattivo HN colore blu	11.832	19-Colorante reattivo HN colore nero-1	888
5- Colorante reattivo DL colore blue	19.075	20-Colorante reattivo HN colore nero-2	938
6- Colorante reattivo CT colore nero-1	186	21-Colorante reattivo HN colore rosso-1	6.963
7- Colorante reattivo DL colore giallo brillante	20.449	22-Colorante reattivo HN colore giallo-1	571
8- Colorante reattivo DL colore rosso brillante	17.371	23-Colorante reattivo HN colore arancio	424
9- Colorante reattivo DL colore arancio	15.9767	24-Colorante reattivo HN colore rosso-2	776
10-Colorante reattivo DL colore marino	22.734	25-Colorante reattivo HN colore scarlatto	721
11-Colorante reattivo DL colore rosso	37.511	26-Colorante reattivo HN colore rosso profondo	14.306
12-Colorante reattivo HN colore giallo limone	16.368	27-Colorante reattivo CT colore nero-2	678
13-Colorante reattivo HN colore blu navy-1	1.617	28-Colorante reattivo HN colore oliva	20.288
14-Colorante reattivo ZR colore nero	719	29-Colorante reattivo HN colore rosso-3	2.662
15-Colorante reattivo HN colore turchese brillante	1.295	30-Colorante reattivo DR colore violetto brillante	630,6

Colorante	Contenuto TF/TOF (mg/kg)	Colorante	Contenuto TF/TOF (mg/kg)
31-Colorante reattivo DR colore scarlatto	987	42-Colorante reattivo DR colore verde	562
32-Colorante reattivo HN colore blu atlantico	548	43-Colorante reattivo DR colore rosso brillante	566
33-Colorante reattivo DR colore giallo-1	532	44-Colorante reattivo DR colore arancio	1.516
34-Colorante reattivo HN colore giallo-2	13.063	45-Colorante reattivo DR colore giallo-2	899
35-Colorante reattivo CT colore marino	746	46-Colorante reattivo DR colore carminio	614
36-Colorante reattivo CD colore blu	19.316	47-Colorante reattivo DR colore cremisi	894
37-Colorante reattivo DR colore blu turchese	1.405	48-Colorante reattivo DR colore nero-2	492
38-Colorante reattivo DR colore blu	5.609	49-Colorante reattivo DR colore nero-3	1.330
39-Colorante reattivo DR colore nero-1	2.492	50-Colorante reattivo DR colore arancio brillante	738
40-Colorante reattivo DR colore rosso profondo	616	51-Colorante reattivo DR colore rosso	727
41-Colorante reattivo DR colore blu brillante	1.624		

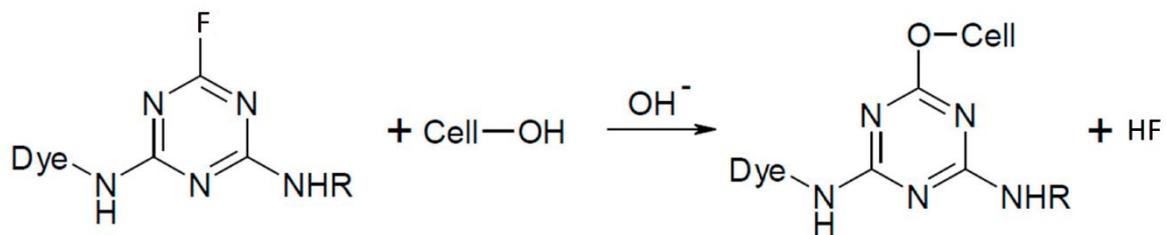
Fig. 2 - Elaborazione TIL

Valori alti di TF e TOF confermano la presenza di fluoro organico (legame fluoro-carbonio) in tutte le molecole dei coloranti esaminati. Le differenze nei valori quantitativi riscontrati tra i coloranti sono da attribuire ai vari rapporti in peso tra il fluoro presente nelle singole molecole e il peso molecolare dei rispettivi coloranti.

## Analisi per la determinazione TF e TOF in tessuti cellulose tinti con materie coloranti reattive contenenti fluoro

I risultati teorici di TF e TOF nei tessuti tinti, calcolati in base alle percentuali di colorante applicabili alla fibra, suggeriscono tenori di fluoro estremamente elevati (come si può vedere nella colonna specifica delle tabelle successive). Questa situazione potrebbe portare a restrizioni basate sui tenori di TF e TOF, erroneamente correlati alla presenza di PFAS, risultando in una situazione cosiddetta di 'falso positivo'.

