

UNIVERSITÀ DI PISA



Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Corso di laurea magistrale in Chimica Analitica

Tesi di Laurea

Studio della contaminazione da materiale plastico finemente disperso nelle frazioni dimensionali di sedimenti marini costieri

A study on the contamination by finely dispersed plastic material in dimensional fractions of marine coastal sediments

RELATORE

Prof. Alessio CECCARINI

CONTRORELATORE

Dott. Luca BERNAZZANI

CANDIDATO

William MARELLA

Anno Accademico 2017/2018

Abstract

The diffusion of debris caused by the fragmentation of neglected plastic material, defined as "microplastics", is arousing a growing interest in the scientific field, because of the amount of matter accumulated in oceans and also the negative effects on marine environment. Besides, "microplastics" represent a source of non-natural compounds caused by the photo-oxidative degradation processes of polymeric chains.

The studies on the marine coastal sediments of the littoral nearby Pisa have unraveled a significant presence of organic matter not identifiable visually, as opposed to plastic debris.

The current thesis aims at studying the diffusion and the features of degraded matter as a function of the granulometric dimension of the particles that compose the matrix "sand", besides corroborating the knowledge already acquired about the contamination by microplastics.

Methodically, it has been experienced an on-flow sand "washing" system which has allowed the separation of visible plastic debris (microplastics) by flotation, and to operate a dimensional separation of the sand itself by elutriation process. Solvent extraction from the different sand fractions has allowed the evaluation of the repartition and the structural features of finely dispersed polymeric matter among the matrix principal dimensional classes.

Riassunto

La diffusione delle “microplastiche”, detriti originati dalla frammentazione di materiale plastico abbandonato, sta suscitando un crescente interesse nell’ambito scientifico non solo per la mole di materiale accumulato negli oceani, ma anche per gli effetti negativi sull’ambiente marino. Inoltre, le “microplastiche” rappresentano una sorgente di composti non naturali originati dai processi di degradazione foto-ossidativa delle catene polimeriche.

Studi su sedimenti marini costieri del litorale pisano hanno evidenziato una significativa presenza di materiale organico di origine polimerica che, al contrario dei detriti plastici, non risulta identificabile visivamente.

La presente tesi, oltre ad apportare conferme alle conoscenze già acquisite circa la contaminazione da microplastiche, ha come obiettivo lo studio della diffusione e delle caratteristiche del materiale degradato in funzione della dimensione granulometrica delle particelle che costituiscono la matrice “sabbia”.

Dal punto di vista metodologico è stato sperimentato un sistema di “lavaggio” in flusso della sabbia che ha consentito di separare per flottazione i detriti plastici visibili (microplastiche), e operare una separazione dimensionale della sabbia stessa sfruttando il processo di elutriazione. L'estrazione con solvente delle diverse frazioni di sabbia ha permesso di valutare la ripartizione e le caratteristiche strutturali del materiale polimerico finemente disperso tra le principali classi dimensionali dalla matrice.

Indice

1. Introduzione	<hr/> 8
1.1. Definizione e caratteristiche generali delle microplastiche	<hr/> 8
1.2. Distribuzione e diffusione della plastica dispersa negli ambienti marini	<hr/> 10
1.2.1 Diffusione in mare	<hr/> 11
1.2.2 Diffusione negli estuari	<hr/> 14
1.2.3 Diffusione sulle spiagge	<hr/> 16
1.3. Processi di degradazione	<hr/> 21
1.3.1 Degradazione abiotica	<hr/> 21
1.3.2 Degradazione biotica	<hr/> 25
1.3.3 Valutazione della degradazione dei polimeri	<hr/> 27
1.4. Tecniche strumentali d'indagine chimica	<hr/> 31
1.4.1 FT-IR (<i>Fourier Transform - Infrared Spectroscopy</i>)	<hr/> 31
1.4.2 Py-GC/MS (<i>Pyrolysis - Gas chromatography/Mass Spectrometry</i>)	<hr/> 33
1.4.3 GPC (<i>Gel-Permeation Chromatography</i>)	<hr/> 34
1.4.4 Introduzione al lavoro sperimentale	<hr/> 34
2. Materiali e metodi	<hr/> 37
2.1 Campionamenti	<hr/> 37
2.2 Procedure d'estrazione	<hr/> 39
2.2.1 Estrazione con diclorometano a riflusso	<hr/> 39
2.2.2 Estrazione dalla sospensione colloidale	<hr/> 40

2.2.3 Estrazione dalle frazioni pelitiche e dal materiale plastico degradato	40
2.3 Metodologie d'indagine e tecniche strumentali	41
2.3.1 FT-IR (<i>Fourier Transform - Infrared Spectroscopy</i>)	41
2.3.2 Py-GC/MS (<i>Pyrolysis - Gas chromatography/Mass Spectrometry</i>)	42
2.3.3 SEM-EDX (<i>Scanning electron microscope - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>)	43
3. Risultati e discussione	44
3.1 Caratterizzazione infrarossa di frammenti polimerici associati alla sabbia	44
3.2 Analisi della matrice sabbia	50
3.2.1 Risultati quantitativi e discussione	50
3.2.2 Spettri FT-IR degli estratti dai campioni tal quali	51
3.3 Sistemi per la flottazione in flusso e il frazionamento dimensionale della sabbia	55
3.4 Analisi delle frazioni separate dalla matrice sabbia	58
3.4.1 Risultati quantitativi e discussione	58
3.4.2 Spettri FT-IR degli estratti dalle frazioni granulometriche	61
3.4.3 Analisi qualitativa con Py-GC/MS	69
3.5 Caratterizzazione dimensionale completa	76
3.5.1 Frazionamento dimensionale per elutriazione del campione retrodunale prelevato a Marina di Vecchiano	76
3.5.2 Caratterizzazione morfologica, dimensionale ed elementare della matrice sabbia attraverso SEM-EDX	76

3.5.3 Frazionamento dimensionale per elutriazione del campione	
SR4220005	83
Conclusioni	89
Appendice	91
Bibliografia	114
Ringraziamenti	119

Capitolo 1

Introduzione

La problematica della diffusione dei rifiuti plastici negli ambienti marini fu sollevata per la prima volta nel corso degli anni '70 da alcuni ricercatori che avevano osservato l'accumularsi di detriti plastici di varie dimensioni sulla superficie degli oceani e spiaggiati lungo le coste. Negli anni '80 e '90 il fenomeno della diffusione dei rifiuti plastici fu prevalentemente l'oggetto di studio dei biologi marini, i quali avevano osservato come i pesci e i mammiferi acquatici rimanessero impigliati negli imballaggi di plastica andati alla deriva, e come la plastica si distribuisse non solo negli ambienti marini, ma anche nella catena alimentare sotto forma di micro- e di nanoplastiche [4,9,20]. Solo nel 2004, dalla pubblicazione dell'articolo di Thompson et al. [5] si cominciò ad affrontare la problematica della diffusione della plastica nei mari da un punto di vista analitico: erano stati caratterizzati con FT-IR (*Fourier Transform - Infrared Spectroscopy*) i detriti plastici che erano stati campionati nel Mare del Nord e nelle spiagge sud-occidentali dell'Inghilterra. Da allora, molti sono stati gli articoli scientifici in cui sono state descritte numerose metodologie per l'analisi del materiale plastico disperso negli ambienti marini. Gli autori di questi articoli pongono attenzione sui metodi di campionamento (dell'acqua di mare, dei sedimenti e degli organismi marini) e di pre-trattamento delle matrici ambientali e biologiche (filtraggio dell'acqua di mare, flottazione dei sedimenti, digestione acida, basica [30] o enzimatico-ossidativa [11] delle matrici biologiche), sulle condizioni strumentali adatte per un'appropriata caratterizzazione del materiale plastico e sul discutere le ipotesi sulle dinamiche di accumulo dei detriti plastici [6].

Dal 1950 al 2017 sono stati prodotti 8,3 miliardi di tonnellate di plastica, di cui il 79 % (ovvero 6,3 miliardi di tonnellate) è stato disperso negli ambienti naturali e nelle discariche, mentre il 12 % è stato incenerito e solo il 9 % riciclato [3].

Gli ultimi dati raccolti sull'inquinamento da plastiche sono allarmanti. Nel 2017 Lavers e Bond [1] hanno rilevato la presenza di 37,7 milioni di oggetti di plastica, che corrispondono a una massa totale stimata intorno alle 17,6 tonnellate, dispersi nei mari intorno all'isola di Henderson nell'Oceano Pacifico meridionale, una zona remota e completamente disabitata. Secondo la World Economy Forum, ogni anno sono introdotti in mare circa 8 milioni di tonnellate di rifiuti plastici, ed è stato stimato che attualmente vi siano intorno ai 150 milioni di tonnellate di plastica in mare. Se tale tendenza non sarà invertita, si stima che entro il 2050 vi sarà in mare più plastica che pesce [2].

1.1 Definizione e caratteristiche generali delle microplastiche

Fino ad oggi non è stato ancora raggiunto alcun accordo nella comunità scientifica per quanto riguarda la definizione di microplastiche. Secondo Andradey [4], le microplastiche sono frammenti a malapena visibili a occhio nudo che passano attraverso un setaccio con maglie di dimensioni pari a 500 µm, ma sono trattenuti da un setaccio con maglie di dimensioni pari a 67 µm. Tuttavia, la definizione più semplice e più largamente accettata è quella di Arthur et al. [4,7]: le microplastiche sono frammenti che hanno dimensioni inferiori a 5 mm, mentre non è stato raggiunto un comune accordo sul limite di dimensioni minimo [6]. Arthur et al., ad esempio, propongono come limite di dimensione minimo 333 µm [7]. Tale limite è stato definito per ragioni meramente pratiche, poiché le dimensioni minime delle microplastiche raccolte in mare aperto dipendono dalle dimensioni

delle maglie delle reti utilizzate per il campionamento^[4,6,7]. Altri ricercatori stabiliscono come limite di dimensione minimo per la definizione di microplastiche 500 µm, perché i loro strumenti per il campionamento in mare aperto prevedono reti con maglie più larghe^[6]. Invece, Browne et al.^[12,13,6], hanno intuitivamente definito le microplastiche come i frammenti che hanno dimensioni inferiori a 1 mm.

In letteratura le microplastiche sono distinte in primarie e secondarie. Le microplastiche primarie derivano da oggetti di uso quotidiano (detergenti, detersivi, cosmetici, ecc...) o di origine industriale (pellets, polveri, ecc...) e sono introdotte in ambiente attraverso gli scarichi fognari e industriali, mentre le microplastiche secondarie derivano dai processi di degradazione e frammentazione della plastica più grossolana e già dispersa in ambiente (ad esempio dagli indumenti in fibra sintetica, dagli imballaggi, dalle confezioni alimentari, ecc...)^[9,20,31,46].

I frammenti con dimensioni sotto i 500-333 µm possono avere origine dalla frammentazione e dalla degradazione delle plastiche grossolane o delle microplastiche di maggiori dimensioni^[4,6], oppure possono essere di origine primaria^[31]. Fra questi, le nanoplastiche sono definite come i frammenti che hanno dimensioni inferiori ai 100 nm^[14]. A oggi la ricerca sulle nanoplastiche è ancora agli inizi, e i ricercatori non sono ancora riusciti ad ottenere dei limiti di rivelabilità sufficientemente bassi per poterle quantificare nelle matrici ambientali e biologiche^[14,27]. Eppure, Shim et al.^[15], sono riusciti ad ottenere delle immagini attraverso SEM (*Scanning Electron Microscopy*) di microplastiche sferiche di polistirene, prodotte in laboratorio, in cui è stato possibile riconoscere chiaramente delle particelle di dimensioni nanometriche attaccate sulla superficie delle particelle micrometriche, confermando quindi l'ipotesi per cui le nanoplastiche derivano anche dalla frammentazione e dalla degradazione delle microplastiche.

I detriti plastici tendono ad assorbire sulla loro superficie sostanze chimiche definite PBT (persistent bioaccumulative and toxic compounds), fra cui i POPs (persistent organic pollutants) e le particelle metalliche disperse in mare. Pertanto, i detriti plastici, dispersi negli ambienti marini, fungono anche da vettore per la diffusione di queste sostanze potenzialmente tossiche^[4,6,7,8,9,14,16,31]. Sono soprattutto le micro- e le nanoplastiche ad assorbire le maggiori quantità di POPs e metalli, a causa della loro maggiore area superficiale rispetto alle macroplastiche^[8,9,14]. L'assorbimento dei POPs e delle particelle metalliche sulla superficie delle micro- e delle nanoplastiche è regolato da un meccanismo di ripartizione solido-liquido^[4,8,14,16]. Inoltre, tanto maggiore è l'area superficiale delle micro- e delle nanoplastiche, quanto favorito è l'assorbimento dei POPs e del particolato metallico^[8,14,16]. Koelmans et al. hanno osservato che i POPs, dispersi negli ambienti marini e assorbiti dalle micro- e dalle nanoplastiche, tendono ad accumularsi e diffondere nelle nervature che attraversano le particelle^[14,16,17]. Endo et al. hanno osservato che i POPs si accumulano e diffondono anche nello strato d'idratazione che si forma intorno alle particelle di plastica^[17].

Le specie polimeriche che costituiscono le microplastiche sono illustrate nella *Tab. 1.1.1*, assieme alle loro corrispettive densità e abbreviazioni utilizzate in letteratura^[6].

Tab. 1.1.1 Specie polimeriche che costituiscono le microplastiche, abbreviazioni utilizzate in letteratura e densità.

Polimero	Abbreviazione	Densità (g/cm ³)
Polietylene	PE	0,917 - 0,965
Polipropilene	PP	0,90 - 0,91
Polistirene	PS	1,04 - 1,10
Poliammide (nylon)	PA	1,02 - 1,05
Poliestere	Non adoperata	1,24 - 2,30
Poliacrilato	PC	1,09 - 1,20
Poliossometilene	POM	1,41 - 1,61
Polivinilalcol	PVA	1,19 - 1,31
Polivinilcloruro	PVC	1,16 - 1,58
Polimetilmacrilato	PMMA	1,17 - 1,20
Polietylene tereftalato	PET	1,37 - 1,45
Poliuretano	PU	1,2

Solitamente, nella produzione industriale sono aggiunti degli additivi alle plastiche per modificarne le proprietà: colore, resistenza agli stimoli meccanici, termici e agli effetti del tempo e dei raggi ultravioletti, ossidabilità e tossicità. Inoltre, l'aggiunta di additivi provoca un aumento della densità dei polimeri, rispetto ai valori riportati nella Tab. 1.1.1^[6,10,46].

Per isolare le microplastiche da un campione di sedimenti si ricorre alla flottazione che consiste in una separazione delle particelle in base alla loro differente densità. I sedimenti, contenuti in un cilindro o in qualsiasi recipiente in metallo o vetro, sono sottoposti a un flusso verticale e costante di acqua o soluzione salina satura per un tempo che può variare fra circa 30 secondi a più di due ore. In seguito alla flottazione, i frammenti plastici galleggiano o rimangono in sospensione nella fase liquida, mentre i sedimenti precipitano, perché essi sono molto più densi della fase liquida e delle microplastiche (la densità della silice è pari a 2,65 g/cm³)^[6,46]. In letteratura sono descritte numerose configurazioni dei sistemi di flottazione che si distinguono per geometria, materiali, dimensioni, e soluzioni saline adoperate^[6,18,19,30,46]. Per ogni configurazione sono descritte le condizioni operative ottimizzate per le quali si ottengono recuperi generalmente superiori al 90%. Specificatamente per il polivinilcloruro si raggiungono spesso recuperi pari al 100%^[18,19,30]. Nei primi studi di letteratura, per la flottazione è stata utilizzata acqua (densità pari a 1 g/cm³) o una soluzione satura di NaCl (densità pari a 1,2 g/cm³)^[6,10]. Tuttavia, per la flottazione dei frammenti plastici più densi è stato proposto l'uso di soluzioni sature di Na₂WO₄ · 2 H₂O (densità pari a 1,4 g/cm³), ZnCl₂ (densità compresa fra 1,6 - 1,7 g/cm³) e NaI (densità pari a 1,8 g/cm³)^[6,18,19,30,46]. In alternativa, il campione di sedimenti può essere sottoposto a due (o più) cicli di flottazione con soluzioni sature saline di differente densità (ad esempio, è meglio effettuare il secondo ciclo con una soluzione più densa rispetto a quella impiegata nel primo), e con l'addizione di un flusso d'aria può essere migliorato il rimescolamento dei sedimenti, e quindi il recupero delle microplastiche^[19].

1.2 Distribuzione e diffusione della plastica dispersa negli ambienti marini

Come già accennato in precedenza, la fonte principale d'inquinamento da microplastiche sono gli scarichi fognari e industriali, dove l'uomo introduce rifiuti a base di plastica. Dagli scarichi le microplastiche sono trasportate lungo i fiumi e i laghi, per poi finire nelle foci, e quindi in mare. Una volta in mare, le microplastiche sono trasportate dalle correnti per lunghe distanze, fino ad

accumularsi anche sulle spiagge. Negli ultimi anni è stato osservato anche un aumento dell'accumulo di micro- e di macroplastiche negli ambienti d'acqua dolce e nelle foci dei fiumi di tutto il pianeta. Tuttavia, la velocità di diffusione della plastica negli ambienti d'acqua dolce e sulla terraferma è molto inferiore rispetto alla velocità di diffusione negli ambienti marini. Nonostante siano stati pubblicati numerosi studi sulla dispersione dei detriti plastici negli ambienti acquatici e sui fattori che la influenzano, a oggi non è ancora del tutto nota la distribuzione globale della plastica^[20]. Pertanto, si ritiene opportuno discutere singolarmente e approfonditamente alcuni fra i casi studio più citati nella letteratura scientifica, prestando attenzione anche al confronto dei risultati ottenuti da differenti gruppi di ricerca.

Il problema della diffusione delle microplastiche è trattato nella letteratura scientifica in pubblicazioni che abbracciano numerose aree di ricerca quali ad esempio la biologia, l'oceanografia, la geofisica e l'ecologia, dimostrando che si tratta di un tema d'interesse multidisciplinare.

1.2.1 Diffusione nei mari

Law et al.^[21] hanno monitorato la situazione dell'Oceano Atlantico nord-occidentale dal 1986 al 2008, per capire come e quanto varia nel tempo la distribuzione dei detriti plastici dispersi sulla superficie del mare, e per individuare quali sono i fattori che contribuiscono su larga scala alla diffusione della plastica negli ambienti marini. Law et al. hanno stabilito che la zona in cui si hanno le maggiori concentrazioni superficiali di detriti plastici si colloca fra il ventiduesimo e il trentottesimo parallelo nord. In questa regione i ricercatori hanno individuato dei punti di massima concentrazione superficiale di detriti plastici (superiore in media a 2×10^5 oggetti/km²), in corrispondenza della direzione del vento geostrofico e delle correnti superficiali generate dai venti, le quali raggiungono velocità prossime ai 2 cm/s^[51]. In precedenza non erano state monitorate concentrazioni così alte nell'Oceano Atlantico^[52]. Tuttavia, non è stato possibile stabilire l'origine dei detriti plastici in base alla direzione delle correnti superficiali, né è stato osservato dal 1986 al 2008 un trend sulle fluttuazioni della concentrazione superficiale nei punti di maggior accumulo dei detriti^[21]. Contrariamente, Thompson et al.^[5] hanno osservato un aumento della concentrazione superficiale di detriti plastici nei mari fra la Gran Bretagna e l'Islanda. Infine, è stata ipotizzata l'influenza di fattori che contribuiscono alla riduzione delle concentrazioni superficiali dei detriti plastici su larga scala spazio-temporale: frammentazione, degradazione, spiaggiamento, ingestione da parte di pesci, uccelli^[53] e organismi marini^[54], nonché la formazione di un biofilm sulla superficie dei detriti stessi^[21]. Law et al.^[21] non hanno definito lo spessore dello strato d'acqua superficiale coinvolto nel processo di campionamento, così come in molti altri articoli^[6]. Vi sono dei riferimenti allo spessore di micro-strato coinvolto nel campionamento delle microplastiche, ad esempio, nell'articolo di Ng e Obbard^[27] (50-60 µm). Invece, Doyle et al.^[28] e Noren^[29] si riferiscono a un macro-strato superficiale (rispettivamente pari a 10-15 cm e 25 cm). In un altro articolo pubblicato dallo stesso gruppo di ricerca di Law^[25], sono stati discussi i risultati ottenuti dall'analisi di 748 frammenti plastici, dispersi sulla superficie dell'Oceano Atlantico e campionati a largo di Cape Cod in Massachusetts fra il 1991 e il 2007. È stata determinata la dimensione, la massa, la densità e la composizione chimica del materiale plastico che è stato raccolto con delle reti con maglie di dimensioni pari a 335 µm. L'analisi ha rilevato che i frammenti campionati sulla superficie dell'Oceano Atlantico sono composti da polietilene ad alta e bassa densità e polipropilene, hanno dimensioni inferiori a 10 mm e peso

inferiore a 0,05 g. Le densità dei frammenti plastici sono comprese fra 0,808 e 1,24 g/mL, con circa la metà dei frammenti che ha una densità che ricade nell'intervallo fra 0,97 e 1,04 g/mL. E' stato osservato che la densità dei frammenti di polietilene e polipropilene campionati sulla superficie dell'Oceano Atlantico è maggiore rispetto alle densità delle corrispettive plastiche vergini. Ciò significa che durante la permanenza in mare i detriti plastici hanno subito un aumento di densità rispetto al loro valore iniziale. L'analisi CHN ha rilevato la presenza di azoto nei frammenti di polietilene e polipropilene dispersi sulla superficie del mare: un elemento assente nella formulazione originaria di questi polimeri. La presenza di azoto dimostra che i detriti di polietilene e polipropilene dispersi in mare hanno subito biofouling da parte dei microrganismi marini, con la conseguente formazione di un biofilm sulla loro superficie. Considerando la densità del biofilm secco (1,5 g/cm³) e la sua composizione salina, i valori reali di densità dei detriti plastici dispersi nell'Oceano Atlantico concordano con i valori teorici di densità derivanti dal bilancio fra la massa dei detriti plastici e la massa del biofilm adeso su di essi^[55]. Pertanto, la crescita del biofilm è responsabile dell'aumento di densità dei frammenti plastici, e di conseguenza del loro affondamento e dispersione nelle profondità del mare. Lobelle e Cunliffe^[26], in accordo con Andradey^[4], hanno osservato che la formazione del biofilm sulla superficie dei detriti plastici è un processo reversibile. Pertanto, i detriti plastici, dispersi negli ambienti marini, sono sottoposti a cicli di biofouling e defouling che causano variazioni della loro densità e ne comportano il loro affondamento e successivo ri-affioramento sulla superficie del mare.

Anche Doyle et al.^[28] si sono proposti gli stessi obiettivi di Law et al., ma hanno monitorato la concentrazione superficiale e sub-superficiale del particolato plastico disperso nell'Oceano Pacifico nord-orientale. Sono state eseguite delle campagne di campionamento da due spedizioni nella primavera e nell'autunno del 2006 sulla superficie del Mare di Bering sud-orientale e da altre quattro nella primavera, nell'estate, nell'autunno del 2006 e nell'inverno del 2007 sulla e sotto la superficie delle acque a largo delle coste californiane. Le reti utilizzate per il campionamento del particolato plastico hanno maglie di dimensioni pari a 0,505 mm. Il particolato plastico è stato classificato in cinque categorie che si differenziano per dimensioni: inferiore a 1 mm, fra 1 e 2,5 mm, fra 2,5 e 5 mm, fra 5 e 10 mm e superiore a 10 mm. Le concentrazioni di particolato plastico nell'Oceano Pacifico nord-orientale sono comprese nell'intervallo fra 0,024 e 0,209 mg/m³. Le concentrazioni più basse sono state rilevate a largo della California durante il periodo primaverile, ma non sono chiare le motivazioni e pare che tale risultato sia anomalo. Non è stata rilevata la presenza di plastica nei campioni sub-superficiali provenienti dai mari californiani raccolti in primavera, estate e autunno, mentre durante l'inverno sono state rilevate le più alte concentrazioni di plastica superficiale e sub-superficiale, in accordo con i risultati presentati in studi precedenti^[56,57]. Non sono state evidenziate variazioni significative di concentrazioni di particolato plastico tra stagioni diverse per il Mare di Bering, mentre le uniche differenze significative sono state osservate nei mari californiani tra inverno e primavera. Inoltre, le differenze fra le concentrazioni rilevate nel Mare di Bering e nei mari californiani in primavera sono particolarmente significative, mentre non lo sono in autunno. E' stato osservato che in tutti i campioni raccolti nell'Oceano Pacifico nord-orientale sono sempre presenti i frammenti plastici che hanno dimensioni inferiori a 2,5 mm. Ciò è dovuto al fatto che i detriti plastici, dispersi negli ambienti marini, sono continuamente sottoposti ai processi di frammentazione meccanica dati dal moto ondoso, per cui si ha una conseguente diminuzione delle dimensioni medie del particolato plastico presente nei mari^[61]. Invece, i frammenti con dimensioni superiori ai 5 mm (sotto forma

di frammenti di reti da pesca e fibre tessili) sono perlopiù presenti nei campioni che provengono dal Mare di Bering, mentre i pellets industriali (dimensioni inferiori ai 10 mm) sono più abbondanti nei mari a largo della California. E' stato osservato un trend per cui le concentrazioni totali di plastica sono più elevate dove sono inferiori le dimensioni delle particelle. Non è stato possibile definire né un pattern di distribuzione né l'origine del particolato plastico in corrispondenza del Mare di Bering perché il numero di campioni è insufficiente, sebbene paia che le concentrazioni di particolato plastico tendono a decrescere via via che ci si allontana dalle coste dell'Alaska [28]. Tuttavia, è quantomeno noto che il particolato plastico non ha origine solo dalle coste dell'Alaska, poiché le correnti determinano un afflusso di particolato plastico da ovest (Russia) verso est e da sud verso nord, attraverso le Isole Aleutine [58]. Invece, il numero di campioni raccolti a largo delle coste californiane è sufficiente per definire un pattern di distribuzione del particolato plastico. E' stato osservato che durante l'estate e l'autunno le più alte concentrazioni di particolato plastico sono state rilevate nelle acque più lontane dalle coste californiane, e che le concentrazioni sono maggiori in prossimità delle coste rispetto alle zone centrali fra le acque costiere e l'oceano aperto. Durante l'inverno, le maggiori concentrazioni di particolato plastico sono state rilevate nelle vicinanze di Los Angeles e San Diego [28]. Tale distribuzione è determinata sia dalla complessa dinamica delle correnti marine, le quali determinano preferenzialmente un accumulo di detriti in specifiche aree centrali dell'Oceano Pacifico [59], sia dalla presenza di grandi centri urbani ed industriali in California, da cui sono riversate attraverso gli scarichi fognari grandi quantità di particolato plastico nei fiumi e in mare [60,28].

Ballent et al. [22] hanno simulato la situazione nei fondali marini del canyon di Nazaré in Portogallo per capire come e quanto varia nel tempo la dispersione verticale delle microplastiche ad alta densità, e per individuare quali sono i fattori che contribuiscono su piccola scala spazio-temporale alla dispersione. La simulazione al computer prevede l'utilizzazione di un modello idrodinamico che considera le forze di taglio cui sono sottoposte le microplastiche immerse nelle acque profonde del canyon di Nazaré. E' stato possibile determinare che le microplastiche hanno una dispersione verticale minore durante la primavera e l'estate, ma che potrebbe aumentare durante l'autunno e l'inverno a causa dell'intensificazione del regime idrografico dovuto a fattori come le correnti di marea, le onde interne e la risalita delle acque profonde (più calde e meno dense di quelle superficiali). Anche la topografia del territorio gioca un ruolo fondamentale sulla dispersione delle microplastiche. Nel caso del canyon di Nazaré la topografia è tale che i movimenti delle microplastiche siano ridotti laddove queste si trovino più vicine alla superficie del mare, mentre nelle acque più profonde le microplastiche si disperdono maggiormente. Pertanto, le microplastiche tendono ad accumularsi a basse profondità. Le correnti sono sufficientemente intense da poter trasportare e disperdere le microplastiche precipitate attraverso la superficie dei fondali, ma non consentono che queste tornino nuovamente in sospensione. Sono invece le onde interne generate dalle maree che determinano una lenta ri-sospensione in acqua delle microplastiche precipitate. Non è ancora del tutto chiaro come influiscono sulla dispersione verticale delle microplastiche i fattori che agiscono su larga scala temporale (sull'ordine delle centinaia di anni), fra cui le occasionali correnti torbide e dense che trasportano i sedimenti dalle spiagge ai fondali marini, citati da De Stigter et al. in uno studio in cui è stato studiato il regime di trasporto e deposito dei sedimenti nel canyon di Nazaré [23]. Martín et al. [24] hanno invece investigato l'influenza delle tempeste sulla dispersione verticale di sedimenti e particolati nel

canyon di Nazaré. Le tempeste sono la causa sia di sporadici fenomeni di precipitazione dei sedimenti trasportati dalle spiagge al mare, sia dell'aumento della portata dei fiumi. Appare quindi evidente una correlazione fra le tempeste, le quali ricorrono periodicamente nell'arco di un anno, e i fattori che agiscono su scala centennale, citati da De Stigter. In seguito alle tempeste, più frequenti e intense durante l'autunno e l'inverno, potrebbero venire a generarsi delle correnti torbide e dense che trasportano i sedimenti verso le profondità del canyon, e con essi anche le microplastiche sono trascinate verso le profondità del canyon, e quindi seppellite nei fondali marini. I fenomeni temporaleschi non erano stati presi in considerazione nel modello di Ballent et al., benché avesse predetto una maggior dispersione delle microplastiche durante l'autunno e l'inverno^[22].

1.2.2 Diffusione negli estuari

Browne et al.^[13] hanno separato, attraverso la flottazione con una soluzione salina di NaCl satura, 952 oggetti di plastica in 30 campioni di sedimenti raccolti sulle rive dell'estuario del fiume Tamar in Inghilterra, un'area non eccessivamente popolata, ma fortemente industrializzata. Il 65% della plastica è stato categorizzato come microplastiche (frammenti con dimensioni inferiori a 1 mm^[12]), e presentano evidenti segni di abrasione. Fra tutti i detriti visibili a occhio nudo, il 50% è stato riconosciuto come pezzi d'imballaggi (32% di polistirene e il 18% da confezioni), il 4% come fibre sintetiche, il 15% come assorbenti, il 6% come lenze da pesca e il 6% come corde. Morritt et al.^[66], d'altra parte, hanno riconosciuto una maggiore quantità e varietà di rifiuti plastici sulle acque estuarine del Tamigi, un'area più popolata rispetto al fiume Tamar: l'1,50% di buste della spesa, il 5,05% stoviglie usa e getta, il 25,30% confezioni alimentari, il 18,99% confezioni di tabacco, 21,49% di prodotti igienico-sanitari, e il 27,67% di materiale non classificabile.

Browne et al. hanno caratterizzato mediante l'analisi FT-IR i detriti plastici individuati nei sedimenti campionati sulle rive dell'estuario del fiume Tamar: più del 50% del materiale plastico è stato caratterizzato come poliolefine (polietilene e polipropilene), mentre più del 25% come polistirene. Fra le macroplastiche (frammenti con dimensioni superiori a 1 mm) sono abbondanti i polimeri a bassa densità (32% di polietilene e 28% di polipropilene) e il polistirene (23%). Invece, fra le microplastiche sono più abbondanti i polimeri ad alta densità (26% di polivinilcloruro, 35% di poliestere e 18% di poliammide)^[13].

Polietilene, polipropilene e polistirene sono molto più abbondanti nei sedimenti campionati sulle rive del fiume Reno, vicino all'affluente Meno, in Germania, e costituiscono il 75% della quantità totale di microplastiche, poiché questa regione è più popolata e industrializzata rispetto all'estuario del fiume Tamar^[62].

Secondo Browne et al.^[13], la direzione dei venti (e quindi del moto ondoso) è il fattore principale che determina il pattern di distribuzione delle microplastiche (in accordo con il precedente studio di Thornton e Jackson che hanno esaminato su scala annuale la variazione dell'accumulo dei detriti campionati a Cliffwood Beach, nelle vicinanze dell'estuario di Whale Creek nel New Jersey, USA^[63]). Gli altri fattori di primaria importanza sono il regime deposizionale dei sedimenti e la conformazione territoriale dei siti investigati (in accordo con gli studi successivi di Eriksen et al. e Vianello et al. che hanno caratterizzato i detriti plastici e monitorato la loro distribuzione, rispettivamente, sulla superficie delle acque dei Grandi Laghi fra USA e Canada^[64] e nei sedimenti sulle rive della Laguna di Venezia^[65]). Browne et al. hanno osservato che le microplastiche ad alta densità sono significativamente distribuite nelle zone esposte al vento, in cui la loro abbondanza è

più di tre volte superiore rispetto alle zone non esposte al vento. Le microplastiche espanso (come quelle a base di polistirene) sono esclusivamente distribuite nelle zone esposte al vento in cui si ha un elevato regime deposizionale di sedimenti fini. Invece, le microplastiche a bassa densità (polietilene e polipropilene) si distribuiscono omogeneamente sulle rive dell'estuario, ma sono presenti in basse concentrazioni (una particella per 50 mL di sedimenti). Poiché quasi l'80% delle microplastiche è costituito da polimeri ad alta densità (polivinilcloruro, poliestere e poliammide), è opportuno affermare che la quantità totale di microplastiche si distribuisce prevalentemente nelle zone esposte al vento in cui sono state rilevate concentrazioni superiori a otto particelle per 50 mL di sedimenti. Invece, nelle zone non esposte al vento, le concentrazioni di microplastiche sono inferiori a tre particelle per 50 mL di sedimenti^[13]. Diversamente, Vianello et al. hanno rilevato che l'82% delle microplastiche accumulate nei sedimenti sulle rive della Laguna di Venezia è costituito da polimeri a bassa densità (polietilene e polipropilene), e hanno ipotizzato che anche per le microplastiche le specie polimeriche che si diffondono negli ambienti acquatici dipendano principalmente dal contributo antropogenico^[65].

Nei sedimenti estuarini del fiume Tamar, le macroplastiche a bassa densità sono più abbondanti nelle zone esposte al vento in cui si ha un elevato regime deposizionale di sedimenti fini, mentre le macroplastiche ad alta densità sono omogeneamente distribuite sulle rive dell'estuario. Pertanto, per le macroplastiche è stato ottenuto un pattern di distribuzione in funzione della densità che è opposto rispetto a quello per le microplastiche. La ragione per cui si ha un tale pattern di distribuzione della plastica è dovuta al fatto che i detriti plastici nelle aree esposte al vento sono sottoposti all'azione delle onde e all'abrasione da parte delle particelle di sedimenti. Tali fattori comportano un aumento della velocità dei processi di degradazione per cui si ha la frammentazione delle macroplastiche in microplastiche secondarie. Le macroplastiche meno dense che galleggiano sulla superficie dell'acqua sono trasportate facilmente dal vento che ne determina i punti di accumulo. Invece, le macroplastiche più dense sono meno abbondanti nei sedimenti perché tendono ad affondare e accumularsi sul letto del fiume, dove i movimenti e la velocità dell'acqua sono ridotti. Le microplastiche secondarie meno dense tendono a diffondere anche nelle zone meno esposte ai venti, perché queste sono più suscettibili alle piccole variazioni dei venti, delle onde e delle correnti. Invece, le microplastiche secondarie più dense tendono ad accumularsi nelle zone maggiormente esposte ai venti, perché risentono meno di piccole variazioni dei venti, delle onde e delle correnti^[13].

In uno studio successivo di Sadri e Thompson^[32] è stata investigata la distribuzione dei detriti plastici sulla superficie dell'acqua nell'estuario del fiume Tamar. E' stato stabilito che l'82% dei frammenti plastici, campionati con una rete con maglie di dimensioni pari a 300 µm, acquisiti in triplicati e raccolti durante i periodi di marea sigiziale e di quadratura, rientra nella definizione di microplastiche secondo Arthur (frammenti con dimensioni inferiori ai 5 mm^[7]), e presentano evidenti segni di abrasione e degradazione. L'analisi FT-IR ha rilevato che il 40% dei frammenti plastici è composto da polietilene, il 25% polistirene, il 19% polipropilene, il 7% polivinilcloruro, il 6% poliestere e il 3% poliammide. Il 70% circa dei frammenti plastici ha dimensioni comprese fra 1 e 3 mm, contrariamente da quanto scoperto da Browne et al.^[13] nell'analisi dei campioni di sedimenti, poiché le procedure di campionamento e separazione dei detriti plastici sono completamente differenti. Le specie di polimero maggiormente presenti nei campioni d'acqua superficiale estuarina sono le poliolefine e il polistirene^[32], in accordo con gli studi già citati^[13,62,64,65]. La presenza significativa di polimeri densi (poliestere, poliammide e polivinilcloruro)

sulla superficie del fiume suggerisce che fra i fattori che determinano la diffusione della plastica non vi può essere solo la densità dei detriti. Infatti, il vento e le correnti di marea rimescolano in maniera turbolenta le acque estuarine^[67], determinando la ri-sospensione e il ri-affioramento dei detriti plastici più densi. Inoltre, è stato osservato che durante il periodo di marea di quadratura i detriti plastici sono meno abbondanti sulla superficie dell'acqua rispetto ai periodi di marea sigiziale, e sono maggiormente presenti i detriti plastici più piccoli. Ciò è dovuto al fatto che quando si ha alta marea durante il periodo sigiziale, i frammenti plastici che erano stati trasportati in mare durante il periodo di quadratura si ri-accumulano nella bocca dell'estuario, con un aumento della quantità totale di detriti plastici^[32]. La prevalenza dei frammenti più piccoli durante il periodo di marea di quadratura è dovuta al fatto che questi tendono ad agglomerarsi durante la secca^[68]. In accordo con Browne et al.^[13], le maggiori quantità di plastica sono state rilevate nelle zone maggiormente esposte al vento^[32]. Il mescolamento fra le acque saline e dolci determina una ridistribuzione in orizzontale e in verticale dei detriti plastici, e in particolare l'affondamento dei detriti plastici più densi a causa dei gradienti di densità fra le acque estuarine e marine. Le correnti, che sono più intense nei periodi fra alta e bassa marea, sono la causa del trasporto dei detriti plastici dal mare all'estuario e dell'aumento dei loro tempi di residenza nella bocca dell'estuario^[32,69]. Infine, è stata discussa la rappresentatività dei campionamenti in base al tempo e alla zona di campionamento, alla lunghezza delle reti e alla forza delle correnti. Se il campionamento della superficie dell'acqua è effettuato nelle vicinanze della riva o di uno scarico fognario, è più importante prestare attenzione alla lunghezza delle reti piuttosto che al tempo o alla profondità di campionamento, al fine di valutare al meglio il contributo di queste fonti d'inquinamento da plastiche. Invece, se è più interessante l'influenza delle correnti sulla distribuzione dei detriti plastici, il tempo di campionamento deve essere rigidamente standardizzato ad eventuale discapito della lunghezza delle reti. Le condizioni di campionamento indicate da Sadri e Thompson sono le seguenti: il tempo di campionamento è pari a 30 minuti, la velocità della barca su cui viene effettuato il campionamento è 4 nodi, nei periodi di massima e minima intensità delle correnti (approssimativamente a due ore e mezzo dalla bassa o alta marea, entrambe durante i periodi sigiziale e di quadratura). Ciò consente di apprezzare meglio le variazioni di quantità di plastica campionata al variare dell'intensità delle correnti^[32].

1.2.3 Diffusione sulle spiagge

Il campionamento dei sedimenti può essere effettuato con una vasta gamma di strumenti in acciaio inossidabile, fra cui sono particolarmente indicati per il campionamento sulla terraferma cucchiali, spatole, snocciolatori, pinze o addirittura viene citato anche la semplice raccolta a mani nude. Per il campionamento dei sedimenti neritici sono consigliati varie tipologie di benne e reti a strascico^[6,46].

Browne et al.^[43] hanno esaminato i risultati ottenuti dall'analisi di sedimenti campionati da 18 differenti spiagge sparse in tutto il pianeta, proponendosi l'obiettivo di corroborare le seguenti ipotesi riguardo la diffusione delle microplastiche (particelle di dimensioni inferiori a 1 mm) nelle spiagge:

1. La concentrazione di microplastiche è maggiore laddove le particelle di sedimenti sono più piccole.

2. La concentrazione di microplastiche è maggiore lungo i litorali con una superiore densità di popolazione ^[70].
3. I sedimenti neritici sono più ricchi in microplastiche.
4. Le microplastiche separate dai sedimenti campionati sulla battigia assomigliano a quelle separate dai sedimenti neritici, e potrebbero essere riconducibili alle acque reflue e alle acque di scarico delle lavatrici.

Sono stati campionati sia i sedimenti nelle spiagge in corrispondenza delle zone esposte al vento lungo la linea marcata dall'ultima marea e a una profondità di 1 cm, sia i sedimenti neritici prelevati con una benna di Van Veen fino a una profondità di 5-10 cm. Le microplastiche sono state separate da 50 mL di sedimenti, prelevati da ciascun campione, attraverso tre cicli di flottazione con una soluzione satura salina di NaCl pre-filtrata, in accordo con il metodo proposto dallo stesso gruppo di ricerca ^[13]. Le microplastiche sono state caratterizzate con FT-IR. La quantità di microplastiche nei sedimenti campionati sulle spiagge varia da 2 (in Australia) a 31 (in Portogallo e Gran Bretagna) particelle per 250 mL di sedimenti. Il 56% delle microplastiche è stato caratterizzato come poliestere, il 23% come poliacrilato, il 7% come polipropilene, il 6% come polietilene e il 3% come fibre in poliammide. I risultati corroborano l'ipotesi 2 ^[70], ma non l'ipotesi 1. Non è stata trovata alcuna correlazione fra le dimensioni delle microplastiche e la loro concentrazione. Affinché possano essere dimostrate anche le ipotesi 3 e 4, sono state analizzati i sedimenti neritici, le acque reflue e le acque di scarico delle lavatrici. Le quantità di microplastiche separate dai sedimenti neritici sono in media maggiori del 250% rispetto alle quantità separate dai sedimenti campionati sulle spiagge. Queste microplastiche hanno un aspetto fibroso (in accordo con le osservazioni di Claessens et al. ^[45]), e sono state caratterizzate come poliestere (78%) e poliacrilato (22%). La concentrazione di microplastiche nelle acque reflue è pari in media a una particella per litro. Esse hanno un aspetto fibroso e sono state caratterizzate come poliestere (67%), poliacrilato (17%) e poliammide (16%). Infine, è stato dimostrato che in lavatrice gli indumenti perdono non meno di 100 fibre per ogni litro d'acqua di lavaggio, ma per alcuni materiali possono essere anche più di 1900 fibre per ogni lavaggio. Pertanto, è possibile affermare che le microplastiche fibrose diffusesi nei sedimenti e nelle acque reflue derivano principalmente dalla frammentazione degli indumenti in fibra sintetica sottoposti alla centrifugazione in lavatrice ^[43,71].

Ng e Obbard ^[27] hanno prelevato un totale di 26 campioni di sedimenti: tre da ciascuna spiaggia dell'isola di Singapore (Changi, Pasir Ris, East Coast, Sembawang e Sentosa), otto dalla spiaggia dell'isola di St. John e tre dalle spiagge in prossimità dell'estuario del fiume Kallang. Tutti i campioni sono stati prelevati durante il periodo fra agosto e dicembre, a una distanza di 0,5 m dalla battigia e a una profondità di 1 cm, tranne che per quattro fra gli otto campioni dell'isola di St. John, prelevati a una profondità di 10-11 cm. Per separare le microplastiche, sono stati prelevati da ogni campione 250 g di sedimenti e sottoposti a flottazione con 500 mL di soluzione soprasatura salina di densità pari a 1,2 kg/L. Le microplastiche, caratterizzate con FT-IR, sono state individuate in quattro fra i sette siti monitorati. La concentrazione di microplastiche varia fra 0 a 4 particelle per ogni 250 g di sedimenti. I sedimenti prelevati dall'isola di St. John e dalle spiagge di Pasir Ris ed East Coast erano stati campionati durante la stagione dei monsoni, nell'arco di una giornata poco piovosa e ventosa, durante la bassa marea, quando le correnti marine si spostavano verso ovest. Dai sedimenti campionati sulle spiagge di Pasir Ris ed East Coast sono state separate

una maggiore quantità di microplastiche rispetto a quelli campionati sulla spiaggia dell'isola di St. John. Le spiagge di Pasir Ris ed East Coast sono luoghi di attrazione turistica, e quindi risentono maggiormente l'influenza delle attività antropiche rispetto alle spiagge dell'isola di St. John. Pertanto, sulle spiagge di Pasir Ris ed East Coast occorre un maggior accumulo di detriti plastici. Dai sedimenti campionati sull'isola di St. John sono state separate 2 particelle di acrilonitrile-stirene-butadiene, 4 particelle di polistirene e 2 particelle di nylon. Dai sedimenti campionati sulle spiagge di Pasir Ris sono state separate 5 particelle di polistirene e una di polietilene. Dai sedimenti campionati sulle spiagge dell'East Coast sono state separate 2 particelle di polivinilalcol e una di polipropilene. Anche nei sedimenti campionati nelle prossimità dell'estuario del fiume Kallang sono state ritrovate delle microplastiche (8 particelle di polietilene) che molto probabilmente derivano dagli scarichi metropolitani ed industriali. Invece, i sedimenti campionati sulle spiagge di Changi, Sembawang e Sentosa sembrano essere privi di microplastiche. Tuttavia, non è esclusa la presenza di microplastiche in queste spiagge, poiché i campioni prelevati da questi siti potrebbero non essere rappresentativi. Oppure, è probabile che la densità della soluzione salina impiegata per la flottazione non sia sufficientemente elevata per far galleggiare le microplastiche (in particolare quelle più dense)^[46]. Rispetto ai campioni d'acqua prelevati sulla superficie dei mari intorno all'isola di Singapore, i sedimenti sono più poveri in polietilene ma più ricchi in polistirene. Infine, è stato ipotizzato che le microplastiche sulle spiagge di Singapore si sono accumulate nel corso di decenni, e che derivano dalla frammentazione di detriti plastici di maggiori dimensioni, in accordo con le osservazioni di Gregory^[74].

Dekiff et al.^[44] hanno prelevato 36 campioni di sedimenti durante il periodo autunnale da un tratto di spiaggia lungo 500 m nell'isola di Norderney, nel Mare del Nord. Sono stati prelevati 12 campioni di sedimenti da ciascuno dei tre siti scelti per il campionamento: due di questi sono situati a ridosso della battigia, mentre l'altro è retrodunale. Lungo la battigia sono state individuate due linee marcate da due differenti alte maree, le quali distano approssimativamente 16 m l'una dall'altra, entrambe di estensione pari a 100 m. Per ciascuno dei due siti di campionamento situati a ridosso della battigia, i sedimenti sono stati prelevati da 6 punti scelti a caso che giacciono lungo la linea più lontana dal mare e dai 6 punti più attigui ai precedenti che giacciono lungo la linea più vicina al mare, per un totale di 24 campioni. Tale metodologia di campionamento è stata indicata dalla *Joint Research Centre*^[72]. In più, sono stati prelevati 12 campioni nel sito retrodunale. Per ciascuno dei 36 punti stabiliti per il campionamento, sono stati prelevati 3 kg di sedimenti fino ad una profondità di 3 cm con un cucchiaio in acciaio inossidabile in un'area quadrangolare di 0,25 m². 1 kg di sedimenti da ciascuno dei 36 campioni è stato inizialmente seccato in stufa e poi sottoposto al vaglio con un setaccio con maglie di larghezza pari a 1 mm: il sopravaglio è stato ispezionato ad occhio nudo per individuare i frammenti plastici di dimensioni superiori a 1 mm (macroplastiche secondo Browne et al.^[12]). In seguito, i sedimenti seccati e setacciati sono stati sottoposti allo stesso modello di flottazione proposto da Nuelle et al.^[19], già accennato nel Par. 1.1, affinché siano separate le microplastiche dai sedimenti con un elevato grado di accuratezza e alti recuperi (> 91%). Le microplastiche (dimensioni inferiori a 1 mm) separate dai sedimenti sono state prima osservate con uno stereomicroscopio, poi pesate con una micro-bilancia e infine caratterizzate con Py-GC/MS (*Pyrolysis - Gascromatography / Mass Spectrometry*). Le microplastiche sono state ritrovate in 16 dei 24 campioni prelevati in prossimità della battigia e in 10 dei 12 campioni prelevati dalla zona retrodunale. Le microplastiche differiscono fra loro in dimensioni, aspetto e forma: alcune fra queste sono sferiche e sembrano

essere microplastiche primarie, mentre le altre hanno una forma irregolare e sembrano derivare dalla frammentazione di detriti plastici di maggiori dimensioni. Non è stato possibile caratterizzare le microplastiche più leggere (peso intorno ai 9 µg, dimensioni intorno ai 100 µm), poiché il limite di rivelabilità di Py-GC/MS non è sufficientemente basso. La concentrazione media delle microplastiche separate dai sedimenti prelevati a ridosso della battigia è compresa fra 1,0 e 2,0 particelle/kg. La concentrazione massima di microplastiche è stata rilevata in un punto di campionamento situato nella linea più vicina al mare, ed è pari a 4 particelle/kg. Non vi è alcuna differenza significativa fra le concentrazioni di microplastiche nelle due linee marcate dalle due differenti alte maree. Pertanto, è possibile affermare che le microplastiche sono distribuite omogeneamente lungo la direzione perpendicolare alla battigia, in un'area della spiaggia di 16 m x 100 m. Le maree, i venti e le correnti marine determinano, su piccola scala spazio-temporale, uno spaggiamento omogeneo delle microplastiche^[44]. Tuttavia, Ribic et al., avendo monitorato le variazioni delle quantità di detriti spiaggiati lungo le coste statunitensi e hawaiane in un periodo compreso fra il 1998 e il 2007, hanno osservato che su larga scala spazio-temporale la distribuzione dei detriti (fra cui le microplastiche) potrebbe diventare disomogenea in seguito a delle variazioni stagionali della direzione e dell'intensità dei venti e delle correnti, a dei fenomeni climatici estremi (come le tempeste) che comportano una variazione delle maree e alle attività antropiche come la pesca e la balneazione^[73]. Inoltre, Dekiff et al. si sono proposti l'obiettivo di stabilire una correlazione fra la distribuzione delle microplastiche e quella delle macroplastiche, esclusivamente nella zona retrodunale, perché essa non è soggetta né all'influenza delle maree né ad alcun programma di pulizia della spiaggia. E' stato ipotizzato che la plastica sia stata trasportata nella zona retrodunale dal vento e/o da occasionali mareggiate. Nei 6 campioni retrodunali in cui sono stati ritrovati i frammenti plastici di dimensioni superiori a 1 mm, sono presenti anche le microplastiche. In questi campioni la concentrazione di microplastiche è in media pari a 2,3 particelle/kg, mentre nei campioni in cui sono assenti i frammenti plastici di dimensioni superiori a 1 mm la concentrazione di microplastiche è pari a 1,7 particelle/kg. Pertanto, è possibile affermare che non vi è alcuna correlazione fra le concentrazioni di microplastiche e macroplastiche nei campioni retrodunali, giacché la distribuzione delle microplastiche è omogenea nelle zone sottovento (in accordo con Browne et al.^[13]), mentre i frammenti plastici di dimensioni superiori a 1 mm tendono ad accumularsi alla base della duna^[44]. E' stato osservato che la quantità delle microplastiche identificate sulle spiagge dell'isola di Norderney è simile a quella sulle spiagge dell'isola di Singapore^[27], ma è mediamente dieci volte inferiore rispetto alla quantità indicata da Claessens et al.^[45]. Tale discrepanza può essere spiegata in virtù di significative differenze fra i metodi analitici^[44].

Claessens et al.^[45] hanno campionato i sedimenti da tre spiagge (Koksijde-Bad, Groenendijk-Bad e Knokke-Zoute) e nelle vicinanze di tre porti (Zeebrugge, Oostende e Nieuwpoort) situati lungo le coste del Belgio. I campioni di sedimenti delle spiagge sono stati prelevati fino a una profondità di 7 cm, nell'area circoscritta fra la battigia e la linea marcata dalla più alta marea, eccetto che per Knokke-Zoute in cui non è stata individuata alcuna linea. Sia a Oostende sia a Nieuwpoort, è stato prelevato un campione di sedimenti in prossimità dell'estuario di ciascun fiume che attraversa i due porti. In totale sono stati prelevati quattro campioni di sedimenti da Oostende, quattro da Zeebrugge e tre da Nieuwpoort. Inoltre, sono stati prelevati con la benna di Van Veen tre campioni di sedimenti neritici di 70 kg ciascuno, in un'area quadrangolare di 0,1 m², a 10-20 km a largo dalle coste belghe. Per separare le microplastiche, da ciascun campione è stato prelevato 1

kg di sedimenti, prima seccato in stufa e poi sottoposto a flottazione con 3 L di soluzione salina di NaCl satura. Le microplastiche sono state categorizzate in quattro tipologie (fibre, granuli, film e sferule) e sono state caratterizzate con FT-IR. Tutti i campioni prelevati lungo le coste belghe contengono microplastiche (dimensioni comprese fra 38 µm e 1 mm). Il 59% delle microplastiche è stato categorizzato come fibre, il 25% come granuli, il 4% come film e il 12% come sferule. Mentre le fibre, i granuli e i film sono ubiquitari, le sferule sono presenti esclusivamente nei sedimenti portuali. Le sferule sono state caratterizzate come polistirene, e i film come nylon. Le fibre sono state caratterizzate come polipropilene, polivinilalcol e nylon, i granuli come polietilene, polipropilene e polistirene. La concentrazione di microplastiche è significativamente più alta nei sedimenti portuali, mentre non è affatto significativa la differenza fra le concentrazioni di microplastiche nei sedimenti neritici e in quelli campionati sulle spiagge. È stato osservato che la maggiore concentrazione di fibre è stata rilevata nei sedimenti neritici campionati in mare aperto a 21 km di distanza da Nieuwpoort, e che tale concentrazione è significativamente più alta rispetto alle concentrazioni di fibre rilevate in tutti gli altri campioni. Invece, non vi è alcuna differenza significativa fra le concentrazioni di film plastici rilevate in tutti i campioni di sedimenti presi in esame, eccetto che per un campione prelevato da Nieuwpoort, il quale esibisce una concentrazione di film plastici eccezionalmente elevata. Le analisi quantitative sui campioni di sedimenti portuali hanno permesso di teorizzare un trend per il quale la concentrazione di microplastiche è più alta nelle zone più interne del porto, e tende progressivamente a decrescere verso le zone più vicine al mare. Le analisi quantitative sui profili di profondità dei sedimenti campionati dalle tre spiagge belghe hanno permesso di ipotizzare un trend sulla variazione della concentrazione di microplastiche nel tempo. Nei campioni di sedimenti prelevati dalla spiaggia di Koksijde-Bad sono stati individuati quattro differenti stratificazioni, ciascuna delle quali corrisponde approssimativamente ad un periodo deposizionale di un anno. Non è stata rilevata alcuna differenza significativa fra le concentrazioni di microplastiche nelle quattro stratificazioni (comprese fra $95,5 \pm 9,0$ e $97,3 \pm 17,4$ particelle/kg). Pertanto, è stato ipotizzato che non vi è alcun significativo aumento dell'inquinamento da microplastiche nella spiaggia di Koksijde-Bad durante un arco temporale compreso fra il 2005 e il 2008. Anche nei campioni di sedimenti prelevati dalla spiaggia di Groenendijk sono state individuate quattro stratificazioni, ma ciascuna di queste corrisponde approssimativamente ad un periodo deposizionale di quattro anni. La concentrazione di microplastiche nello strato superiore ($156,2 \pm 6,3$ particelle/kg) è il triplo rispetto a quella nello strato inferiore ($54,7 \pm 8,7$ particelle/kg). Pertanto, è stato ipotizzato che l'inquinamento da microplastiche nella spiaggia di Groenendijk è triplicato nell'arco di sedici anni (dal 1993 al 2008). Tuttavia, le stratificazioni superiori tendono a omogeneizzarsi parzialmente o totalmente, in seguito alle attività biologiche di certi organismi e alle attività turistiche, comportando quindi un mascheramento del reale trend dell'inquinamento da microplastiche nel tempo. Fra i fattori che influenzano la presenza di microplastiche nei sedimenti delle coste belghe, i più importanti sono, in ordine d'importanza, le attività industriali, il contributo antropico e la geometria dei compartimenti portuali, giacché le maggiori concentrazioni di microplastiche sono state rilevate nei sedimenti portuali. In particolare, la maggior concentrazione di microplastiche è stata rilevata nei sedimenti campionati a Nieuwpoort (in cui è stata rilevata anche la maggiore concentrazione di film plastici e sferule in polistirene), in una zona situata nelle vicinanze di uno stabilimento industriale addetto alla produzione di plastica. Il fiume che attraversa Nieuwpoort trasporta le microplastiche dagli

scarichi industriali alle acque portuali, laddove queste tendono a rimanere intrappolate a causa dell'estuario stretto e delle maree che determinano un accumulo di microplastiche nell'area in cui avviene il mescolamento fra le acque dolci e quelle salate^[45], come osservato anche da Sadri e Thompson^[32]. E' stato già appurato da Gregory che le industrie produttrici di plastica sono la maggiore fonte d'inquinamento da sferule di polistirene^[54], e che quindi le attività portuali forniscono un contributo inferiore^[45]. Le quantità di microplastiche nei sedimenti delle coste belghe è 15-50 volte superiore rispetto a quella riportata da Ng e Obbard^[27], Thompson et al.^[5] e Dekiff et al.^[44,45].

1.3 Processi degradativi della plastica dispersa negli ambienti marini

Il processo di degradazione di un materiale polimerico è l'insieme di reazioni chimiche in seguito alle quali si ha, come principale effetto, la riduzione del peso molecolare medio^[4,38]. I meccanismi alla base dei principali processi degradativi sono ben noti e possono essere così classificati^[4]:

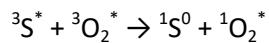
1. Biodegradazione da parte dei microrganismi (batteri, funghi, muffe,^[33] alghe^[34] e lieviti^[38]) e dei loro enzimi.
2. Foto-degradazione da parte della luce solare.
3. Termo-degradazione ossidativa, un processo lento che avviene alle temperature ambientali.
4. Idrolisi.

1.3.1 Degradazione abiotica

I principali processi di degradazione polimerica (foto-degradazione, termo-degradazione ossidativa e idrolisi) sono di natura abiotica. La foto-degradazione può avvenire sia in presenza di O₂, per cui si ha la rottura delle catene polimeriche e la formazione di gruppi funzionali all'ossigeno, sia in assenza di O₂, per cui si ha rottura e/o reticolazione delle catene polimeriche^[37]. Una volta che il processo di degradazione è stato innescato dalle radiazioni Uv-B emesse dal sole (foto-degradazione), polimeri come il polietilene, il polipropilene e il nylon possono continuare a ossidarsi termicamente (termo-degradazione ossidativa), senza che vi sia un'ulteriore esposizione alle radiazioni Uv-B. Tale processo auto-catalitico può procedere fintanto che sia disponibile O₂, conducendo alla formazione di specie polimeriche con peso molecolare inferiore rispetto al polimero di partenza e con gruppi funzionali all'ossigeno^[4,36]. I prodotti di foto- e termo-degradazione possono essere ulteriormente biodegradati (mineralizzati) dai microrganismi, se il loro peso molecolare è sufficientemente basso^[4,38,40,41]. La foto-degradazione ossidativa dei polimeri è un processo che avviene con velocità di molti ordini di grandezza maggiore rispetto a tutti gli altri processi degradativi^[4]. Inoltre, il peso molecolare del polimero non rappresenta un fattore limitante al processo di foto-degradazione ossidativa, a differenza dei processi biodegradativi^[33].

La foto-degradazione è un meccanismo che è più efficiente e rapido per le plastiche disperse nei sedimenti ed esposte all'aria, piuttosto che per quelle che galleggiano sulle acque dei mari. Nei sedimenti le plastiche sono sottoposte a temperature e concentrazioni di O₂ elevate, mentre in acqua la temperatura e l'ossigenazione sono più basse rispetto alla terraferma^[4].

La foto-degradazione ossidativa può procedere seguendo due differenti meccanismi che sono stati teorizzati sulla base dei prodotti di degradazione rilevati in seguito alle analisi strumentali delle plastiche invecchiate (artificialmente o negli ambienti naturali): l'ossidazione con ossigeno molecolare allo stato di singoletto eccitato ($^1\text{O}_2^*$) e il meccanismo radicalico (che comprende anche la foto-degradazione non ossidativa e la termo-degradazione ossidativa). Per quanto riguarda il primo meccanismo, inizialmente si ha la produzione di $^1\text{O}_2^*$ in seguito al quenching fra l'ossigeno molecolare allo stato di tripletto eccitato ($^3\text{O}_2^*$) e un opportuno substrato allo stato di tripletto eccitato:



$^1\text{O}_2^*$ reagisce con i substrati polimerici insaturi, attaccando il carbonio allilico con la formazione di idroperossidi (Fig. 1.3.1). La successiva degradazione degli idroperossidi prevede la formazione di composti con un gruppo carbonilico terminale^[37].

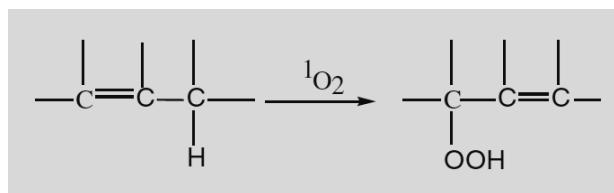


Fig. 1.3.1 Meccanismo dell'ossidazione con ossigeno allo stato di singoletto eccitato.

I meccanismi radicalici di degradazione delle poliolefine sono stati considerati pressoché analoghi a quelli che sono stati teorizzati per le olefine non coniugate^[81], qui illustrati in Tab. 1.3.1. Tale meccanismo prevede tre stadi: inizio, propagazione e termine.

Tab. 1.3.1 Meccanismi radicalici di termo- e foto-degradazione per le poliolefine non coniugate.

Iniziazione	<ul style="list-style-type: none"> ▪ RH + Uv-B (o Δ, o abrasione meccanica) $\rightarrow R^\cdot + H^\cdot$ ▪ $R^\cdot + O_2 + Uv-B$ (o Δ, o M^{n+}) $\rightarrow ROO^\cdot$
Propagazione	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $ROO^\cdot + RH + Uv-B$ (o Δ, o M^{n+}) $\rightarrow ROOH + R^\cdot$ ▪ $ROOH + Uv-B$ (o Δ, o M^{n+}) $\rightarrow RO^\cdot + OH^\cdot$
Terminazione	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $R^\cdot + R^\cdot \rightarrow R-R$ ▪ $R^\cdot + OH^\cdot \rightarrow ROH$ ▪ $RO^\cdot + R^\cdot \rightarrow ROR$

In seguito a più recenti approfondimenti sui meccanismi radicalici di degradazione delle poliolefine, sono stati teorizzati nuovi meccanismi concomitanti a quelli già previsti dal modello per le olefine non coniugate, qui schematizzati nella Tab. 1.3.2. Dai nuovi meccanismi di propagazione si può dedurre che in seguito alla degradazione delle poliolefine si possono formare dei prodotti che non sono previsti dal meccanismo radicalico di degradazione delle olefine non coniugate^[37,81].

Il radicale ROO^\cdot , generatosi durante la fase di propagazione del meccanismo radicalico, è prodotto con una resa di circa dell'1%, poiché gli alchil radicali R^\cdot tendono a ricombinarsi fra loro prima che possano reagire con O_2 . Il radicale ROO^\cdot è stabile a temperatura ambiente e nella matrice polimerica, grazie alla sua struttura di risonanza. I quanti di luce emessi dal sole sono sufficientemente energetici per rompere i legami RO-OH (energia di dissociazione pari a 42 kcal/mol) e R-OOH (energia di dissociazione pari a 70 kcal/mol), ma non lo sono per rompere il legame ROO-H (energia di dissociazione pari a 90 kcal/mol). Pertanto, fra i prodotti di

degradazione generatisi durante la fase di propagazione, sono predominanti i radicali RO^\cdot e 'OH . Fra i meccanismi proposti per la degradazione di ROOH , il più probabile prevede un iniziale trasferimento di energia da un donatore allo stato eccitato (impurità caratterizzata dalla presenza di cromofori come il gruppo carbonilico o l'anello aromatico) a ROOH (accettore). L'energia assorbita dall'accettore ROOH è sfruttata per la rottura del legame RO-OH . Quando la concentrazione di O_2 disciolto in mare è piuttosto elevata, il meccanismo radicalico termina quasi esclusivamente con la reazione: $\text{ROO}^\cdot + \text{R}^\cdot \rightarrow \text{ROOR}$. Altrimenti, se la concentrazione di O_2 disciolto in mare è scarsa, il meccanismo radicalico termina con una significativa produzione di R-R ^[37].

I composti carbonilici, formatisi in seguito alla foto- e/o termo-degradazione dei polimeri (e le poliolefine che recano funzioni carboniliche), possono continuare a foto-degradarsi seguendo i meccanismi Norrish I e Norrish II, illustrati in Fig. 1.3.2^[34,36,37,38]. Anche la biodegradazione dei composti carbonilici, catalizzata dagli enzimi microbici, procede sostanzialmente seguendo i meccanismi di reazione Norrish I e Norrish II^[36].

Invece, il polistirene si degrada entro tempi più lunghi rispetto al polietilene e al polipropilene, e con meccanismi leggermente dissimili rispetto a quelli descritti finora. I meccanismi di foto-degradazione del polistirene, in presenza o assenza di O_2 , sono schematizzati in Fig. 1.3.3. Si osservi che in condizioni di anaerobiosi, il polistirene isomerizza, ma non si frammenta, mantenendo il proprio peso molecolare costante^[37].

Tab. 1.3.2 Meccanismi radicalici di termo- e foto-degradazione per le poliolefine.

Iniziazione	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{RH} + \text{Uv-B}$ (o Δ, o abrasione meccanica) $\rightarrow \text{R}^\cdot + \text{H}^\cdot$ ▪ ROOH (presente come impurità interna) + Uv-B (o Δ, o $\text{M}^{\text{n}+}$) $\rightarrow \text{RO}^\cdot + \text{'OH}$
Propagazione	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{R}^\cdot + \text{R} \rightarrow \text{R}' + \text{RH}$ ▪ $\text{R}^\cdot + \text{O}_2 + \text{Uv-B}$ (o Δ, o $\text{M}^{\text{n}+}$) $\rightarrow \text{ROO}^\cdot$ ▪ $\text{ROO}^\cdot + \text{RH} + \text{Uv-B}$ (o Δ, o $\text{M}^{\text{n}+}$) $\rightarrow \text{ROOH} + \text{R}^\cdot$ ▪ $\text{ROOH} + \text{Uv-B}$ (o Δ, o $\text{M}^{\text{n}+}$) $\rightarrow \text{RO}^\cdot + \text{'OH}$ ▪ $2 \text{ ROOH} + \text{Uv-B}$ (o Δ, o $\text{M}^{\text{n}+}$) $\rightarrow \text{RO}^\cdot + \text{ROO}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$ ▪ $\text{RO}^\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{ROH} + \text{R}^\cdot$ ▪ $\text{RH} + \text{OH} \rightarrow \text{R}^\cdot + \text{H}_2\text{O}$ ▪ $\text{R-R}^\cdot + \text{Uv-B}$ (o Δ, o $\text{M}^{\text{n}+}$) $\rightarrow \text{O=RH} + \text{R}^\cdot$
Terminazione	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $2 \text{ ROO}^\cdot \rightarrow \text{ROOR} + \text{O}_2$ ▪ $\text{ROO}^\cdot + \text{R}^\cdot \rightarrow \text{ROOR}$ ▪ $\text{R}^\cdot + \text{R}^\cdot \rightarrow \text{R-R}$

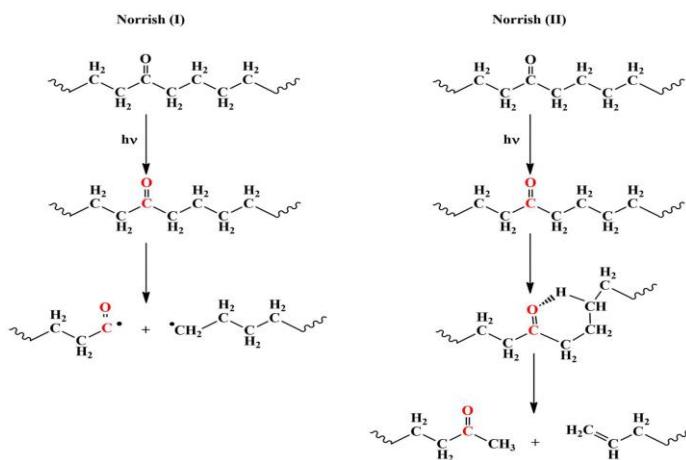


Fig. 1.3.2 Meccanismi Norrish I e Norrish II per la degradazione dei composti carbonilici.

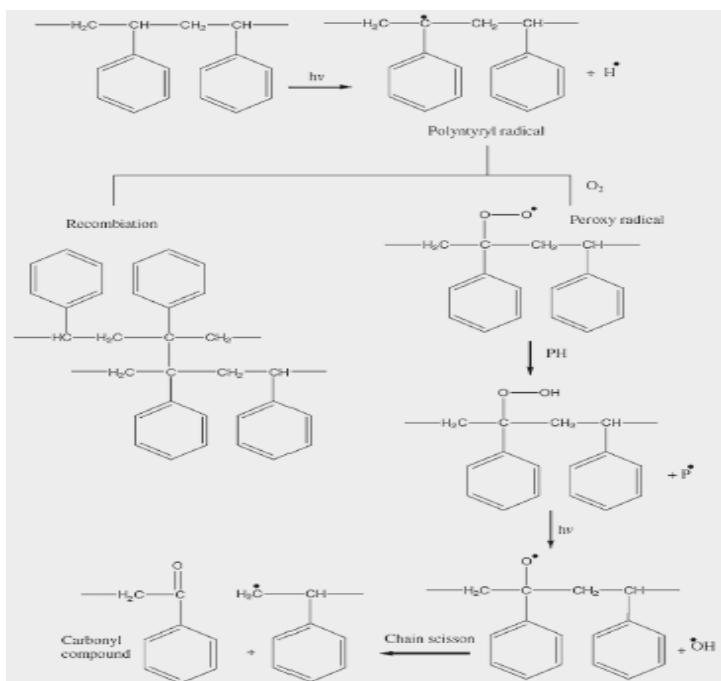


Fig. 1.3.3 Meccanismi radicalici di degradazione abiotica del polistirene, sia in presenza sia in assenza di O_2 .

I processi di degradazione abiotica sulle plastiche possono avere luogo non necessariamente in ambiente, ma addirittura durante la fase di lavorazione delle plastiche. Pertanto, è necessaria l'aggiunta alle resine vergini di additivi sintetici che hanno la funzione di ritardare i processi degradativi, prolungare il tempo di utilizzazione del prodotto (per applicazioni outdoor), e quindi mantenere inalterate le proprietà superficiali e di bulk dei polimeri, oppure migliorarle al fine di estenderne i campi di applicabilità. Tipicamente, gli additivi aggiunti alle plastiche sono anti-ossidanti, termo- e foto-stabilizzanti, lubrificanti, plasticizzanti, retardanti di fiamma, anti-statici, eccetera. Parallelamente alla crescita dei consumi e della produzione delle plastiche, si è avuta anche la crescita e lo sviluppo dell'industria degli additivi, considerati necessari per la produzione di plastiche di buona qualità e che assecondino le nuove esigenze degli utilizzatori in ogni settore. Oggi e in futuro non sarà concepibile che vi sia lo sviluppo dell'industria dei polimeri senza lo sviluppo dell'industria degli additivi. Gli additivi di ultima generazione sono stati ideati per limitare l'impatto ambientale (hanno una diffusione nulla o minima dall'oggetto di plastica all'ambiente esterno in cui è disperso), per avere una minore tossicità (come i retardanti di fiamma privi di alogeni che hanno anche una funzione inertizzante, termo- e foto-stabilizzante), per essere particolarmente indicati per proteggere i nuovi materiali plastici e per migliorarne la riciclabilità [39]. Fra gli additivi di ultima generazione vi sono anche i pro-ossidanti (come i metalli di transizione divalent saponificati con acidi alifatici ad alto peso molecolare, tipo l'acido stearico, o gli acidi grassi insaturi, e i complessi di coordinazione come i ditiocarbonati) che fungono da termo- e foto-iniziatori di composti radicalici, accelerando quindi la degradazione dei polimeri [34,38]. I processi di termo- e foto-degradazione ossidativa portano inizialmente alla rottura della catena polimerica e alla formazione di composti radicalici che, reagendo con O_2 , formano idroperossidi e composti carbonilici [34]. La formazione degli idroperossidi e dei composti carbonilici rende idrofilica la superficie dei detriti plastici sottoposti alla degradazione ambientale, permettendo quindi ai microrganismi di assimilare e mineralizzare, fra gli idroperossidi e i composti carbonilici che si sono generati in seguito alla degradazione abiotica, quelli che hanno

più basso peso molecolare^[34,38]. I metalli di transizione agiscono come catalizzatori, portando alla decomposizione degli idroperossidi con più alto peso molecolare:

1. $\text{ROOH} + \text{Me}^{2+} \rightarrow \text{RO}^- + \text{OH}^- + \text{Me}^{3+}$
2. $\text{ROOH} + \text{Me}^{3+} \rightarrow \text{ROO}^- + \text{H}^+ + \text{Me}^{2+}$
3. $2 \text{ ROOH} (\text{Me}^{2+} \text{ o } \text{Me}^{3+} \text{ come catalizzatore}) \rightarrow \text{RO}^- + \text{ROO}^- + \text{H}_2\text{O}$

La degradazione degli idroperossidi ad alto peso molecolare porta alla formazione di specie a basso peso molecolare, volatili e mineralizzabili come gli acidi carbossilici, i chetoni, gli alcol, gli esteri e gli idrocarburi. Aggiungendo alle resine vergini una miscela di anti-ossidanti e complessi metallici pro-ossidanti è possibile controllare il tempo di vita delle plastiche^[34]. Generalmente, è possibile classificare le impurità chimiche (le quali possono essere caratterizzate dalla presenza di gruppi cromofori) che favoriscono i processi di foto-degradazione entro due categorie:

1. Impurità interne che sono state introdotte durante la fase di produzione e lo stoccaggio dei polimeri, come gli idroperossidi, i carbonili, i legami insaturi C=C, i catalizzatori pro-ossidanti e i complessi a trasferimento di carica all'ossigeno.
2. Impurità esterne che sono state assorbite dall'ambiente in cui i detriti plastici sono dispersi, come tracce di solventi e catalizzatori, inquinati tipo gli idrocarburi policiclici aromatici (antracene, naftalene), additivi, metalli e ossidi metallici^[37].

Infine, l'idrolisi è un processo molto più lento rispetto alla foto-degradazione ossidativa, e di solito non contribuisce significativamente alla degradazione dei polimeri, anche quelli biodegradabili che recano funzioni idrolizzabili^[4]. Le poliolefine (backbone C-C) non sono affatto soggette ai meccanismi degradativi che prevedono l'idrolisi^[38].

1.3.2 Degradazione biotica

E' stato già discusso nel Par. 1.2.1 come il processo di biodegradazione da parte dei microrganismi è un fattore che influisce sulla distribuzione verticale dei detriti plastici dispersi in mare. Infatti, la biodegradazione porta alla formazione di un biofilm sulla superficie dei detriti plastici, il quale è composto dai microrganismi biodegradatori immersi in una matrice di biopolimeri di origine microbica, precipitati organici, minerali e i prodotti di degradazione dei polimeri^[35]. Il biofilm causa l'aumento della densità dei detriti plastici, e quindi il loro affondamento sotto la superficie del mare^[4,25]. Inoltre, è stato osservato che la formazione del biofilm è un processo reversibile, e che la sua disintegrazione comporta un ri-affioramento dei detriti plastici sulla superficie del mare^[4,26].

Il processo di biodegradazione si suddivide in due fasi: la depolimerizzazione e la mineralizzazione. Durante la depolimerizzazione, gli enzimi extracellulari (in particolare le lipasi e le polimerasi) secreti dai microrganismi adesi sulla superficie dei detriti plastici, idrolizzano le funzioni esteriche, ammidiche e uretaniche dei polimeri, frammentandoli in catene polimeriche più corte e più idrofiliche. La depolimerizzazione è un processo di natura erosiva. I prodotti della depolimerizzazione possono essere assimilati più facilmente dai microrganismi rispetto alle macromolecole non degradate (idrofobe e di maggiori dimensioni). La mineralizzazione, al contrario della depolimerizzazione, avviene all'interno delle cellule dei microrganismi, ed è la fase cruciale che determina il completamento dell'intero processo di biodegradazione. I prodotti della

depolimerizzazione sono assimilati nelle cellule dei microrganismi, dove gli enzimi intracellulari li trasformano in CO₂, H₂O e residui inorganici in condizioni di aerobiosi, oppure in CO₂, H₂O, residui inorganici e CH₄ in condizione di metanogenesi anaerobica (o H₂S in condizione di solfurogenesi anaerobica). La biodegradazione si considera ultimata solo se i polimeri sono stati completamente mineralizzati, e quindi trasformati in acqua, gas e residui inorganici ^[33,34,35].

Poiché O₂ è un miglior accettore di elettroni rispetto a SO₄²⁻ e CO₂, la biodegradazione aerobica è più efficiente rispetto a quella anaerobica. Pertanto, la concentrazione di O₂ disciolto in mare è un fattore ambientale fondamentale che contribuisce all'aumento della velocità di biodegradazione, essendo anche correlata con la crescita della popolazione microbica ^[35]. Gli altri fattori ambientali che potrebbero contribuire all'aumento della velocità di biodegradazione dei detriti plastici sono l'aumento dell'intensità della luce solare, nonché della temperatura, della salinità, del pH ^[33] e del regime idrodinamico ^[35] delle acque marine, sebbene possano essere di scarsa rilevanza ^[33]. Tali fattori giocano un ruolo più rilevante nei processi degradativi abiotici ^[33,37]. Anche le proprietà intrinseche dei polimeri (struttura, peso molecolare, composizione atomica e proprietà chimico-fisiche della superficie) possono influire sulla velocità di biodegradazione dei polimeri. In generale, tanto maggiore è il peso molecolare del polimero, quanto minore è la sua biodegradabilità ^[35]. I polimeri con un backbone C-C (le poliolefine) e peso molecolare superiore ai 500 Da non sono ritenuti biodegradabili. Anche i polimeri che recano degli eteroatomi nella catena principale, oppure funzioni facilmente idrolizzabili e/o ossidabili (carbonili, esteri, ammidi, uretani), e generalmente i polimeri con proprietà idrofiliche (salvo alcune eccezioni) sono tanto più degradabili quanto inferiore è il loro peso molecolare, ma non vi è alcun accordo sul limite di peso molecolare oltre il quale non si ha la biodegradazione del polimero ^[38]. La cristallinità dei polimeri rappresenta un fattore intrinseco che sfavorisce la biodegradazione. Infatti, è stato osservato che in alcuni polimeri semicristallini biodegradabili, la fase amorfa si degrada molto più rapidamente rispetto alla fase cristallina ^[38], e ciò comporta nel tempo un aumento dei frammenti polimerici a maggiore cristallinità ^[36,40,41]. A oggi non sono stati raccolti sufficienti dati riguardo alle cinematiche di mineralizzazione dei polimeri, sebbene sia stato dimostrato in laboratorio che i polimeri di origine vegetale (come la chitina e il chitosano) e alcune specie di poliesteri alifatici (come i poliidrossialcanoati e il polilattato) si degradino rapidamente ^[4,34,38]. Invece, le poliolefine disperse in ambiente si degradano entro tempi molto lunghi. Sudhakar et al. ^[36] hanno valutato la biodegradazione del polipropilene e del polietilene ad alta e bassa densità immersi ad una profondità di 3 m nelle acque della Baia di Bengali in India. Dopo sei mesi i campioni sono stati rimossi dalle profondità della baia, ed è stata determinata la loro perdita di peso. Per il polietilene a bassa densità è stata determinata una perdita di peso compresa fra 2,5% e 1,5%, per il polietilene ad alta densità è compresa fra 0,8% e 0,5%, mentre per il polipropilene è compresa fra 0,6% e 0,5%.

Poiché appare evidente che il crescente accumulo di plastiche in ambiente che possiedano un'elevata resistenza nel tempo agli agenti fisici, chimici e biologici, o il loro incenerimento, sono problematiche ecologiche di primaria importanza, a oggi vi è una maggiore richiesta, in settori come la chirurgia, la farmacologia e l'agricoltura, di plastiche che siano biodegradabili e che rilascino prodotti di degradazione a bassa tossicità. Pertanto, le plastiche che derivano da fonti rinnovabili hanno avuto un recente successo, fra cui numerose specie di poliestere come il polilattato, il poliglicolide e gli acetati di cellulosa di origine vegetale, o i poliidrossialcanoati prodotti per via biotecnologica. Anche i polimeri biodegradabili prodotti per via sintetica

(poliesteri alifatici, poliammidi, poliuretani, polianidridi, polivinili con funzioni facilmente ossidabili come il polivinilalcol) diventano sempre più utilizzati^[34]. Inoltre, sempre a livello di sintesi industriale, è stato scoperto come rendere il polietilene e il polistirene degradabili in ambiente, attraverso l'inserzione di funzioni esteree o carboniliche nella struttura dei polimeri vinilici precursori. Ad esempio, facendo reagire i vinil chetoni con i polimeri vinilici, oppure introducendo CO durante il processo di polimerizzazione dei polimeri vinilici, si ottiene del polietilene che reca una funzione carbonilica ogni n atomi di carbonio^[34,38]. Tuttavia, le plastiche biodegradabili (in particolare il polilattato) possiedono un'inferiore resistenza fisica e una più bassa stabilità termica rispetto alle plastiche non biodegradabili come le poliolefine, e la loro produzione industriale è più difficile e costosa^[34].

Nonostante la biodegradabilità di certe specie di polimeri, alcuni fattori biochimici tipici dei microrganismi possono agire affinché sia limitata la velocità di biodegradazione. Tali fattori contribuiscono alla recalcitranza delle plastiche disperse in ambiente, e consistono principalmente nell'eventuale mancanza delle informazioni genetiche necessarie ai microrganismi marini per biodegradare le plastiche, nell'inadeguatezza da parte delle membrane cellulari ad assimilare i prodotti di depolimerizzazione e nell'eventuale scarsità di sorgenti di carbonio organico facilmente biodegradabile come nutrienti semplici da essere assimilati dai microrganismi impegnati nei processi degradativi^[33]. Tuttavia, gli additivi organici che sono aggiunti alle plastiche per migliorarne o preservarne le proprietà chimico-fisiche possono essere utilizzati come sorgenti di carbonio organico facilmente biodegradabile, e sono quindi dei promotori della crescita microbica e della biodegradazione^[35].

1.3.3 Valutazione della degradazione dei polimeri

Erlandson et al.^[40] hanno confrontato la foto- e termo-degradazione del polietilene a bassa densità non trattato con la foto- e termo-degradazione del polietilene a bassa densità trattato con due differenti additivi pro-ossidanti: l'amido di mais e il sistema stearato di manganese - copolimero stirene-butadiene. Le tre tipologie di polietilene sono state sottoposte alla foto-degradazione artificiale per 20, 40, 80, 180 e 240 ore con otto lampade che emettono radiazioni di lunghezza d'onda compresa fra 280 e i 350 nm, ciascuna con potenza pari a 40 W. La termo-degradazione è stata condotta in stufa a 65°C per 1, 3, 5, 11 e 21 giorni, e a 95°C per 1, 3, 5, 7, 10 e 21 giorni. Le analisi SEC (*Size Exclusion Chromatography*) degli estratti dei prodotti di degradazione del polietilene hanno dimostrato che la termo-degradazione a 95°C per 21 giorni è il processo di degradazione più efficiente, seguito dalla foto-degradazione per 240 ore e poi dalla termo-degradazione a 65°C per 21 giorni. La maggior diminuzione del peso molecolare medio dei prodotti di degradazione è stata rilevata per la termo-degradazione a 95°C del polietilene trattato con stearato di manganese e stirene-butadiene (da 159000 g/mol a 8900 g/mol nel giro di 21 giorni), appurando quindi che tale sistema composto dai due additivi è un buon termo-iniziatore. Inoltre, è stato verificato che il polietilene non trattato è più termo-degradabile a 95°C rispetto al polietilene trattato con amido di mais, additivo che quindi possiede proprietà termo-stabilizzanti. Le analisi SEC degli estratti dei prodotti di foto-degradazione hanno rilevato che le tre tipologie di polietilene sono sottoposte, in maniera molto simile, a un aumento del peso molecolare medio delle catene polimeriche entro le prime 100 ore d'irraggiamento (Guillet ha osservato come l'elongazione delle catene polimeriche sia la causa dell'infralimento del materiale plastico^[75]). Dopo 100 ore, il peso molecolare medio dei prodotti di foto-degradazione decresce per le tre

tipologie di polietilene. Il polietilene trattato con il sistema stearato di manganese e stirene-butadiene si foto-degrada maggiormente entro 240 ore rispetto al polietilene trattato con amido di mais, mentre il polietilene non trattato è il meno foto-degradabile. Pertanto, entrambi gli additivi sono foto-iniziatori, ma il sistema stearato di manganese e stirene-butadiene favorisce maggiormente la foto-degradazione rispetto all'amido di mais. Non è stata verificata alcuna significativa diminuzione del peso molecolare medio del polietilene non trattato e del polietilene trattato con amido di mais per la termo-degradazione a 65°C nel giro di 21 giorni. Il grado di ossidazione delle superfici per le tre tipologie di polietilene è stato determinato attraverso l'indice carbonilico, calcolato degli spettri ATR-FT-IR (*Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform - Infrared Spectroscopy*). L'indice carbonilico è definito come il rapporto fra l'intensità della banda del modo di stretching del gruppo $-C=O$ collocata fra 1700 e 1780 cm^{-1} e l'intensità della banda del modo di bending del gruppo $-CH_2$ collocata intorno a 1460 cm^{-1} (modo di bending). In accordo con i risultati ottenuti dalle analisi SEC, l'indice carbonilico più elevato è stato calcolato per il polietilene trattato con stearato di manganese e stirene-butadiene termo-degradato a 95°C per 21 giorni, ed è compreso fra 1,0 e 1,5. Anche gli indici carbonilici per le tre tipologie di polietilene foto-degradati per 240 ore hanno rilevato che la superficie del polietilene trattato con stearato di manganese e stirene-butadiene è più ossidata rispetto a quella degli altri due tipi di polietilene. Tuttavia, gli indici carbonilici sono più bassi per il polietilene foto-degradato (che sia trattato o non trattato) che per il polietilene termo-degradato a 95°C, e non sono molto significative le differenze fra gli indici carbonilici per le tre tipologie di polietilene sottoposte alla foto-degradazione. Invece, non sono per nulla significative le differenze fra gli indici carbonilici per le tre tipologie di polietilene termo-degradati a 65°C^[40]. La ragione per cui il polietilene trattato con stearato di manganese e il co-polimero stirene-butadiene presenta degli indici carbonilici più elevati in seguito alla foto- e termo-degradazione è dovuta alla rapida ossidazione del co-polimero stirene-butadiene che porta immediatamente alla formazione di gruppi idroperossido. Solo in seguito ha luogo l'ossidazione della matrice polietilenica, con la formazione di nuovi gruppi idroperossido^[76].

Corti et al.^[41] hanno valutato il grado di ossidazione delle superfici del polietilene non trattato e del polietilene trattato con due differenti additivi pro-ossidanti (TD1 e TD2), prima sottoposti alla foto-degradazione naturale per 93 giorni durante il periodo estivo, e successivamente termo-degradati in stufa a 45, 55 e 65°C per 200 giorni, oppure biodegradati da una colonia di funghi filamentosi per 178 giorni. Il grado di ossidazione delle superfici è stato determinato attraverso gli indici carbonilici, calcolati dagli spettri FT-IR ottenuti dall'analisi delle tre tipologie di polietilene. Gli indici carbonilici calcolati dagli spettri FT-IR in seguito alla foto-degradazione naturale rivelano una maggiore ossidazione della superficie del polietilene trattato con l'additivo TD1, raggiungendo dopo 30-40 giorni valori prossimi a 0,4, e dopo 80-90 giorni valori superiori a 0,4. Durante i primi 75 giorni di esposizione al sole, il polietilene non trattato è risultato di poco ma significativamente più ossidato rispetto al polietilene trattato con l'additivo TD2 (indici carbonilici inferiori a 0,2). Durante gli ultimi giorni di esposizione al sole si è verificata un'impennata del grado di ossidazione del polietilene trattato con l'additivo TD2, e il suo indice carbonilico al novantatreesimo giorno raggiunge valori prossimi a 0,4, mentre la velocità di degradazione del polietilene non trattato rimane costante, e il suo indice carbonilico al novantatreesimo giorno è di poco superiore a 0,2. Gli spettri FT-IR delle due tipologie di polietilene trattati con gli additivi TD1 e TD2, acquisiti dopo 93 giorni di esposizione al sole, sono pressoché identici. In seguito, i

campioni di polietilene trattato con gli additivi TD1 e TD2, preventivamente foto-degradati, sono stati sottoposti alla termo-degradazione in stufa a 45, 55, 65°C per 200 giorni, affinché possa essere verificato un ulteriore aumento degli indici carbonilici rispetto ai valori già raggiunti dopo la foto-degradazione naturale. In generale, è stato osservato che gli indici carbonilici tendono ad aumentare costantemente entro un certo tempo variabile che dipende dalla temperatura di termo-degradazione, per poi raggiungere un valore di plateau. Precisamente, per il polietilene trattato con l'additivo TD1 e termo-degradato a 65°C, l'indice carbonilico aumenta da 0,4 fino al valore di plateau di 3,5, raggiunto entro 20 giorni. L'indice carbonilico non aumenta oltre il valore di 3,5 per i rimanenti 180 giorni di trattamento termico. Per il polietilene trattato con l'additivo TD2 e termo-degradato a 65°C, l'indice carbonilico aumenta da circa 0,4 a un valore di plateau compreso fra 2,5 e 3,0, raggiunto entro circa 30 giorni. L'indice carbonilico non aumenta oltre il valore di plateau per i rimanenti 170 giorni di trattamento termico. Il comportamento dei campioni di polietilene trattati con gli additivi TD1 e TD2 è sostanzialmente analogo per la termo-degradazione a 55°C e 45°C, sebbene i valori di plateau siano stati raggiunti entro tempi più lunghi, e siano più bassi rispetto a quelli ottenuti per la termo-degradazione a 65°C. Pertanto, è stato dimostrato che gli additivi TD1 e TD2 sono sia dei foto-iniziatori, sia dei termo-iniziatori, e che quindi danno luogo a un effetto sinergetico positivo sull'ossidazione delle catene polimeriche. Infine, due campioni di polietilene trattato con l'additivo TD1, di cui uno è stato preventivamente foto-degradato, sono stati sottoposti alla biodegradazione per 178 giorni da parte di una colonia di funghi filamentosi. Gli spettri FT-IR del polietilene trattato con l'additivo TD1, acquisiti in seguito alla biodegradazione, rivelano la formazione di legami C=C (banda d'assorbimento centrata a 1640 cm^{-1}) e di gruppi idrossilici (bande d'assorbimento centrate a 1080 e 3400 cm^{-1}). L'indice carbonilico del polietilene trattato con l'additivo TD1 e biodegradato per 178 giorni aumenta da 0,11 a 0,21, mentre quello del polietilene trattato con l'additivo TD1, foto-degradato per 93 giorni e poi biodegradato per 178 giorni, aumenta da 0,46 a 0,70. Da questo risultato si può evincere che certi additivi, in particolare l'additivo TD1, favoriscono anche la biodegradazione. Manzur et al. avevano già osservato, in uno studio molto precedente rispetto a quello di Corti et al., che i meccanismi di degradazione abiotica favoriscono l'abbassamento dell'energia di attivazione per i processi biodegradativi, i quali occorrono entro tempi più lunghi^[77].