È noto che il fluoro presente nei coloranti reattivi è un atomo inserito nel 'gruppo reattivo' stesso delle molecole, che viene anche definito come 'gruppo uscente'. Questo significa che tale componente della molecola, a seguito della reazione tra fibra e colorante, abbandona la struttura del colorante stesso e si ritrova nel bagno di tintura come anione fluoruro (ambiente alcalino).



Per questo motivo, i risultati sperimentali di TF/TOF sui materiali tessili tinti con questo tipo di materie coloranti dovrebbero mostrare valori molto inferiori rispetto a quelli teoricamente calcolati.

Per verificare quanto sopra, sono stati selezionati quattro dei coloranti elencati, caratterizzati da quantità di TF/TOF nella molecola definibili come bassa, media, alta e molto alta.

Per ciascuno dei quattro coloranti sono state effettuate prove di tintura a concentrazioni variabili di 0,1%, 1%, 2% e 3% di colorante peso/fibra.

Le tinture sono state realizzate seguendo le procedure usuali di tintura pad-batch, adeguate alle varie tipologie di coloranti reattivi utilizzati.

Il tessuto sottoposto a tintura è un tessuto 100% cotone, certificato GOTS.

I risultati delle prove sperimentali sui tessuti sono riportati nelle tabelle successive.

### 17- Colorante reattivo HN colore blu oceano – Contenuto TF 1.031 mg/kg

Prove di tintura (tessuti)	Contenuto teorico TF (mg/kg)	Tessuto tinto: TF/TOF (mg/kg)
Tessuto 100% cotone GOTS - non tinto	//	< LOQ *
17-Colorante reattivo HN colore blu oceano – tintura 0,1%	1,0	11,2
17-Colorante reattivo HN colore blu oceano – tintura 1%	10,3	6,6
17-Colorante reattivo HN colore blu oceano – tintura 2%	20,7	6,8
17-Colorante reattivo HN colore blu oceano – tintura 3%	31,0	7,3

Fig. 3 - Elaborazione TIL  
LOQ (Limite di quantificazione): 5 mg/kg

### 2- Colorante reattivo DL colore oliva – Contenuto TF 8.486 mg/kg

Prove di tintura (tessuti)	Contenuto teorico TF (mg/kg)	Tessuto tinto: TF/TOF (mg/kg)
2- Colorante reattivo DL colore oliva – tintura 0,1%	8,5	5,8
2- Colorante reattivo DL colore oliva – tintura 1%	84,9	10,5
2- Colorante reattivo DL colore oliva – tintura 2%	169,7	13,4
2- Colorante reattivo DL colore oliva – tintura 3%	254,6	15,4

Fig. 4 - Elaborazione TIL

## 12- Colorante reattivo HN colore giallo limone – Contenuto TF 16.366 mg/kg

Prove di tintura (tessuti)	Contenuto teorico TF (mg/kg)	Tessuto tinto: TF/TOF (mg/kg)
12-Colorante reattivo HN colore giallo limone – tintura 0,1%	16,4	6,9
12-Colorante reattivo HN colore giallo limone – tintura 1%	163,7	10,4
12-Colorante reattivo HN colore giallo limone – tintura 2%	327,4	12,9
12-Colorante reattivo HN colore giallo limone – tintura 3%	491,0	14,2

Fig. 5 - Elaborazione TIL

## 11- Colorante reattivo DL colore rosso TF 37.509 mg/kg

Prove di tintura (tessuti)	Contenuto teorico TF (mg/kg)	Tessuto tinto: TF/TOF (mg/kg)
11-Colorante reattivo DL colore rosso – tintura 0,1%	37,5	7,3
11-Colorante reattivo DL colore rosso – tintura 1%	375,1	9,5
11-Colorante reattivo DL colore rosso – tintura 2%	750,2	14,8
11-Colorante reattivo DL colore rosso – tintura 3%	1.125,3	12,9

Fig. 6 - Elaborazione TIL

I risultati ottenuti, descritti nelle tabelle precedenti (nr. 3-6), confermano quanto sopra ipotizzato. I valori sperimentali di fluoro organico residuo (TF/TOF) nei tessuti tinti con coloranti caratterizzati da quantità di TF/TOF nella molecola classificate come bassa, media, alta e molto alta, si attestano su valori bassi e sono sempre inferiori ai limiti più severi delle restrizioni PFAS previste nelle varie legislazioni, inclusa quella della California (gennaio 2027) e le proposte in corso nella legislazione comunitaria, che stabiliscono un limite di **50 mg/kg**.