Sudhakar et al.^[36] hanno valutato la degradazione negli ambienti marini del polietilene ad alta e bassa densità e del polipropilene, attraverso dei parametri che possono essere calcolati attraverso l'esame degli spettri FT-IR: l'indice cheto-carbonilico ($I_{1715\text{ cm}^{-1}}/I_{1465\text{ cm}^{-1}}$), l'indice estere-carbonilico ($I_{1740\text{ cm}^{-1}}/I_{1465\text{ cm}^{-1}}$), l'indice vinilico ($I_{1640\text{ cm}^{-1}}/I_{1465\text{ cm}^{-1}}$) e la percentuale di cristallinità^[47]:

$$\% \text{ di cristallinità} = 100 - \frac{1 - \frac{I_a}{1,233I_b}}{1 + \frac{I_a}{I_b}} * 100$$

Dove I_a è pari a $I_{1474\text{ cm}^{-1}}$, oppure a $I_{730\text{ cm}^{-1}}$, mentre I_b è pari a $I_{1464\text{ cm}^{-1}}$, oppure a $I_{720\text{ cm}^{-1}}$. La biodegradazione è stata confrontata fra due differenti zone della Baia di Bengali: nelle acque del porto di Chennai e in quelle in prossimità delle peschiere indiane (FSI). E' stato osservato che la biodegradazione è generalmente maggiore nelle acque del porto piuttosto che in quelle del FSI, perché le acque portuali sono più ossigenate, e favoriscono quindi la crescita della popolazione microbica. Infatti, l'indice cheto- ed estere-carbonilico, e la percentuale di cristallinità calcolati

dagli spettri FT-IR sono più elevati per il polietilene e il polipropilene sottoposti alla degradazione naturale nelle acque del porto. L'unica eccezione consiste nella percentuale di cristallinità del polietilene a bassa densità, pari al 75% nelle acque del porto e all'83% nelle acque del FSI, rivelando quindi una maggiore degradazione del polietilene a bassa densità nelle acque del FSI rispetto a quelle del porto. L'andamento degli indici cheto- ed estere carbonilico dei campioni di polietilene e polipropilene immersi nelle acque del porto prevede inizialmente una crescita entro i primi 3-4 mesi, e poi una decrescita fino al sesto mese. Invece, gli indici cheto- ed estere carbonilico dei campioni di polietilene e polipropilene immersi nelle acque del FSI tendono a variare molto poco. L'aumento simultaneo degli indici cheto- ed estere-carbonilico del polietilene ad alta e bassa densità entro i primi 3-4 mesi di residenza nelle acque portuali suggerisce che ha luogo la formazione di gruppi carbonilici, carbossilici ed esterei. Il meccanismo di formazione degli esteri dal polietilene ossidato è illustrato in *Fig. 1.3.4*. La successiva decrescita degli indici cheto- ed estere-carbonilico del polietilene, durante gli ultimi 2-3 mesi di residenza nelle acque portuali, suggerisce altresì che i prodotti di degradazione del polietilene che si sono formati entro i primi 3-4 mesi tendano a degradarsi ulteriormente^[36]. Gli acidi carbossilici che derivano dall'ossidazione del polietilene reagiscono con il coenzima A (di origine microbica) per formare l'acetil-coenzima A che quindi entra nel ciclo di Krebs per dare come prodotti finali CO₂ e H₂O (mineralizzazione)^[78]. Invece, i chetoni si frammentano secondo i meccanismi Norrish I e Norrish II (*Fig. 1.3.2*) Tale considerazione è corroborata dal fatto che i campioni di polietilene e polipropilene sono apparsi più fragili dopo essere stati prelevati dagli ambienti marini. Appare inoltre evidente che negli ambienti naturali si ha una fluttuazione degli indici carbonilici dei polimeri (poiché alla formazione di specie ossidate segue la loro mineralizzazione)^[36], mentre i campioni polimerici invecchiati negli ambienti abiotici vedono i loro indici carbonilici crescere progressivamente^[41]. La decrescita degli indici carbonilici è più marcata nel polietilene che nel polipropilene, seppure il polipropilene abbia indici carbonilici più alti rispetto al polietilene. Pertanto, è evidente che il polipropilene si ossida e si frammenta più velocemente rispetto al polietilene^[36]. Infatti, gli atomi di carbonio terziari nella struttura del polipropilene sono molto reattivi, e con l'esposizione al calore o alla luce solare può essere indotta la sottrazione degli atomi d'idrogeno legati agli atomi di carbonio terziari, con la conseguente formazione dei propil macro-radicali, i quali reagendo a loro volta con O₂ danno gli idroperossidi che si degradano in aldeidi, acidi carbossilici, esteri, lattoni, peracidi e peresteri d'inferiore peso molecolare^[42]. Il polietilene ad alta densità e il polipropilene hanno indici vinilici più elevati rispetto al polietilene a bassa densità. Pertanto, è possibile ipotizzare che il polietilene ad alta densità e il polipropilene si degradano prevalentemente seguendo il meccanismo di reazione Norrish II, mentre il polietilene a bassa densità si degrada prevalentemente seguendo il meccanismo di reazione Norrish I^[36].

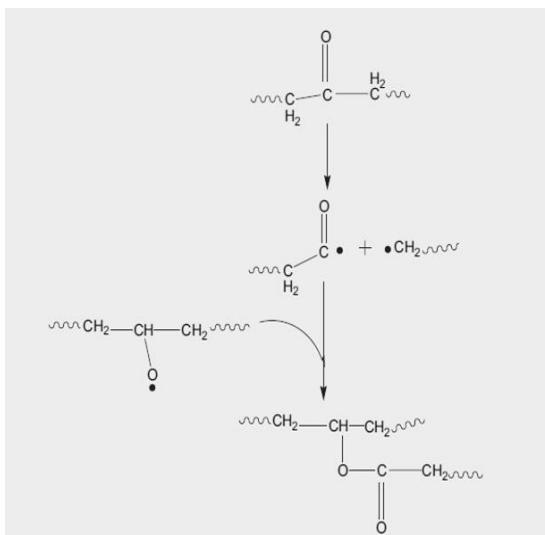


Fig. 1.3.4 Formazione abiotica degli esteri dal polietilene ossidato e da RO.

1.4 Tecniche strumentali d'indagine chimica

La tecnica strumentale FT-IR è senza dubbio la più utilizzata nella caratterizzazione di materiale polimerico non solo per la sua velocità di risposta ma, soprattutto, per la possibilità di sottoporre ad analisi materiali solidi tal quali. Inoltre, la spettrofotometria IR permette di avere utili informazioni anche sul livello di degradazione ossidativa del materiale analizzato.

Una tecnica alternativa alla spettroscopia IR è la gas-cromatografia preceduta da un processo di pirolisi che frammenta le catene polimeriche a elevato peso molecolare producendo miscele d'idrocarburi a basso peso molecolare la cui tipologia e distribuzione varia in modo caratteristico da polimero a polimero.

E' stato spiegato nei paragrafi precedenti come la tecnica strumentale FT-IR ha permesso di caratterizzare i detriti plastici di qualsiasi dimensione e di valutare la loro degradazione sulla base del calcolo di determinati indici spettrali. Un'altra tecnica strumentale che è stata utilizzata per valutare la degradazione delle plastiche (invecchiate artificialmente) è la SEC che permette di separare i prodotti di degradazione estratti dalle plastiche con un opportuno solvente, in base al loro differente peso molecolare. In questo paragrafo saranno approfonditi gli aspetti strumentali che concernono l'analisi quali-quantitativa delle microplastiche.

1.4.1 FT-IR (Fourier Transform – Infrared Spectroscopy)

FT-IR è una fra le tecniche strumentali più utilizzate per l'analisi qualitativa delle microplastiche. Gli spettri infrarossi possono essere acquisiti in trasmittanza, assorbanza, riflettanza, oppure può essere impiegata, sebbene sia più costosa, la tecnica ATR-FT-IR (*Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform - Infrared Spectroscopy*). Non sarebbe richiesto alcun pre-trattamento delle microplastiche per l'analisi ATR-FT-IR, purché non sia necessario pulirle al fine di rimuovere i contaminanti^[6,46].

La caratterizzazione delle microplastiche è effettuata attraverso il confronto degli spettri delle microplastiche disperse in ambiente con gli spettri di banche dati (come ad esempio Brucker Optics)^[6,27,43,46]. E' stato osservato che il 70% delle particelle separate dalle matrici ambientali e biologiche, e poi ispezionate con le tecniche microscopiche e riconosciute visivamente come potenziali microplastiche, fornisce spettri infrarossi che non sono attribuibili ad alcun polimero.

Questo errore di valutazione avviene più frequentemente con il diminuire delle dimensioni delle particelle. Pertanto, è sempre consigliato di analizzare le microplastiche (specialmente quelle più piccole) al FT-IR^[6].

Nonostante la tecnica FT-IR sia utile per stabilire la composizione polimerica delle micro-particelle, in letteratura è ancora assente la trattazione di metodi analitici che permettono di caratterizzare e quantificare ogni composto chimico che sia associato alle microplastiche disperse in ambiente, consentendo quindi un'accurata quantificazione di ciascun composto^[46].

Un'interessante applicazione della spettroscopia infrarossa è rappresentata dalla tecnica micro-FT-IR, la quale consente di ottenere spettri in riflettanza totale attenuata, trasmittanza o riflettanza. Micro-FT-IR permette di mappare la superficie delle microplastiche e contemporaneamente di acquisire gli spettri per ogni regione selezionata. Micro-FT-IR presenta gli svantaggi di essere una tecnica molto costosa (poiché uno spettrofotometro FT-IR è accoppiato con un microscopio), di richiedere operatori qualificati e di lunghi tempi di analisi, ma può vantare una buona riproducibilità e una migliore affidabilità rispetto a FT-IR^[46,48].

Harrison et al.^[48] hanno ripetutamente acquisito gli spettri infrarossi di granuli e frammenti rettangolari di polietilene a bassa densità, separati per flottazione da dei campioni di sedimenti fortificati con granuli di polietilene ad altissimo peso molecolare e poi filtrati sottovuoto su una membrana di policarbonato, variando di volta in volta la larghezza della fenditura (10, 15, 20 e 50 μm^2) e il numero di scansioni (10, 50, 100, 250 e 500), al fine di trovare i parametri strumentali ottimali per l'analisi delle microplastiche. Nonostante si abbia con l'aumentare della larghezza della fenditura un incremento del rapporto segnale/rumore, la caratterizzazione di microplastiche molto piccole può essere limitata da una fenditura troppo larga, poiché non si otterrebbe una buona risoluzione. Invece, con fenditure strette è possibile ottenere una mappatura della superficie delle microplastiche molto piccole con alte risoluzioni, favorendo l'acquisizione degli spettri per ogni regione mappata. E' stato osservato che la larghezza della fenditura ottimale, la quale garantisce l'acquisizione di spettri con un'ottima risoluzione spettrale (4 cm^{-1}), è pari a 15 μm^2 . Per una larghezza della fenditura pari a $10 \mu\text{m}^2$ si hanno dei rapporti segnale/rumore troppo bassi. Inoltre, è stato osservato che per un numero di scansioni superiore a 100 (tempo di acquisizione pari a 10 minuti) non si ha alcun significativo miglioramento della qualità degli spettri. Invece, in uno studio successivo di Tagg et al., per l'analisi quali-quantitativa con micro-FT-IR delle microplastiche separate da campioni di acque di scarico, hanno utilizzato una fenditura di larghezza pari a $25 \mu\text{m}^2$ (per una migliore sensibilità), ed hanno effettuato due co-scansioni per ogni pixel per una risoluzione spettrale pari a 16 cm^{-1} ^[80]. Harrison et al. hanno confrontato gli spettri micro-ATR-FT-IR e micro-FT-IR in riflettanza dei granuli di polietilene a bassa densità, ed è stato osservato che le bande corrispondenti ai modi di bending dei legami C-H ($1500-1450 \text{ cm}^{-1}$) sono meglio risolte negli spettri micro-ATR-FT-IR che negli spettri micro-FT-IR in riflettanza, mentre le bande corrispondenti ai modi di scissoring dei legami C-H ($750-700 \text{ cm}^{-1}$) compaiono solo negli spettri micro-ATR-FT-IR^[48]. Ciò è dovuto al fatto che micro-FT-IR in riflettanza è più suscettibile agli errori rifrattivi rispetto a micro-ATR-FT-IR^[79]. Le microplastiche granulari hanno una superficie irregolare che causa un aumento della probabilità dei fenomeni di scattering del raggio incidente, e quindi un aumento degli errori rifrattivi per l'acquisizione in riflettanza. FT-IR FPA (*Focal plane array*) imaging consente di distinguere, fra le particelle separate per flottazione e filtrate sottovuoto, le microplastiche dalle particelle di origine organica, e al contempo di caratterizzarle, garantendo una maggiore efficienza rispetto ai metodi che prevedono prima

l'impiego di tecniche microscopiche e poi l'analisi FT-IR. Tuttavia, se il sistema di flottazione non dovesse garantire elevati e riproducibili recuperi per le microplastiche, il riconoscimento delle particelle polimeriche potrebbe essere compromesso. Nel caso in cui sono stati analizzati i campioni fortificati con concentrazioni pari a 10 ppm (recupero pari a $69 \pm 12\%$), gli spettri acquisiti in un area di 3 mm^2 non rilevano la presenza delle bande caratteristiche del polietilene, perché esso è presente in scarse quantità. Per i campioni fortificati con 100, 500 e 1000 ppm sono state ottenute delle mappe in cui è possibile distinguere chiaramente le microplastiche e acquisirne gli spettri. Nel caso in cui sono stati analizzati i campioni non fortificati, gli spettri manifestano le interferenze di background date dalla membrana in policarbonato. Se si manifestano le interferenze di background, è necessario acquisire un bianco (cioè lo spettro della membrana in policarbonato) e sottrarlo allo spettro del campione per ottenere dunque lo spettro del polimero. Pertanto, micro-FT-IR permette il riconoscimento e la caratterizzazione delle microplastiche, purché esse siano presenti in alte concentrazioni nei sedimenti e il sistema di flottazione utilizzato garantisca elevati e riproducibili recuperi^[48].

1.4.2 Py-GC/MS (Pyrolysis – Gas Cromatography / Mass Spectrometry)

Py-GC/MS è una tecnica strumentale particolarmente indicata per l'analisi qualitativa o quali-quantitativa delle microplastiche separate per flottazione da un campione di sedimenti, purché sia accoppiato a un termo-desorbitore che consenta una pirolisi ottimale e rapida delle particelle. Py-GC/MS permette la caratterizzazione diretta del materiale plastico. E' una tecnica distruttiva [10,44,46].

Benché un termo-desorbitore garantisca un minore rumore di background, è consigliata l'acquisizione del pirogramma di un bianco, affinché possa essere rivelata l'eventuale presenza di contaminazioni che possano occorrere durante il processo di flottazione^[10,44]. Ad esempio, Dekiff et al., prima di analizzare le microplastiche separate dai sedimenti delle spiagge di Norderney, hanno acquisito il pirogramma del materiale flottato da 1 kg di sedimenti provenienti da un acquario, intesi come privi di microplastiche (bianco). L'analisi cromatografica del materiale flottato ha rivelato la presenza di contaminanti sotto forma di fibre da origine ignota^[44]. Tuttavia, in letteratura mancano degli studi sul confronto inter-laboratorio dei livelli di contaminazione di background^[6,10,19,46]. Solitamente, la caratterizzazione delle microplastiche è effettuata attraverso il confronto dei pirogrammi delle microplastiche disperse in ambiente con i pirogrammi di banche dati (come ad esempio NIST05^[19]). Tuttavia, Dekiff et al. con questo criterio sono riusciti a caratterizzare solo 15 fra le 32 microplastiche separate dai 36 campioni di sedimenti: 6 particelle di polipropilene, 4 di polietilene, 2 di polietilene tereftalato, 1 di polivinilcloruro, 1 di polistirene e 1 di poliammide. Eppure, rimane incerta la caratterizzazione della poliammide, giacché nel suo pirogramma mancano i picchi dei prodotti di pirolisi 1-butanammina e 1,4-butandiammina, i quali invece compaiono nel pirogramma della poliammide della banca dati. E' stato osservato che le microplastiche di dimensioni inferiori a 100 μm non possono essere caratterizzate con Py-GC/MS, perché la sensibilità della tecnica non è sufficiente per l'analisi di particelle così piccole: i pirogrammi di queste particelle rivelano picchi di scarsa intensità^[44].

Fischer e Scholz-Böttcher hanno quantificato le microplastiche, preventivamente derivatizzate, nelle matrici biologiche (pesci) con Py-GC/MS e adottando il metodo delle aggiunte standard (aggiunte note di microplastiche al campione prima che abbia luogo la digestione enzimatico-ossidativa della matrice organica). E' stata creata una banca dati di pirogrammi di otto differenti

specie di resine plastiche vergini (polietilene, polipropilene, polistirene, polivinilcloruro, poliammide, polimetilmelacrilato, polietilene tereftalato e poliacrilato) derivatizzate con N(CH₃)₄OH. Le rette di calibrazione ottenute dalle aggiunte standard sui campioni di pesce sono state confrontate con rette di calibrazione esterne per valutare l'effetto matrice e la presenza d'interferenti. E' stato scoperto che la quantificazione del polistirene sulla base dell'intensità del picco dello stirene porta a una sovrastima del risultato analitico, poiché lo stirene è anche un prodotto di degradazione della chitina (una proteina ricca in fenilalanina). Pertanto, gli autori hanno quantificato il polistirene sulla base dell'intensità del picco del trimero dello stirene, sebbene tale metodo sia meno sensibile ma più accurato. Invece, per la quantificazione del polietilene, le interferenze dalla matrice biologica diminuiscono con l'aumentare del numero degli atomi di carbonio degli alcani e degli alcheni. Gli autori hanno scelto di quantificare il polietilene sulla base dei picchi degli alcani e degli alcheni C₁₆-C₂₆. Per il polivinilcloruro è suggerita la quantificazione sulla base del picco del clorobenzene piuttosto che su quello del benzene (che deriva anche dalla frammentazione del legno e del cotone ingerito dai copepodi). Queste interferenze occorrono anche, ma in misura minore, nei campioni di sedimenti, mentre sono assenti nei campioni di acqua di mare e dolce [11].

1.4.3 GPC (Gel-Permeation Chromatography)

GPC non è altro che una particolare tipologia di SEC (*Size Exclusion Chromatography*). Infatti, l'eluizione di una miscela è effettuata su una fase stazionaria porosa al gel di silice. I pori della fase stazionaria hanno delle dimensioni tali per cui i composti a basso peso molecolare riescono a permearvi, mentre la permeazione è esclusa per i composti ad alto peso molecolare. Pertanto, in un cromatogramma GPC i picchi collocati a bassi tempi di ritenzione corrispondono ai composti ad alto peso molecolare, mentre quelli ad alti tempi di ritenzione corrispondono ai composti a basso peso molecolare [49,50].

In letteratura sono completamente assenti gli studi sulla degradazione delle microplastiche disperse in ambiente effettuati con GPC, eccetto che l'articolo pubblicato da Ceccarini et al. [50]. In precedenza, la GPC è stata utilizzata per valutare la degradazione delle poliolefine in alcuni prodotti di uso quotidiano [49].

1.4.4 Introduzione al lavoro sperimentale

Nella pubblicazione di Ceccarini et al. [50] che è successiva alla tesi di laurea magistrale di Erba [83] è stato descritto un nuovo metodo, che non ha precedenti in letteratura, per l'analisi delle macromolecole che derivano dalla degradazione dei polimeri, fortemente adese alle particelle di sedimenti (queste macromolecole sono definite "microplastiche nascoste"). Le "microplastiche nascoste" sono state estratte da 100 g di sedimenti con 90 mL diclorometano a riflusso per 3 ore. Una goccia da ciascun estratto in diclorometano è stata depositata su una pasticca in KBr, facendola seccare fino a che non si sia formato un film sulla superficie della pasticca stessa che è stata poi analizzata con FT-IR. E' noto che il diclorometano è un ottimo solvente per sciogliere il polistirene, gli idrocarburi aromatici e alifatici a basso peso molecolare, le resine paraffiniche e le poliolefine ossidate a basso e medio peso molecolare [82]. L'estrazione è stata effettuata in triplicati sui sedimenti campionati in tre differenti transetti da quattro zone della spiaggia di Marina di Vecchiano (PI): retro-duna (30,2 ± 2,2 mg d'estratto per 1 kg di sabbia), punto d'accumulo invernale (11,9 ± 5,2 mg/kg) punto d'accumulo estivo (7,1 ± 1,0 mg/kg) e battigia (5,9

$\pm 0,4$ mg/kg). Gli spettri FT-IR rivelano che gli estratti dai campioni provenienti dal retro-duna e dal punto d'accumulo invernale sono chimicamente più complessi rispetto a quelli provenienti dal punto d'accumulo estivo e dalla battigia. Infatti, le bande caratteristiche degli spettri degli estratti provenienti dai campioni della battigia e del punto d'accumulo estivo corrispondono ai modi di stretching delle funzioni ossidate (OH a 3400 cm^{-1} , C=O a $1740\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$, C-O a $1100\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$), ai modi di stretching dei gruppi alifatici (CH_2 asimmetrico a 2923 cm^{-1} con una spalla a 2950 cm^{-1} corrispondente allo stretching asimmetrico dei CH_3 , CH_2 simmetrico a 2850 cm^{-1}), ai modi di bending (CH_2 a 1461 cm^{-1}) e rocking dei gruppi alifatici (CH_2 a 720 cm^{-1}). Le bande caratteristiche degli spettri degli estratti provenienti dai campioni dal retro-duna e dal punto d'accumulo invernale corrispondono ai modi di stretching delle funzioni ossidate (OH a $3450\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, C=O a $1745\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$), ai modi di stretching dei gruppi alifatici (CH_2 asimmetrico a 2923 cm^{-1} con una spalla a 2950 cm^{-1} corrispondente allo stretching asimmetrico dei CH_3 , CH_2 simmetrico a 2850 cm^{-1}), ai modi di bending dei gruppi alifatici (CH_2 a 1460 cm^{-1}) e ai modi vibrazionali dei gruppi aromatici (stretching simmetrico del gruppo CH aromatico a $3080\text{-}3025\text{ cm}^{-1}$, overtone degli anelli aromatici a $1945\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, stretching del legame C-C aromatico a $1600\text{-}1492\text{ cm}^{-1}$, bending CH aromatico a 740 cm^{-1} e bending del legame C-C aromatico a 700 cm^{-1}). Pertanto, è possibile affermare che nei sedimenti della battigia e del punto d'accumulo estivo sono abbondanti i prodotti di degradazione del polietilene, mentre in quelli del punto d'accumulo invernale e del retro-duna sono abbondanti sia i prodotti di degradazione del polietilene sia quelli del polistirene. Considerando che le maggiori quantità di estratto secco sono state ottenute dai campioni retrodunali, è possibile affermare che il retro-duna presenta una maggiore concentrazione in "microplastiche nascoste", in accordo con gli studi precedenti [44].

E' stata effettuata anche un'analisi con Py-GC/MS degli estratti con diclorometano provenienti da due campioni: uno prelevato dalla zona retrodunale e l'altro dalla battigia. Entrambi i pirogrammi coincidono almeno in parte con il pirogramma del polietilene in banca dati, caratterizzato da una serie di gruppi di tre picchi che corrispondono, dal più basso al più alto tempo di ritenzione, al diene C_n , al mono-alchene C_n e all'alcano C_n (a tempi di ritenzione maggiori corrispondono n sempre più alti). Nel pirogramma dell'estratto proveniente dal campione retrodunale sono stati individuati anche dei picchi che, grazie ai relativi spettri di massa, sono stati identificati come prodotti di degradazione del polistirene, fra cui i più intensi sono quelli attribuibili allo stirene, al α -metilstirene e al dimero dello stirene. E' opportuno evidenziare che, in base allo specifico pattern di frammentazione dei due pirogrammi, sono assenti le cere paraffiniche. Inoltre, sono assenti anche i prodotti di degradazione che derivano dai polimeri naturali come la lignina, i polisaccaridi e l'acido umico. Questi risultati sono perfettamente concordi con le analisi FT-IR.

Infine, è stata effettuata un'analisi con GPC accoppiato a un rivelatore Uv-vis degli estratti provenienti dai campioni di Marina di Vecchiano (PI). I cromatogrammi degli estratti provenienti dai campioni della battigia e del punto d'accumulo estivo rivelano picchi larghi e intesi collocati ad alti tempi di ritenzione, associati a prodotti di avanzata degradazione delle plastiche con basso peso molecolare (fra 900 e 1100 Da). Le elevate intensità dei segnali per l'indice di rifrazione (proporzionale alla concentrazione) e per la radiazione assorbita a 254 nm (proporzionale alla concentrazione e correlata alla struttura molecolare) indicano che negli estratti sono abbondanti i prodotti di degradazione delle plastiche (alifatiche, aromatiche o entrambe) che presentano un alto grado di ossidazione. Pertanto, si può dedurre che le particelle di sedimenti che risiedono nelle zone della spiaggia più vicine al mare riescono a trattenere solo le macromolecole a basso

peso molecolare e alto grado di ossidazione, mentre le macromolecole ad alto peso molecolare sono rimosse dall'azione del moto ondoso. D'altra parte, i chromatogrammi degli estratti provenienti dai campioni retrodunali e del punto d'accumulo invernale rivelano sia dei picchi larghi e intensi collocati ad alti tempi di ritenzione (come nei precedenti chromatogrammi) sia dei picchi intensi e ben risolti collocati a bassi tempi di ritenzione, questi ultimi associati a prodotti di degradazione ad alto peso molecolare (fra 73400 e 173400 Da). Le elevate intensità dei segnali per l'indice di rifrazione e per la radiazione assorbita a 254 nm in entrambe le regioni dei chromatogrammi, indicano che negli estratti sono abbondanti sia i prodotti di degradazione dei polimeri (alifatici, aromatici o entrambi) a basso peso molecolare e alto grado di ossidazione, sia i prodotti di degradazione del polistirene parzialmente ossidati e ad alto peso molecolare. Questi risultati sono perfettamente in accordo con le analisi FT-IR e Py-GC/MS.

L'obiettivo del presente lavoro di tesi è approfondire gli studi di diffusione di materiale plastico e dei relativi prodotti di degradazione nei sedimenti marini costieri, non solo per confermare le conoscenze già acquisite, ma anche per valutare possibili correlazioni tra la contaminazione da parte del materiale degradato e le caratteristiche dimensionali delle particelle che costituiscono la matrice "sabbia". A questo proposito, è stato realizzato e sperimentato un sistema basato sul processo di elutriazione che, oltre ad agevolare la separazione dei detriti plastici dalla matrice sabbia, si è rilevato promettente nell'operare un frazionamento dimensionale della matrice stessa per ottenere delle frazioni da sottoporre all'estrazione con solvente per la caratterizzazione dei prodotti di degradazione.

Capitolo 2

Materiali e metodi

2.1 Campionamenti

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati i campioni di sabbia raccolti in due campagne: la prima nel corso del 2016 in cui sono stati prelevati in tutto 12 campioni sulla spiaggia di San Rossore (PI) e tre campioni appartenenti a una seconda campagna effettuata nel maggio 2018, durante il tirocinio nell'ambito della presente tesi, in cui sono stati prelevati 3 campioni sulla spiaggia di Marina di Vecchiano (PI). Entrambe le spiagge sono collocate a nord rispetto alla foce dell'Arno, come illustrato in *Fig. 2.1.1 e 2.1.2*. Per entrambe le campagne, i campioni sono stati prelevati lungo dei transetti perpendicolari alla linea di battigia (tre per San Rossore e uno per Marina di Vecchiano). Per ciascun transetto sono stati effettuati campionamenti rappresentativi delle aree retrodunale, punto d'accumulo e battigia. I campioni sono stati conservati a temperatura ambiente fino all'analisi.



Fig. 2.1.1 Mappa dei punti di campionamento sulla spiaggia di San Rossore (sulla sinistra). Il punto di campionamento è collocato a nord rispetto alla foce dell'Arno (come illustrato in basso a destra).



Fig. 2.1.2 Mappa dei punti di campionamento sulla spiaggia di Marina di Vecchiano (sulla sinistra). Il punto di campionamento è collocato a nord di San Rossore e della foce dell'Arno (come illustrato in basso a destra).

I campioni provenienti dalla spiaggia di San Rossore sono stati raccolti inserendo i barattoli di vetro a bocca larga direttamente nella sabbia, effettuando una sorta di carotaggio (*Fig. 2.1.3*). Per ciascun punto di campionamento sono stati prelevati 2-3 kg di sabbia.



Fig. 2.1.3 Illustrazione del carotaggio della sabbia con un barattolo di vetro. Tale metodo di campionamento è stato effettuato sulla spiaggia di San Rossore.

La sabbia della spiaggia di Marina di Vecchiano è stata prelevata con una sedia e trasferita in barattoli di vetro a bocca larga. Per ciascun punto di campionamento sono stati effettuati tre replicati per un totale di 5 kg di sabbia superficiale. Per la zona retrodunale sono stati raccolti anche circa 20 kg di sabbia superficiale in più, destinata all'ottimizzazione delle procedure di separazione dimensionale.

In laboratorio, per ciascun campione, è stata prelevata un'aliquota di circa 1 kg di sabbia che è stata omogeneizzata e seccata in stufa a 60°C fino a costanza di peso. Nella *Tab. 2.1.1* sono elencate, per ciascun campione, la spiaggia di provenienza, le coordinate geografiche del punto di campionamento, e il contenuto d'acqua espresso in percentuale in peso di umidità (valutato per differenza in peso delle aliquote dopo e prima il trattamento in stufa).

Tab. 2.1.1 Per ognuno dei 15 campioni di sabbia prelevati sul litorale pisano sono riportati la spiaggia di provenienza, le coordinate geografiche del punto di campionamento, e la percentuale in peso di umidità.

Campione di sabbia	Spiaggia di provenienza	Coordinate geografiche del punto di campionamento	Umidità (% p/p)
G12050001	San Rossore (retro-duna)	43,72300 N 10,27940 E	1,8
G12050002	San Rossore (punto d'accumulo)	43,72301 N 10,27930 E	1,8
G12050003	San Rossore (punto d'accumulo)	43,72300 N 10,27925 E	2,7
SR4220004	San Rossore (battiglia)	43,72301 N 10,27915 E	4,9
SR4220005	San Rossore (retro-duna)	43,72398 N 10,27945 E	0,9
SR4220006	San Rossore (retro-duna)	43,72395 N 10,27932 E	0,7
SR4220007	San Rossore (punto d'accumulo)	43,72396 N 10,27918 E	0,1
SR4220008	San Rossore (punto d'accumulo)	43,72396 N 10,27907 E	0,5
SR4220009	San Rossore (battiglia)	43,72395 N 10,27898 E	4,9
SR4220010	San Rossore (retro-duna)	43,72436 N 10,27933 E	0,6
SR4220011	San Rossore (punto d'accumulo)	43,72435 N 10,27910 E	0,9
SR4220012	San Rossore (battiglia)	43,72429 N 10,27892 E	3,3
Retro-duna	Marina di Vecchiano	43,80383 N 10,26310 E	3,1
Punto d'accumulo	Marina di Vecchiano	43,80364 N 10,26240 E	3,5
Battiglia	Marina di Vecchiano	43,80354 N 10,26164 E	7,3

La maggiore umidità dei campioni di sabbia provenienti dalla spiaggia di Marina di Vecchiano rispetto a quelli provenienti da San Rossore è dovuta alle precipitazioni che si sono verificate nei giorni precedenti a quello del campionamento.

Le aliquote di sabbia prelevate dai campioni, dopo essicramento in stufa, sono state vagilate con un setaccio (Giuliani) di dimensioni pari a 2 mm per separare i detriti polimerici di dimensione maggiore e il materiale biogenico organico dalla sabbia. Il sopravaglio è stato ispezionato a occhio nudo per individuare i detriti polimerici, i quali sono stati caratterizzati con una strumentazione ATR-FT-IR.

2.2 Procedure d'estrazione

2.2.1 Estrazione con diclorometano a riflusso

Le frazioni non pelitiche e le aliquote dei campioni di sabbia tal quali sono state sottoposte a estrazione solido-liquido con diclorometano (Carlo Erba Reagenti, stabilizzato con 20 ppm di amilene) nel sistema raffigurato in Fig. 2.2.1. La sabbia è alloggiata in un portacampione cilindrico in acciaio inox di altezza 16 cm e diametro 4 cm che può contenere non più di 150 g di campione. La parte inferiore del portacampione è composta di un portafiltrri che sostiene una reticella coperta da un filtro in teflon (Whatman) con pori di dimensioni pari a 0,45 µm. Il portacampione è collocato all'interno di un pallone di Kumagawa, assicurato a un gancio in vetro. Il diclorometano, insieme a 3-4 bollitori in teflon, sono stati versati nel pallone in modo tale che la sabbia nel portacampione sia bagnata dal solvente. Sopra il pallone di Kumagawa è collocato un refrigeratore a bolle in cui è stata fatta circolare dell'acqua fredda. Il pallone di Kumagawa è inserito all'interno di un termomanto che fornisce un riscaldamento blando al sistema, sufficiente per portare il solvente a ebollizione. I vapori di diclorometano, evaporato come solvente puro, si accumulano nelle bolle del refrigeratore per condensarsi e ricadere gocciolando sulla sabbia nel portacampioni. Da quando il sistema è entrato in regime di riflusso (contemporanea evaporazione e condensazione del solvente), si lascia procedere l'estrazione per 3 ore. A fine estrazione, il solvente è stato portato a piccolo volume con l'evaporatore rotante (IKA RV 10), alla temperatura

di 33 °C e pressione 650 mbar. Gli estratti sono stati pesati e conservati a temperatura ambiente in provette di vetro tappate all'interno di un essiccatore, fino alla loro caratterizzazione.



Fig. 2.2.1 Sistema per l'estrazione a riflusso di solvente per un massimo di 150 g di sabbia. All'interno è visibile il cilindro metallico portacampione.

2.2.2 Estrazione dalla sospensione colloidale

Le acque contenenti la sospensione colloidale residua dopo la separazione della frazione pelitica per centrifugazione a 4000 giri/min per 2-3 minuti (con l'apparecchio Sigma 3 Bicasa), sono state sottoposte a estrazione liquido-liquido per valutare l'eventuale presenza di materiale estraibile dal solido sospeso. Un volume pari a 500 mL di sospensione colloidale, accuratamente misurato con un matraccio, è stato sottoposto a un'estrazione con 20 mL di diclorometano in un pallone in vetro pirex e sotto agitazione magnetica per un'ora a temperatura ambiente. Al termine dell'estrazione, il sistema è stato lasciato a riposo per qualche ora per permettere la separazione delle fasi. La fase organica è stata filtrata su filtro in teflon con pori di diametro pari a 0,45 µm (Agilent Technologies) e portata a piccolo volume per flussaggio con azoto. Infine, gli estratti sono stati pesati e conservati in un essiccatore per le caratterizzazioni analitiche.

2.2.3 Estrazione dalle frazioni pelitiche e dal materiale plastico degradato

La frazione pelitica e i detriti polimerici separati dalle sabbie sono stati sottoposti a estrazione solido-liquido in una beuta con 20 mL di diclorometano a 35°C con trattamento al bagno a ultrasuoni per 10 minuti. La fase organica è stata filtrata su filtro in teflon con pori di diametro pari a 0,45 µm (Agilent Technologies) e portata a piccolo volume per flussaggio con azoto. L'estratto è stato pesato e conservato per le caratterizzazioni analitiche.

2.3 Metodologie d'indagine e tecniche strumentali

2.3.1 FT-IR (*Fourier Transform - Infrared Spectroscopy*)

I detriti di materiale polimerico con dimensioni maggiori a 2 mm, ottenuti dalla vagliatura dei campioni di sabbia, sono stati caratterizzati con una strumentazione ATR-FT-IR (Perkin-Elmer Spectrum GX) che ha le seguenti caratteristiche.

- Cristallo al germanio (indice di rifrazione pari a 4).
- Penetrazione media della radiazione infrarossa a 1000 cm^{-1} (per un campione con indice di rifrazione pari a 1,4): $0,66\text{ }\mu\text{m}$.
- Angolo d'incidenza della radiazione infrarossa: 45° .

La caratterizzazione è stata eseguita alle seguenti condizioni strumentali.

- Modalità d'acquisizione in trasmittanza.
- Numero di scansioni: 16.
- Risoluzione: 4 cm^{-1} .
- Intervallo spettrale: $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$.

Per la caratterizzazione di materiale degradato e degli estratti con solvente organico, è stato utilizzato uno spettrofotometro FT-IR (Nicolet Avatar 360) utilizzando le seguenti condizioni strumentali:

- Modalità d'acquisizione in trasmittanza.
- Numero di scansioni: 8.
- Risoluzione: 4 cm^{-1} .
- Intervallo spettrale: $4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$.

Per la caratterizzazione della componente più degradata del materiale plastico, è stata grattata la superficie per ottenere della polvere, come illustrato in *Fig. 2.3.1*. La polvere è stata poi macinata in mortaio insieme al KBr anidro. Sono stati utilizzati 70-80 mg di KBr anidro per circa 1 mg di materiale da analizzare. La miscela risultante è stata poi compressa alla pressione pari a 100 bar per realizzare la pastiglia da sottoporre ad analisi.

Per l'analisi degli estratti organici si è proceduto realizzando una pastiglia di solo KBr (70-80 mg compresi alla pressione di 100 bar) e depositando su di essa una o più gocce di soluzione in esame. Il solvente è stato fatto evaporare fino alla formazione di un film sottile sulla superficie della pastiglia.

Nella *Tab. 2.3.1* sono illustrate le bande riferite ai modi vibrazionali dei gruppi funzionali caratteristici dei prodotti di degradazione dei polimeri^[50,83,84].



Fig. 2.3.1. Detrito di materiale plastico degradato con la superficie parzialmente grattata.

Tab. 2.3.1 Bande IR riferenti ai modi vibrazionali dei gruppi funzionali caratteristici dei prodotti di degradazione dei polimeri. Legenda dei modi vibrazionali: γ_r =rocking, δ =bending, v_s =stretching simmetrico, v_a =stretching asimmetrico, v =stretching.

Polimero d'origine	Banda (cm^{-1})	Gruppo funzionale	Modo vibazionale
Polietilene	3500-3100	OH	v
	3000-2800	Due picchi per CH_2	v_s e v_a (quest'ultima banda è sempre collocata a numeri d'onda superiori rispetto a v_s).
	1740-1710	C=O	v
	1500-1400	CH_2	δ
	1400-1300	CH_3 (terminali)	δ
	1100-1020	C-O	v
	≈ 720	CH_2	γ_r
Polipropilene	3500-3100	OH	v
	3000-2800	Due picchi per CH_2	v_s e v_a (quest'ultimo picco è sempre collocato a numeri d'onda superiori rispetto a v_s).
	3000-2800	Due picchi per CH_3	v_s e v_a (sempre collocati a numeri d'onda superiori rispetto a v_s e v_a dei ch_2).
	1740-1710	C=O	v
	1500-1400	CH_2	δ
	1400-1300	CH_3	δ
	1100-1020	C-O	v
Polistirene	≈ 800	CH_3	γ_r
	≈ 720	CH_2	γ_r
	3100-3000	CH aromatici	v
	3000-2800	Due picchi per CH_2	v_s e v_a (quest'ultima banda è sempre collocata a numeri d'onda superiori rispetto a v_s).
	2000-1740	CH aromatici	overtones di γ_r
	1740-1710	C=O	v
	1600-1470	C-C aromatici	v (massimo quattro bande)

2.3.2 Py-GC/MS (Pyrolysis – Gas Cromatography/Mass Spectrometry)

L'analisi qualitativa degli estratti dalle frazioni pelitiche e dalle sospensioni colloidali è stata eseguita mediante strumentazione Py-GC/MS che possiede le seguenti caratteristiche.

- Pirolizzatore analitico *Multi-shot pyrolyzer EGA/PY-3030D* (Frontier Lab).
- Gas cromatografo 6890 accoppiato con uno spettrometro di massa *Mass selective 5973* con rivelatore a singolo quadrupolo (Agilent Technologies).
- Colonna capillare in silice fusa HP-5MS (5% difenilpolisilossano, 95% dimetilpolisilossano, lunghezza 30 m, diametro 0,25 mm, Agilent Technologies), preceduta da una pre-colonna disattivata di lunghezza 2 m e diametro interno 0,32 mm.

Per ottenere il pirogramma dei prodotti di degradazione dei polimeri estratti con solvente organico, sono state utilizzate le seguenti condizioni strumentali.

- Temperatura del pre-pirolizzatore: 280 °C.
- Temperatura del pirolizzatore: 600 °C.
- Temperatura dell'iniettore GC: 280 °C.
- Split 1:10.
- Flusso di He: 1,2 mL/min.
- Rampe di temperatura: 36 °C per i primi 6 min, poi aumento di 20 °C/min fino a 315 °C ed infine isoterma per altri 10 min.

Per ottenere il pirogramma dei prodotti di degradazione dei polimeri estratti con solvente organico dalla frazione pelitica separata dalla sabbia retrodunale, previa derivatizzazione con 2 µL di esametildisilazano (HMDS), sono state utilizzate le seguenti condizioni strumentali.

- Temperatura del pre-pirolizzatore: 280 °C.
- Temperatura del pirolizzatore: 550 °C.
- Temperatura dell'iniettore GC: 280 °C.
- Split 1:10.
- Flusso di He: 1,0 mL/min.
- Rampe di temperatura: 36 °C per i primi 10 min, poi aumento di 10 °C/min fino a 280 °C, dunque isoterma per 20 min ed infine aumento di 20 °C/min fino a 310°C.
- Il filamento del sistema di ionizzazione è stato spento fra il secondo e il quinto minuto e fra il settimo e il tredicesimo minuto.

2.3.3 SEM-EDX (Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)

Le immagini al microscopio a scansione elettronica del materiale plastico degradato e delle particelle di sabbia sono state ottenute con una strumentazione Bruker che ha fornito anche le informazioni sulla composizione elementare delle superfici mediante analisi EDX. In ciascun'immagine SEM sono indicate le condizioni strumentali variabili impostate per ogni acquisizione (l'ingrandimento dell'immagine con la sigla *mag* □, la larghezza dell'immagine reale con la sigla *HFV*, la distanza dell'obiettivo dalla superficie del campione con la sigla *WD* e la scala che è indicata in basso a destra). Fra le condizioni strumentali fisse vi sono il potenziale di accelerazione del raggio elettronico pari a 20 kV, la dimensione dello spot del raggio elettronico pari a 3,5 µm e la pressione della camera di osservazione pari a 110 Pa.

Capitolo 3

Risultati e discussione

3.1 Caratterizzazione infrarossa di frammenti polimerici associati alla sabbia

Nella Fig. 3.1.1 sono mostrati i detriti plastici più significativi recuperati dalla vagliatura al setaccio, con maglie di dimensioni pari a 2 mm, dei campioni provenienti dalla spiaggia di San Rossore. In Tab. 3.1.1 sono riportati i risultati della caratterizzazione dei detriti polimerici individuati.



Fig. 3.1.1 Detriti caratterizzati come polistirene (nelle due navicelle a sinistra), polipropilene (nell'ultima navicella a destra) e polietilene (nelle restanti tre navicelle sulla destra) individuati in 4 dei 12 campioni prelevati sulla spiaggia di San Rossore.

Tab. 3.1.1 Per ognuno dei 12 campioni di sabbia prelevati sulla spiaggia di San Rossore, sono riportate le quantità di detriti polimerici di dimensione superiore a 2 mm, espresse sia in peso, sia in numero di elementi. Si riportano inoltre le tipologie di polimeri individuate in ordine di abbondanza.

Campione di sabbia	Numero detriti	Massa detriti (g)	Polimeri
G12050001	0		
G12050002	2	0,012	PE, PMMA
G12050003	0		
SR4220004	0		
SR4220005	3	0,003	PS
SR4220006	0		
SR4220007	4	0,051	PE
SR4220008	0		
SR4220009	0		
SR4220010	0		
SR4220011	36	2,948	PE, PP, PS, PMMA
SR4220012	0		

Tutti i detriti che sono stati caratterizzati come polistirene sembrano essere frammenti provenienti da confezioni per alimenti. Fra i detriti caratterizzati come polietilene vi sono pellets industriali e altri che provengono da oggetti di maggiori dimensioni. Fra i detriti caratterizzati come polipropilene vi sono una cannuccia per bibite, un imballaggio e altri che provengono da oggetti di maggiori dimensioni.

In Fig. 3.1.2, 3.1.3, 3.1.4, 3.1.5 sono illustrati, a titolo d'esempio, gli spettri più significativi delle varie tipologie di materiale identificato, ottenuti mediante tecnica ATR-FT-IR. Il totale degli spettri ottenuti è consultabile in Appendice.

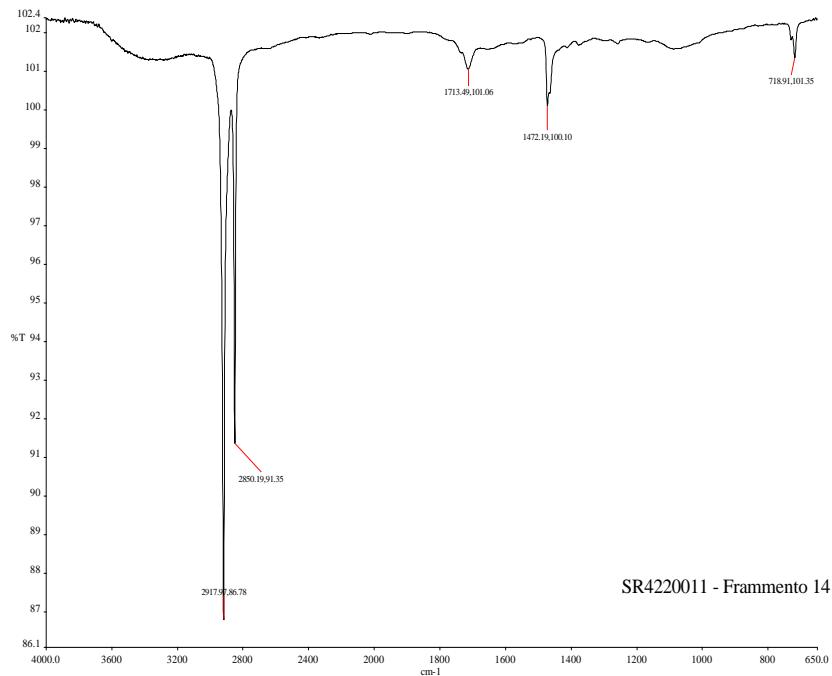


Fig. 3.1.2 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 14 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: ν di OH (debole) oltre i 3000 cm^{-1} , ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2917 cm^{-1} , ν di C=O a 1713 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1472 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 718 cm^{-1} .

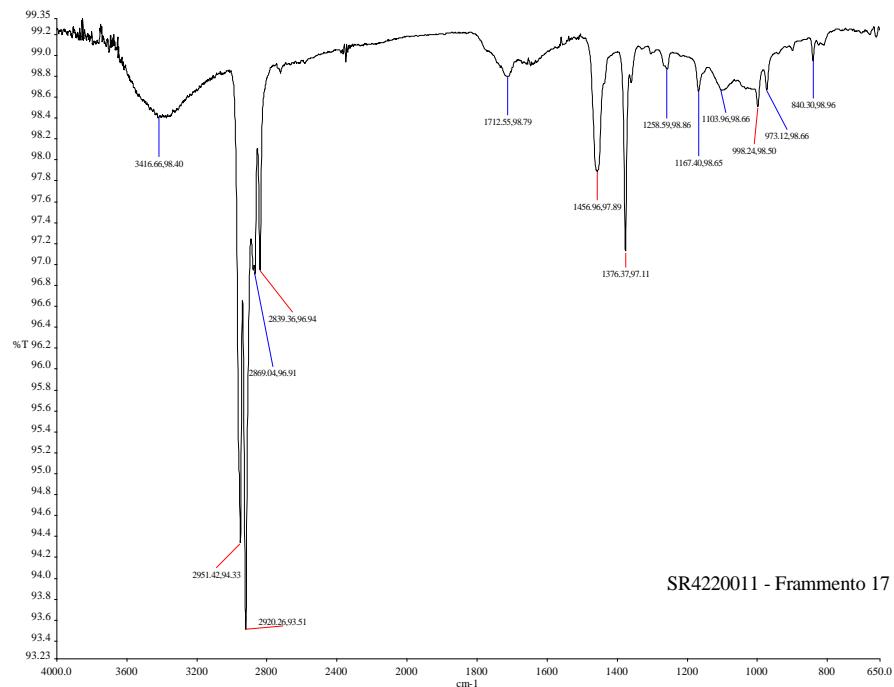


Fig. 3.1.3 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 17 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polipropilene ossidato: ν di OH a 3416 cm^{-1} , ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2839 e 2920 cm^{-1} , ν_s e ν_a dei CH_3 rispettivamente a 2869 e 2951 cm^{-1} , ν di C=O a 1712 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1456 cm^{-1} , δ_s dei CH_3 a 1376 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 840 cm^{-1} .

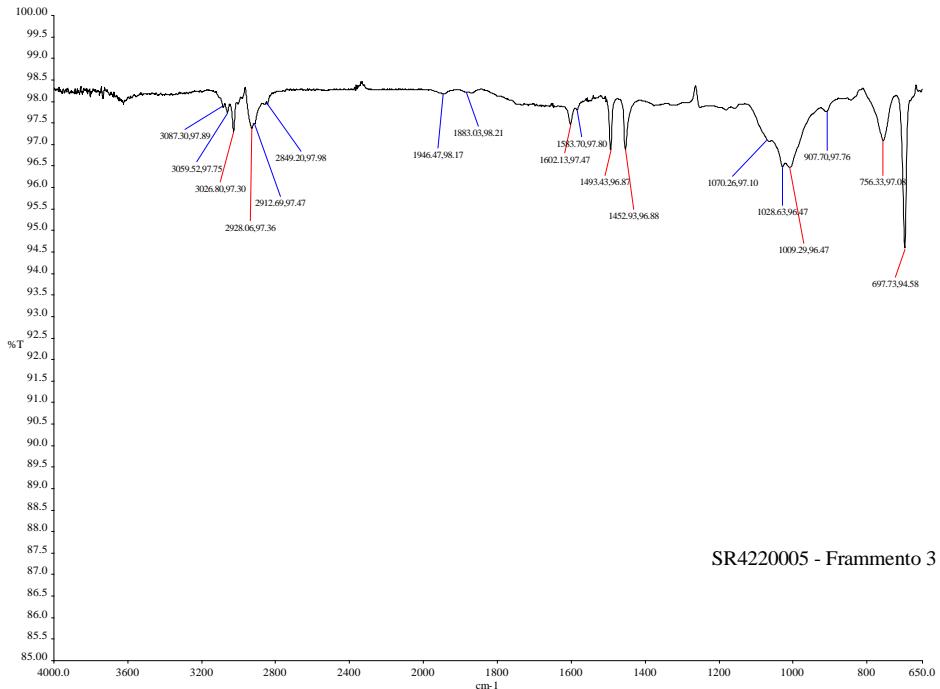


Fig. 3.1.4 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 3 individuato nel campione SR4220005 (retrodunale). E' lo spettro del polistirene: ν dei CH aromatici a 3087 , 3059 , 3026 cm^{-1} , v_s e v_a dei CH_2 alifatici rispettivamente a 2849 e 2928 cm^{-1} , overtones dei γ_r dei CH aromatici a 1946 e 1883 cm^{-1} , ν dei C-C aromatici a 1602 , 1583 , 1493 , 1452 cm^{-1} (quest'ultima banda può essere anche δ dei CH_2 alifatici), γ_r dei CH aromatici 756 cm^{-1} , γ_r dei C-C aromatici a 697 cm^{-1} .

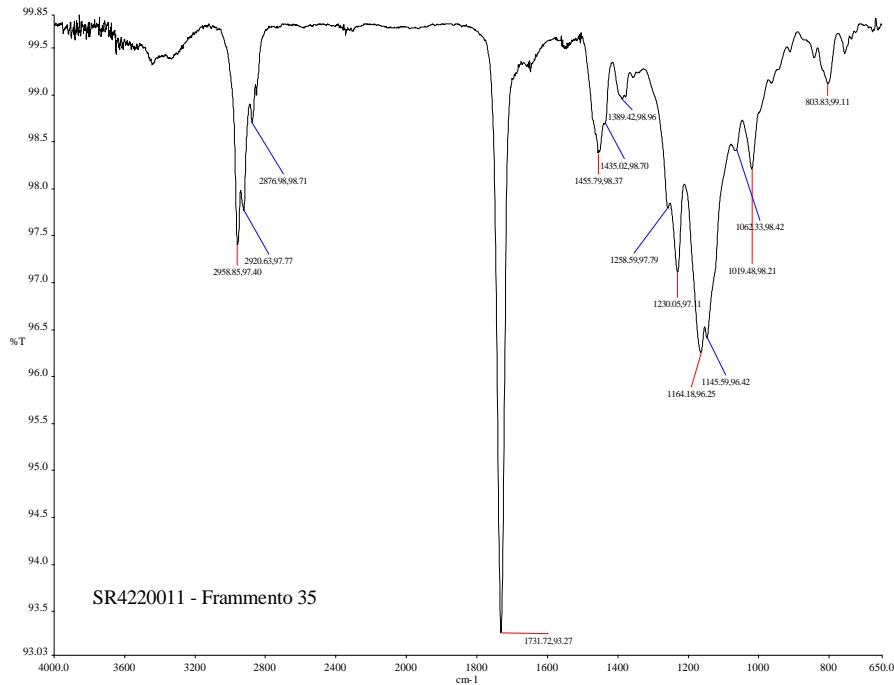


Fig. 3.1.5 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 34 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polimetilmetacrilato^[84]: v_s e v_a dei CH_2 rispettivamente a 2876 e 2920 cm^{-1} , v_a dei CH_3 a 2958 cm^{-1} , ν di C=O a 1731 cm^{-1} (segna molto intenso), δ dei CH_2 a 1455 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1389 cm^{-1} , ν dei C-O a 1062 e 1019 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 803 cm^{-1} .

La tecnica ATR-FT-IR ha consentito di ottenere gli spettri dei detriti tal quali, senza la necessità di alcun pre-trattamento. Gli spettri sono stati utili all'identificazione del materiale, benché alcuni fra questi presentino segnali di bassa intensità. La caratterizzazione ATR-FT-IR ha rilevato che la quasi

totalità dei detriti di polietilene sono ossidati, giacché negli spettri compare la banda dello stretching del gruppo carbonilico ($1735\text{-}1705\text{ cm}^{-1}$). I detriti di polipropilene presentano un livello di ossidazione maggiore rispetto a quelli di polietilene. Infatti, è noto dalla letteratura che la maggior reattività degli atomi di carbonio terziari presenti nella struttura macromolecolare del polipropilene è la causa della maggior ossidazione dei detriti polipropilenici rispetto a quelli polietilenici^[42]. Invece, negli spettri del polistirene non è mai evidente la banda dello stretching del gruppo carbonilico, in accordo con i meccanismi di degradazione che, per questa tipologia di materiale, sono particolarmente lenti^[37].

Per avere degli spettri di riferimento utili a interpretare i risultati delle misure IR sul materiale recuperato dal processo di estrazione, una parte dei detriti raccolti nel sopravaglio sono stati sottoposti a macinazione in un mortaio. Durante quest'operazione, la parte più degradata del materiale polimerico si è frantumata, generando una polvere che è stata separata per vagliatura dai detriti. Una parte della polvere è stata inglobata tal quale in una pastiglia di KBr e lo spettro IR ottenuto è riportato in Fig. 3.1.6. I detriti sono stati sottoposti a estrazione con dclorometano in bagno a ultrasuoni, come descritto nel Par. 2.2.3. L'estratto è stato portato a piccolo volume, e poi pesato. Lo spettro IR dell'estratto è riportato in Fig. 3.1.7. Il residuo solido rimasto dopo estrazione è stato riscaldato fino a eliminazione del solvente e analizzato come per il solido tal quale, ottenendo lo spettro riportato in Fig. 3.1.8. Nella Tab. 3.1.2 sono riportati i pesi del materiale plastico sottoposto a estrazione, dell'estratto secco e la percentuale in peso della frazione estraibile.

Tab. 3.1.2 Pesi del materiale plastico sottoposto a estrazione, dell'estratto secco e percentuale in peso della frazione estraibile.

Peso iniziale plastica (g)	Peso estratto secco (mg)	Frazione estraibile (% p/p)
1,1567	21,8	1,9

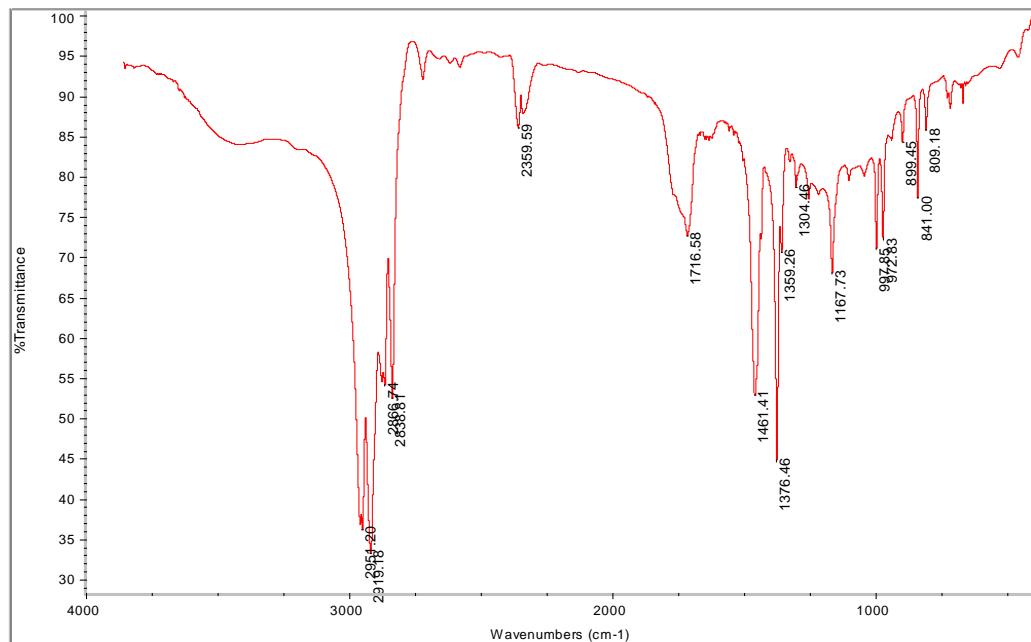


Fig. 3.1.6 Spettro della polvere grattata dal materiale plastico degradato tal quale. Sono presenti le seguenti bande: ν di OH oltre i 3000 cm^{-1} (debole), ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2838 e 2919 cm^{-1} , ν_s e ν_a dei CH_3 rispettivamente a 2886 e 2951 cm^{-1} , ν di C=O centratò a 1716 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1461 cm^{-1} e δ dei CH_3 a 1376 cm^{-1} .

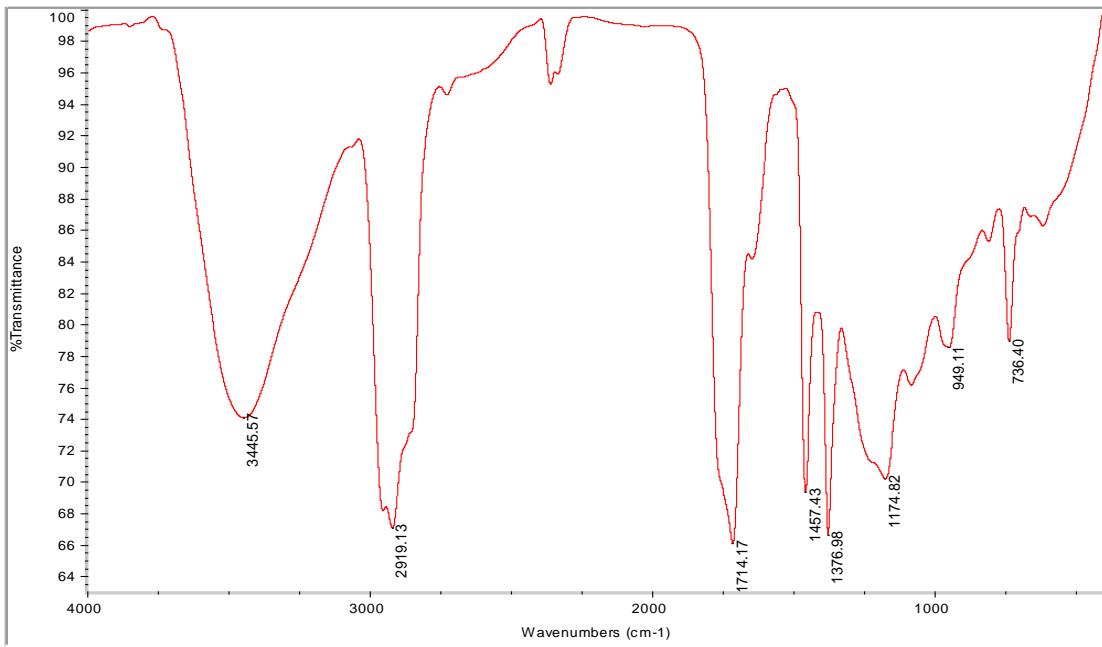


Fig. 3.1.7 Spettro dell'estratto dal materiale plastico degradato. Sono presenti le seguenti bande: ν dei OH a 3445 cm^{-1} (molto intenso), ν_s dei CH_2 a 2919 cm^{-1} (con delle spalle corrispondenti a ν_a dei CH_2 e a ν_s e ν_a dei CH_3), ν di C=O centrato a 1714 cm^{-1} (molto intenso), δ dei CH_2 a 1457 cm^{-1} e δ dei CH_3 a 1376 cm^{-1} .

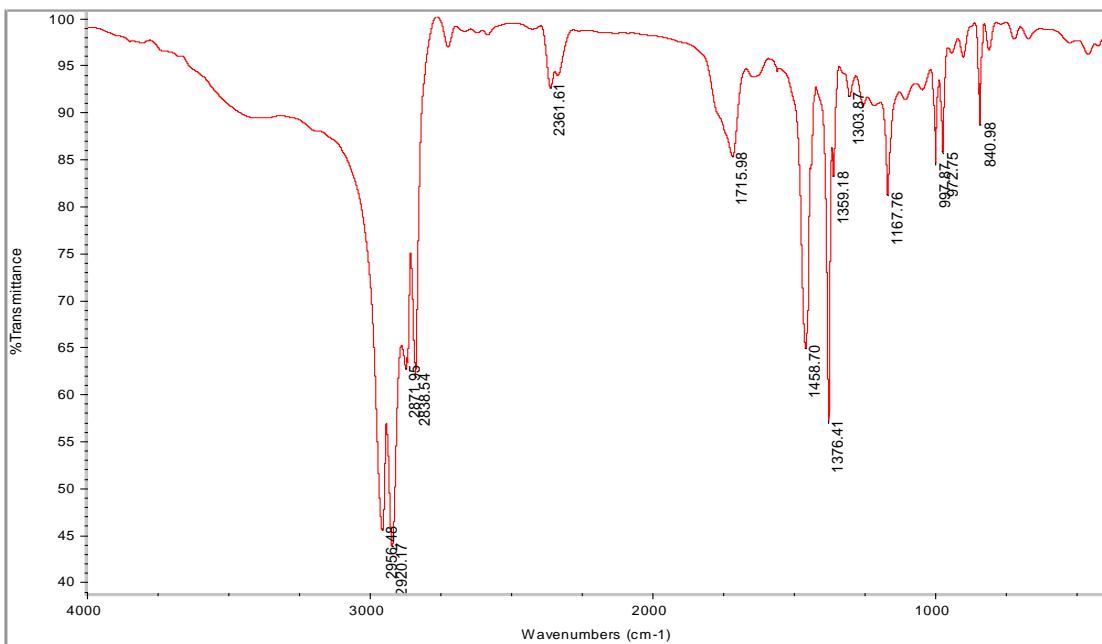


Fig. 3.1.8 Spettro della polvere grattata dal residuo del materiale plastico degradato post-estrazione. Sono presenti le seguenti bande: ν dei OH oltre i 3000 cm^{-1} (debole), ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2838 e 2920 cm^{-1} , ν_s e ν_a dei CH_3 rispettivamente a 2871 e 2956 cm^{-1} , ν di C=O centrato a 1715 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1458 cm^{-1} e δ dei CH_3 a 1376 cm^{-1} .

Come atteso, i tre spettri sono attribuibili a un miscuglio di prodotti di ossidazione prevalentemente riconducibili a polietilene e polipropilene. In particolare, nello spettro della polvere grattata dal materiale plastico tal quale in Fig. 3.1.6, la banda relativa alle funzioni idrossiliche è di scarsa intensità, mentre la banda relativa ai carbonili è piuttosto slargata ed è accompagnata da un innalzamento della linea di base verso i numeri d'onda maggiori (indicando la presenza di funzioni esteree). Lo spettro della polvere grattata dal residuo del materiale

plastico degradato post-estrazione (in *Fig. 3.1.8*), è simile allo spettro della polvere grattata dal materiale plastico tal quale: l'unica differenza significativa è rappresentata da un innalzamento di minore entità della linea di base in vicinanza della banda relativa alle funzioni carboniliche. Nello spettro dell'estratto dal materiale plastico degradato in *Fig. 3.1.7*, le bande relative alle funzioni ossidate (idrossiliche e carboniliche) sono molto intense, mentre la banda relativa agli stretching dello scheletro carbonioso è meno risolta rispetto agli altri spettri. Pertanto, appare chiaro che lo spettro dell'estratto è attribuibile ai prodotti di degradazione più ossidati e a più basso peso molecolare, mentre gli altri due spettri sono attribuibili ai prodotti di degradazione meno ossidati e a più alto peso molecolare, come già osservato nel lavoro di tesi di Francesca Erba e nella pubblicazione successiva di Ceccarini et al. [50,82,83].

In *Fig. 3.1.9* è illustrata l'immagine ottenuta attraverso la tecnica SEM del materiale plastico degradato. Si può notare che i detriti presentano dei piani di rottura piuttosto regolari (sfaldature), dovuti all'azione abrasiva della sabbia che determina il processo di frammentazione del materiale plastico disperso negli ambienti costieri. Infatti, si può notare anche come le superfici di alcuni detriti siano ricoperte dalla sabbia. La presenza di tali sfaldature è in accordo i risultati presentati nella pubblicazione di Sudhakar et al. [36], i quali evidenziano che i detriti plastici dispersi in ambiente siano presenti perlopiù in fase cristallina. Inoltre, è anche evidente la presenza di materiale contenente elementi a maggior peso atomico ("macchie bianche") sulla superficie del materiale plastico degradato. Lo spettro EDX in *Fig. 3.1.10* rivela che in tali punti è presente TiO_2 , utilizzato come colorante inorganico di colore bianco. Di recente, TiO_2 è stato riconosciuto come un potenziale cancerogeno per inalazione (in particolare se è presente sotto forma di nano-particelle), e la sua diffusione in ambiente rappresenta un rischio per la salute umana [85].

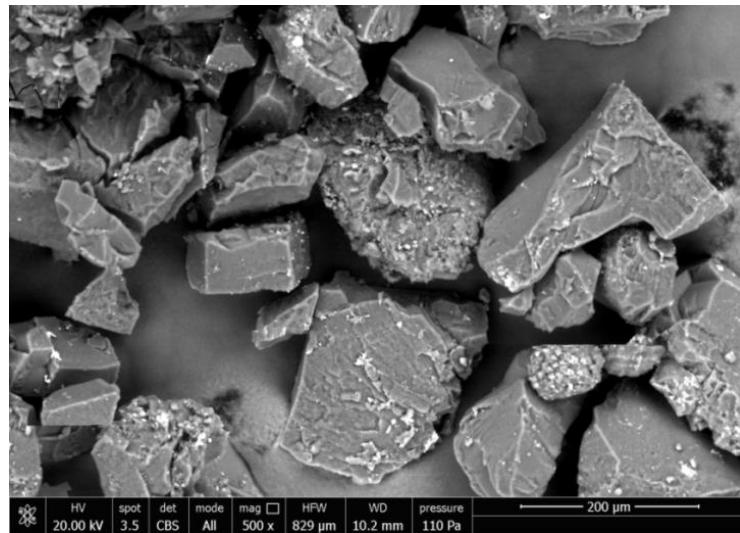


Fig. 3.1.9 Immagine al microscopio a scansione elettronica di materiale plastico degradato.

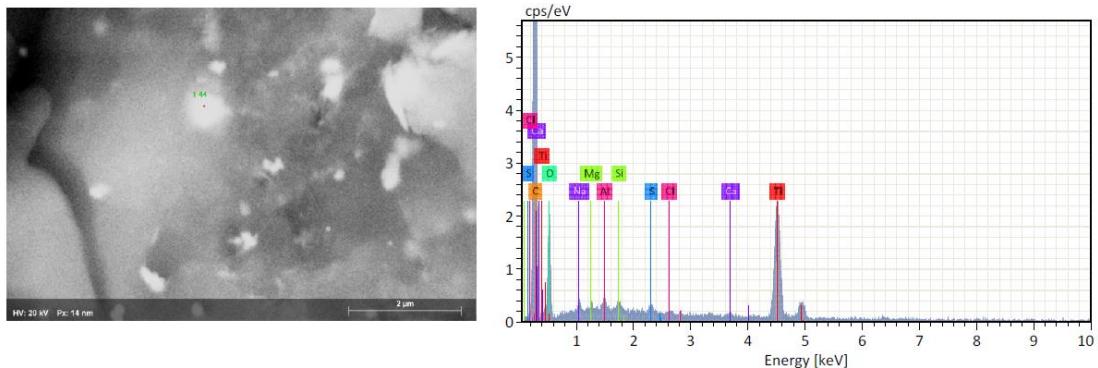


Fig. 3.1.10 Spettro EDX acquisito in corrispondenza di una delle “macchie bianche” presenti sulla superficie del materiale plastico degradato. E’ evidente la presenza di TiO_2 .

3.2 Analisi della matrice sabbia

3.2.1 Risultati quantitativi e discussione

Nel presente paragrafo saranno descritti i risultati ottenuti dall'estrazione con diclorometano dei campioni di sabbia tal quali secondo la metodologia descritta nei lavori precedenti [50,83]. Nella Tab. 3.2.1 sono riportate le concentrazioni di materiale estraibile per chilogrammo di sabbia secca tal quale, sottoposta a estrazione con diclorometano, utilizzando il sistema di estrazione descritto nel Par. 2.2.1.

Tab. 3.2.1 Quantità in g di sabbia tal quale sottoposta a estrazione con diclorometano, co e concentrazione dei prodotti di degradazione dei polimeri in mg/kg per i campioni SR4220005 e SR4220012.

Campione	Concentrazione dell'estratto (mg/kg)
San Rossore	
SR4220005 (retro-duna)	40
SR4220012 (battigia)	20
Marina di Vecchiano	
Retro-duna	40
Punto d'accumulo	30
Battigia	20

I risultati sono in accordo con quelli riportati in letteratura e con quanto già osservato in precedenza per i campioni di Marina di Vecchiano [50,83]. Il materiale estraibile in diclorometano è maggiore nella zona retrodunale e decresce nella sabbia il cui punto di campionamento si avvicina verso la battigia.

3.2.2 Spettri FT-IR degli estratti dai campioni tal quali

In Fig. 3.2.1 e 3.2.2 sono rappresentati gli spettri FT-IR rispettivamente dell'estratto dal campione SR4220005 (retro-duna) e dal campione SR4220011 (battiglia) tal quali, provenienti dalla spiaggia di San Rossore.

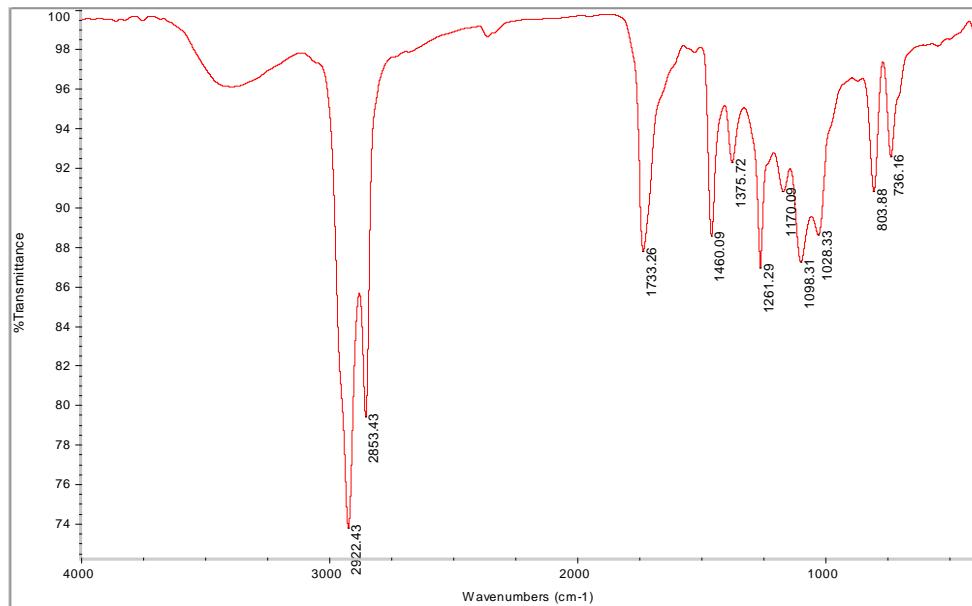


Fig. 3.2.1 Spettro FT-IR dell'estratto dal campione retrodunale SR4220005 tal quale. Sono presenti le seguenti bande: ν di OH oltre i 3000 cm^{-1} , v_a e v_s dei CH_2 rispettivamente a 2922 e 2853 cm^{-1} , ν di C=O a 1733 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1460 cm^{-1} , δ_s dei CH_3 a 1375 cm^{-1} , ν di C-O a 1098 e 1028 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 803 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 736 cm^{-1} .

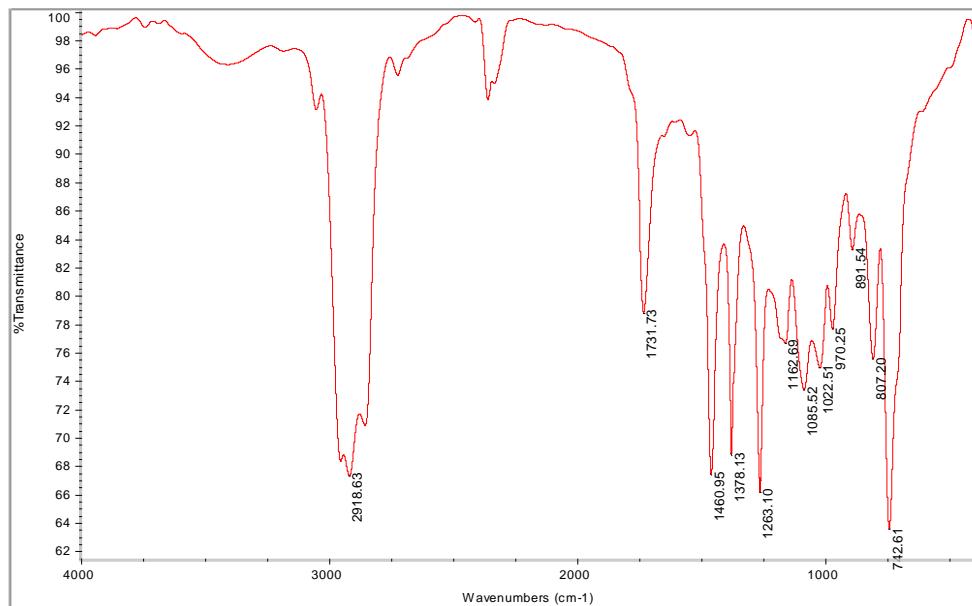


Fig. 3.2.2 Spettro FT-IR dell'estratto dal campione di battiglia SR4220012 tal quale. Sono presenti le seguenti bande: ν di OH intorno a 3200 cm^{-1} , un picco di scarsissima intensità collocato poco oltre i 3000 cm^{-1} attribuibile a ν dei CH aromatici, v_s dei CH_2 a 2918 cm^{-1} (con delle spalle corrispondenti a v_a dei CH_2 collocato oltre i 2918 cm^{-1} e v_s e v_a dei CH_3 collocate prima del picco a 2918 cm^{-1}), ν dei C=O a 1731 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1460 cm^{-1} , δ_s dei CH_3 a 1378 cm^{-1} , ν di C-O a 1085 e 1022 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 807 cm^{-1} , γ_r dei CH aromatici a 742 cm^{-1} (con una spalla corrispondente a γ_r dei C-C aromatici).

Dal confronto degli spettri in *Fig. 3.2.1* e *3.2.2* con quelli in *Fig. 3.1.6*, *3.1.7* e *3.1.8*, emergono le seguenti valutazioni riguardo la struttura macromolecolare dei prodotti di degradazione delle specie polimeriche:

1. Lo spettro dell'estratto dal campione retrodunale tal quale in *Fig. 3.2.1* assomiglia allo spettro del residuo dal materiale plastico degradato post-estrazione (in *Fig. 3.1.8*), con l'unica differenza rappresentata dalla scarsa intensità delle bande che si riferiscono ai CH₃. Pertanto, è possibile affermare che lo spettro in *Fig. 3.2.1* rivela la presenza di macromolecole ad alto peso molecolare (quindi con pochi CH₃ terminali) che derivano dai processi di frammentazione e ossidazione del polietilene.
2. Lo spettro dell'estratto dal campione della battigia tal quale in *Fig. 3.2.2* assomiglia allo spettro dell'estratto dal materiale plastico degradato in *Fig. 3.1.7*, con l'unica differenza rappresentata dalla debole intensità della banda che si riferisce allo stretching di OH (poiché la degradazione del polistirene non prevede la produzione di alcoli o fenoli^[37]). Pertanto, è possibile affermare che lo spettro in *Fig. 3.2.2* rivela la presenza di macromolecole molto ossidate e a basso peso molecolare che derivano dai processi di degradazione delle poliolefine e del polistirene. Considerando anche l'innalzamento della linea di base verso i numeri d'onda superiori alla banda dello stretching del gruppo carbonilico (1731 cm⁻¹), come nello spettro in *Fig. 3.1.6*, si può dedurre che le macromolecole recano più funzioni chetoniche che esteree.

In base ai risultati prodotti dagli studi precedenti sulla spiaggia di Marina di Vecchiano^[50,83], non troppo diversa come esposizione al trasporto marino rispetto a quella di San Rossore, ci saremmo aspettati la presenza di bande che si riferiscono ai prodotti di degradazione delle poliolefine e del polistirene nello spettro del campione retrodunale, e l'assenza di bande che si riferiscono ai prodotti di degradazione del polistirene nello spettro del campione di battigia. Invece, negli spettri degli estratti dai campioni di sabbia tal quali provenienti da San Rossore, le bande delle funzioni aromatiche compaiono nello spettro dell'estratto dal campione di battigia, mentre non sono evidenti in quello dell'estratto dal campione retrodunale.

Nelle *Fig. 3.2.3*, *3.2.4*, *3.2.5* sono illustrati gli spettri FT-IR degli estratti dai campioni tal quali della sabbia retrodunale, del punto d'accumulo e della battigia provenienti dalla spiaggia di Marina di Vecchiano.

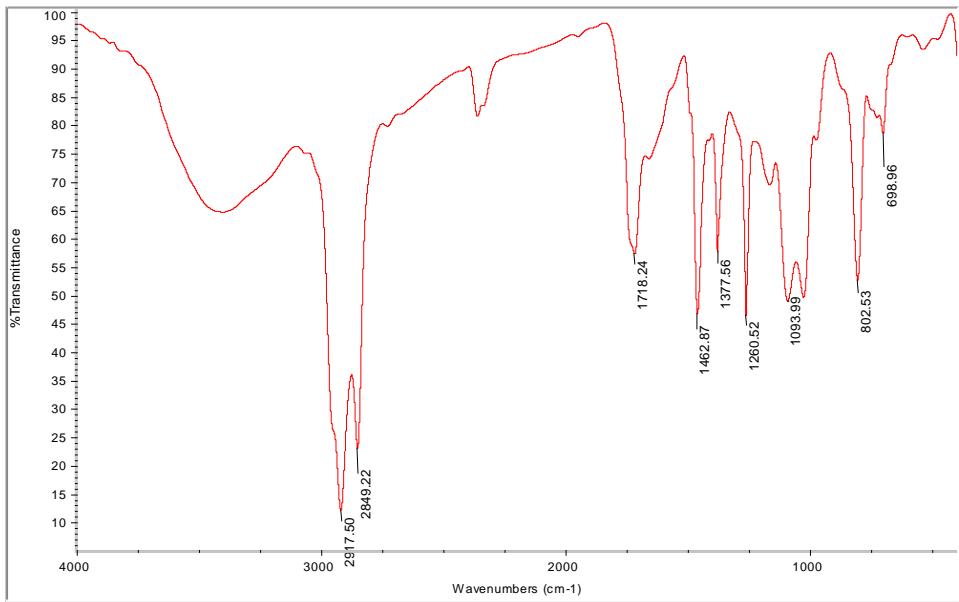


Fig. 3.2.3 Spettro FT-IR dell'estratto dal campione di sabbia retrodunale tal quale prelevato sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Sono presenti le seguenti bande: ν di OH intorno ai 3400 cm^{-1} , ν_a e ν_s dei CH_2 rispettivamente a 2917 e 2849 cm^{-1} (con una spalla corrispondente a ν_a dei CH_3 collocata oltre i 2917 cm^{-1}), ν di C=O a 1718 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1462 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1377 cm^{-1} , ν di C-O a 1039 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 802 cm^{-1} , γ_r dei C-C aromatici a 698 cm^{-1} .

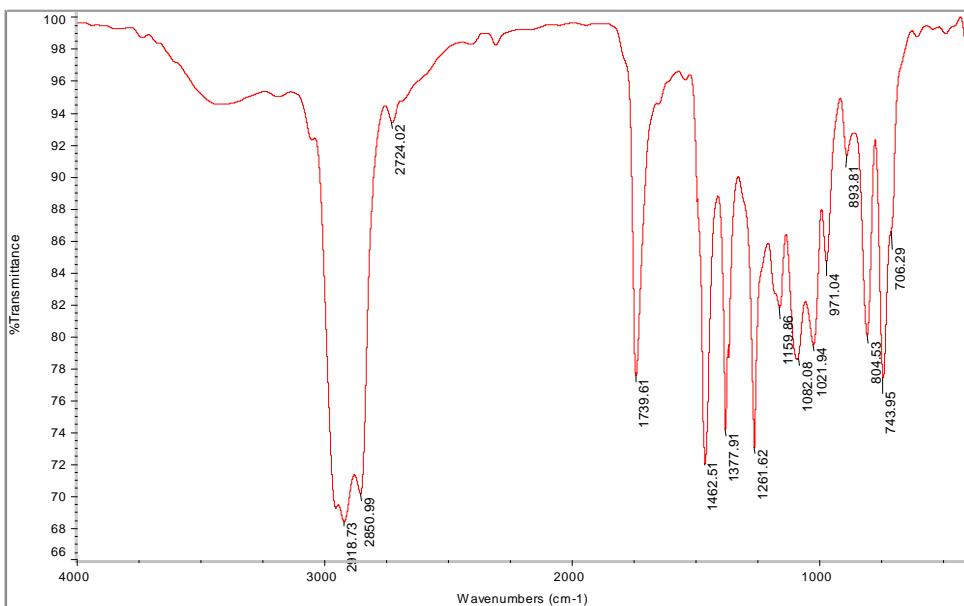


Fig. 3.2.4 Spettro FT-IR dell'estratto dal campione di sabbia dal punto d'accumulo tal quale prelevato sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Sono presenti le seguenti bande: ν_a e ν_s dei CH_2 rispettivamente a 2918 e 2850 cm^{-1} (con una spalla corrispondente a ν_a dei CH_3 collocata oltre i 2918 cm^{-1}), ν di C=O a 1739 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1462 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1377 cm^{-1} , ν di C-O a 1082 e 1021 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 804 cm^{-1} , γ_r dei CH aromatici a 743 cm^{-1} con una spalla che corrisponde a γ_r dei C-C aromatici a 706 cm^{-1} .

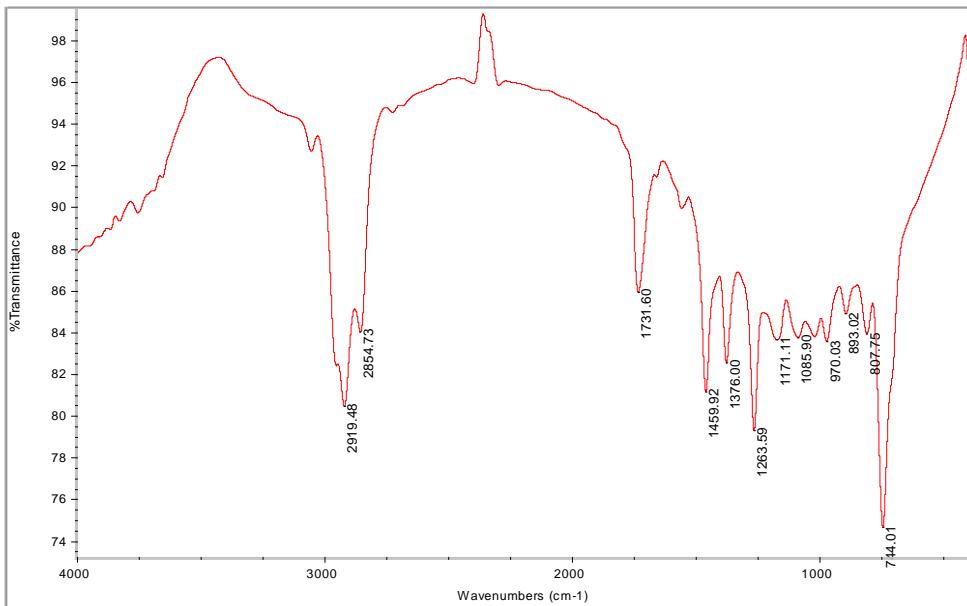


Fig. 3.2.5 Spettro FT-IR dell'estratto dal campione di sabbia dalla battigia tal quale prelevato sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Sono presenti le seguenti bande: ν dei CH aromatici di scarsa intensità collocata oltre i 3000 cm^{-1} , ν_a e ν_s dei CH_2 rispettivamente a 2919 e 2854 cm^{-1} (con una spalla corrispondente a ν_a dei CH_3 collocata oltre i 2919 cm^{-1}), ν di C=O a 1731 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1459 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1376 cm^{-1} , ν di C-O a 1085 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 807 cm^{-1} , γ_r dei CH aromatici a 744 cm^{-1} con una spalla corrispondente a γ_r dei C-C aromatici.

Innanzitutto, i tre spettri degli estratti dai campioni tal quali provenienti dalla spiaggia di Marina di Vecchiano rivelano che i prodotti di degradazione delle poliolefine e del polistirene sono ubiquitari. Dal confronto di questi spettri con quelli illustrati in Fig. 3.1.6, 3.1.7 e 3.1.8, emergono le seguenti valutazioni riguardo la struttura macromolecolare dei prodotti di degradazione delle specie polimeriche:

1. Lo spettro dell'estratto dalla sabbia retrodunale tal quale in Fig. 3.2.3 rivela la presenza delle bande degli stretching degli OH e dello scheletro carbonioso che sono più simili a quelle dello spettro in Fig. 3.1.8 (residuo dal materiale plastico degradato post-estrazione), sebbene non siano evidenti i picchi relativi agli stretching dei CH_3 . E' quindi possibile confermare la presenza di macromolecole che derivano da un'iniziale degradazione del polietilene. La banda degli stretching dei gruppi carbonilici (chetonici ed esteri), però, assomiglia di più a quella dello spettro in Fig. 3.1.7 (estratto dal materiale polimerico degradato), rivelando la presenza anche di macromolecole che derivano da un'avanzata ossidazione del polietilene e/o del polistirene. Questi risultati sono in perfetto accordo con i risultati GPC [50,83].
2. Le bande degli stretching dello scheletro carbonioso negli spettri degli estratti dalla sabbia tal quale del punto d'accumulo (Fig. 3.2.4) e della battigia (Fig. 3.2.5) assomigliano a quello nello spettro in Fig. 3.1.7 (estratto dal materiale polimerico degradato), rivelando perlopiù la presenza di prodotti di degradazione di poliolefine e polistirene a più basso peso molecolare rispetto a quelli presenti nell'estratto dalla sabbia retrodunale, in accordo con le analisi GPC effettuate negli studi precedenti [50,83]. La banda degli stretching dei gruppi carbonilici nello spettro dell'estratto dalla sabbia del punto d'accumulo tal quale assomiglia di più a quella nello spettro in Fig. 3.1.7, mentre quella nello spettro dell'estratto dalla sabbia della battigia tal quale assomiglia di più a quella

nello spettro in *Fig. 3.1.6* (polvere di materiale polimerico degradato tal quale), rivelando che lo stato di ossidazione dei prodotti di degradazione del materiale polimerico è più avanzato nella zona d'accumulo che nella battiglia.

3.3 Sistemi per la flottazione in flusso e il frazionamento dimensionale della sabbia

Nell'ottica iniziale di valutare la possibilità di un miglioramento dei sistemi di flottazione proposti in letteratura per il recupero delle microplastiche da campioni di sabbia, sono stati realizzati due sistemi in cui la matrice sabbia viene "lavata" mediante un flusso ascensionale d'acqua. I sistemi ideati, che si basano sulle proprietà idrodinamiche, differenziano i detriti plastici dalle particelle solide che compongono la sabbia. Tali sistemi, oltre a permettere il recupero del materiale flottante, si sono dimostrati potenzialmente efficaci nella separazione dimensionale per elutriazione delle particelle che costituiscono la sabbia stessa, permettendo di indagare correlazioni tra la dimensione fluidodinamica delle particelle di sabbia e la loro contaminazione da materiale plastico disperso.

Le prove di elutriazione e flottazione sono state effettuate mediante il sistema rappresentato in *Fig. 3.3.1*. Il sistema consiste in un tubo di vetro di altezza 146 cm e diametro 3,7 cm. Sulla base del tubo è stata montata una doppia flangia di tenuta per alloggiare la reticella d'acciaio inox, necessaria a sostenere il campione di sabbia, e per allacciare il tubo d'ingresso per l'acqua di rubinetto. Sulla cima è stato posto un tappo di gomma munito di un tubo ricurvo. Grazie a un raccordo che dal tubo va a ricadere in una beuta posta nel lavandino, è possibile raccogliere il materiale elutriato per tracimazione. Il flusso di lavaggio è stato di volta in volta controllato, cronometrando il tempo necessario al riempimento di un contenitore a volume noto di 0,5 L. E' stata poi calcolata la velocità lineare di salita del liquido, in base all'area della sezione circolare del tubo.

Il flusso d'acqua utilizzato per la separazione delle particelle di sabbia è stato ottimizzato mediante prove di elutriazione di sabbia retrodunale. In fase di ottimizzazione, due aliquote di campione da sottoporre a elutriazione sono state pre-trattate in bagno a ultrasuoni per 30 minuti, con l'aggiunta di una quantità d'acqua in volume circa il doppio rispetto alla quantità di sabbia. In più, è stato aggiunto un volume di 5 mL di metanolo per ridurre la formazione di emulsioni. Il pre-trattamento garantisce un miglioramento della separazione della sabbia nelle diverse frazioni granulometriche.

La capacità di questo sistema nel separare il materiale plastico disperso nella sabbia è stata valutata sottponendo a elutriazione aliquote dal campione di sabbia retrodunale prelevato a Marina di Vecchiano, cui sono stati aggiunti dei detriti plastici. In particolare, è stata utilizzata una parte del materiale plastico macinato che è stato caratterizzato con FT-IR (come descritto nel *Par. 3.1*).

In *Tab. 3.3.1* sono riportate, per i due replicati, le masse di sabbia retrodunale umida (umidità del 7,3% p/p) sottoposte a elutriazione, del materiale plastico degradato inizialmente aggiunto e omogeneizzato con la sabbia e del materiale plastico recuperato per flottazione con acqua, con le percentuali di recupero.



Fig. 3.3.1 Sistema di vetro con attacco al rubinetto.

Tab. 3.3.1 Massa della sabbia umida sottoposta a elutriazione con il sistema di vetro, del materiale plastico degradato aggiunto alla sabbia e del materiale plastico recuperato per flottazione con acqua, con le percentuali di recupero.

Replica	Massa sabbia (g)	Massa materiale plastico degradato aggiunto (mg)	Massa materiale plastico degradato recuperato (mg)	Recupero (%)
1	152,83	1330	1200	90
2	159,26	971	891	92

Le prestazioni del sistema di vetro sono state più che soddisfacenti, ottenendo un recupero medio superiore al 90%. Inoltre, è necessario sottolineare che, diversamente dai metodi di flottazione descritti in letteratura, non è stata utilizzata alcuna soluzione salina: condizione necessaria per evitare l'aggregazione delle particelle e sottoporre le frazioni granulometriche della matrice sabbia a estrazione con solvente.

Per quanto riguarda la separazione granulometrica delle particelle in campioni di sabbia retrodunale, è stato osservato che il processo di elutriazione è particolarmente efficiente per isolare la frazione pelitica, poiché essa forma una sospensione colloidale con l'acqua di lavaggio.

Le misure preliminari delle velocità lineari ascensionali del flusso d'acqua, adoperate per isolare la frazione pelitica della sabbia retrodunale, hanno dimostrato che entro un intervallo compreso fra 1 dm/min e 10 dm/min, la velocità lineare non è particolarmente critica (sull'ordine di centinaia di mg di frazione pelitica separata), indicando un vuoto significativo nella distribuzione granulometrica.

Il sistema di vetro permette di trattare quantità circa pari a 150 g. Dopo elutriazione, è possibile recuperare una quantità di frazione non pelitica sufficiente per la successiva estrazione con solvente del materiale plastico adeso alle particelle.

D'altra parte, per ottenere quantità più significative di frazione pelitica per l'estrazione con solvente, le condizioni di separazione utilizzate nel sistema di vetro sono state riprodotte nel sistema d'elutriazione in colonna illustrato in *Fig. 3.3.2*. Questo sistema consiste in un tubo d'acciaio di altezza circa 150 cm e diametro 11 cm, munito di connessioni per l'ingresso e l'uscita dell'acqua corrente. La flangia sul fondo del sistema blocca all'interno del tubo la rete d'acciaio inox che sorregge la sabbia durante il trattamento. Il sistema permette di trattare quantità di sabbia pari a 1 kg. Durante il lavaggio del campione di sabbia, il materiale flottante e la sospensione colloidale sono stati tracimati dalla cima del sistema in una tanica di volume pari a 25 L, fino a completo riempimento. La fase colloidale è stata fatta decantare per un paio di giorni. Dopo aver scartato la maggior parte dell'acqua, la frazione pelitica accumulata sul fondo della tanica è stata separata dall'acqua residua per centrifugazione. A causa della sezione circolare del tubo d'acciaio inox assai più grande di quella del tubo di vetro, anche al massimo flusso erogato dall'impianto dell'acqua corrente, si è potuta operare solo la separazione della frazione pelitica da quella non pelitica. Pertanto, la frazione non pelitica dei campioni trattati, rimasta all'interno del sistema dopo elutriazione, è stata quindi recuperata, essiccata a 60°C e ulteriormente frazionata mediante vagliatura con due setacci (Bicasa) con maglie di dimensioni pari a 420 µm (40 mesh) e 297 µm (50 mesh).



Fig. 3.3.2 Sistema d'acciaio con attacco al rubinetto e il contatore volumetrico.

3.4 Analisi delle frazioni separate dalla matrice sabbia

3.4.1 Risultati quantitativi e discussione

Il sistema d'acciaio inox è stato utilizzato per l'elutriazione dei campioni di sabbia provenienti dalla spiaggia di Marina di Vecchiano.