Come ulteriore approfondimento, si è voluto analizzare anche l'influenza delle fasi finali post tintura; queste fasi sono costituite dal lavaggio e risciacquo per l'eliminazione degli elettroliti di tintura, e soprattutto dalle fasi di **saponatura** in bagno acquoso ad alta temperatura, **utili per l'eliminazione dalla fibra del colorante reattivo non legato con legame chimico covalente (colorante idrolizzato)**. Per fare ciò si sono eseguite prove di tintura con i 4 coloranti sopra descritti, senza effettuare le fasi di saponatura.

<b>Prova di tintura senza saponatura</b>	<b>Tessuto: Fluoro Totale (TF) (mg/kg)</b>	<b>Tessuto: Fluoro Organico Totale (TOF) (mg/kg)</b>
17-Colorante reattivo HN colore blu oceano – tintura 2% - Senza saponatura	10,3	6,7
2- Colorante reattivo DL colore oliva – tintura 2% - Senza saponatura	110,3	11,6
12-Colorante reattivo HN colore giallo limone tintura 2% - Senza saponatura	153,1	12,9
11-Colorante reattivo DL colore rosso – tintura 2% - Senza saponatura	101,3	13,4

Fig. 7 - Elaborazione TIL

Come si può notare dalla tabella nr. 7, si evidenzia la presenza di elevati livelli di Fluoro Totale (TF) determinato mediante tecnica CIC. Invece le concentrazioni di Fluoro Organico Totale (TOF), calcolate sottraendo ai valori di TF quelli relativi al fluoro inorganico (IF), risultano molto basse. Si conferma che anche gli eventuali residui di coloranti idrolizzati (non fissati alle fibre), presenti nei materiali tessili, non contribuiscono ad innalzare significativamente i livelli di TOF.

## Conclusioni

Il presente studio ha lo scopo di verificare come l'impiego dei coloranti reattivi per fibre cellulosiche che contengono fluoro, influenzino la determinazione del Fluoro Totale (TF) e Fluoro Organico Totale (TOF), calcolato con gli innovativi metodi "untarget". Questi metodi di analisi sono riconosciuti e richiamati da numerose legislazioni internazionali riguardanti le restrizioni all'utilizzo delle sostanze PFAS.

Le prove sperimentali sopra descritte hanno delineato la seguente situazione:

- risultano commercializzati coloranti reattivi per fibre cellulosiche che contengono nelle proprie molecole uno o più atomi di fluoro organico (legame fluoro-carbonio).
- Le classi chimiche di questi coloranti sono numerose e sono descritte nella tabella nr.1.
- La determinazione del Fluoro totale (TF) e del Fluoro Organico Totale (TOF) nelle formulazioni commerciali di dette materie coloranti hanno evidenziato concentrazioni di fluoro variabili tra ca 200 e 37.000 mg/kg.
- Queste situazioni — altissimi valori di fluoro organico nelle formulazioni delle materie coloranti e valori molto bassi di fluoro organico rilevati nei prodotti tessili tinti con tali

coloranti — sono attribuibili alla natura del fluoro organico presente nelle molecole dei coloranti. Infatti, il fluoro in questi coloranti funge da 'gruppo uscente' della molecola, che viene rilasciato dal colorante a seguito della reazione chimica tra la cellulosa e il colorante.

- L'applicazione di queste materie coloranti su materiali tessili cotonieri con adatti procedimenti tintoriali ed a vari livelli di concentrazione colorante/peso fibra, **hanno portato a bassi valori di TF e TOF**; valori, comunque, sempre inferiori ai più severi livelli di restrizione presenti nelle legislazioni internazionali (50 mg/kg).
- I bassi valori di TF e TOF potrebbero subire incrementi nei casi in cui le procedure post-tintoriali, come le saponature, non vengano eseguite correttamente; tuttavia, tali variazioni non dovrebbero eccedere i livelli di restrizione stabiliti (50 mg/kg).
- E' importante considerare che i valori di TF/TOF rilevabili nei materiali tessili tinti con coloranti reattivi potrebbero, in talune condizioni, superare i limiti per TF/TOF correlati ai PFAS, richiesti da alcuni brand della moda nelle loro PRSL (Product Restricted Substances List), ove sono presenti valori inferiori a 50 mg/kg.