In Fig. 3.4.1 sono riportate, per ognuno dei due replicati, le quantità (espresse sia in grammi, sia in percentuali relative) della frazione pelitica separata da 1 kg di sabbia retrodunale al flusso di 8 L/min (cui corrisponde una velocità lineare pari a 8 dm/min) e delle sotto-frazioni non pelitiche frazionate mediante vagliatura .

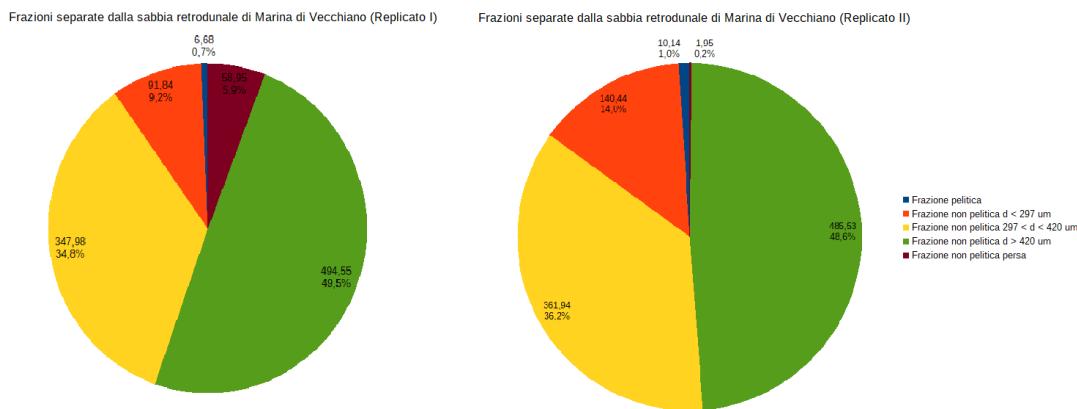


Fig. 3.4.1 Quantità (espresse sia in grammi, laddove non è indicata l'unità di misura, sia in percentuali relative rispetto al peso totale della sabbia) della frazione pelitica separata con sistema d'acciaio da 1 kg di sabbia retrodunale proveniente dalla spiaggia di Marina di Vecchiano e delle sotto-frazioni non pelitiche frazionate mediante vagliatura.

Le differenze delle quantità di frazione pelitica separata nei due replicati non sono significative.

In Fig. 3.4.2 e 3.4.3, rispettivamente per il punto d'accumulo e la battigia, sono riportate le quantità (espresse sia in grammi, sia in percentuali relative) delle frazioni pelitiche separate da 1 kg di sabbia al flusso di 8 L/min (cui corrisponde una velocità lineare pari a 8 dm/min) e delle sotto-frazioni non pelitiche frazionate mediante vagliatura .

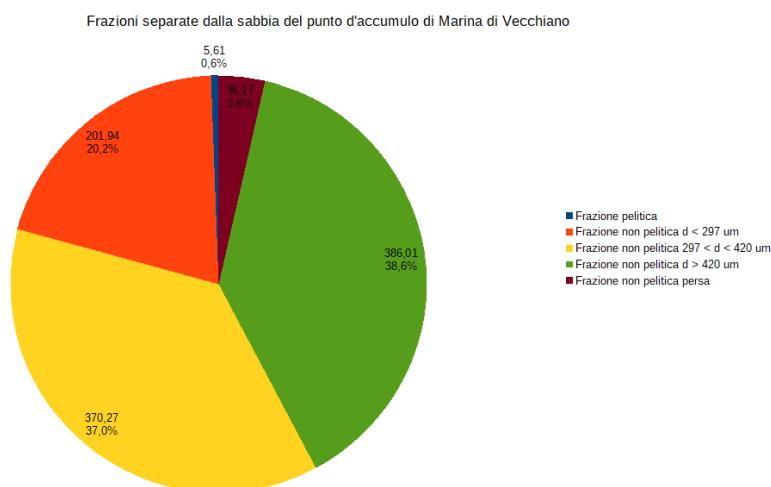


Fig. 3.4.2 Quantità (espresse sia in grammi, laddove non è indicata l'unità di misura, sia in percentuali relative rispetto al peso totale della sabbia) della frazione pelitica separata con sistema d'acciaio da 1 kg di sabbia del punto d'accumulo proveniente dalla spiaggia di Marina di Vecchiano e delle sotto-frazioni non pelitiche frazionate mediante vagliatura.

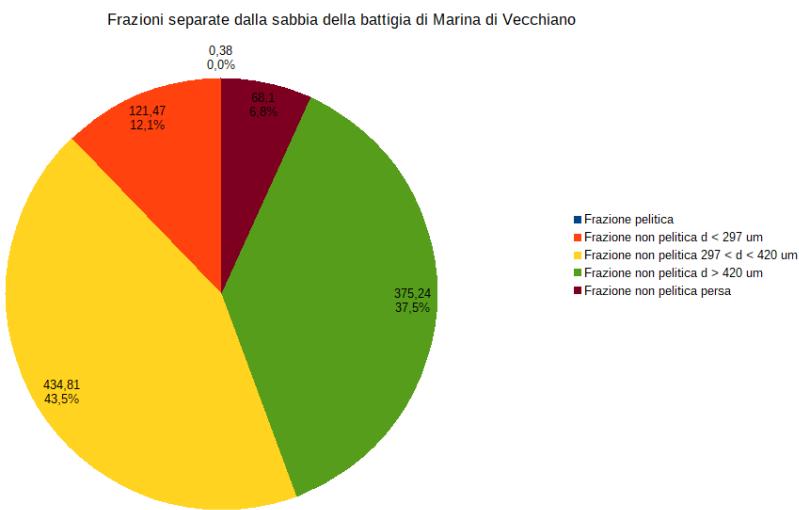


Fig. 3.4.3 Quantità (esprese sia in grammi, laddove non è indicata l'unità di misura, sia in percentuali relative rispetto al peso totale della sabbia) delle frazioni separate con sistema d'acciaio da 1 kg di sabbia della battigia della spiaggia di Marina di Vecchiano e il vaglio della frazione non pelitica.

In particolare, le quantità di frazione pelitica che sono state separate dal campione della battigia (inferiore allo 0,1%) sono significativamente più basse rispetto alle quantità separate dagli altri campioni.

In Tab. 3.4.1 sono riportate le concentrazioni medie, con i corrispettivi coefficienti di variabilità (CV %), del materiale estratto con diclorometano dalle frazioni separate, in duplicati (Fig. 3.4.1), con il sistema d'acciaio del campione di sabbia retrodunale.

Tab. 3.4.1 Concentrazioni medie (in mg/kg_{sabbia int.} e mg/kg_{fraz.}), con i corrispettivi coefficienti di variabilità (CV %), del materiale estratto con diclorometano dalle frazioni separate in duplicati dal campione retrodunale proveniente dalla spiaggia di Marina di Vecchiano.

Frazione	Concentrazione media per 1 kg di sabbia intera (mg/kg _{sabbia int.})	CV % per 1 kg di sabbia intera	Concentrazione media per 1 kg di frazione (mg/kg _{fraz.})	CV % per 1 kg di frazione
Pelitica	3	12	320	25
Non pelitica (d < 297 µm)	4	30	34	0
Non pelitica (297 < d < 420 µm)	10	55	29	57
Non pelitica (d > 420 µm)	11	51	22	49

Inoltre, sono riportate le concentrazioni del materiale estratto con diclorometano dalle frazioni separate con il sistema d'acciaio dai campioni di sabbia del punto d'accumulo e della battigia, provenienti dalla spiaggia di Marina di Vecchiano, rispettivamente in Tab. 3.4.2 e in Tab. 3.4.3.

Tab. 3.4.2 Concentrazioni (in mg/kg_{sabbia int.} e mg/kg_{fraz.}) del materiale estratto con diclorometano dalle frazioni separate dal campione del punto d'accumulo proveniente dalla spiaggia di Marina di Vecchiano.

Frazione	Concentrazione media per 1 kg di sabbia intera (mg/kg _{sabbia int.})	Concentrazione media per 1 kg di frazione (mg/kg _{fraz.})
Pelitica	2	400
Non pelitica d < 297 µm	9	40
Non pelitica 297 mm < d < 420 µm	6	20
Non pelitica d > 420 µm	9	20

Tab. 3.4.3 Concentrazioni (in mg/kg_{sabbia int.} e mg/kg_{fraz.}) del materiale estratto con diclorometano dalle frazioni separate dal campione della battigia proveniente dalla spiaggia di Marina di Vecchiano.

Frazione	Concentrazione media per 1 kg di sabbia intera (mg/kg _{sabbia int.})	Concentrazione media per 1 kg di frazione (mg/kg _{fraz.})
Non pelitica d < 297 µm	4	40
Non pelitica 297 mm < d < 420 µm	10.	30
Non pelitica d > 420 µm	10	30

Anche se i prodotti di degradazione tendono a pre-concentrarsi maggiormente nella frazione pelitica, i dati dimostrano la loro dispersione nella sabbia in termini assoluti è prevalentemente associata alla frazione non pelitica, poiché la frazione non pelitica è preponderante rispetto alla frazione pelitica.

Sommando le concentrazioni in mg/kg_{sabbia int.} degli estratti da ciascuna frazione per le tre tipologie di campione, si osserva che i risultati relativi alle singole frazioni sono sostanzialmente in buon accordo con i risultati ottenuti per le estrazioni dai campioni tal quali (in Tab. 3.2.1). La differenza più significativa è da rilevare per il campione retrodunale in cui si registra una perdita pari a 12 mg/kg su un totale di 40 mg/kg. Questo potrebbe essere giustificato con un residuo non estratto associato alla parte colloidale nel liquido scartato dalla centrifugazione. Per valutare questa possibilità, 500 mL di sospensione colloidale è stata sottoposta a estrazione con diclorometano secondo quanto descritto nel Par. 2.2.2. Dai risultati è possibile stimare una quantità dell'ordine di circa 1 mg/L per un totale di materiale perso di circa 25 mg. Sebbene questa misura rappresenti solo una stima della quantità persa in fase di elutriazione, il materiale raccolto ha permesso di ottenere lo spettro IR in Fig. 3.4.4, il quale è compatibile con gli spettri tipici delle macromolecole derivanti dalla degradazione del materiale plastico disperso sulla spiaggia.

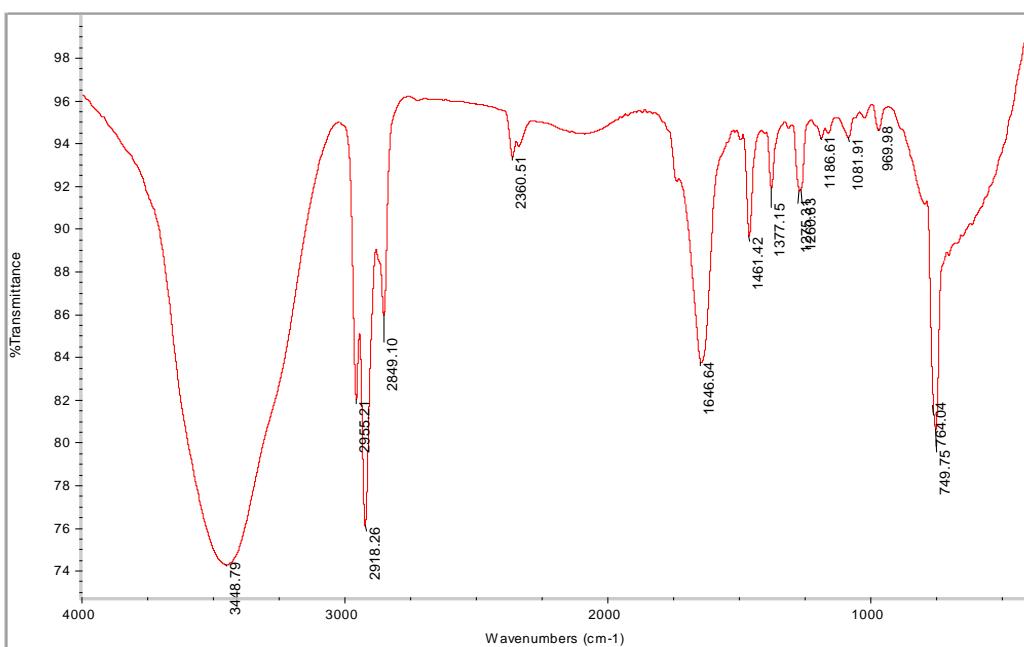


Fig. 3.4.4 Spettro FT-IR dell'estratto dalla sospensione colloidale per il campione retrodunale prelevato sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Sono presenti le seguenti bande: ν di OH a 3448 cm^{-1} , v_a e v_s dei CH_2 rispettivamente a 2918 e 2849 cm^{-1} , v_a dei CH_3 a 2955 cm^{-1} , ν di C=O è una spalla della banda corrispondente a δ di H_2O a 1646 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1461 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1377 cm^{-1} , ν di C-O a 1081 cm^{-1} , γ_r di CH_3 a 969 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 (o dei CH aromatici?) a 749 cm^{-1} . Lo spettro evidenzia problemi dovuti all'igroscopicità.

3.4.2 Spettri FT-IR degli estratti dalle frazioni granulometriche

Dalla Fig. 3.4.5 alla Fig. 3.4.19 sono illustrati gli spettri FT-IR degli estratti dalle frazioni granulometriche separate con il sistema d'acciaio dai campioni provenienti dalla spiaggia di Marina di Vecchiano.

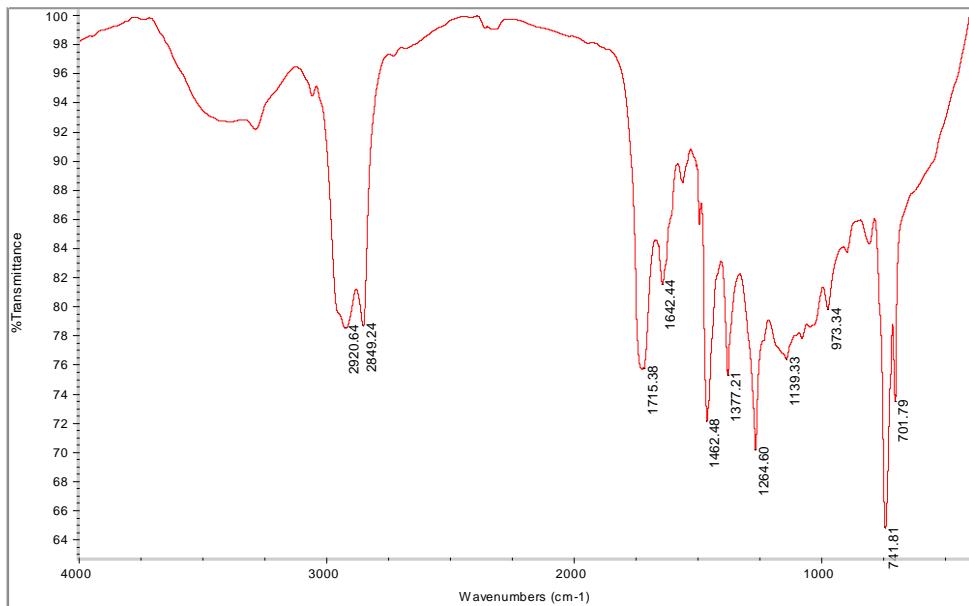


Fig. 3.4.5 Spettro FT-IR dell'estratto dalla frazione pelitica per il campione retrodunale prelevato sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Sono presenti le seguenti bande: ν di OH intorno ai 3300 cm^{-1} , ν dei CH aromatici di scarsa intensità poco oltre i 3000 cm^{-1} , v_a e v_s dei CH_2 rispettivamente a 2920 e 2849 cm^{-1} (con una spalla corrispondente a v_a dei CH_3 collocata oltre i 2920 cm^{-1}), ν di C=O a 1715 cm^{-1} , ν di C=O a 1715 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1462 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1377 cm^{-1} , γ_r dei CH aromatici a 741 cm^{-1} , γ_r dei C-C aromatici a 701 cm^{-1} .

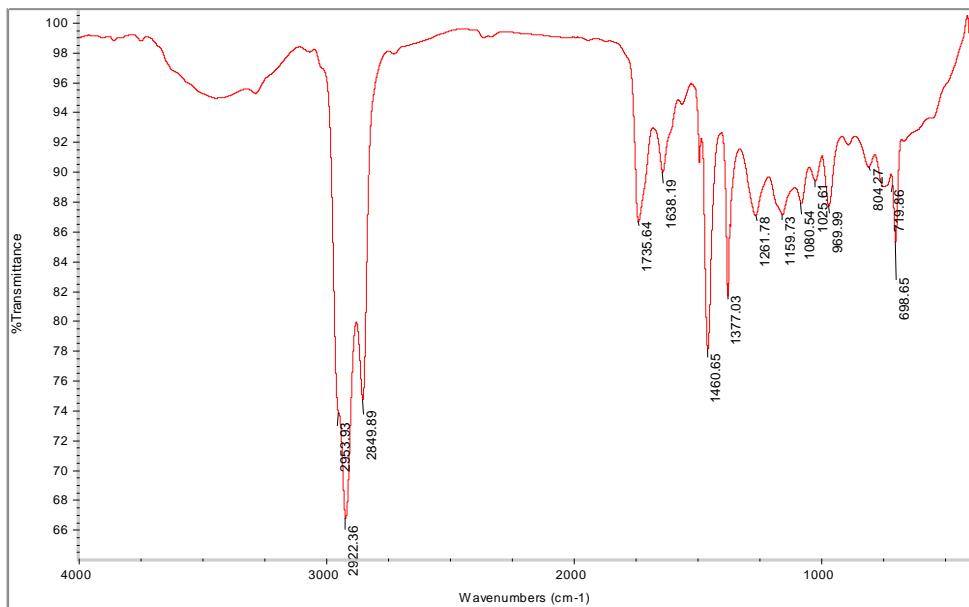


Fig. 3.4.6 Spettro FT-IR replicato dell'estratto dalla frazione per il campione retrodunale prelevato sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Sono presenti le seguenti bande: ν di OH intorno ai 3400 cm^{-1} , v_a e v_s dei CH_2 rispettivamente a 2922 e 2849 cm^{-1} (con una spalla corrispondente a v_a dei CH_3 collocata oltre i 2953 cm^{-1}), ν di C=O a 1735 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1460 cm^{-1} , δ_s dei CH_3 a 1377 cm^{-1} , ν di C-O a 1080 e 1025 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 804 cm^{-1} , γ_r dei CH aromatici (non segnalato), γ_r dei CH_2 a 719 cm^{-1} , γ_r dei C-C aromatici a 698 cm^{-1} .

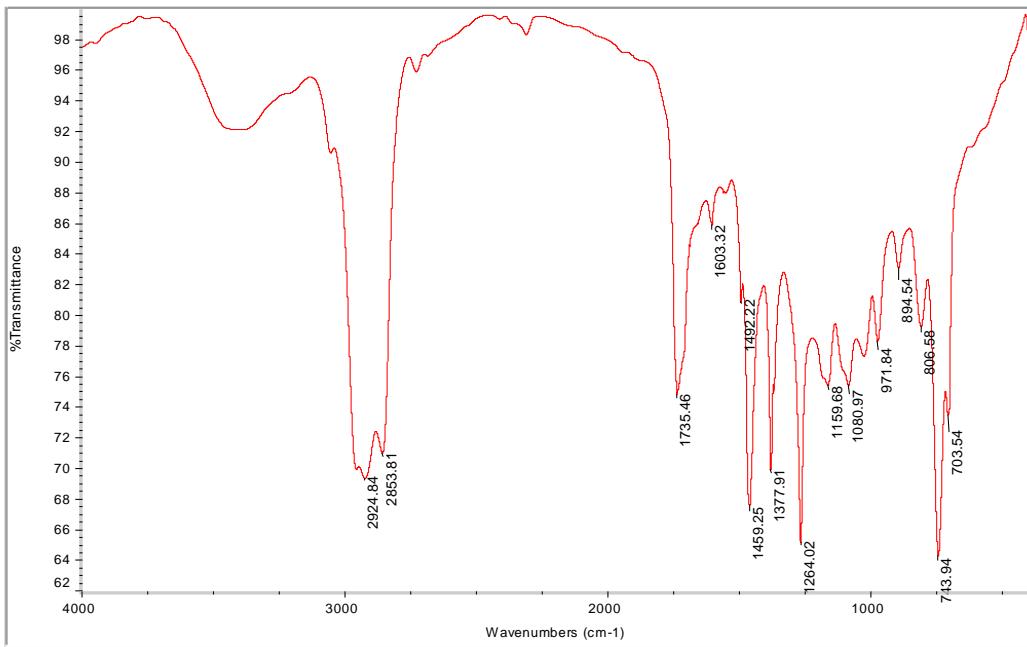


Fig. 3.4.7 Spettro FT-IR dell'estratto dalla frazione non pelitica con particelle di sabbia di dimensioni superiori a 420 μm per il campione retrodunale prelevato sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Sono presenti le seguenti bande: ν di OH intorno ai 3400 cm^{-1} , ν dei CH aromatici di scarsa intensità oltre i 3000 cm^{-1} , ν_a e ν_s dei CH_2 rispettivamente a 2924 e 2853 cm^{-1} (con una spalla corrispondente a ν_a dei CH_3 collocata oltre i 2924 cm^{-1}), ν di C=O a 1735 cm^{-1} , ν dei C-C aromatici a 1603 e 1492 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1459 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1377 cm^{-1} , ν di C-O a 1080 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 806 cm^{-1} , γ_r dei CH aromatici a 743 cm^{-1} , γ_r dei C-C aromatici a 703 cm^{-1} .

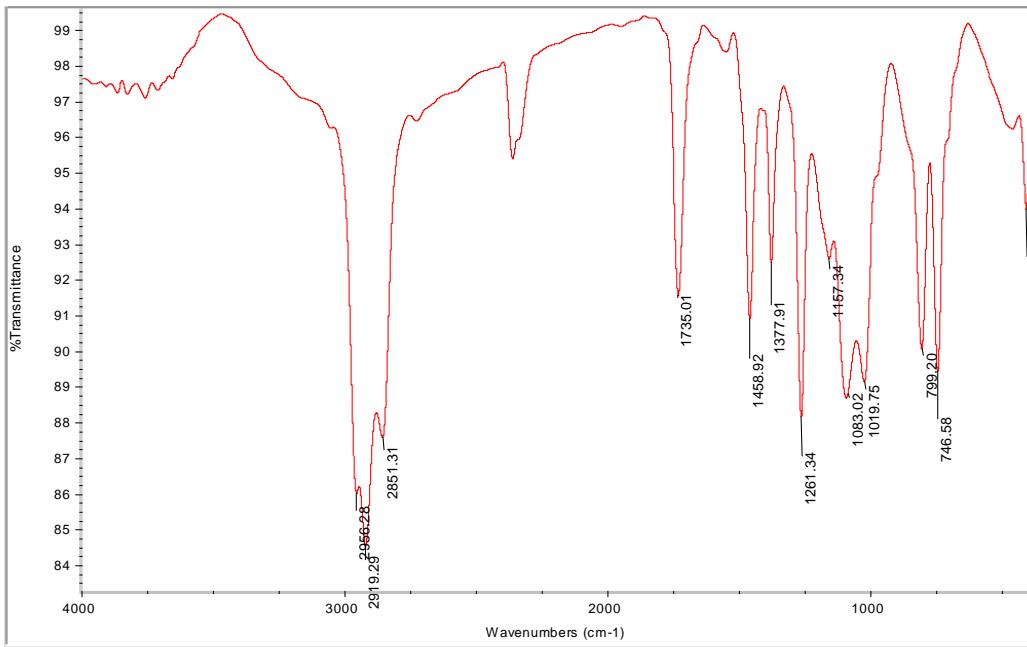


Fig. 3.4.8 Spettro FT-IR replicato dell'estratto dalla frazione non pelitica con particelle di sabbia di dimensioni superiori a 420 μm per il campione retrodunale prelevato sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Sono presenti le seguenti bande: ν dei CH aromatici di scarsa intensità oltre i 3000 cm^{-1} , ν_a e ν_s dei CH_2 rispettivamente a 2919 e 2851 cm^{-1} , ν_a dei CH_3 a 2956 cm^{-1} , ν di C=O a 1735 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1458 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1377 cm^{-1} , ν di C-O a 1083 e 1019 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 799 cm^{-1} , γ_r dei CH aromatici a 746 cm^{-1} .

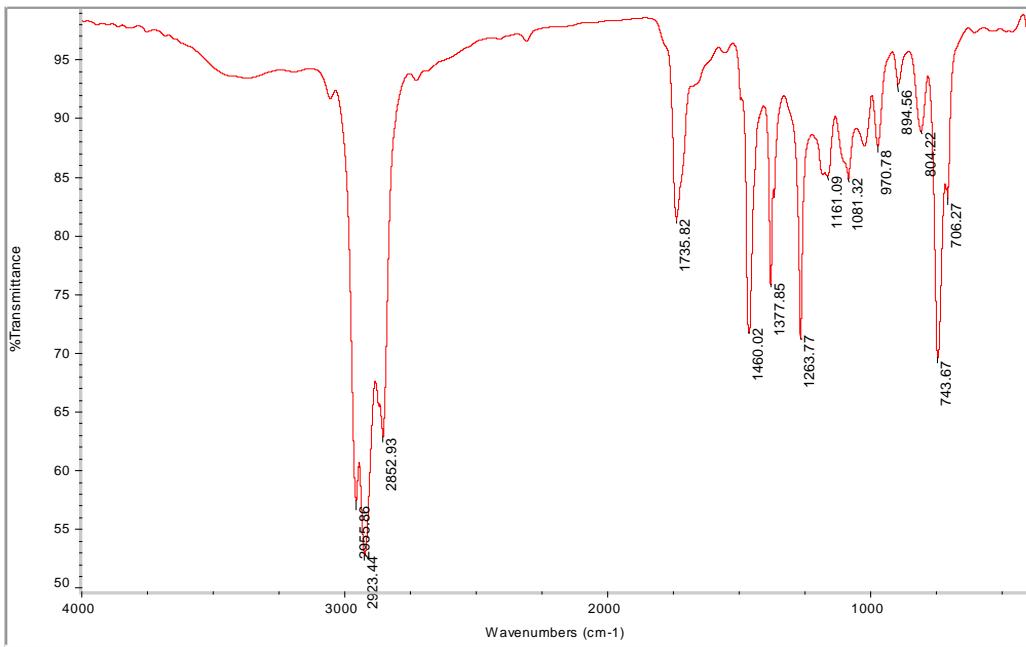


Fig. 3.4.9 Spettro FT-IR dell'estratto dalla frazione non pelitica con particelle di sabbia di dimensioni comprese fra 420 e 297 μm per il campione retrodunale prelevato sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Sono presenti le seguenti bande: ν dei CH aromatici di scarsa intensità oltre i 3000 cm^{-1} , ν_a e ν_s dei CH_2 rispettivamente a 2923 e 2852 cm^{-1} , ν_a dei CH_3 a 2955 cm^{-1} , ν di C=O a 1735 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1460 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1377 cm^{-1} , ν di C-O a 1081 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 804 cm^{-1} , γ_r dei CH aromatici a 743 cm^{-1} , γ_r dei C-C aromatici a 706 cm^{-1} .

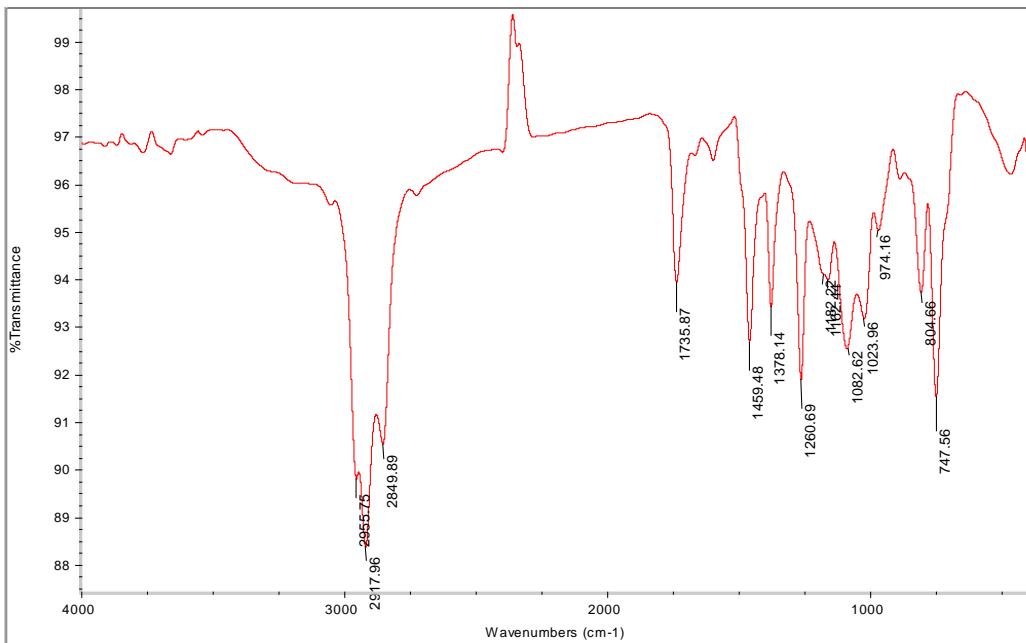


Fig. 3.4.10 Spettro FT-IR replicato dell'estratto dalla frazione non pelitica con particelle di sabbia, di dimensioni comprese fra 420 e 297 μm , per il campione retrodunale prelevato sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Sono presenti le seguenti bande: ν dei CH aromatici di scarsa intensità oltre i 3000 cm^{-1} , ν_a e ν_s dei CH_2 rispettivamente a 2917 e 2849 cm^{-1} , ν_a dei CH_3 a 2955 cm^{-1} , ν di C=O a 1735 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1459 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1378 cm^{-1} , ν di C-O a 1082 e 1023 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 804 cm^{-1} , γ_r dei CH aromatici a 747 cm^{-1} .

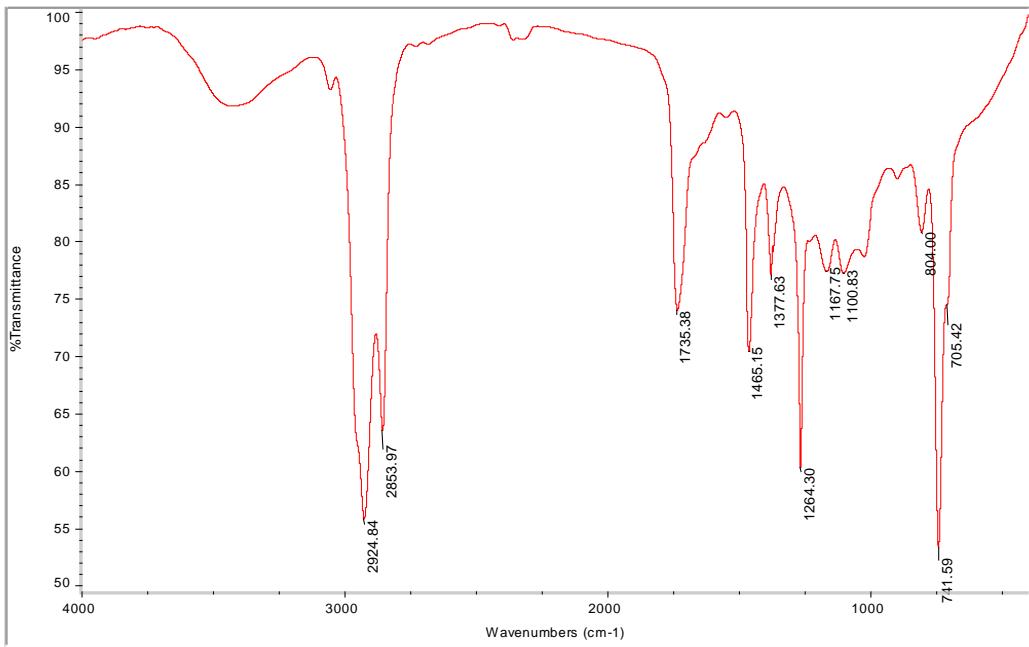


Fig. 3.4.11 Spettro FT-IR dell'estratto dalla frazione non pelitica con particelle di sabbia di dimensioni inferiori a $297\text{ }\mu\text{m}$ per il campione retrodunale prelevato sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Sono presenti le seguenti bande: ν di OH intorno ai 3400 cm^{-1} , ν dei CH aromatici di scarsa intensità oltre i 3000 cm^{-1} , ν_a e ν_s dei CH_2 rispettivamente a 2924 e 2853 cm^{-1} , ν di C=O a 1735 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1465 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1377 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 804 cm^{-1} , γ_r dei CH aromatici a 741 cm^{-1} , γ_r dei C-C aromatici a 705 cm^{-1} .

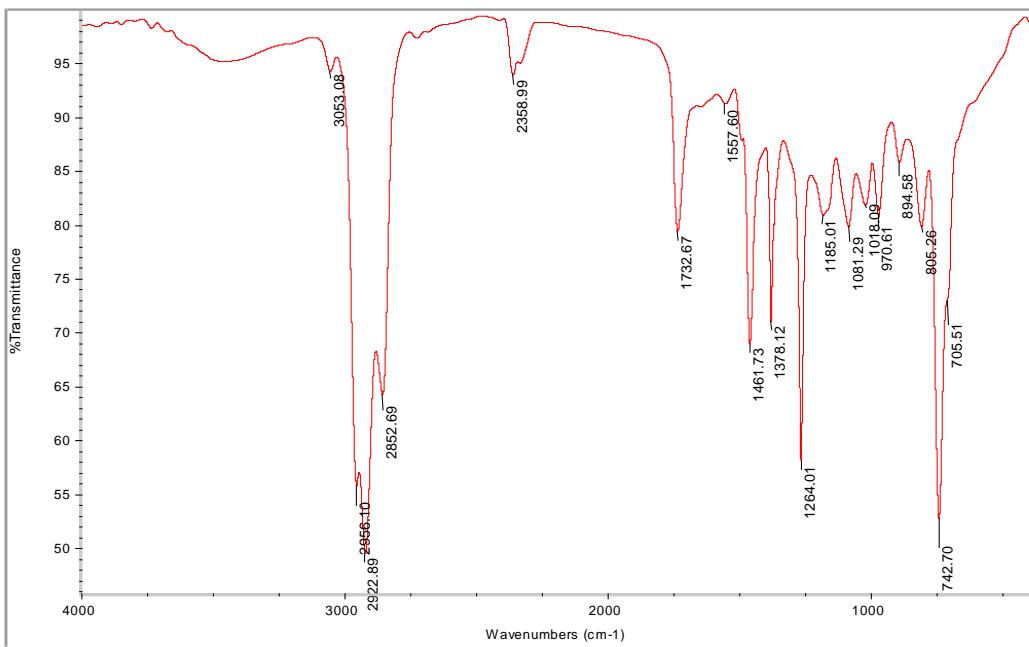


Fig. 3.4.12 Spettro FT-IR replicato dell'estratto dalla frazione non pelitica con particelle di sabbia di dimensioni inferiori a $297\text{ }\mu\text{m}$ per il campione retrodunale prelevato sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Sono presenti le seguenti bande: ν dei CH aromatici di scarsa intensità a 3053 cm^{-1} , ν_a e ν_s dei CH_2 rispettivamente a 2922 e 2852 cm^{-1} , ν_a dei CH_3 a 2956 cm^{-1} , ν di C=O a 1732 cm^{-1} , ν dei C-C aromatici a 1557 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1461 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1378 cm^{-1} , ν di C-O a 1081 e 1018 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 805 cm^{-1} , γ_r dei CH aromatici a 742 cm^{-1} , γ_r dei C-C aromatici a 705 cm^{-1} .

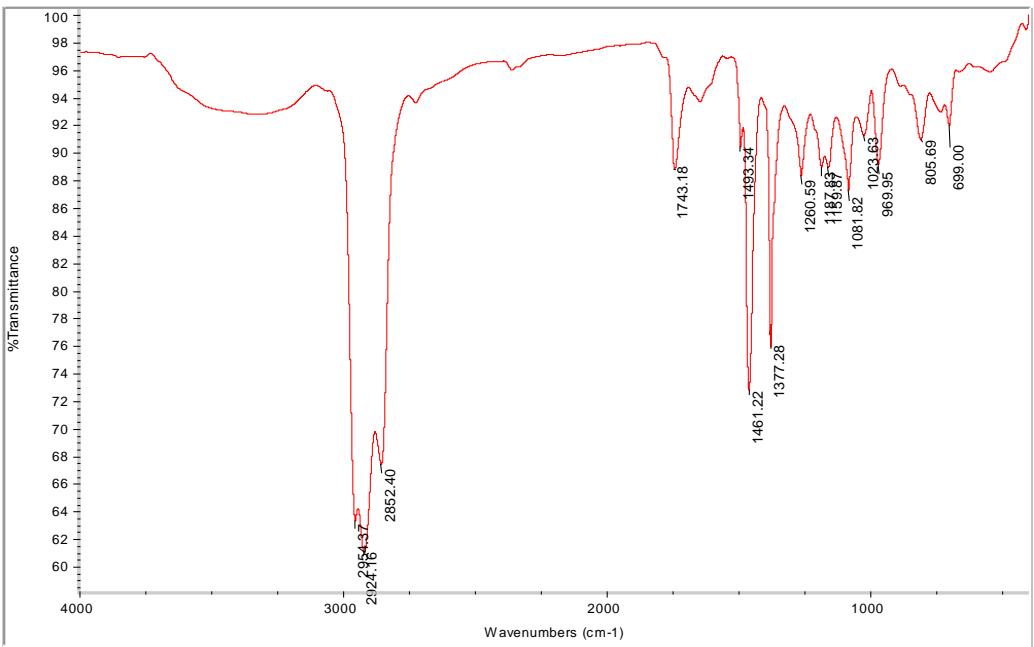


Fig. 3.4.13 Spettro FT-IR dell'estratto dalla frazione pelitica per il campione del punto d'accumulo prelevato sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Sono presenti le seguenti bande: ν di OH intorno a 3400 cm^{-1} , ν_a e ν_s dei CH_2 rispettivamente a 2924 e 2852 cm^{-1} , ν_a dei CH_3 a 2954 cm^{-1} , ν di C=O a 1743 cm^{-1} , ν dei C-C aromatici a 1493 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1461 cm^{-1} , δ_s dei CH_3 a 1377 cm^{-1} , ν di C-O a 1081 e 1023 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 805 cm^{-1} , γ_r dei C-C aromatici a 699 cm^{-1} .

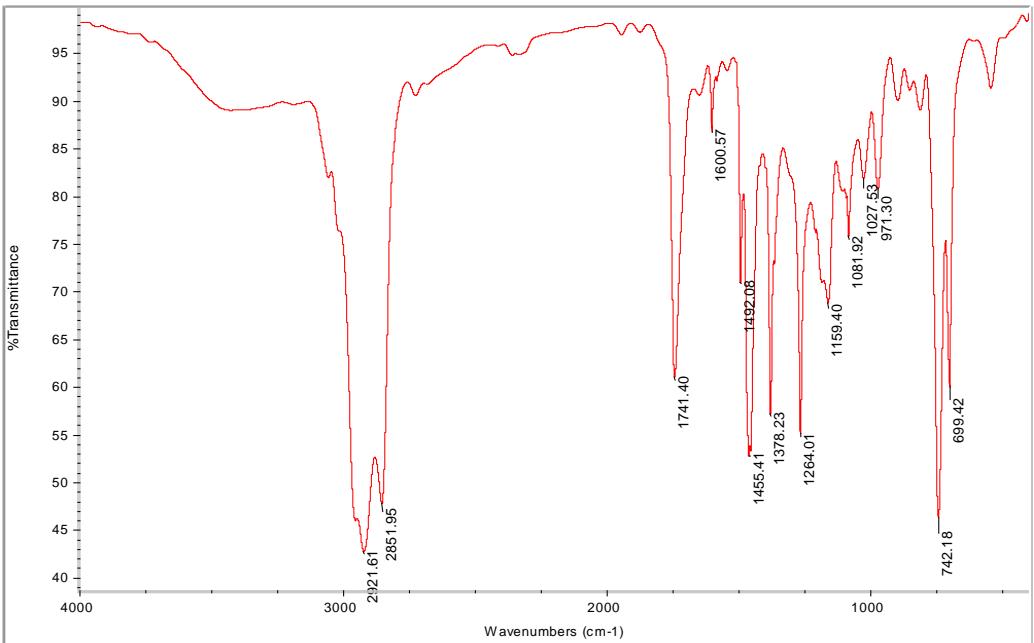


Fig. 3.4.14 Spettro FT-IR dell'estratto dalla frazione non pelitica con particelle di sabbia di dimensioni superiori a $420\text{ }\mu\text{m}$ per il campione del punto d'accumulo prelevato sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Sono presenti le seguenti bande: ν_a e ν_s dei CH_2 rispettivamente a 2921 e 2851 cm^{-1} (con una spalla corrispondente a ν_a dei CH_3 collocata oltre i 2921 cm^{-1}), ν di C=O a 1741 cm^{-1} , ν dei C-C aromatici a 1600 e 1492 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1455 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1378 cm^{-1} , ν di C-O a 1081 e 1027 cm^{-1} , γ_r dei CH aromatici a 742 cm^{-1} , γ_r dei C-C aromatici a 699 cm^{-1} .

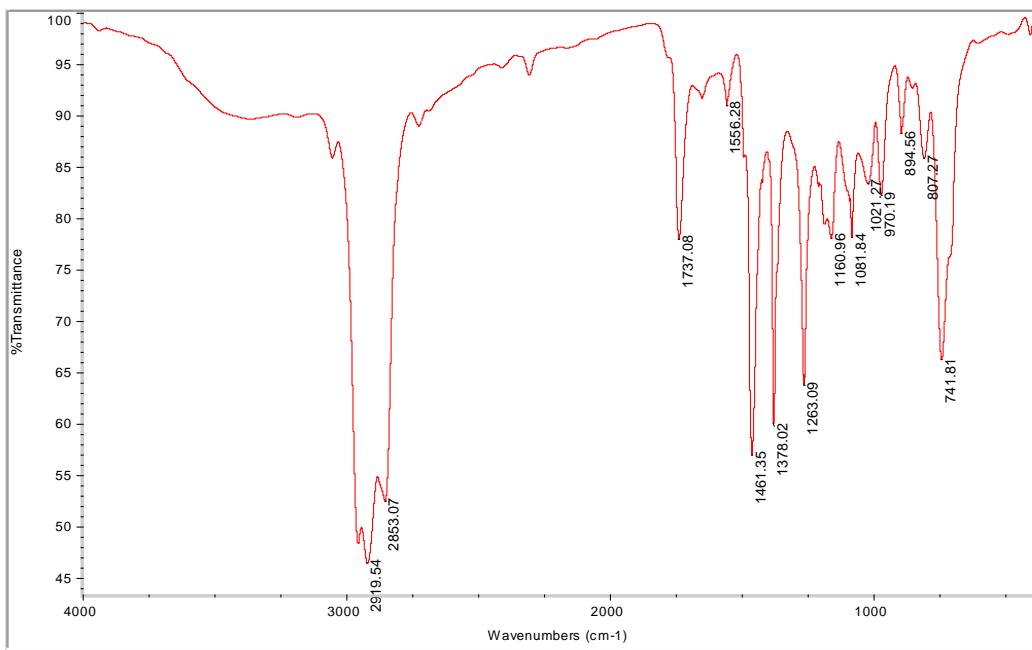


Fig. 3.4.15 Spettro FT-IR dell'estratto dalla frazione non pelitica con particelle di sabbia di dimensioni comprese fra 297 e 420 μm per il campione del punto d'accumulo prelevato sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Sono presenti le seguenti bande: ν dei CH aromatici di scarsa intensità oltre i 3000 cm^{-1} , ν_a e ν_s dei CH_2 rispettivamente a 2919 e 2853 cm^{-1} (con una spalla corrispondente a ν_a dei CH_3 collocata oltre i 2919 cm^{-1}), ν di C=O a 1737 cm^{-1} , due bande corrispondenti a ν dei C-C aromatici cui una intorno ai 1600 cm^{-1} e l'altra a 1556 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1461 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1378 cm^{-1} , ν di C-O a 1081 e 1021 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 807 cm^{-1} , γ_r dei CH aromatici a 741 cm^{-1} (con una spalla corrispondente a γ_r dei C-C aromatici collocata sotto i 741 cm^{-1}).

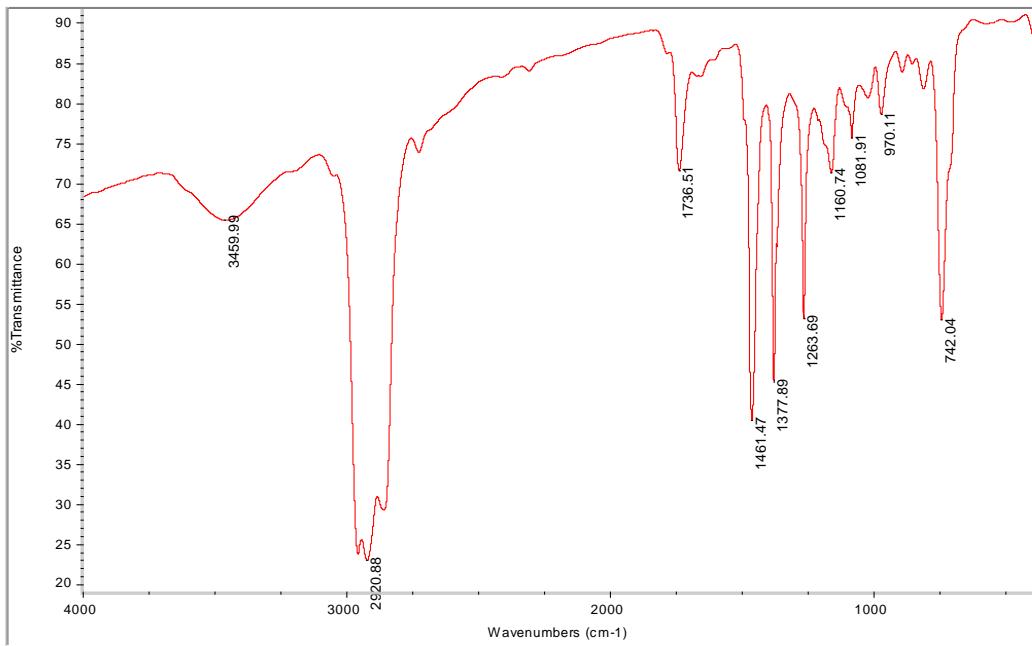


Fig. 3.4.16 Spettro FT-IR dell'estratto dalla frazione non pelitica con particelle di sabbia di dimensioni inferiori a 297 μm per il campione del punto d'accumulo prelevato sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Sono presenti le seguenti bande: ν di OH a 3459 cm^{-1} , ν dei CH aromatici di scarsa intensità oltre i 3000 cm^{-1} , ν_a e ν_s dei CH_2 rispettivamente a 2920 e intorno a 2850 cm^{-1} (con una spalla corrispondente a ν_a dei CH_3 collocata oltre i 2920 cm^{-1}), ν di C=O a 1736 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1461 cm^{-1} , δ_s dei CH_3 a 1377 cm^{-1} , ν di C-O a 1081 cm^{-1} , γ_r dei CH aromatici a 742 cm^{-1} (con una spalla corrispondente a γ_r dei C-C aromatici collocata sotto i 742 cm^{-1}).

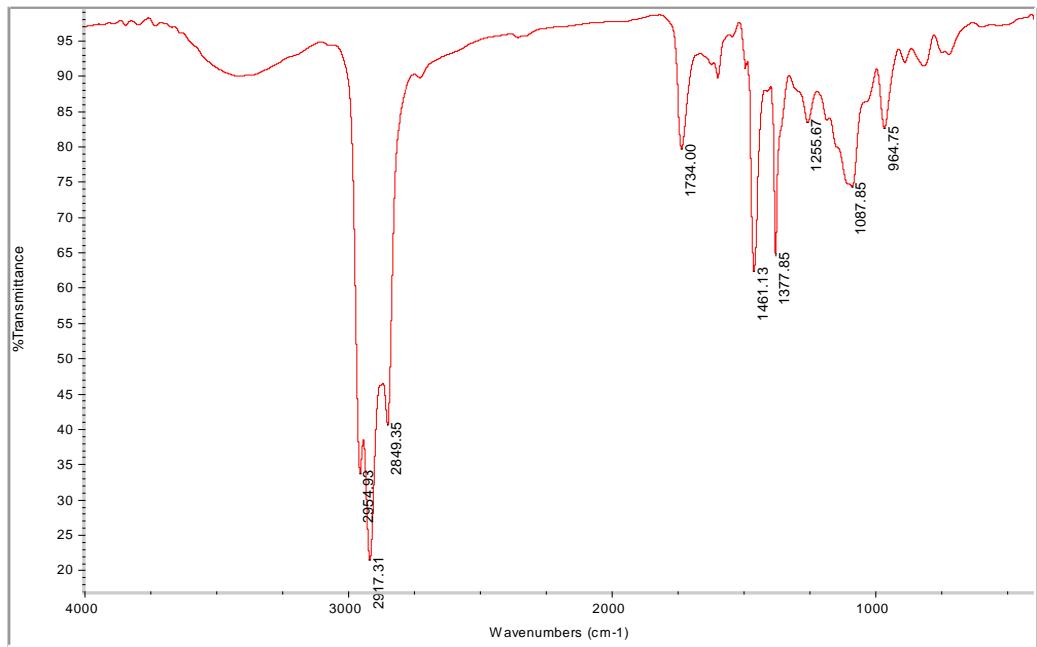


Fig. 3.4.17 Spettro FT-IR dell'estratto dalla frazione non pelitica con particelle di sabbia di dimensioni superiori a $420\text{ }\mu\text{m}$ per il campione dalla battigia prelevato sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Sono presenti le seguenti bande: ν di OH intorno ai 3400 cm^{-1} , v_a e v_s dei CH_2 rispettivamente a 2917 e 2849 cm^{-1} , v_a dei CH_3 collocata a 2954 cm^{-1} , ν di C=O a 1734 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1461 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1377 cm^{-1} , ν di C-O a 1087 cm^{-1} .

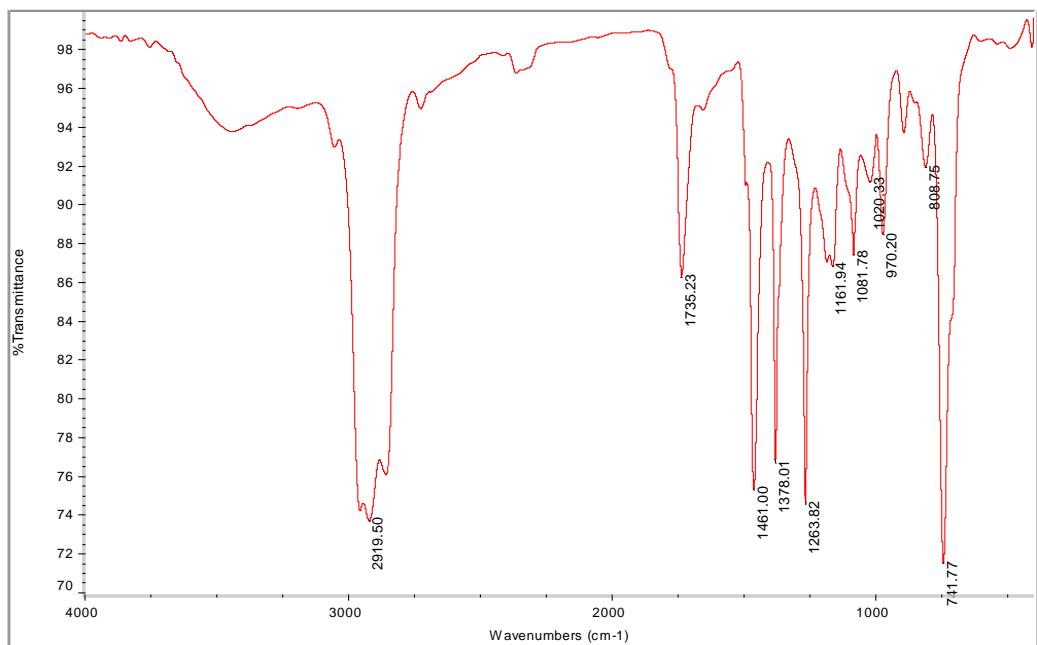


Fig. 3.4.18 Spettro FT-IR dell'estratto dalla frazione non pelitica con particelle di sabbia di dimensioni comprese fra 297 e $420\text{ }\mu\text{m}$ per il campione dalla battigia prelevato sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Sono presenti le seguenti bande: ν di OH intorno ai 3400 cm^{-1} , ν dei CH aromatici di scarsa intensità oltre i 3000 cm^{-1} , v_a e v_s dei CH_2 rispettivamente a 2919 e intorno a 2850 cm^{-1} (con una spalla corrispondente a v_a dei CH_3 collocata oltre 2919 cm^{-1}), ν di C=O a 1735 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1461 cm^{-1} , δ_s dei CH_3 a 1378 cm^{-1} , ν di C-O a 1081 e 1020 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 808 cm^{-1} , γ_r dei CH aromatici a 741 cm^{-1} (con una spalla corrispondente a γ_r dei C-C aromatici collocata sotto i 741 cm^{-1}).

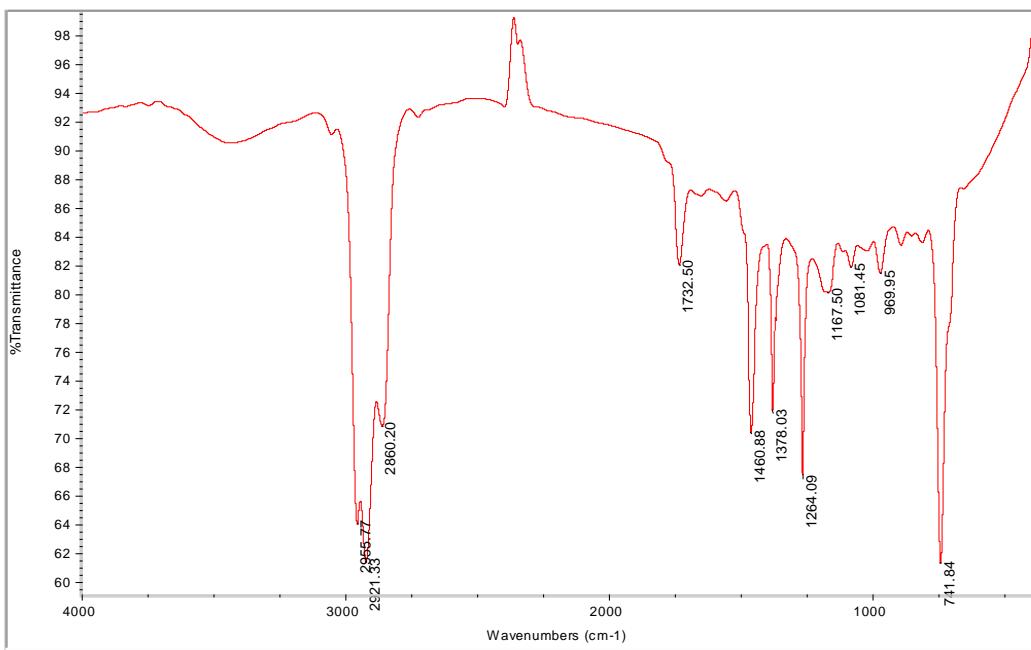


Fig. 3.4.19 Spettro FT-IR dell'estratto dalla frazione non pelitica con particelle di sabbia di dimensioni inferiori a 297 μm per il campione dalla battigia prelevato sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Sono presenti le seguenti bande: ν di OH intorno ai 3400 cm^{-1} , ν dei CH aromatici di scarsa intensità oltre i 3000 cm^{-1} , ν_a e ν_s dei CH_2 rispettivamente a 2921 e 2860 cm^{-1} , ν_a dei CH_3 a 2955 cm^{-1} , ν di C=O a 1732 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1460 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1378 cm^{-1} , ν di C-O a 1081 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 741 cm^{-1} (con una spalla corrispondente a γ , dei C-C aromatici collocata sotto i 741 cm^{-1}).

Innanzitutto, gli spettri rivelano che le poliolefine e il polistirene presentano una distribuzione ubiquitaria nelle frazioni separate dalla sabbia campionata nelle tre zone investigate della spiaggia di Marina di Vecchiano. Dal confronto di questi spettri con quelli illustrati in Fig. 3.1.6, 3.1.7 e 3.1.8, emergono le seguenti valutazioni riguardo la struttura macromolecolare dei prodotti di degradazione delle specie polimeriche:

1. Gli spettri degli estratti dalle frazioni pelitiche separate dalla sabbia retrodunale e del punto d'accumulo tendono generalmente ad assomigliare allo spettro in Fig. 3.1.7 (estratto dal materiale polimerico degradato), rivelando la presenza di prodotti di degradazione delle poliolefine e del polistirene a basso peso molecolare ed avanzato stato di ossidazione.
2. Gli spettri degli estratti dalle frazioni non pelitiche tendono ad assomigliare di più allo spettro in Fig. 3.1.8 (polvere dal residuo del materiale plastico degradato sottoposto ad estrazione), rivelando la presenza di prodotti di degradazione delle poliolefine e del polistirene a più alto peso molecolare e meno ossidati rispetto a quelli presenti negli estratti dalle frazioni pelitiche. Alcune eccezioni sono rappresentate negli spettri in Fig. 3.4.16 (estratto dalla frazione non pelitica separata dalla sabbia del punto d'accumulo con particelle di dimensioni inferiori a 297 μm), 3.4.18 e 3.4.19 (estratti dalle frazioni non pelitiche separate dalla sabbia di battigia con particelle di dimensioni inferiori a 420 μm), in cui la banda dello stretching dello scheletro carbonioso tende ad assomigliare a quella dello spettro in Fig. 3.1.7 (estratto dal materiale polimerico degradato), evidenziando la presenza di prodotti di degradazione delle poliolefine e del polistirene a basso peso molecolare.

Basandosi su tali valutazioni, è possibile fornire delle ipotesi preliminari sui processi di degradazione cui sono sottoposte le specie polimeriche disperse negli ambienti costieri. I prodotti di prima degradazione dei polimeri (apolari, poco ossidati e ad alto peso molecolare) tendono a essere assorbiti sulla superficie delle particelle di sabbia più grosse. Questi composti ad alto peso molecolare sono sottoposti sia ai processi di degradazione foto-ossidativa sia all'azione abrasiva delle particelle di sabbia grossolane, causando nel tempo una loro ulteriore frammentazione e ossidazione. Pertanto, si giunge alla formazione di prodotti di avanzata degradazione dei polimeri (polari, molto ossidati e a basso peso molecolare) che tendono a essere assorbiti sulla superficie delle particelle di sabbia più fini. A causa dell'elevato rapporto superficie/volume, le particelle di sabbia della frazione pelitica riescono a pre-concentrare sulla loro superficie elevate quantità di questi composti. Si può ipotizzare che le particelle di frazione pelitica sono dei *reservoir* di prodotti di avanzata degradazione delle specie polimeriche per i microrganismi deputati alla mineralizzazione, e quindi alla scomparsa del materiale plastico disperso sulle spiagge.

3.4.3 Analisi qualitativa con Py-GC/MS

Sono stati confrontati i pirogrammi acquisiti attraverso i due metodi definiti dalle due diverse condizioni strumentali descritte nel Par. 2.3.2 per l'analisi dell'estratto dalla frazione pelitica separata della sabbia retrodunale campionata sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. Per il metodo senza derivatizzante, sono stati pesati all'interno di un cup per pirolizzatore 0,043 mg di estratto. Il pirogramma senza derivatizzazione dell'estratto dalla frazione pelitica della sabbia retrodunale è illustrato in Fig. 3.4.20. Nella Tab. 3.4.4 sono elencati, per ogni tempo di ritenzione, i composti identificati nel pirogramma senza derivatizzazione.

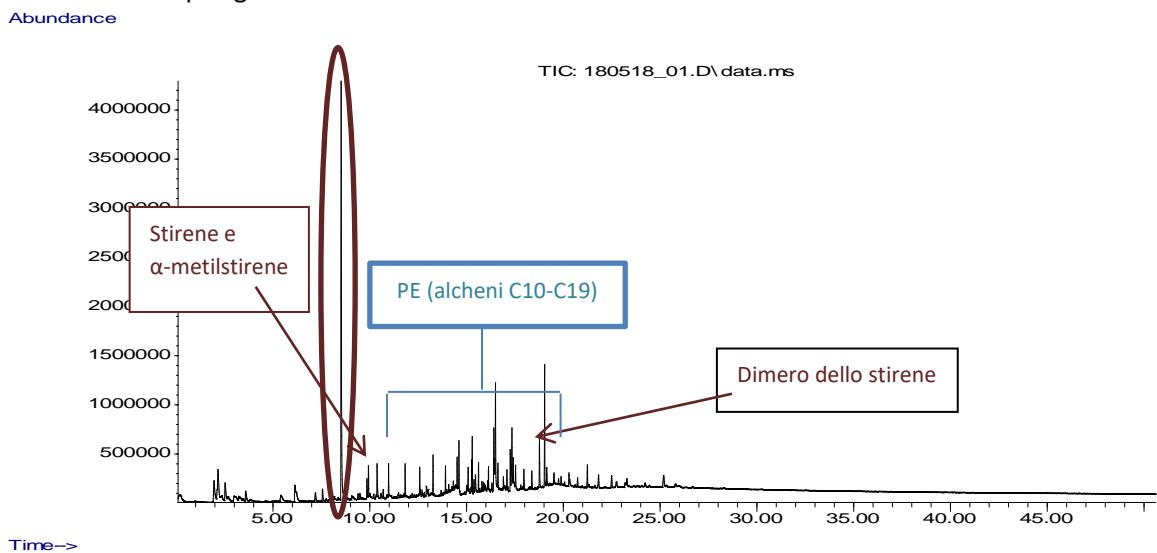


Fig. 3.4.20 Pirogramma senza derivatizzazione dell'estratto dalla frazione pelitica della sabbia retrodunale campionata sulla spiaggia di Marina di Vecchiano.

Tab. 3.4.4 Elenco dei composti identificati nel pirogramma in Fig. 3.4.20 (prosegue nella pagina successiva).

Tempo di ritenzione (min)	Specie identificata dalla banca dati degli spettri di massa	Qualità dell'identificazione (%)	Origine	m/z
2,527	1-esene	86	Polimerica (polietilene)	84, 69, 56
3,591	1-eptene	90	Polimerica (polietilene)	98, 83, 70, 56
6,137	2-etil-1-esene	91	Polimerica (polipropilene)	112, 95, 83, 70, 55
8,520	Stirene	96	Polimerica (polistirene) e naturale (proteica) ^[11]	104, 89, 78, 63, 51
9,852	α -metilstirene	97	Polimerica (polistirene)	118, 103, 91, 78, 63, 51
9,933	1-decene	95	Polimerica (polietilene)	140, 111, 97, 83, 70, 55
10,690	2-fenil-1-butene	94	Polimerica (polistirene)	132, 117, 103, 91, 77, 65
10,972	1-undecene	92	Polimerica (polietilene)	154, 126, 111, 97, 83, 70, 55
11,829	1-dodecene	97	Polimerica (polietilene)	168, 140, 126, 111, 97, 83, 69, 55
12,579	1-tridecene	98	Polimerica (polietilene)	182, 154, 140, 125, 111, 97, 83, 69, 55
12,930	Anidride ftalica	91	Contaminante	148, 104, 76, 61, 50
13,268	1-tetradecene	98	Polimerica (polietilene)	196, 168, 125, 111, 97, 83, 69, 55
13,912	1-pentadecene	99	Polimerica (polietilene)	210, 182, 154, 140, 125, 111, 97, 83, 69, 55
14,512	1-esadecene (+ dietilftalato)	99	Polimerica (polietilene)	224, 196, (177, 149), 125, 111, 97, 83, 69, 55
14,606	Dietilftalato	98	Contaminante	222, 177, 149, 132, 121, 105, 93, 76, 65, 50
15,007	1,3-difenilpropano	98	Polimerica (polistirene)	196, 165, 117, 105, 92, 77, 65
15,082	1-esadecanolo	95	Polimerica (polietilene)	196, 182, 168, 125, 111, 97, 83, 69, 55
15,620	1-ottadecene	99	Polimerica (polietilene)	252, 167, 153, 139, 125, 111, 97, 83, 69, 57, 55
16,133	1-nonadecene	99	Polimerica (polietilene)	266, 238, 196, 168, 153, 139, 125, 111, 97, 83, 69, 57
16,495	Acido Esadecanoico (Palmitico)	99	Polimerica (polietilene) e naturale	256, 239, 227, 213, 199, 185, 171, 157, 129, 115, 97, 83, 73, 60
17,346	Acido 9-ottadecenoico (Oleico)	99	Polimerica (polietilene) e naturale	282, 264, 246, 235, 222, 193, 180, 165, 151, 137, 125, 111, 97, 83, 69, 55
17,409	Acido Ottadecanoico (Stearico)	99	Polimerica (polietilene) e naturale	284, 241, 227, 213, 199, 185, 171, 157, 143, 129, 115, 97, 83, 73, 57
18,766	Dimero dello stirene	11 (picco intenso, fenomeno di co-eluizione)	Polimerica (polistirene)	208, 193, 117, 91

Tempo di ritenzione (min)	Specie identificata dalla banca dati degli spettri di massa	Qualità dell'identificazione (%)	Origine	m/z
19,035	Acido 3-nitroftalico	91	Contaminante	179, 167, 149, 132, 113, 83, 71, 57

Per il metodo con derivatizzante (HMDS), sono stati pesati all'interno di un *cup* per pirolizzatore 0,031 mg di estratto. Il pirogramma con derivatizzazione dell'estratto dalla frazione pelitica della sabbia retrodunale è illustrato in Fig. 3.4.21. Nella Tab. 3.4.5 sono elencati, per ogni tempo di ritenzione, i composti identificati nel pirogramma con derivatizzazione.

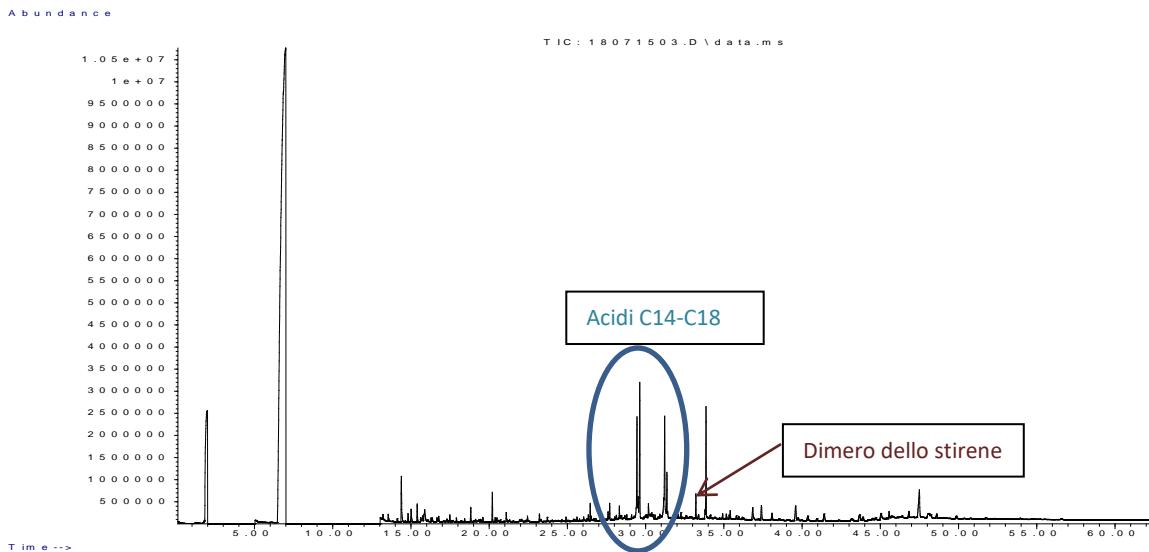


Fig. 3.4.21 Pirogramma con derivatizzazione dell'estratto dalla frazione pelitica della sabbia retrodunale campionata sulla spiaggia di Marina di Vecchiano.

Tab. 3.4.5 Elenco dei composti identificati nel pirogramma in Fig. 3.4.21.

Tempo di ritenzione (min)	Specie identificata dalla banca dati degli spettri di massa	Qualità dell'identificazione (%)	Origine	m/z
6,975	Esametildisilazano	94	Derivatizzante	161, 146, 130, 116, 100, 86, 73, 59
27,698	Acido Tetradecanoico-monoTMS (Miristico)	97	Polimerica (polietilene) e naturale	300, 285, 271, 257, 241, 215, 201, 171, 159, 145, 132, 117, 97, 73, 55
29,525	Acido 8-esadecenoico-monoTMS (Palmitoleico)	93	Polimerica (polietilene) e naturale	326, 311, 236, 194, 171, 159, 145, 129, 117, 96, 84, 73, 55
29,625	Acido Esadecanoico-monoTMS (Palmitico)	98	Polimerica (polietilene) e naturale	328, 313, 285, 269, 227, 201, 185, 171, 159, 145, 132, 129, 117, 83, 73, 55
31,220	Acido 9-oottadecenoico-monoTMS (Oleico)	99	Polimerica (polietilene) e naturale	354, 339, 311, 295, 281, 264, 236, 222, 211, 199, 185, 171, 159, 145, 129, 117, 96, 84, 73, 55
31,358	Acido Ottadecanoico-monoTMS (Stearico)	99	Polimerica (polietilene) e naturale	356, 341, 313, 297, 201, 187, 171, 159, 145, 132, 117, 97, 73, 55
33,209	Dimero dello stirene	27 (picco di bassa intensità)	Polimerica (polistirene)	117, 91, 77
33,860	Acido 3-nitroftalico	91	Contaminante	167, 149, 132, 113, 83, 71, 57

In Fig. 3.4.22 è illustrato il pirogramma dell'estratto dal liquido colloidale ottenuto dall'elutriazione del campione retrodunale (0,068 mg). Il pirogramma è stato acquisito attraverso il metodo che prevede l'uso del derivatizzante, benché non sia stato adoperato HMDS. Nella Tab. 3.4.6 sono elencati, per ogni tempo di ritenzione, i composti identificati nel seguente pirogramma.

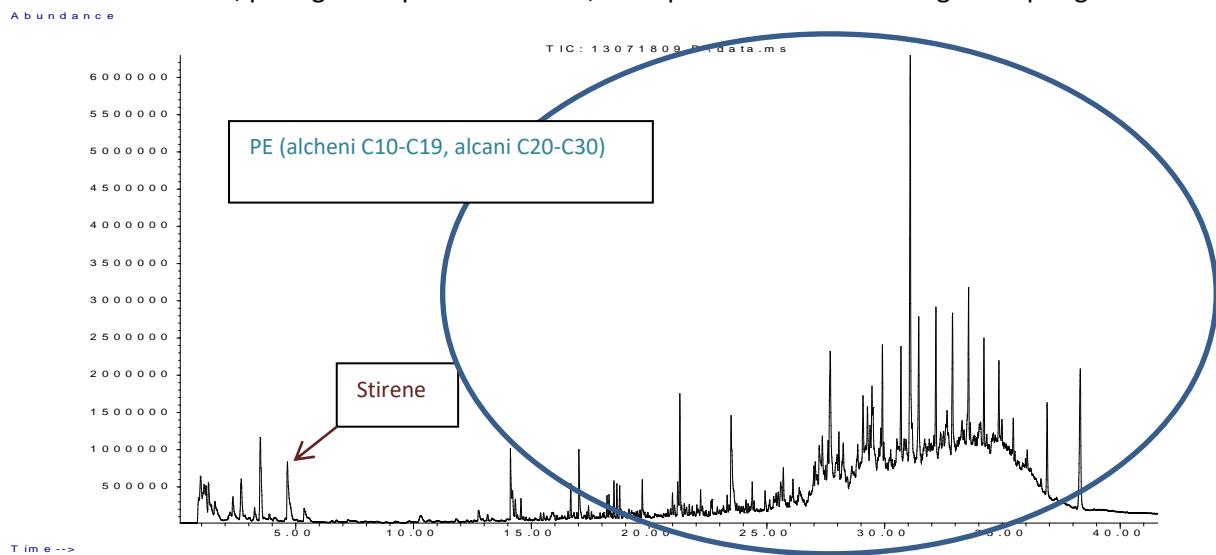


Fig. 3.4.22 Pirogramma dell'estratto dal liquido colloidale ottenuto dall'elutriazione della sabbia retrodunale campionata sulla spiaggia di Marina di Vecchiano.

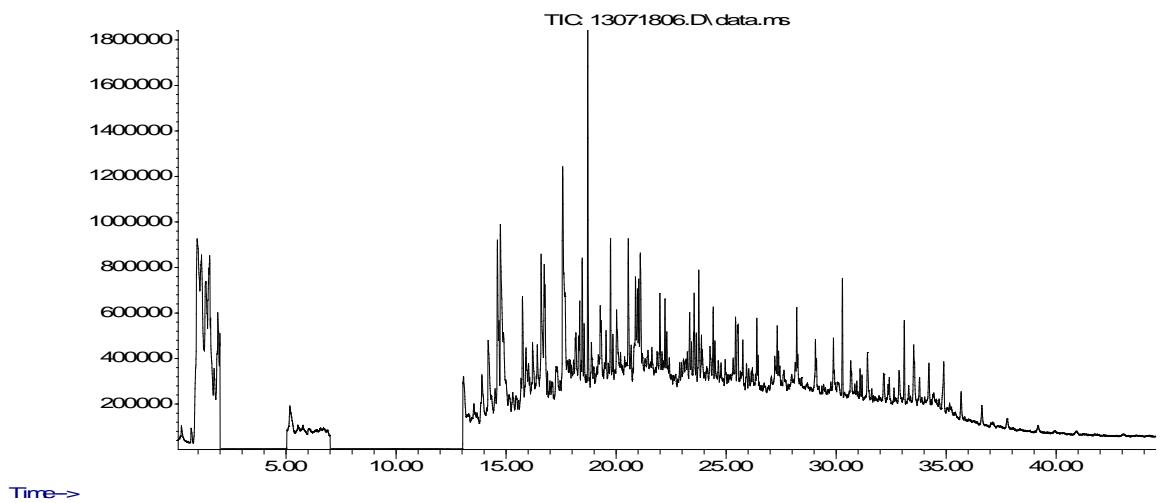
Tab. 3.4.6 Elenco dei composti identificati nel pirogramma in Fig. 3.4.22 (prosegue nella pagina successiva).

Tempo di ritenzione (min)	Specie identificata dalla banca dati degli spettri di massa	Qualità dell'identificazione (%)	Origine	m/z
4,648	Stirene	96	Polimerica (polistirene) e naturale (proteica) ^[11]	104, 78, 63, 51
10,309	1-decene	93	Polimerica (polietilene)	140, 111, 97, 83, 70, 55
14,562	1-undecene	96	Polimerica (polietilene)	154, 126, 111, 97, 83, 70, 55
16,670	1-dodecene	95	Polimerica (polietilene)	168, 111, 97, 83, 69, 55
18,297	1-tridecene	98	Polimerica (polietilene)	182, 154, 125, 111, 97, 83, 69, 55
19,710	1-tetradecene	99	Polimerica (polietilene)	196, 168, 125, 111, 97, 83, 69, 55
20,993	1-pentadecene	98	Polimerica (polietilene)	210, 182, 140, 125, 111, 97, 83, 69, 55
21,305	2,4-di-ter-butilfenolo	92	Additivo anti-ossidante per plastiche ^[87]	206, 191, 175, 163, 147, 91, 74, 57
22,187	1-esadecene	98	Polimerica (polietilene)	224, 196, 154, 140, 125, 111, 97, 83, 69, 55
23,313	1-eptadecene	99	Polimerica (polietilene)	238, 210, 125, 111, 97, 83, 69, 55
24,383	1-ottadecene	99	Polimerica (polietilene)	252, 224, 196, 182, 153, 125, 111, 97, 83, 69, 57

Tempo di ritenzione (min)	Specie identificata dalla banca dati degli spettri di massa	Qualità dell'identificazione (%)	Origine	m/z
25,396	1-nonadecene	99	Polimerica (polietilene)	266, 238, 196, 182, 168, 153, 125, 111, 97, 83, 69, 57
27,361	Eicosano	97	Polimerica (polietilene)	282, 253, 239, 225, 211, 197, 183, 169, 155, 141, 127, 113, 99, 85, 71, 57
27,667	Dianilinmetano	95	Intermedio per la produzione di polimeri ad alta prestazione [88]	198, 182, 106
28,862	Eneicosano	97	Polimerica (polietilene)	296, 239, 225, 211, 183, 169, 155, 141, 127, 113, 99, 85, 71, 57
30,695	Tetracosano	97	Polimerica (polietilene)	338, 309, 295, 281, 267, 253, 239, 225, 211, 197, 183, 169, 155, 141, 127, 113, 99, 85, 71, 57
31,089	Bis-(2-etilesil)ftalato	90	Additivo plastificante [89]	279, 167, 149, 132, 113, 83, 71, 57
31,451	Esacosano	95	Polimerica (polietilene)	366, 351, 337, 323, 309, 295, 281, 267, 253, 239, 225, 211, 197, 183, 169, 155, 141, 127, 113, 99, 85, 71, 57
32,177	Ottacosano	95	Polimerica (polietilene)	394, 323, 309, 295, 281, 267, 253, 239, 225, 211, 197, 183, 169, 155, 141, 127, 113, 99, 85, 71, 57
33,566	Nonacosano	94	Polimerica (polietilene)	408, 393, 379, 365, 351, 337, 323, 309, 295, 281, 267, 253, 236, 225, 211, 197, 183, 169, 155, 141, 127, 113, 99, 85, 71, 57
34,216	Triacontano	98	Polimerica (polietilene)	422, 408, 393, 379, 356, 351, 337, 323, 309, 295, 281, 267, 253, 236, 225, 211, 197, 183, 169, 155, 141, 127, 113, 99, 85, 71, 57

In Fig. 3.4.23 è illustrato il pirogramma di 4,3 mg di frazione pelitica separata dalla sabbia retrodunale (aggiunta tal quale nel cup). Il pirogramma è stato acquisito attraverso il metodo che prevede l'uso del derivatizzante, benché non sia stato adoperato HMDS. Nella Tab. 3.4.7 sono elencati, per ogni tempo di ritenzione, i composti identificati nel seguente pirogramma.

Abundance



Time-->

Fig. 3.4.23 Pirogramma della frazione pelitica separata dalla sabbia retrodunale campionata sulla spiaggia di Marina di Vecchiano. La frazione pelitica è stata aggiunta tal quale nel cup del pirolizzatore.

Tab. 3.5.4 Elenco dei composti identificati nel pirogramma in Fig. 3.4.23 (prosegue nella pagina successiva).

Tempo di ritenzione (min)	Specie identificata dalla banca dati degli spettri di massa	Qualità dell'identificazione (%)	Origine	m/z
13,899	Acetofenone	81	Precursore del polistirene ^[87]	120, 105, 77, 51
14,187	2-metilfenolo (o-Cresolo)	97	Naturale	108, 90, 77, 63, 51
14,606	2-metossifenolo (Guaiacolo)	95	Naturale	124, 109, 95, 81, 63, 53
14,744	4-metilfenolo (p-Cresolo)	95	Naturale	108, 107, 90, 77, 63
15,744	Fenilacetonitrile	93	Contaminante	117, 90, 77, 63, 51
16,640	Naftalene	93	Contaminante	128
16,589	p-etilfenolo	81	Naturale	122, 107, 91, 77, 65
16,770	2-metossi-4-metilfenolo	95	Naturale	138, 123, 107, 95, 77, 67, 55
17,571	p-vinilfenolo	86	Naturale	120, 91, 65, 51
18,459	Indolo	93	Naturale	117, 102, 90
18,547	Metilnaftalene	92	Contaminante	142, 115
18,709	4-vinil-2-metossifenolo	95	Naturale	150, 132, 107, 77, 63, 51
19,279	2,6-dimetossifenolo (Siringolo)	95	Naturale	154, 139, 111, 96, 81, 65
19,541	1,1-bifenille	92	Contaminante	154
19,748	1-tetradecene	91	Polimerica (polietilene)	196, 168, 111, 97, 83, 69, 55
20,023	4-idrossi-3-metossibenzaldeide (Vanillina)	96	Naturale	152, 137, 123, 109, 81, 65
20,555	2-metossi-4-(1-propenil)-fenolo (Isoeugenolo)	97	Naturale	164, 149, 131, 121, 103, 91, 77, 65, 55
21,024	1-pentadecene	98	Polimerica (polietilene)	210, 182, 125, 111, 97, 83, 69, 55
21,099	4-idrossi-3-metossiacetofenone (Acetovanillone)	95	Naturale	166, 151, 136, 123, 108, 93

Tempo di ritenzione (min)	Specie identificata dalla banca dati degli spettri di massa	Qualità dell'identificazione (%)	Origine	m/z
21,987	2,6-dimetil-3-metossimethyl-p-benzochinone	90	Naturale	180, 165, 137
22,225	1-esadecene	99	Polimerica (polietilene)	224, 196, 125, 111, 97, 83, 69, 55
23,345	1-eptadecene	98	Polimerica (polietilene)	238, 210, 182, 139, 125, 111, 97, 83, 69, 55
24,264	Fenantrene	93	Contaminante	178, 152
25,759	Eсадеканоат di metile (Метилпальмитато)	98	Naturale	270, 239, 227, 171, 143, 129, 115, 97, 87, 74, 55
24,414	1-ottadecene	99	Polimerica (polietilene)	252, 182, 139, 125, 111, 97, 83, 69, 55
27,210	Seselina	95	Naturale	228, 213, 185, 128
27,323	1-nonadecene	99	Polimerica (polietilene)	266, 238, 139, 125, 111, 97, 83, 69, 55
31,088	Diisocitlftalato	87	Additivo plasticizzante ^[89]	279, 167, 149, 132, 104, 83, 70, 57
33,097	Squalene	98	Naturale	410, 353, 341, 299, 273, 231, 161, 149, 137, 123, 109, 95, 81, 69, 55

I pogrammi hanno consentito di ottenere informazioni sulla struttura delle macromolecole solubili in diclorometano che derivano dalla degradazione delle specie polimeriche. Il pogramma in Fig. 3.4.20 dell'estratto dalla frazione pelitica della sabbia retrodunale rivela la presenza di composti che derivano dalla pirolisi di macromolecole che derivano dalla degradazione del polistirene (in particolare stirene, α -metilstirene e dimero dello stirene), dal polietilene (alcheni C10-C19) e una sola specie che potrebbe avere origine dal polipropilene (2-etyl-1-esene). Pertanto, possiamo affermare che, fra i prodotti di degradazione delle poliolefine, sono evidenti solo quelli che derivano dal polietilene. Inoltre, sono presenti anche dei picchi che si riferiscono agli acidi carbossilici C16-C18, sebbene siano di scarsa intensità. Nel pogramma in Fig. 3.4.21 dell'estratto derivatizzato dalla frazione pelitica della sabbia retrodunale, i picchi che si riferiscono agli acidi C14-C18 sono molto più evidenti. Gli acidi carbossilici derivano principalmente dalla pirolisi delle macromolecole che recano funzioni esteree derivanti dalla degradazione del polietilene ^[36], e non possono essere considerate di origine naturale. Nel pogramma in Fig. 3.4.22 dell'estratto dalla sospensione colloidale della sabbia retrodunale, il picco dello stirene ha un'intensità visivamente più bassa rispetto a quello in Fig. 3.4.20. Pertanto, è possibile ipotizzare che i prodotti di avanzata degradazione del polietilene sono più facilmente lisciviabili rispetto a quelli del polistirene. Inoltre, le macromolecole che derivano dalla degradazione naturale del polietilene si pirolizzano in maniera tale da formare alcheni C10-C19 e alcani C20-C30. Inoltre, è stata rivelata anche la presenza di additivi, altri marker caratteristici della presenza di specie polimeriche (2,4-di-terbutilfenolo, il dianilinmetano e il bis-(2-etilesil)ftalato). Lo spettro in Fig. 3.4.23 della frazione pelitica della sabbia retrodunale rivela la presenza di una serie di composti naturali e di contaminanti, nonché gli alcheni C14-C19, l'acetofenone (precursore utilizzato per la produzione del polistirene ^[87]) e il diisocitlftalato (additivo plasticizzante ^[89]).

3.5 Caratterizzazione dimensionale completa

3.5.1 Frazionamento dimensionale per elutriazione del campione retrodunale prelevato a Marina di Vecchiano

Negli esperimenti che saranno descritti in questo paragrafo, il sistema di vetro è stato utilizzato per verificare la possibilità di una caratterizzazione dimensionale completa, attraverso l'elutriazione della sabbia retrodunale proveniente dalla spiaggia di Marina di Vecchiano. In particolare, un'aliquota di campione di circa 100 g è stata sottoposta a elutriazione con un flusso pari a 1 L/min (10 dm/min in velocità lineare) per l'isolamento della frazione pelitica, come descritto nel Par. 3.3. Una volta terminata l'elutriazione della frazione pelitica, sono stati impostati flussi pari a 3 e 5 L/min (30 e 50 dm/min in velocità lineare), i quali hanno permesso di separare due nuove frazioni relative alla frazione non pelitica, più la frazione non tracimabile rimasta all'interno del sistema di vetro.

In Fig. 3.5.1 sono riportati le quantità (espresse sia in grammi, sia in percentuali relative) delle frazioni separate.

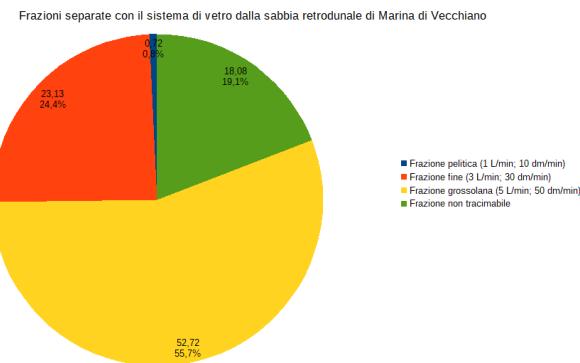


Fig. 3.5.1 Quantità (espresse sia in grammi, laddove non è indicata l'unità di misura, sia in percentuali relative rispetto al peso totale della sabbia) delle frazioni separate con il secondo sistema in vetro da 93,65 g di sabbia retrodunale proveniente dalla spiaggia di Marina di Vecchiano, con i flussi (stimati in L/min) e le corrispettive velocità lineari (stimate in dm/min) adoperate per separare ciascuna frazione.

3.5.2 Caratterizzazione morfologica, dimensionale ed elementare della matrice sabbia attraverso SEM-EDX

Per evidenziare eventuali differenze morfologiche fra le particelle appartenenti alle quattro frazioni separate, sono state acquisite le loro immagini mediante tecnica SEM, che ha permesso inoltre di ottenere informazioni sulla composizione elementare grazie all'analisi EDX. Per confronto, queste misure sono state effettuate anche sui campioni di sabbia tal quali provenienti dalla spiaggia di Marina di Vecchiano.

In Fig. 3.5.2, 3.5.3 e 3.5.4 sono illustrate le immagini SEM delle particelle di sabbia rispettivamente appartenenti ai campioni tal quali della zona retrodunale, del punto d'accumulo e della battigia.

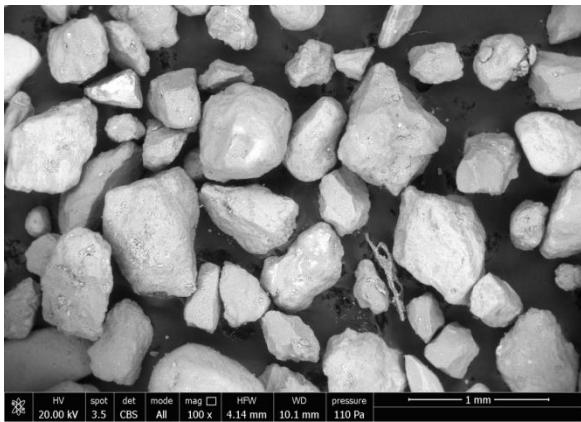


Fig. 3.5.2 Immagine SEM delle particelle di sabbia dal campione tal quale prelevato sulla zona retrodunale della spiaggia di Marina di Vecchiano.

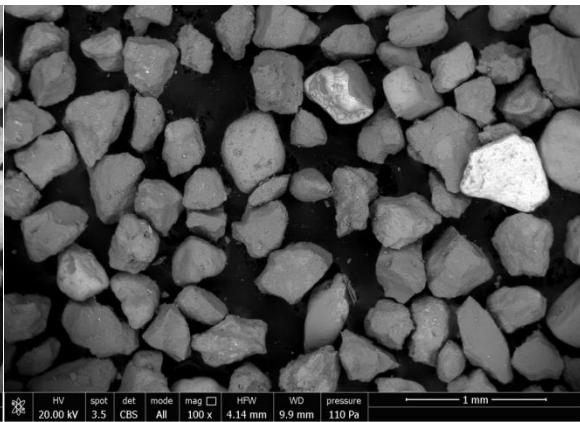


Fig. 3.5.3 Immagine SEM delle particelle di sabbia dal campione tal quale prelevato sul punto d'accumulo della spiaggia di Marina di Vecchiano.

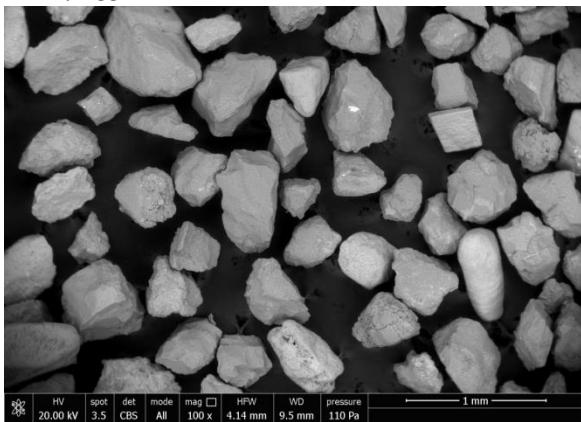


Fig. 3.5.4 Immagine SEM delle particelle di sabbia dal campione tal quale prelevato sulla battigia della spiaggia di Marina di Vecchiano.

E' possibile notare che le particelle di sabbia retrodunale hanno un aspetto scabro ("sporche"), mentre quelle del punto d'accumulo e della battigia hanno invece un aspetto più regolare. Inoltre, si può osservare la coesistenza di particelle particolarmente piccole con altre significativamente più grandi nell'immagine della sabbia retrodunale (*Fig. 3.5.2*), confermando il vuoto nella distribuzione dimensionale ipotizzato dalla non criticità del flusso d'elutriazione per la separazione della frazione pelitica.

In *Fig. 3.5.5, 3.5.6, 3.5.7, 3.5.8 e 3.5.9* sono illustrate le immagini SEM rispettivamente del solido ottenuto dalla filtrazione della sospensione colloidale residua dopo centrifugazione, e delle frazioni pelitica, fine, grossolana e non tracimabile separate per elutriazione dalla sabbia retrodunale proveniente da Marina di Vecchiano (si fa riferimento al frazionamento illustrato nel grafico a torta in *Fig. 3.5.1*).

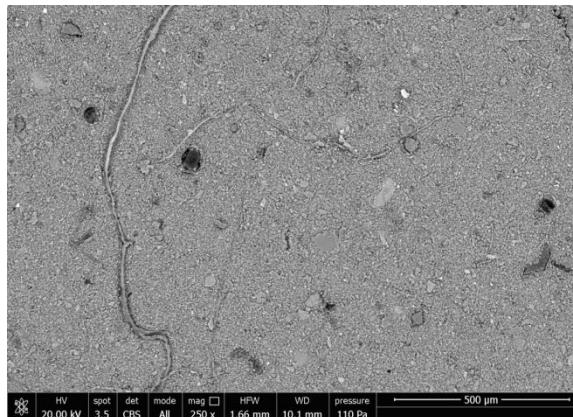


Fig. 3.5.5 Immagine SEM del solido ottenuto dalla filtrazione della sospensione colloidale residua dopo la centrifugazione per far precipitare la frazione pelitica della sabbia retrodunale proveniente dalla spiaggia di Marina di Vecchiano.

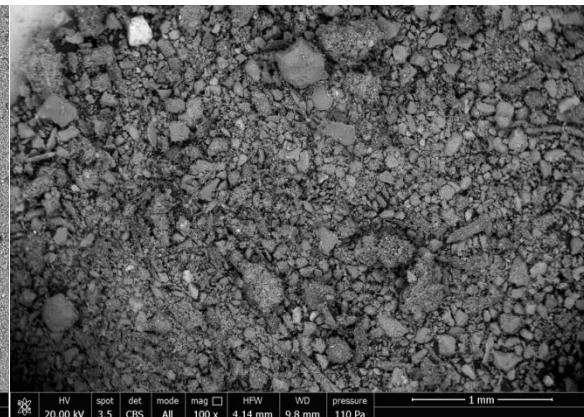


Fig. 3.5.6 Immagine SEM della frazione pelitica separata con il sistema in vetro dalla sabbia retrodunale campionata sulla spiaggia di Marina di Vecchiano.

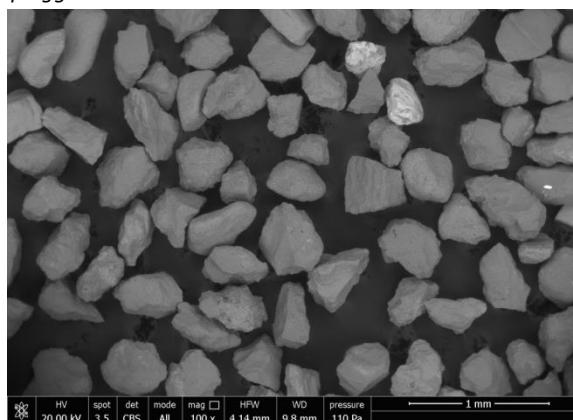


Fig. 3.5.7 Immagine SEM della frazione fine separata con il sistema in vetro dalla sabbia retrodunale campionata sulla spiaggia di Marina di Vecchiano.

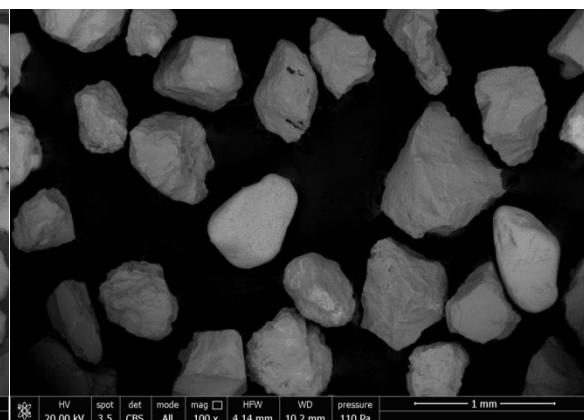


Fig. 3.5.8 Immagine SEM della frazione grossolana separata con il sistema in vetro dalla sabbia retrodunale campionata sulla spiaggia di Marina di Vecchiano.

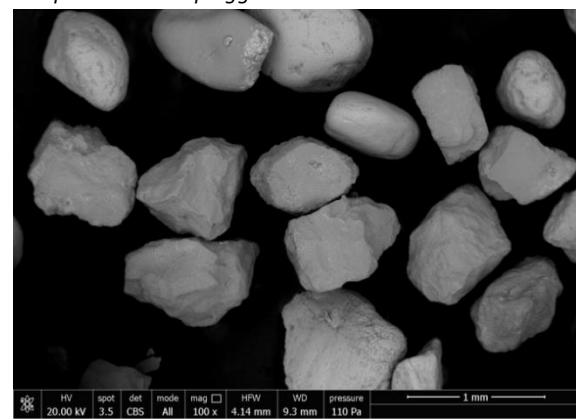


Fig. 3.5.9 Immagine SEM della frazione non tracimibile separata con il sistema in vetro dalla sabbia retrodunale campionata sulla spiaggia di Marina di Vecchiano.

Dalle immagini SEM si evidenzia che nel campione retrodunale le particelle delle frazioni elutriate sono più “pulite” di quelle della matrice tal quale. Ciò è dovuto all’azione del flusso d’acqua che è stato utilizzato per la separazione dimensionale della sabbia retrodunale, operando anche una parziale disaggregazione degli aggregati particellari.

Gli spettri EDX rivelano sulla superficie delle particelle la presenza di vari metalli fra i quali sono particolarmente abbondanti Fe, Mn e Zr. Inoltre, è presente TiO_2 , un emergente rischio per la salute umana^[85], nonché alcuni resti di scheletri appartenenti a organismi marini (CaO). Dalla Fig. 3.5.10 alla Fig. 3.5.15 sono illustrati gli spettri EDX più rappresentativi della composizione elementare della sabbia della spiaggia di Marina di Vecchiano.

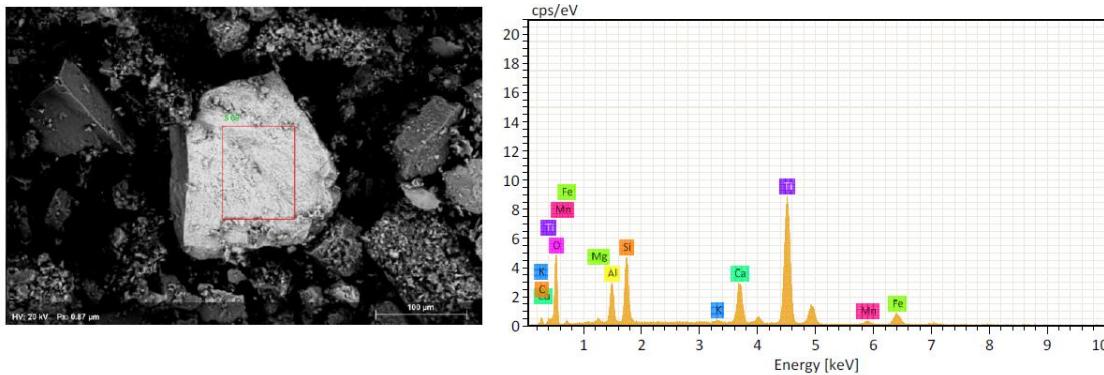


Fig. 3.5.10 Spettro EDX della superficie di una particella di sabbia in cui è stata rivelata la presenza di TiO_2 con tracce di ferro.

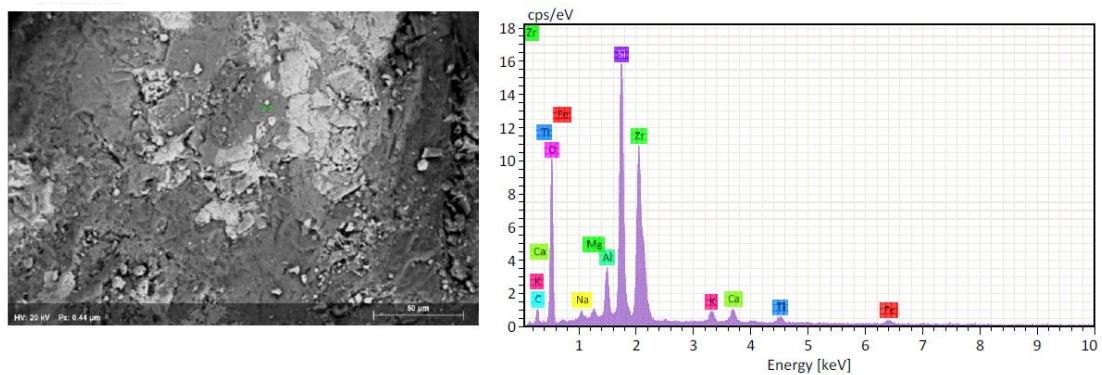


Fig. 3.5.11 Spettro EDX della superficie di una particella di sabbia in cui è stata rivelata la presenza di zirconio.

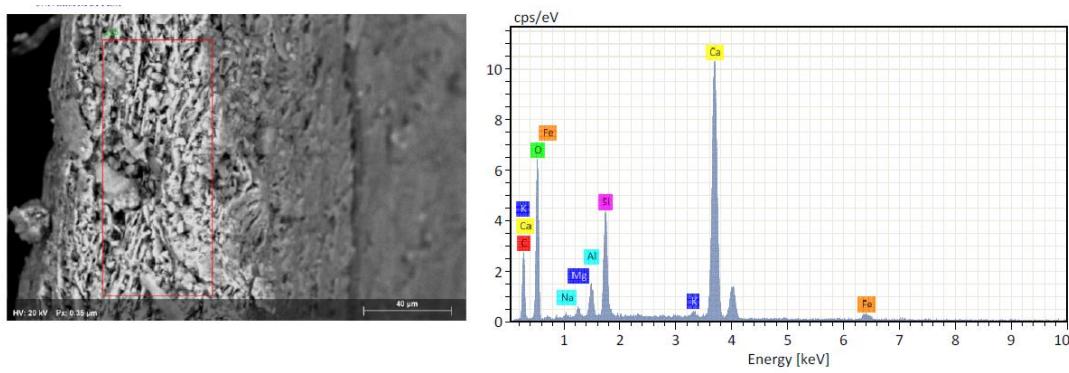


Fig. 3.5.12 Spettro EDX di un oggetto non siliceo individuato fra le particelle di sabbia. La sua composizione è prevalentemente calcite (CaO), quindi si tratta dei resti dello scheletro di un organismo marino.

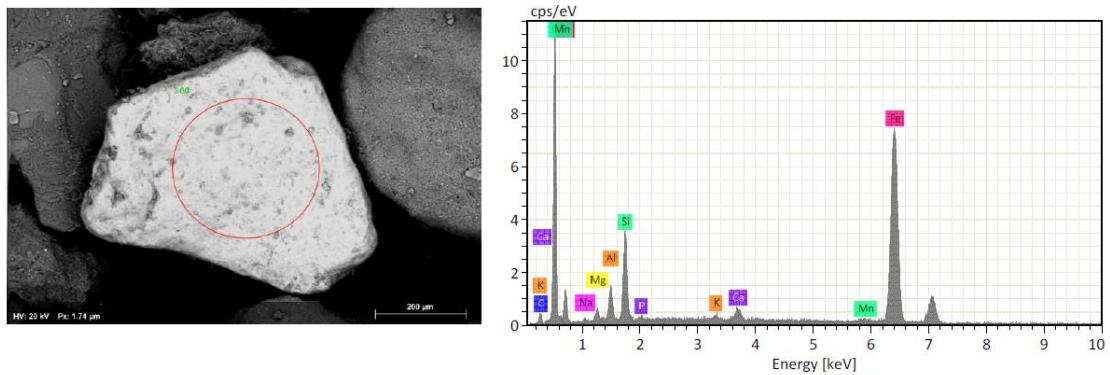


Fig. 3.5.13 Spettro EDX della superficie di una particella di sabbia in cui è stata rivelata la presenza di ferro e manganese.

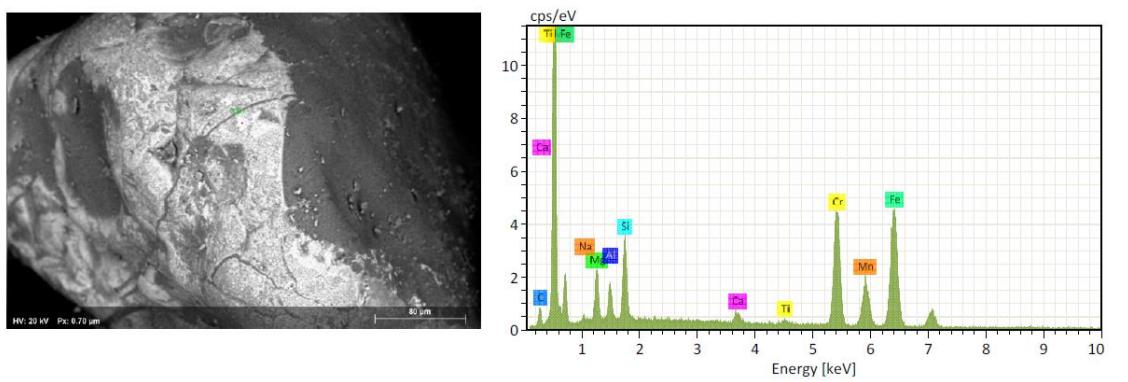


Fig. 3.5.14 Spettro EDX della superficie di una particella di sabbia in cui sono state rilevate delle particelle di acciaio inox (bande di emissione di Fe e di Cr in rapporto 1:1).

E' importante notare che i metalli identificati (in particolare Fe) potrebbero funzionare da catalizzatori per i processi di degradazione delle specie polimeriche^[34].

L'analisi dimensionale, limitata alle particelle rappresentate nelle immagini SEM, ha inoltre permesso di valutare la capacità di taglio dimensionale del processo di elutriazione. In particolare, da una stima diretta delle dimensioni delle particelle rappresentate nelle immagini acquisite, è stato possibile valutare le dimensioni medie nelle frazioni raccolte relative alla parte non pelitica della sabbia. In Tab. 3.5.1 sono rappresentate le stime degli intervalli dimensionali per le particelle di sabbia della zona retrodunale, del punto d'accumulo e della battigia della spiaggia di Marina di Vecchiano, raffigurate nelle corrispondenti immagini SEM.

Tab. 3.5.1 Stime degli intervalli dimensionali delle particelle raffigurate nelle immagini SEM della sabbia tal quale campionata sulla spiaggia di Marina di Vecchiano.

Campione	Intervallo dimensionale (μm)	CV %
Retro-duna	441 ± 303	69
Punto d'accumulo	367 ± 70	19
Battigia	443 ± 94	21

In Tab. 3.5.2 sono rappresentate le stime degli intervalli dimensionali per le particelle di sabbia raffigurate nelle immagini SEM delle frazioni fine, grossolana e non tracimabile, separate con il sistema di vetro dalla sabbia retrodunale campionata sulla spiaggia di Marina di Vecchiano.

Tab. 3.5.2 Stime degli intervalli dimensionali delle particelle raffigurate nelle immagini SEM delle frazioni fine, grossolana e non tracimibili separate con il sistema di vetro dalla sabbia retrodunale campionata sulla spiaggia di Marina di Vecchiano.

Frazione di sabbia retrodunale	Intervallo dimensionale (μm)	CV %
Fine	394 ± 57	15
Grossolana	613 ± 109	18
Non tracimibile	718 ± 88	12

In Fig. 3.5.15 sono riportati, in forma di istogramma, il confronto delle distribuzioni delle classi dimensionali (100-1000 μm) delle particelle di sabbia raffigurate nelle immagini SEM di ciascuno dei campioni tal quali.

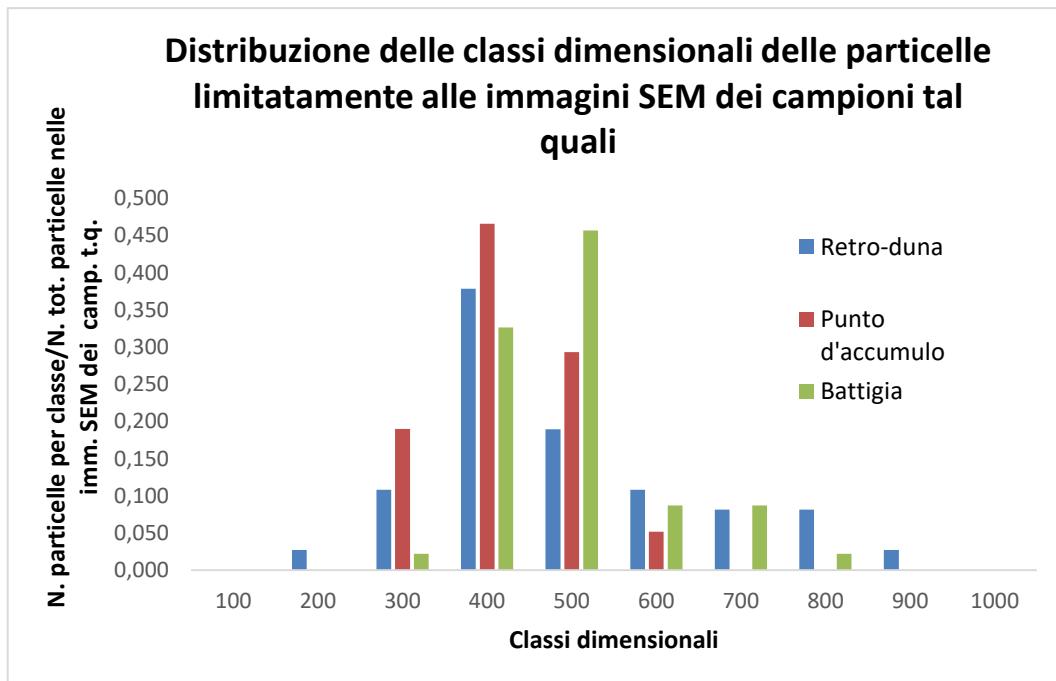


Fig. 3.5.15 Confronto fra le distribuzioni delle classi dimensionali delle particelle di sabbia raffigurate nelle immagini SEM di ciascuno dei campioni tal quali.

Dai risultati in Tab. 3.5.1 e in Fig. 3.5.15 è evidente che le particelle della sabbia retrodunale presentano una distribuzione delle classi dimensionali assai più grande rispetto alle distribuzioni negli altri campioni tal quali. Inoltre, è anche evidente che le particelle della sabbia della battigia presentano una distribuzione delle classi dimensionali significativamente più grande rispetto a quella delle particelle della sabbia del punto d'accumulo. In Fig. 3.5.16 è rappresentato il confronto delle distribuzioni delle classi dimensionali (100-1000 μm) delle particelle di sabbia raffigurate nelle immagini SEM di ciascuna frazione separata dalla sabbia retrodunale.

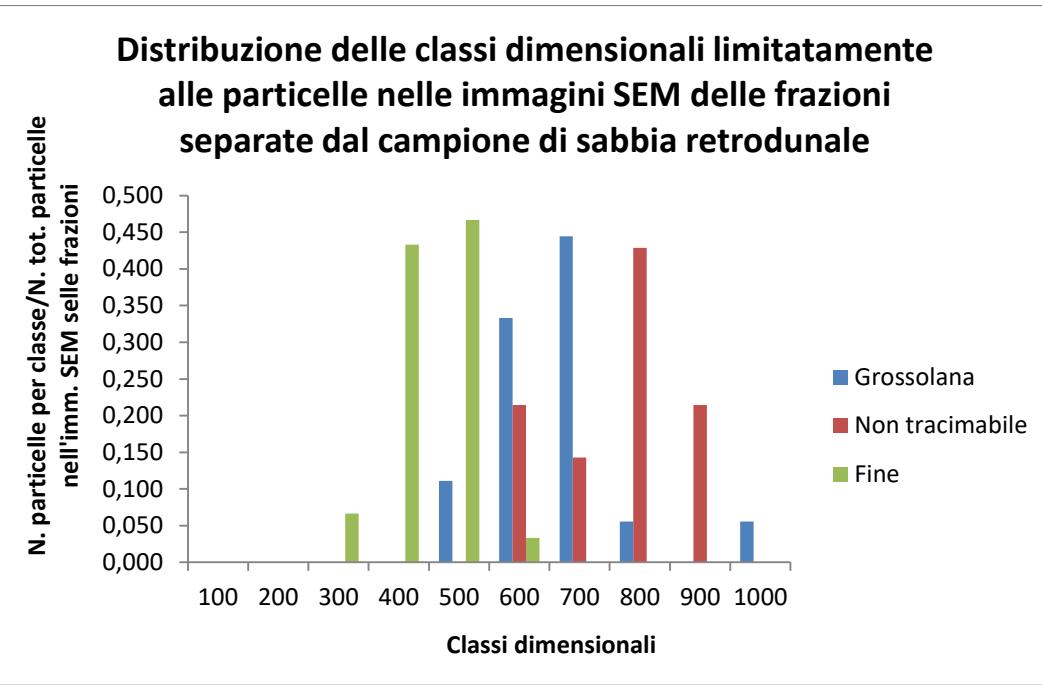


Fig. 3.5.16 Confronto fra le distribuzioni delle classi dimensionali delle particelle di sabbia raffigurate nelle immagini SEM di ciascuna frazione separata dalla sabbia retrodunale.

Dai risultati in Tab. 3.5.2 e in Fig. 3.5.16 è evidente che vi è una certa sovrapposizione fra le distribuzioni delle classi dimensionali di tutte le tre frazioni separate dalla sabbia retrodunale con il sistema di vetro. Ovviamente, occorre tener presente i limiti della rappresentatività che forniscono le immagini SEM delle particelle di ciascuna frazione.

Infine, è stato fatto un confronto fra le stime delle dimensioni delle particelle raffigurate nelle immagini SEM da ciascuna frazione e i valori teorici delle dimensioni delle particelle che sono fornite dall'equazione della velocità relativa delle particelle sferiche all'equilibrio idrodinamico^[86]:

$$v = \frac{2}{9} \frac{gr^2(\rho_s - \rho_f)}{\mu}$$

Dove:

- v è la velocità relativa delle particelle all'equilibrio idrodinamico;
- g è l'accelerazione di gravità;
- r è il raggio delle particelle;
- ρ_s e ρ_f sono le densità rispettivamente della sabbia e del fluido utilizzato nel processo di elutriazione (acqua);
- μ è la viscosità del fluido utilizzato nel processo di elutriazione (acqua).

In Tab. 3.5.3 sono illustrati, per ogni velocità lineare ascensionale del fluido che è stata utilizzata per la tracimazione con il sistema di vetro di ciascuna frazione, il diametro delle particelle che si trovano all'equilibrio idrodinamico e la relativa frazione.

Tab. 3.5.3 Diametri delle particelle all'equilibrio idrodinamico per le velocità lineari ascensionali del fluido che sono state utilizzate per la separazione con il sistema di vetro delle frazioni granulometriche, e la frazione che si trova all'equilibrio idrodinamico.

Velocità lineare del fluido (dm/min)	Frazione tracimata	Diametro delle particelle all'equilibrio idrodinamico (μm)	Frazione all'equilibrio idrodinamico
10	Pelitica	436	Fine
30	Fine	755	Grossolana
50	Grossolana	974	Non tracimabile

Le dimensioni stimate dall'analisi delle immagini SEM sono in accordo con il modello di separazione basato sull'equazione della velocità relativa delle particelle sferiche all'equilibrio idrodinamico.

3.5.3 Frazionamento dimensionale per elutriazione del campione SR4220005

Successivi esperimenti di elutriazione sono stati condotti sul campione SR4220005 proveniente dalla spiaggia di San Rossore, poiché già visivamente appare il più complesso tra quelli campionati. E' stato valutato anche il contributo del pre-trattamento ultrasonico nell'efficienza di separazione, descritto nel *Par. 3.3*.

Nella *Fig. 3.5.17* sono riportate le quantità (espresso sia in grammi, sia in percentuali relative) delle frazioni separate per elutriazione con il sistema di vetro da 142,49 g di sabbia retrodunale, con i flussi e le corrispettive velocità lineari impostate per separare ciascuna frazione. Per questa prima prova non è stato effettuato il pre-trattamento ultrasonico.

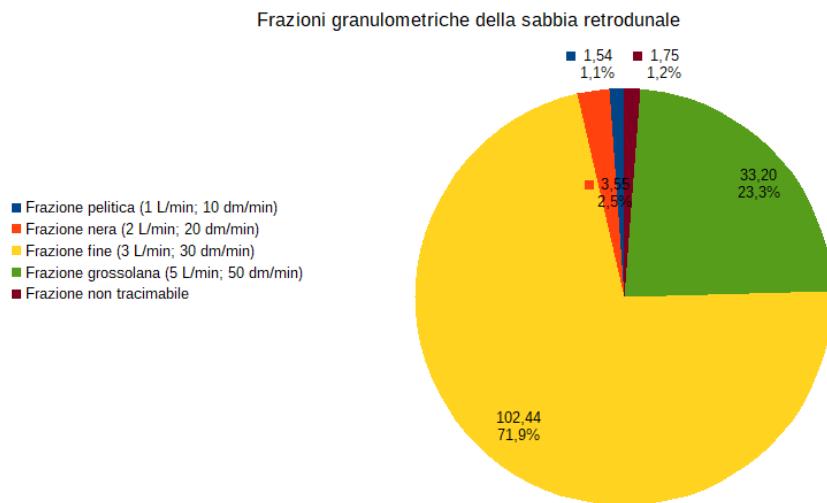


Fig. 3.5.17 Quantità (espresso sia in grammi, laddove non è indicata l'unità di misura, sia in percentuali relative rispetto al peso totale della sabbia) delle frazioni separate con il sistema di vetro da 142,49 g di sabbia retrodunale del campione SR4220005, con i flussi (stimati in L/min) e le corrispettive velocità lineari (stimate in dm/min) impostate per separare ciascuna frazione.

Per avere una valutazione dell'efficienza di separazione dimensionale più accurata rispetto alle stime ottenute dalle immagini SEM, le cinque frazioni sono state sottoposte al vaglio con due setacci con maglie di dimensioni pari a 420 μm (40 mesh) e 297 μm (50 mesh), affinché ciascuna frazione possa essere suddivisa in tre sotto-frazioni che si distinguono per le dimensioni delle particelle ($d > 420 \mu\text{m}$; $d < 297 \mu\text{m}$; $297 < d < 420 \mu\text{m}$). Il vaglio delle frazioni ha consentito di

valutare l'efficienza della separazione granulometrica operata dal sistema di vetro. In Fig. 3.5.18 sono illustrati i risultati ottenuti dal vaglio di ciascuna delle cinque frazioni. Le quantità sono espresse in percentuale relativa rispetto al peso di ogni singola frazione.

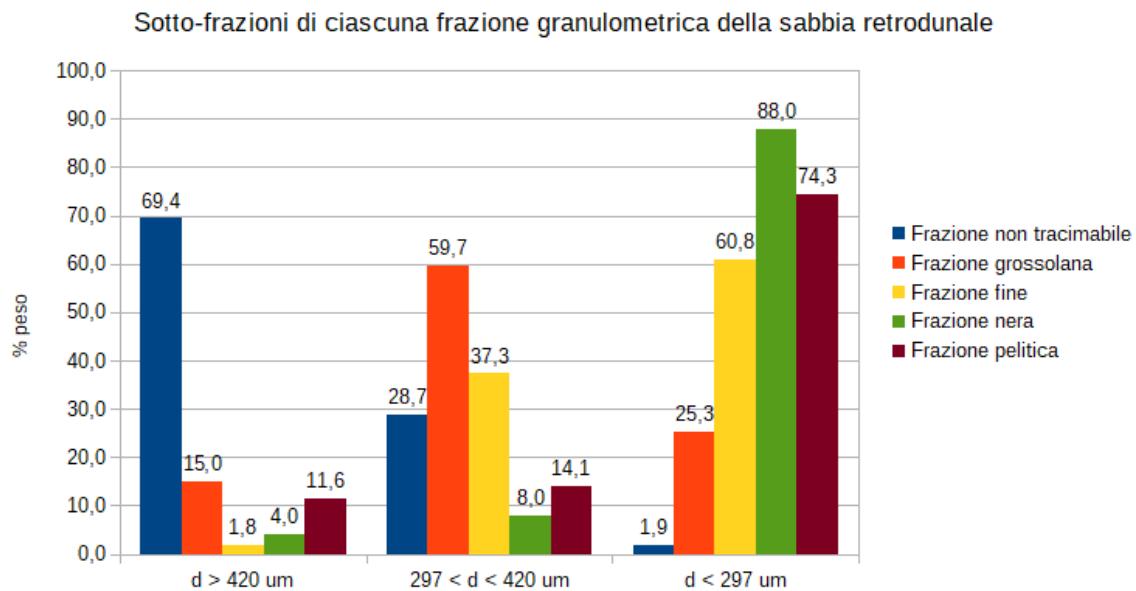


Fig. 3.5.18 Quantità, espresse in percentuali relative rispetto al peso di ogni singola frazione, delle sotto-frazioni ottenute dal vaglio delle frazioni separate da 142,49 g di sabbia retrodunale prelevata dal campione SR4220005.

In Fig. 3.5.19 sono illustrate le tre sotto-frazioni ottenute dal vaglio di ciascuna delle cinque frazioni separate con il sistema di vetro.



Fig. 3.5.19 Le tre sotto-frazioni (dalla più grossolana a destra alla più fine a sinistra) ottenute dal vaglio di ciascuna delle cinque frazioni (dalla più grossolana in alto alla più fine in basso), separate con il sistema di vetro dalla sabbia retrodunale del campione SR4220005.

In Fig. 3.5.20 e 3.5.21 sono riportate le quantità (espresse sia in grammi, sia in percentuali relative) delle frazioni separate, in duplicati e previo pre-trattamento, dal campione retrodunale SR4220005, con i flussi e le corrispettive velocità lineari impostate per separare ciascuna frazione.

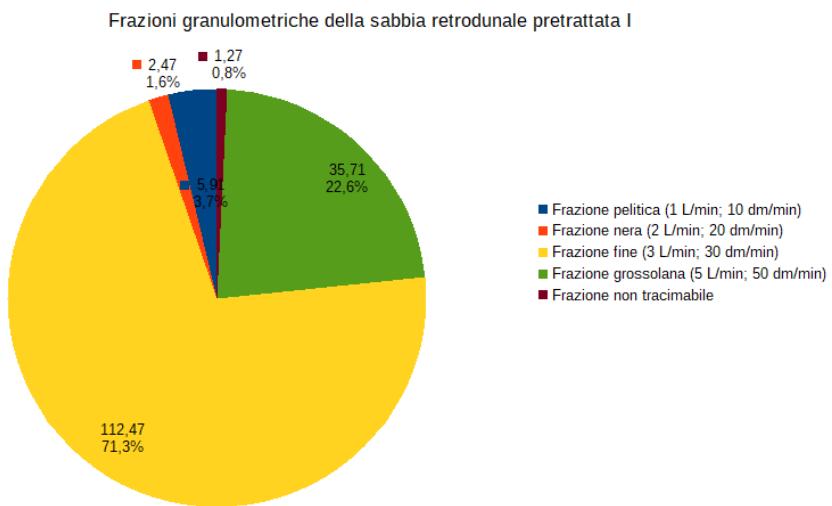


Fig. 3.5.20 Quantità (espresse sia in grammi, laddove non è indicata l'unità di misura, sia in percentuali relative rispetto al peso totale della sabbia) delle frazioni che sono state separate con il sistema di vetro da 157,83 g di sabbia del campione SR4220005, con i flussi (stimati in L/min) e le corrispettive velocità lineari (stimate in dm/min) impostate per separare ciascuna frazione. Prima di effettuare la separazione dimensionale, la sabbia è stata pre-trattata in bagno ad ultrasuoni.

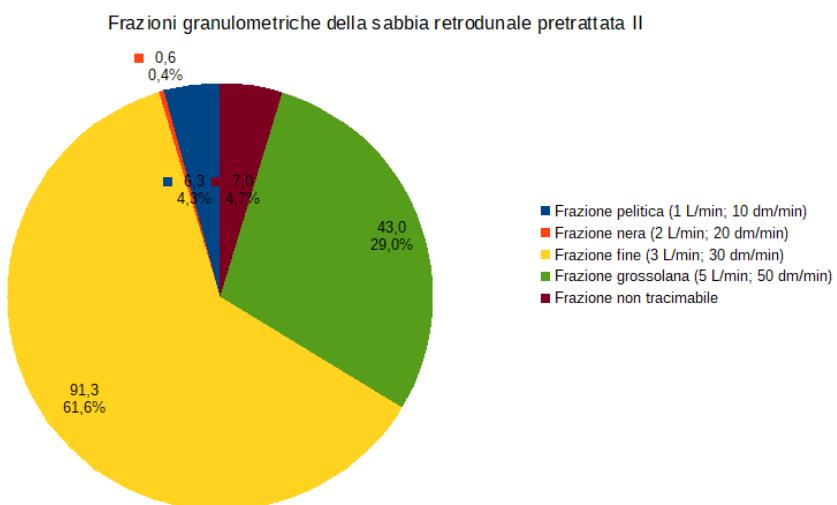


Fig. 3.5.21 Quantità (espresse sia in grammi, laddove non è indicata l'unità di misura, sia in percentuali relative rispetto al peso totale della sabbia) delle frazioni che sono state separate con il sistema di vetro da 148,21 g di sabbia del campione SR4220005, con i flussi (stimati in L/min) e le corrispettive velocità lineari (stimate in dm/min) impostate per separare ciascuna frazione. Prima di effettuare la separazione dimensionale, la sabbia è stata pre-trattata in bagno ad ultrasuoni.

In Fig. 3.5.22 e 3.5.23 sono illustrati i risultati ottenuti dal vaglio delle frazioni granulometriche separate con il sistema di vetro da ciascuna delle due aliquote di sabbia provenienti dal campione SR4220005 pre-trattate in bagno ad ultrasuoni. Le quantità sono espresse in percentuale relativa rispetto al peso di ogni singola frazione.

Sotto-frazioni di ciascuna frazione granulometrica della sabbia retrodunale pretrattata I

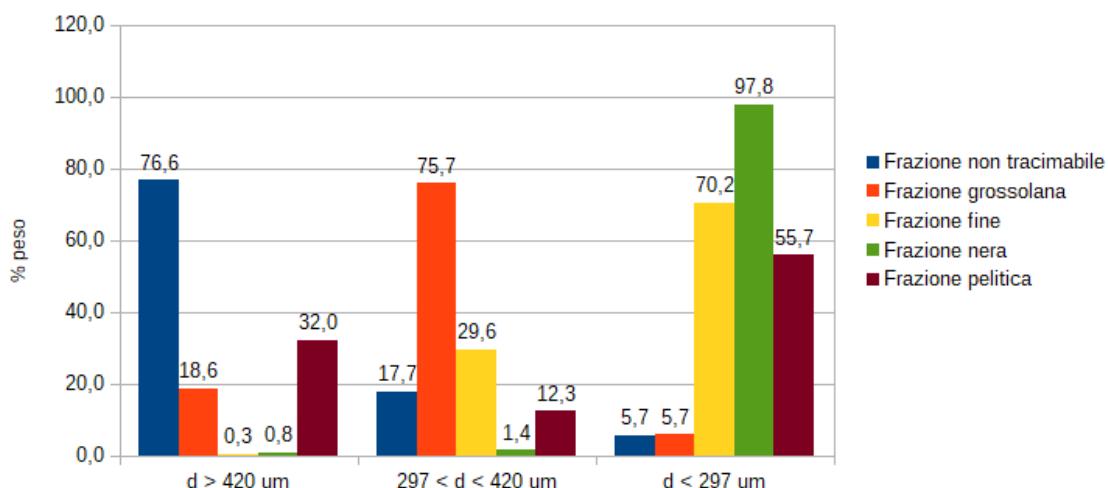


Fig. 3.5.22 Quantità, espresse in percentuali relative rispetto al peso di ogni singola frazione, delle sotto-frazioni ottenute dal vaglio delle frazioni separate da 157,83 g di sabbia retrodunale prelevata dal campione SR4220005.

Sotto-frazioni di ciascuna frazione granulometrica della sabbia retrodunale pretrattata II

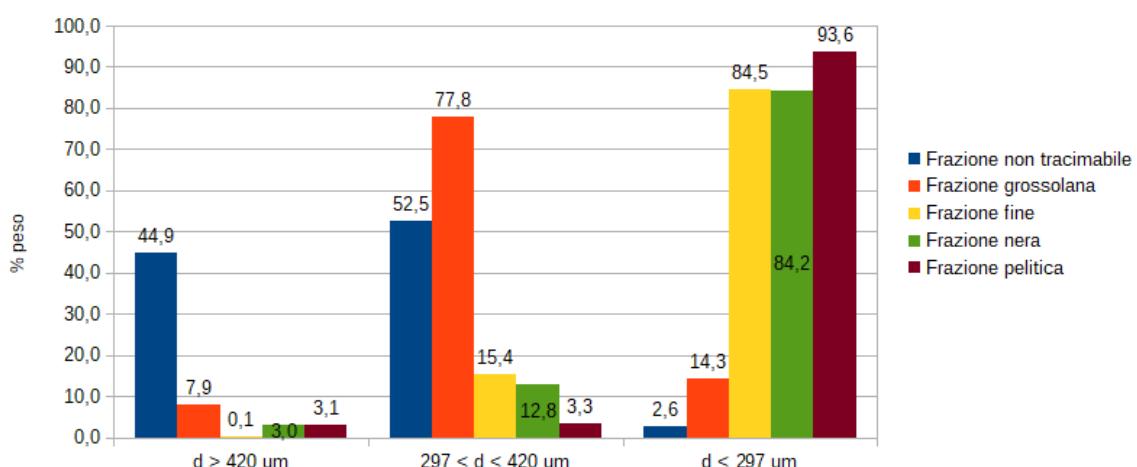


Fig. 3.5.23 Quantità, espresse in percentuali relative rispetto al peso di ogni singola frazione, delle sotto-frazioni ottenute dal vaglio delle frazioni separate da 148,21 g di sabbia retrodunale prelevata dal campione SR4220005.

In Fig. 3.5.24 e 3.5.25 sono illustrate le tre sotto-frazioni ottenute dal vaglio di ciascuna delle cinque frazioni separate con il sistema di vetro dalle due aliquote di sabbia retrodunale proveniente dal campione SR422005 e pre-trattate in bagno ad ultrasuoni.

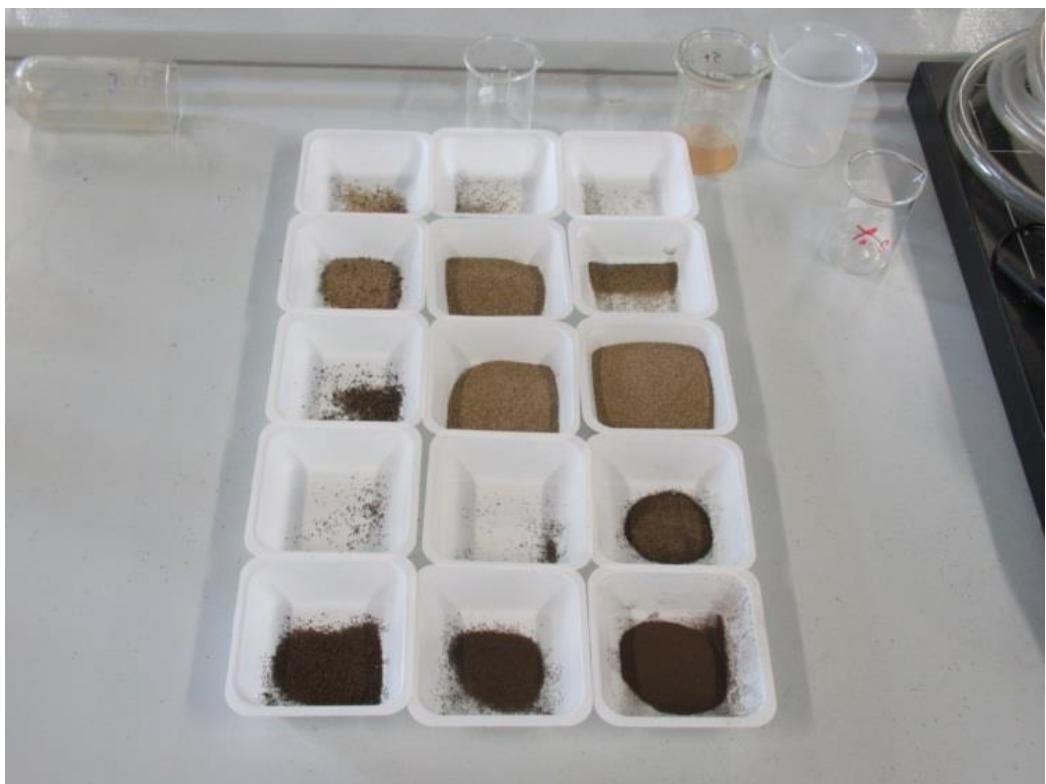


Fig. 3.5.24 Le tre sotto-frazioni (dalla più grossolana a destra alla più fine a sinistra) ottenute dal vaglio di ciascuna delle cinque frazioni (dalla più grossolana in alto alla più fine in basso), separate con il secondo sistema in vetro da 157,83 g di sabbia retrodunale del campione SR4220005 (replicato I).



Fig. 3.5.25 Le tre sotto-frazioni (dalla più grossolana a destra alla più fine a sinistra) ottenute dal vaglio di ciascuna delle cinque frazioni (dalla più grossolana in alto alla più fine in basso), separate con il secondo sistema in vetro da 148,21 g di sabbia retrodunale del campione SR4220005 (replicato II).

Per tutti i replicati di frazionamento del campione SR4220005 risulta che nella sabbia retrodunale di San Rossore è presente in maggior abbondanza la frazione fine. I tre replicati di frazionamento hanno fornito in pratica la stessa percentuale in peso della frazione più fine della parte non pelitica. I risultati della vagliatura hanno rivelato che la frazione fine è composta principalmente dalle particelle che hanno dimensioni inferiori a 297 µm, con percentuali in peso che sono pari a 60,8% (per la separazione senza pre-trattamento), 70,2% e 84,5% (per le due separazioni previo pre-trattamento). Si ritiene che le differenze fra le percentuali in peso delle particelle con dimensioni inferiori a 297 µm nelle frazioni fini siano significative per le tre separazioni. In particolare, si è dimostrato che con il pre-trattamento si riesce efficacemente a disgregare gli aggregati fra le particelle di sabbia, perché le percentuali più alte sono per le separazioni previo pre-trattamento. Nella frazione grossolana (che compone il 20-30% della sabbia intera) sono più abbondanti le particelle che hanno dimensioni comprese fra 420 e 297 µm, mentre in quella non tracimabile sono più abbondanti le particelle con dimensioni superiori a 420 µm. Nel campione SRR4220005 sono presenti due sotto-frazioni pelitiche (quella separata a più basso flusso è stata chiamata “pelitica”, quella separata a più alto flusso è stata chiamata “nera” per il colore), a differenza del campione retrodunale di Marina di Vecchiano. Come per la frazione fine, anche per quelle nere e pelitiche sono più abbondanti le particelle con dimensioni inferiori a 297 µm. Per due delle tre separazioni effettuate, la percentuale in peso delle particelle con dimensioni inferiori a 297 µm nella frazione pelitica nera è più alta che nella frazione pelitica più fine. Tale risultato pare anomalo, perché per la separazione della frazione nera è sempre stato adoperato un flusso che è il doppio rispetto a quello per la separazione della frazione pelitica più fine. Bisogna però specificare che dopo la centrifugazione della sospensione colloidale per ottenere la frazione pelitica più fine, questa è stata seccata in stufa fino a completa disidratazione. Il riscaldamento ha causato l’aggregamento delle particelle della frazione pelitica più fine in un’unica “zolla terrosa” (nonostante il pre-trattamento). Perciò la “zolla” è stata triturata in un mortaio. Il risultato del vaglio della frazione pelitica più fine dipende quindi unicamente da quanto finemente è stata tritata la “zolla”. Tuttavia, il pre-trattamento incide sulla quantità relativa di frazione pelitica più fine accumulata: 1,1% per la separazione senza pretrattamento; 3,7% e 4,3% per le due separazioni previo pretrattamento.

Conclusioni

I dati di caratterizzazione quantitativa e qualitativa del materiale organico, estratto con dclorometano dai campioni di sabbia prelevati sul litorale pisano, confermano gli andamenti di concentrazione, già osservati in lavori precedenti, effettuati sulla stessa matrice, in relazione alla natura della zona di campionamento (battiglia, berma di tempesta, retro-duna). In particolare sono state osservate concentrazioni dell'ordine di 20 mg/kg di materiale estratto dalla sabbia di battiglia, 30 mg/kg per la berma di tempesta (zona d'accumulo dei detriti plastici) e 40 mg/kg per la sabbia retrodunale.

La caratterizzazione IR del materiale estratto ha evidenziato la presenza di molecole organiche compatibili con i processi di degradazione dei polimeri che sono più frequentemente identificati tra i detriti spiaggiati, ossia le poliolefine e il polistirene. Inoltre, come già dimostrato in lavori precedenti, il materiale estratto è della stessa natura del materiale estraibile direttamente dai detriti polimerici spiaggiati.

Inoltre, l'analisi SEM-EDX del materiale derivante dalla frammentazione dei detriti polimerici mostra chiaramente lo sfaldamento dovuto al cambiamento delle proprietà meccaniche, chimiche e chimico-fisiche delle macromolecole di origine polimerica, indotto dai processi di degradazione foto-chimica.

Inoltre, nell'ambito del presente lavoro, è stato realizzato un sistema per la separazione dimensionale delle particelle di sabbia, basato sul processo di elutriazione in flusso, inizialmente sperimentato per la flottazione dei detriti plastici di dimensione inferiori a 2 mm contenuti nei campioni di sabbia. Questo sistema si è dimostrato promettente per la tipologia di matrice trattata, oltre a essere utile anche per la caratterizzazione dimensionale della matrice sabbia, soprattutto per quanto riguarda la separazione pelitico-non pelitico.

Le prime prove hanno consentito di individuare un intervallo di velocità lineari ascensionali del fluido (1-10 dm/min) entro il quale la separazione della frazione pelitica da quella non pelitica non è particolarmente dipendente dalla velocità stessa, indicando un vuoto significativo nella distribuzione granulometrica.

L'estrazione con dclorometano dalle frazioni granulometriche separate dalla sabbia hanno consentito di valutare come i prodotti di degradazione dei polimeri si distribuiscono in funzione della dimensione delle particelle. Le maggiori quantità in assoluto sono state rivelate nella frazione non pelitica, poiché essa è presente in quantità preponderante rispetto a quella pelitica. Le particelle di sabbia della frazione pelitica, d'altra parte, hanno un rapporto superficie/volume tale da pre-concentrare elevate quantità di prodotti di degradazione dei polimeri (dell'ordine di centinaia di mg/kg di frazione pelitica).

Dal confronto degli spettri FT-IR degli estratti con quelli che si riferiscono a polvere di materiale degradato tal quale, estratto dal materiale degradato e polvere del residuo post-estrazione, è possibile ipotizzare che i prodotti di prima degradazione (meno polari e a maggior peso molecolare) sono prevalenti sulla superficie delle particelle della frazione non pelitica. L'azione abrasiva della sabbia grossolana e i processi foto-ossidativi causano nel tempo un'ulteriore degradazione di questi composti. I prodotti di avanzata degradazione (polari e a minor peso molecolare) sono prevalenti sulla superficie delle particelle della frazione pelitica.

La caratterizzazione con Py-GC/MS ha consentito di identificare i prodotti di pirolisi delle macromolecole che derivano dalla degradazione del polietilene e del polistirene.

Infine, la caratterizzazione elementare e superficiale delle particelle di sabbia con SEM-EDX ha consentito di rivelare la presenza di particelle con presenza significativa di metalli quali ferro, manganese e zirconio, nonché il diossido di titanio, che potrebbero essere coinvolti nei processi catalitici che portano alla riduzione del peso molecolare delle catene polimeriche.

Benché vi sia una certa sovrapposizione dimensionale fra le frazioni separate per elutriazione, il sistema messo a punto fornirebbe fondamentali vantaggi rispetto alla separazione per sola setacciatura:

1. Una separazione più netta della frazione pelitica.
2. Il lavaggio della frazione non pelitica consente la disaggregazione degli aggregati particellari, migliorabile previo pre-trattamento con bagno a ultrasuoni, permettendone dunque una corretta setacciatura.

Appendice

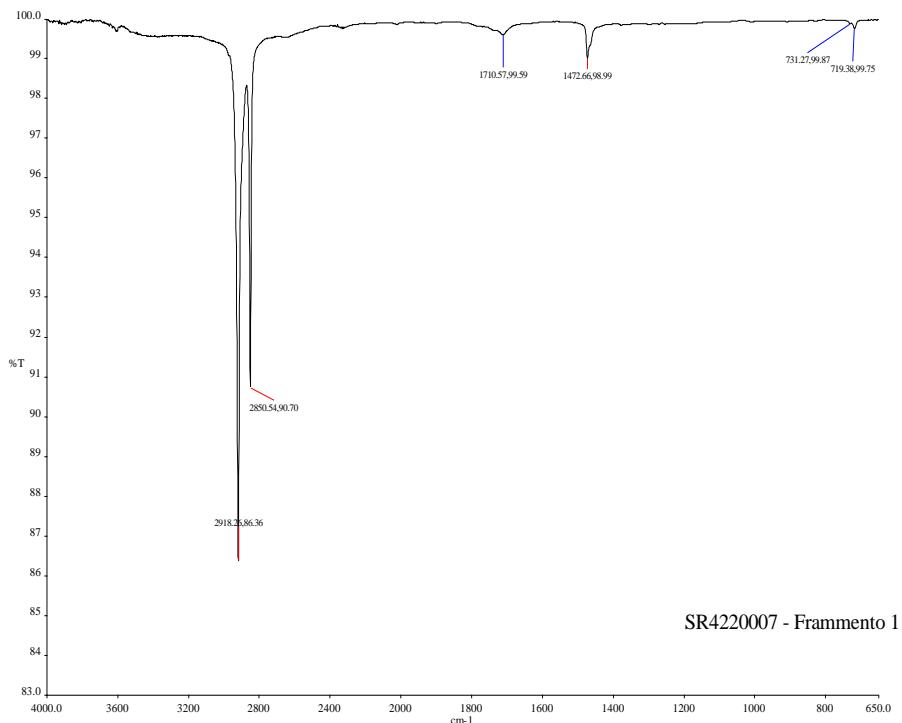


Fig. A.1.1 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 1 individuato nel campione SR4220007 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: v_s e v_a di CH_2 rispettivamente a 2850 e 2918 cm^{-1} , v di C=O a 1710 cm^{-1} , δ di CH_2 a 1472 cm^{-1} , γ_r di CH_2 a 719 cm^{-1} .

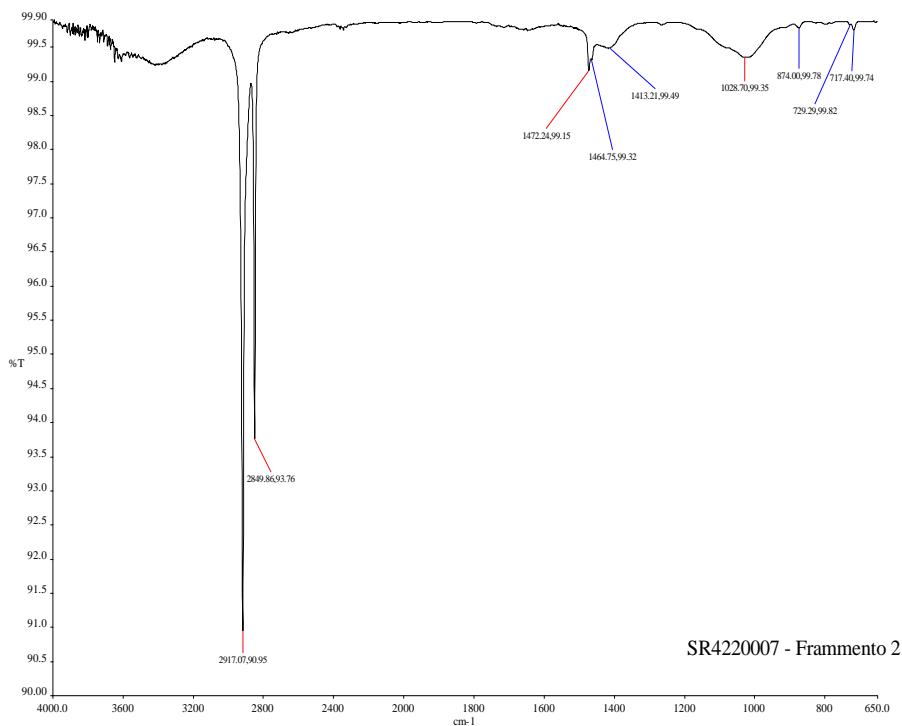


Fig. A.1.2 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 2 individuato nel campione SR4220007 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene: v_s e v_a di CH_2 rispettivamente a 2849 e 2917 cm^{-1} , δ di CH_2 a 1472 cm^{-1} , γ_r di CH_2 a 717 cm^{-1} .

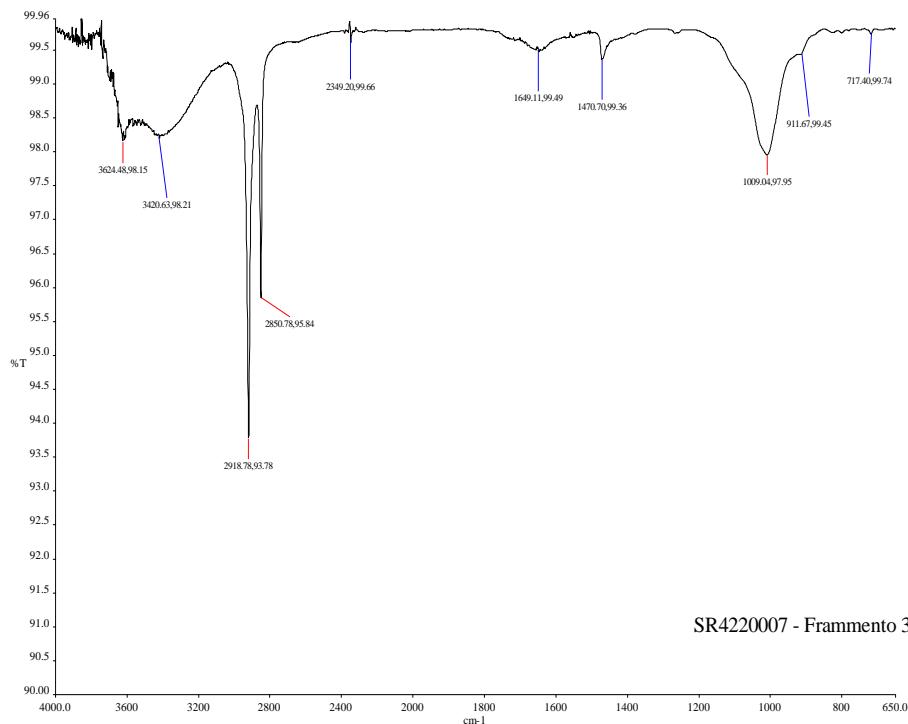


Fig. A.1.3 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 3 individuato nel campione SR4220007 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene (bagnato; ν di OH a 3450 cm^{-1} e δ di H_2O a 1649 cm^{-1}): ν_s e ν_a di CH_2 rispettivamente a 2850 e 2918 cm^{-1} , δ di CH_2 a 1470 cm^{-1} , γ_r di CH_2 a 717 cm^{-1} .

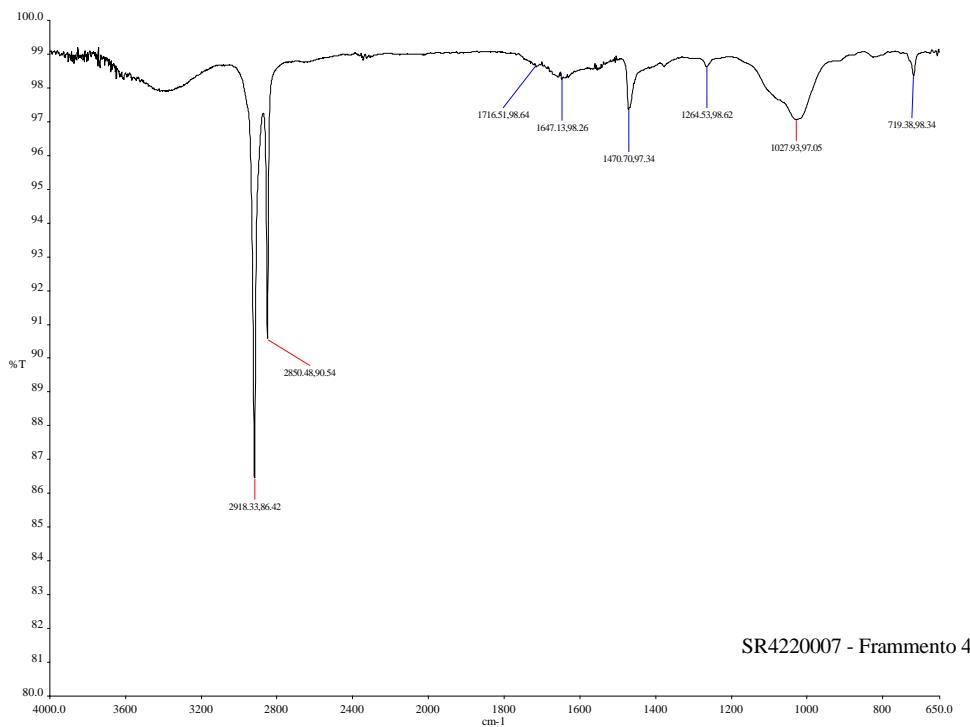


Fig. A.1.4 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 4 individuato nel campione SR4220007 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato e bagnato: ν di OH oltre i 3000 cm^{-1} , ν_s e ν_a di CH_2 rispettivamente a 2850 e 2918 cm^{-1} , ν di C=O a 1716 cm^{-1} , δ di CH_2 a 1470 cm^{-1} , γ_r di CH_2 a 719 cm^{-1} .

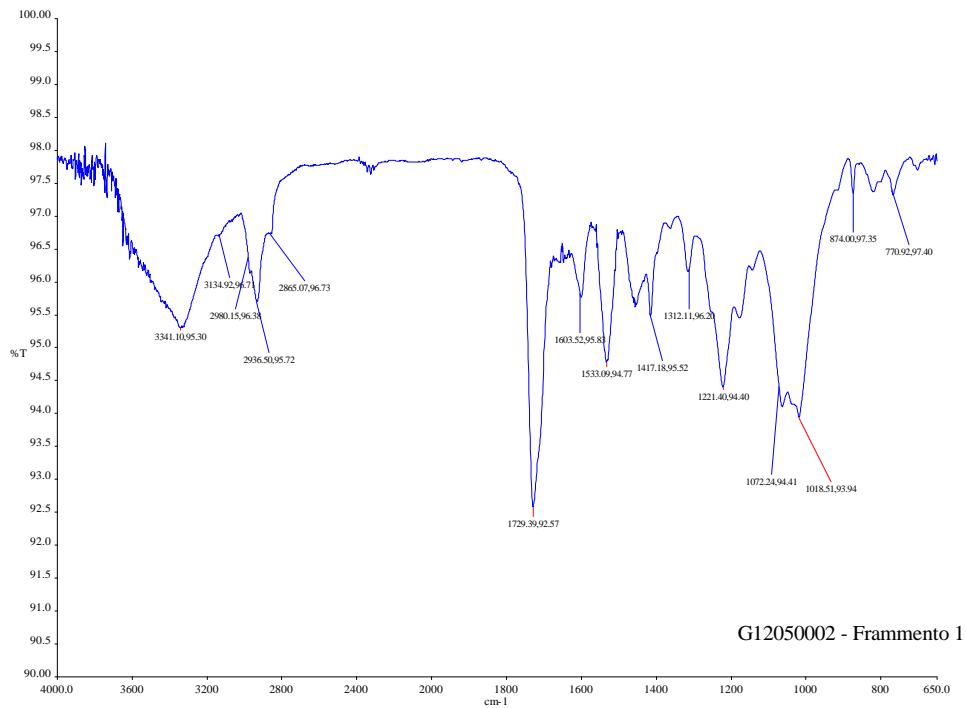


Fig. A.1.5 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 1 individuato nel campione G12050002 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polimetilmetacrilato^[84]: ν di OH a 3341 cm^{-1} , ν di C=O a 1729 cm^{-1} (segna molto intenso), ν_s e ν_a dei CH rispettivamente a 2865 e 2936 cm^{-1} con una spalla corrispondente a ν_a dei CH_3 a 2980 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1417 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1312 cm^{-1} , ν dei C-O a 1072 e 1018 cm^{-1} .

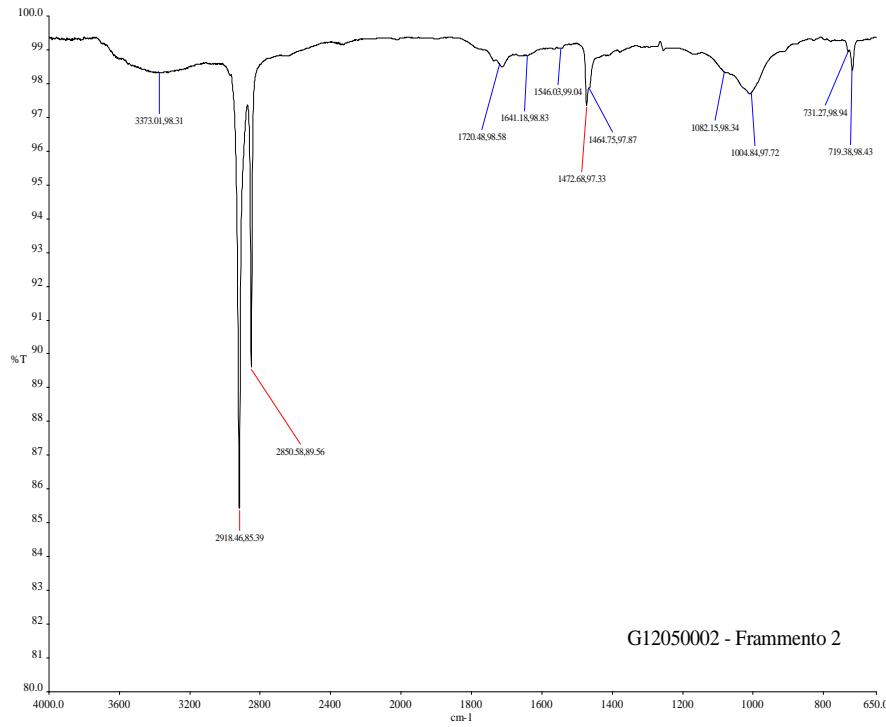


Fig. A.1.6 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 2 individuato nel campione G12050002 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: ν di OH a 3373 cm^{-1} , ν_s e ν_a di CH_2 rispettivamente a 2850 e 2918 cm^{-1} , ν di C=O a 1720 cm^{-1} , δ di CH_2 a 1472 cm^{-1} , γ_r di CH_2 a 719 cm^{-1} .

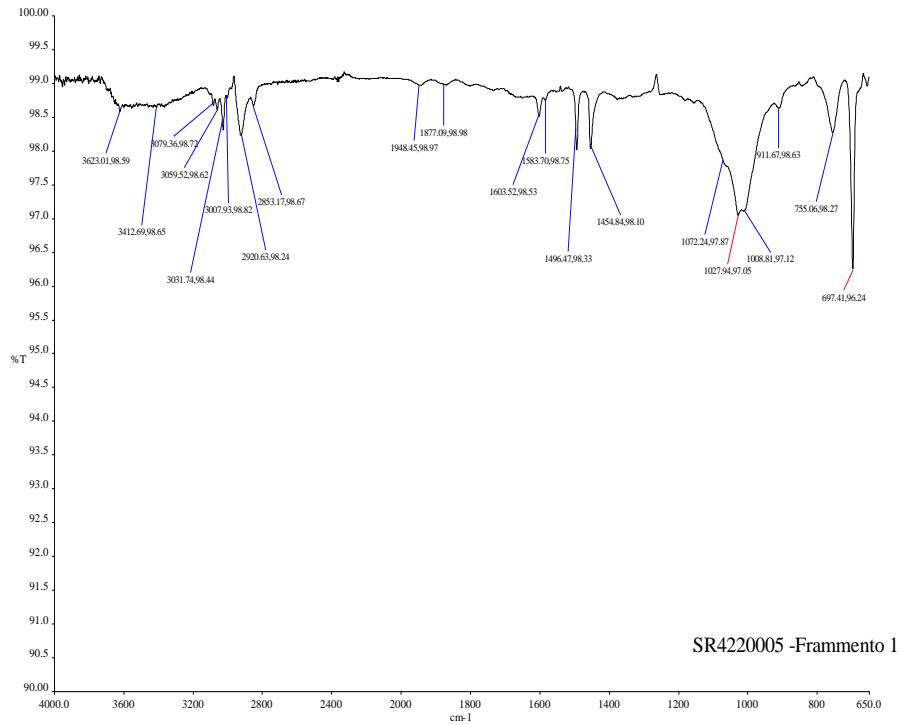


Fig. A.1.7 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 1 individuato nel campione SR4220005 (retrodunale). E' lo spettro del polistirene: ν dei CH aromatici a $3079, 3059, 3031$ e 3007 cm^{-1} , ν_s e ν_a dei CH₂ alifatici rispettivamente a 2853 e 2920 cm^{-1} , overtones dei γ_r dei CH aromatici a 1948 e 1877 cm^{-1} , ν dei C-C aromatici a $1603, 1583, 1496, 1454\text{ cm}^{-1}$ (quest'ultima banda può essere anche δ dei CH₂ alifatici), γ_r dei CH aromatici a 755 cm^{-1} , γ_r dei C-C aromatici a 697 cm^{-1} .

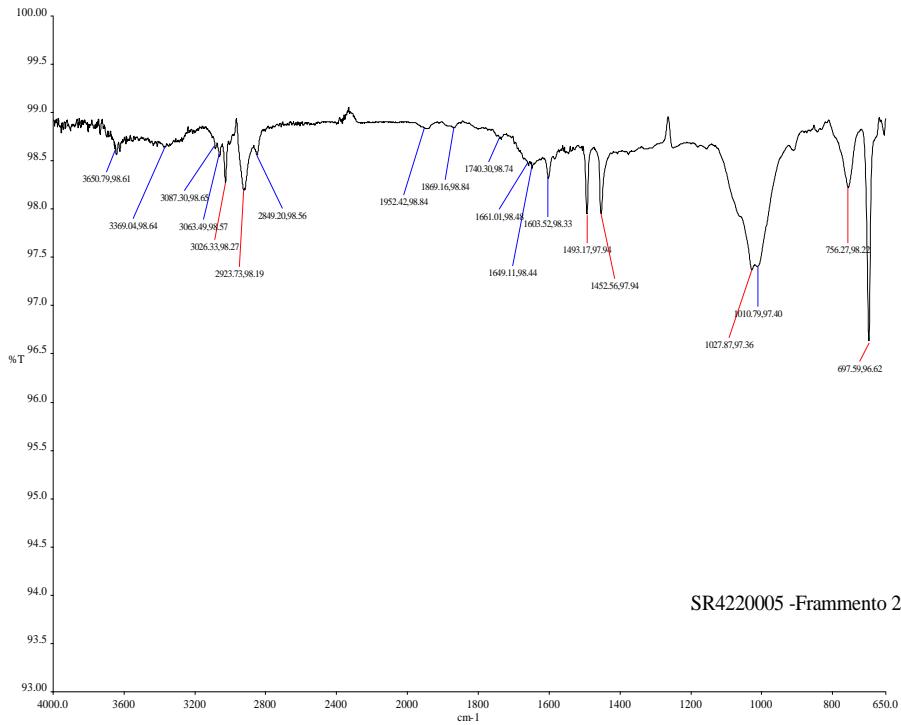


Fig. A.1.8 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 2 individuato nel campione SR4220005 (retrodunale). E' lo spettro del polistirene: ν dei CH aromatici a $3087, 3063, 3026\text{ cm}^{-1}$, ν_s e ν_a dei CH₂ alifatici rispettivamente a 2849 e 2923 cm^{-1} , overtones dei γ_r dei CH aromatici a $1952, 1869, 1740, 1661\text{ cm}^{-1}$, ν dei C-C aromatici a $1603, 1493, 1452\text{ cm}^{-1}$ (quest'ultima banda può essere anche δ dei CH₂ alifatici), γ_r dei CH aromatici a 756 cm^{-1} , γ_r dei C-C aromatici a 697 cm^{-1} .

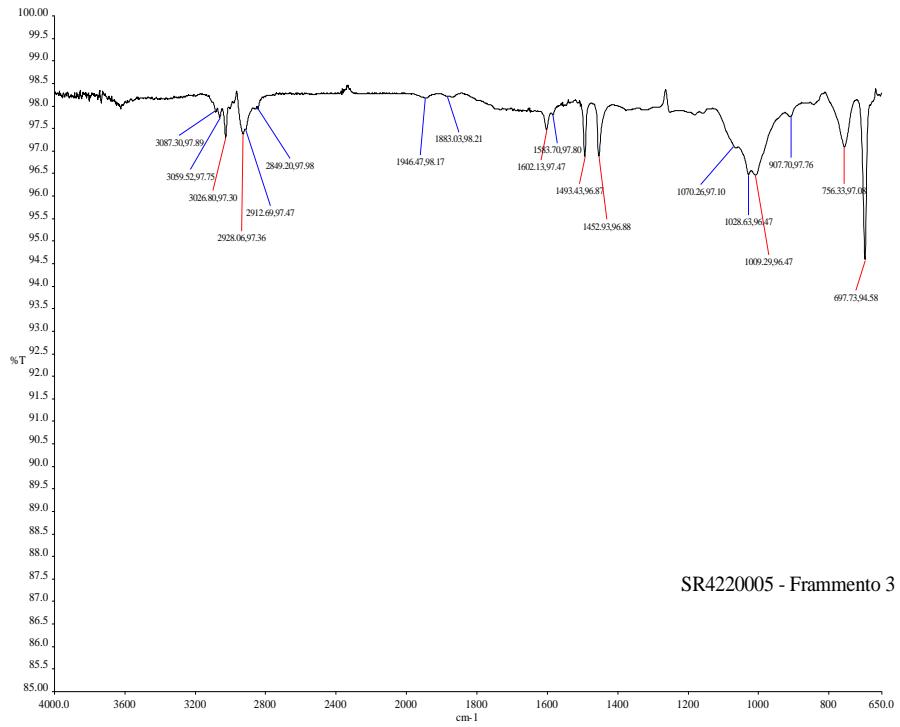


Fig. A.1.9 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 3 individuato nel campione SR4220005 (retrodunale). E' lo spettro del polistirene: ν dei CH aromatici a 3087 , 3059 , 3026 cm^{-1} , ν_s e ν_a dei CH_2 alifatici rispettivamente a 2849 e 2928 cm^{-1} , overtones dei γ_r dei CH aromatici a 1946 e 1883 cm^{-1} , ν dei C-C aromatici a 1602 , 1583 , 1493 , 1452 cm^{-1} (quest'ultima banda può essere anche δ dei CH_2 alifatici), γ_r dei CH aromatici 756 cm^{-1} , γ dei C-C aromatici a 697 cm^{-1} .

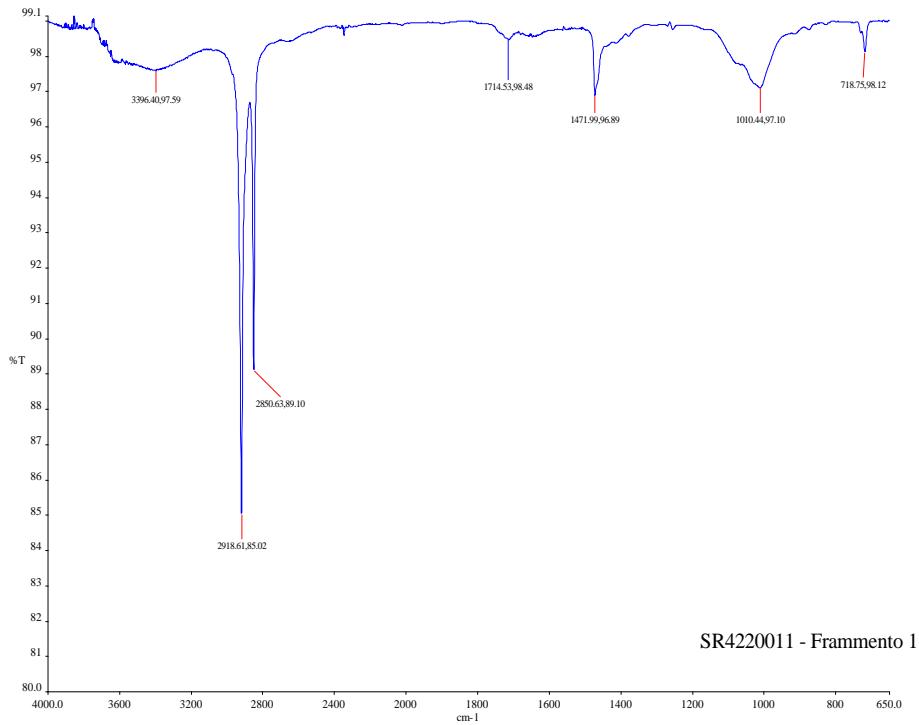


Fig. A.1.10 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 1 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2918 cm^{-1} , ν di C=O a 1714 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1471 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 718 cm^{-1} .



Fig. A.1.11 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 2 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2917 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1472 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 718 cm^{-1} , ν di C=O a 1713 cm^{-1} . Gli altri segnali si riferiscono a impurità e residui d'acqua.

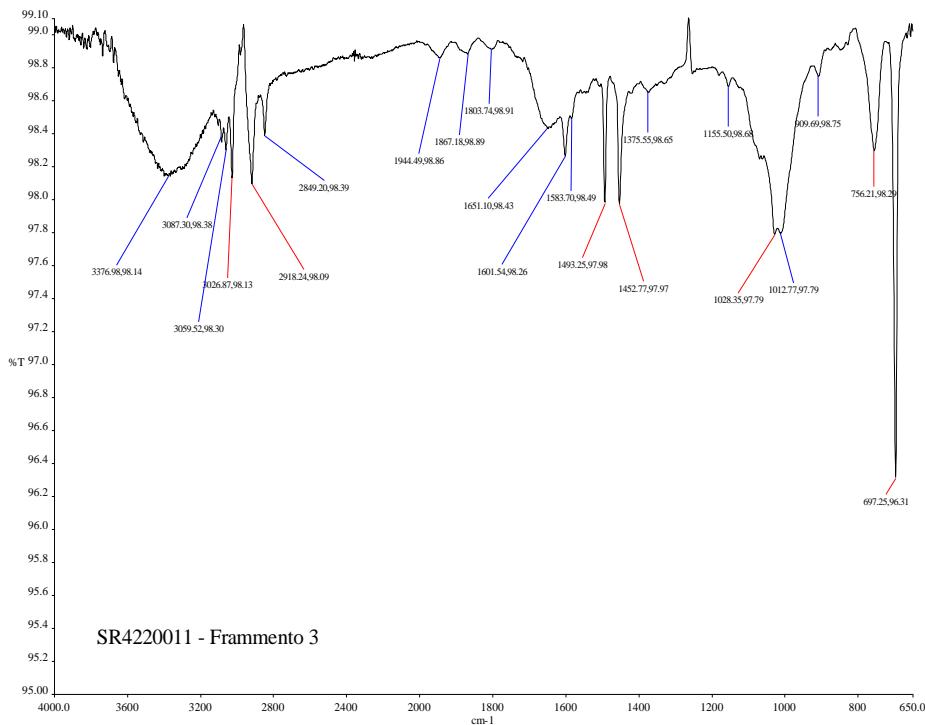


Fig. A.1.12 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 3 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polistirene: ν dei CH aromatici a 3087 , 3059 , 3026 cm^{-1} , ν_s e ν_a dei CH_2 alifatici rispettivamente a 2849 e 2918 cm^{-1} , overtones dei γ_r dei CH aromatici a 1944 , 1867 e 1803 cm^{-1} , ν dei C-C aromatici a 1601 , 1583 , 1493 , 1452 cm^{-1} (quest'ultima banda può essere anche δ dei CH_2 alifatici), γ_r dei CH aromatici 756 cm^{-1} , γ_r dei C-C aromatici a 697 cm^{-1} .

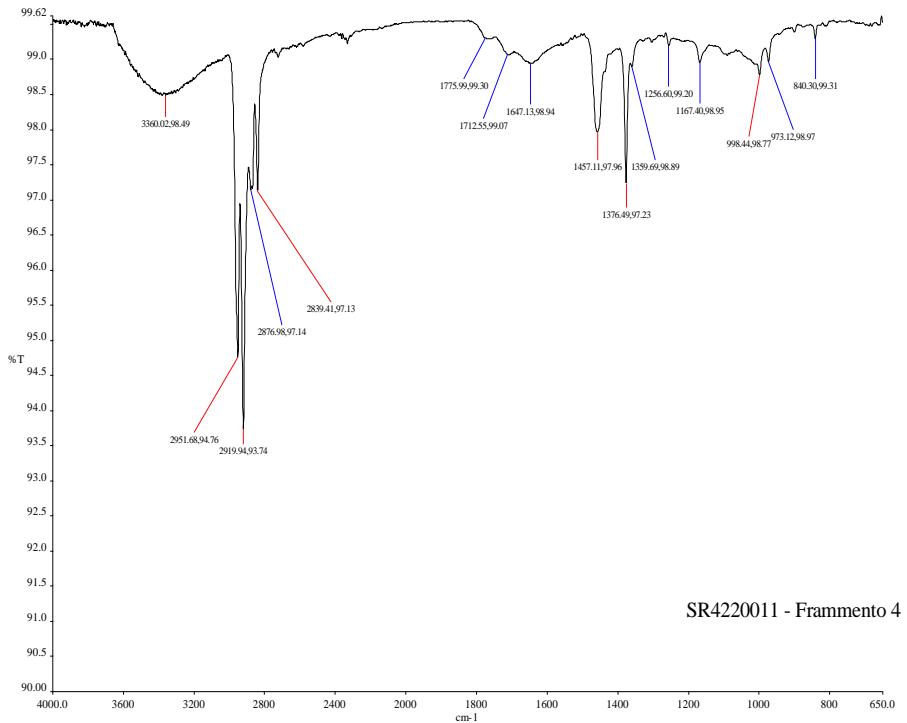


Fig. A.1.13 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 4 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polipropilene ossidato: ν di OH a 3360 cm^{-1} , v_s e v_a dei CH_2 rispettivamente a 2839 e 2919 cm^{-1} , v_s e v_a dei CH_3 rispettivamente a 2876 e 2951 cm^{-1} , ν dei C=O a 1712 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1457 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1376 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 840 cm^{-1} .

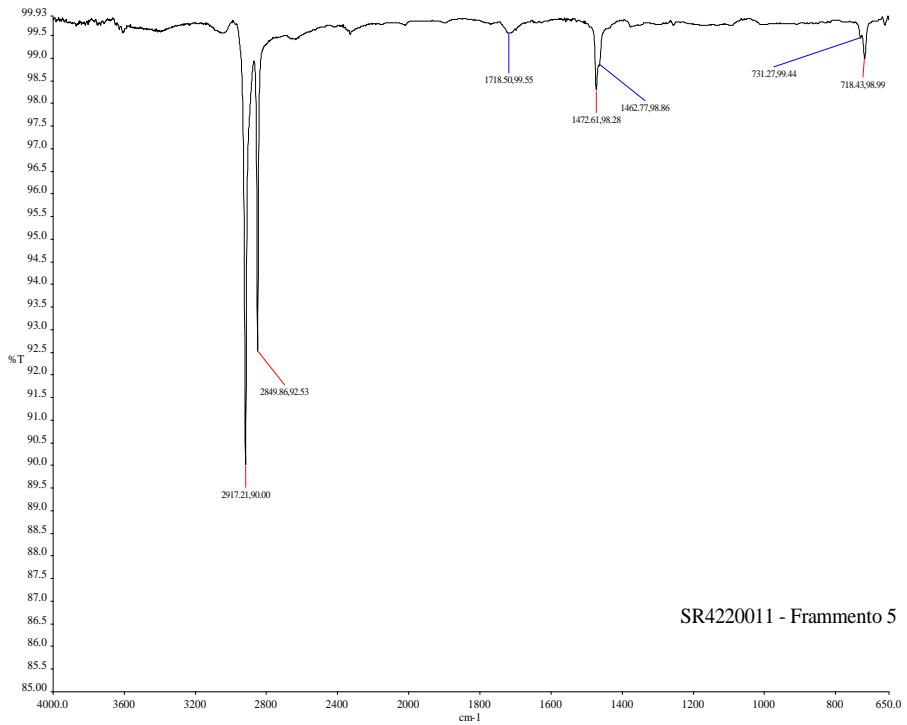


Fig. A.1.14 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 5 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: v_s e v_a dei CH_2 rispettivamente a 2849 e 2917 cm^{-1} , ν di C=O a 1718 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1472 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 718 cm^{-1} .

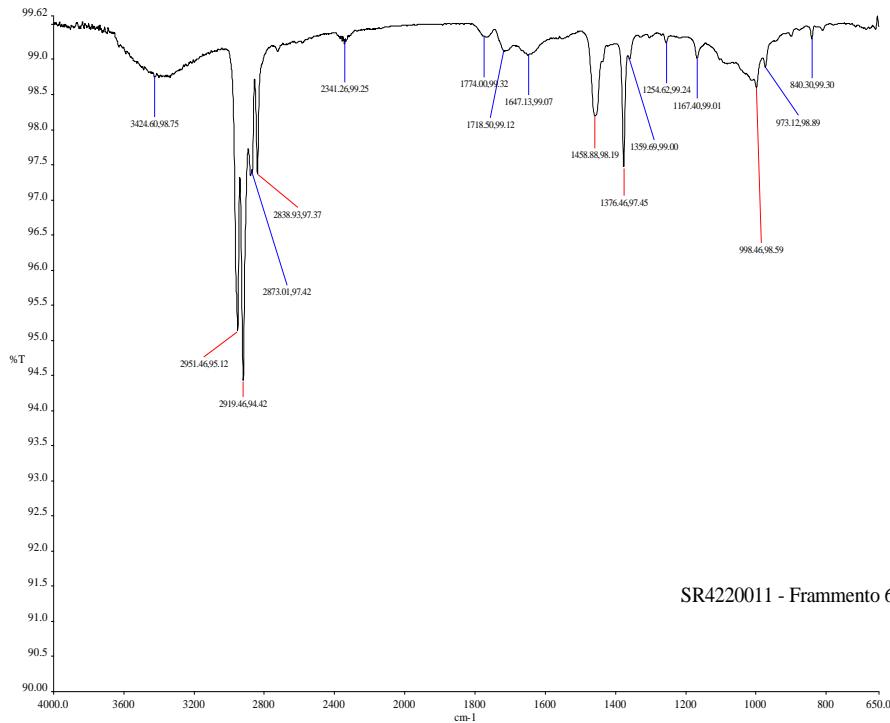


Fig. A.1.15 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 6 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polipropilene ossidato: ν di OH a 3424 cm^{-1} , v_s e v_a dei CH_2 rispettivamente a 2838 e 2919 cm^{-1} , v_s e v_a dei CH_3 rispettivamente a 2873 e 2951 cm^{-1} , ν di C=O a 1718 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1458 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1376 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 840 cm^{-1} .

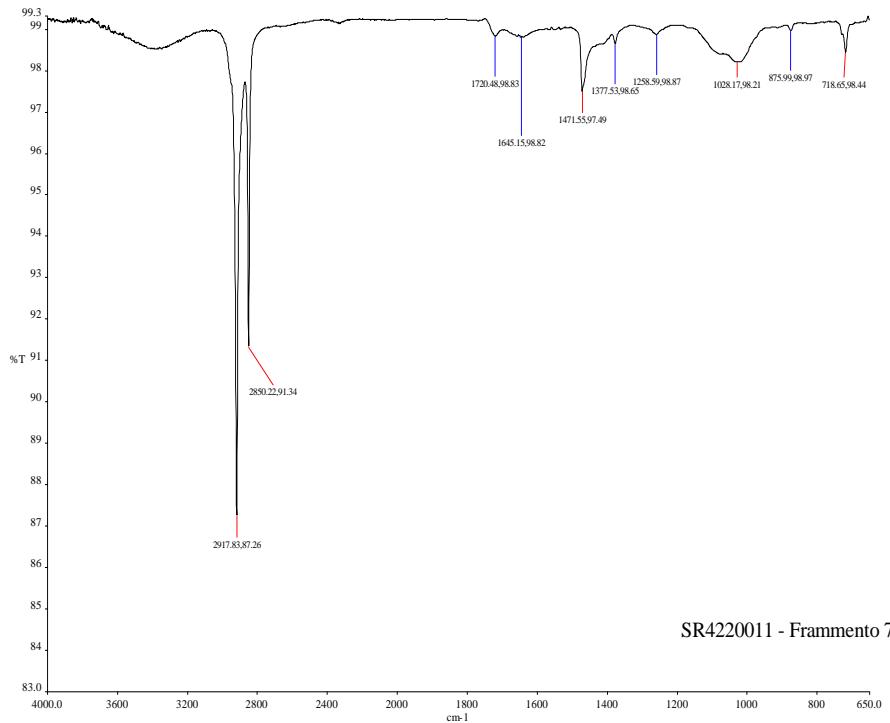


Fig. A.1.16 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 7 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: v_s e v_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2917 cm^{-1} , ν di C=O a 1720 cm^{-1} , δ CH_2 a 1471 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 718 cm^{-1} .

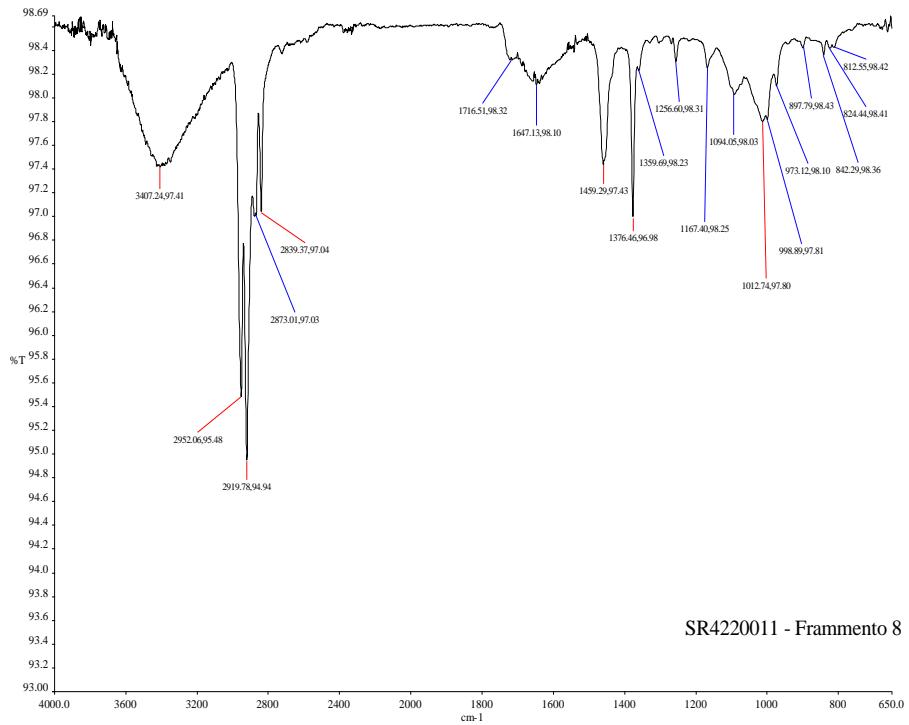


Fig. A.1.17 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 8 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polipropilene ossidato: ν di OH a 3407 cm^{-1} , ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2839 e 2919 cm^{-1} , ν_s e ν_a dei CH_3 rispettivamente a 2873 e 2952 cm^{-1} , ν di C=O a 1716 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1459 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1376 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 842 cm^{-1} .

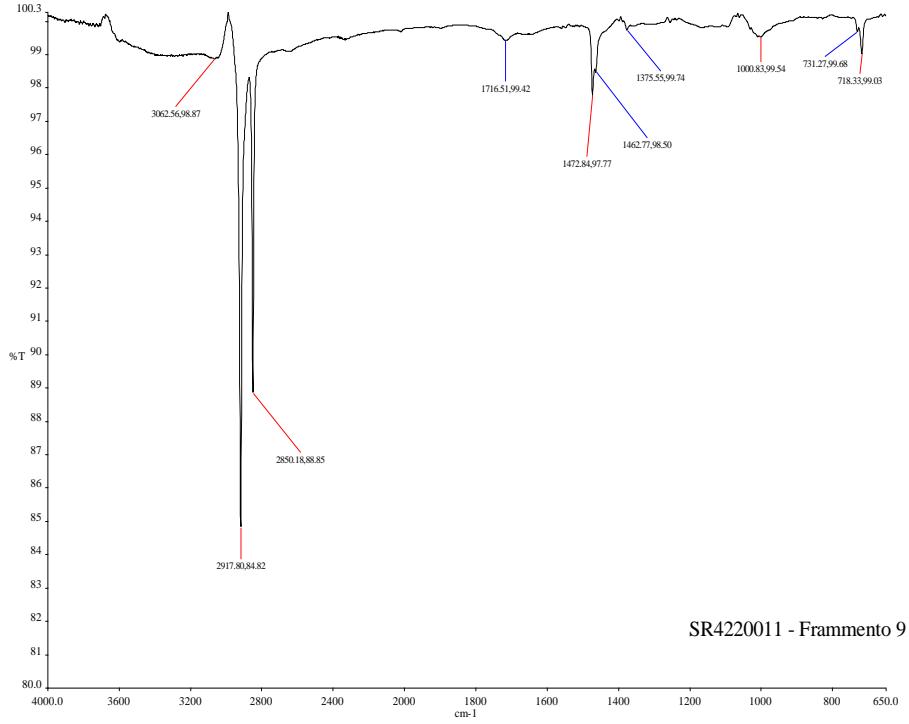


Fig. A.1.18 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 9 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2917 cm^{-1} , ν di C=O a 1716 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1472 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 718 cm^{-1} .

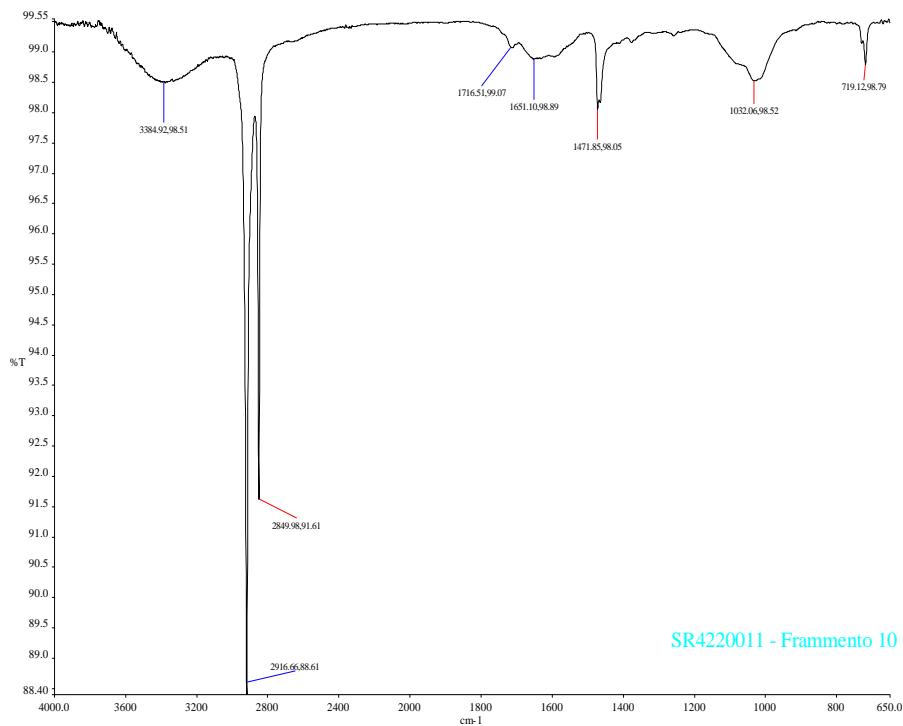


Fig. A.1.19 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 10 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2849 e 2916 cm^{-1} , ν di C=O a 1716 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1471 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 719 cm^{-1} .

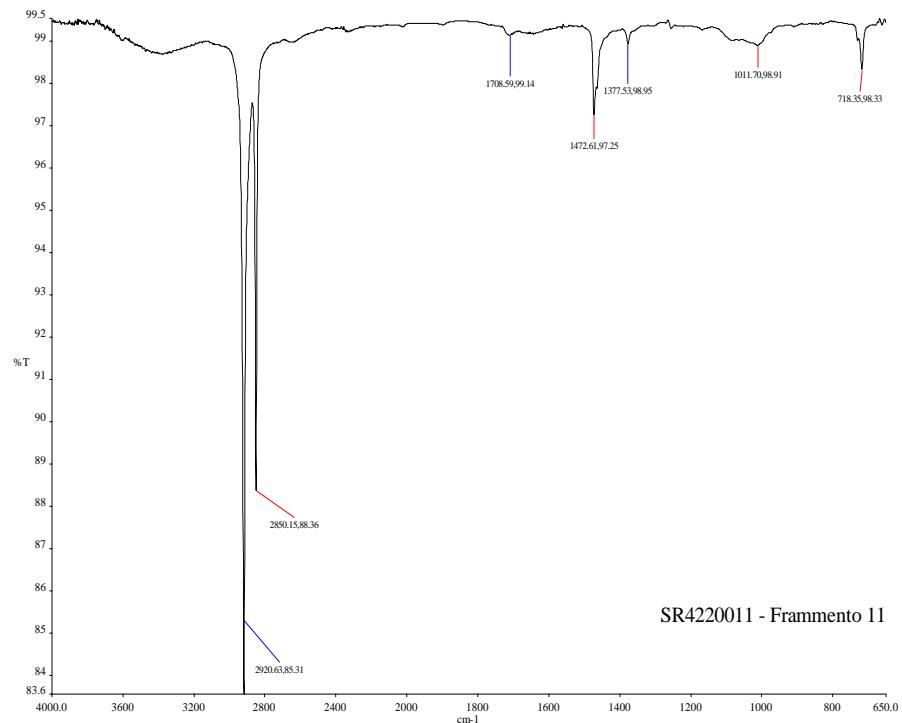


Fig. A.1.20 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 11 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2920 cm^{-1} , ν di C=O a 1708 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1472 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 718 cm^{-1} .

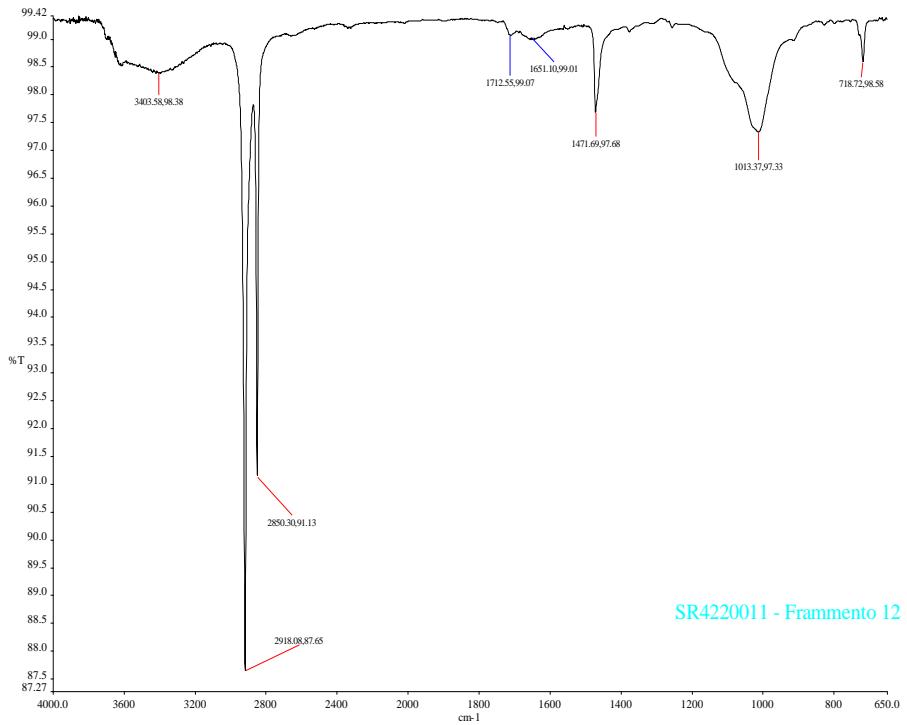


Fig. A.1.21 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 12 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2918 cm^{-1} , ν di C=O a 1712 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1471 cm^{-1} , γ , dei CH_2 a 718 cm^{-1} .

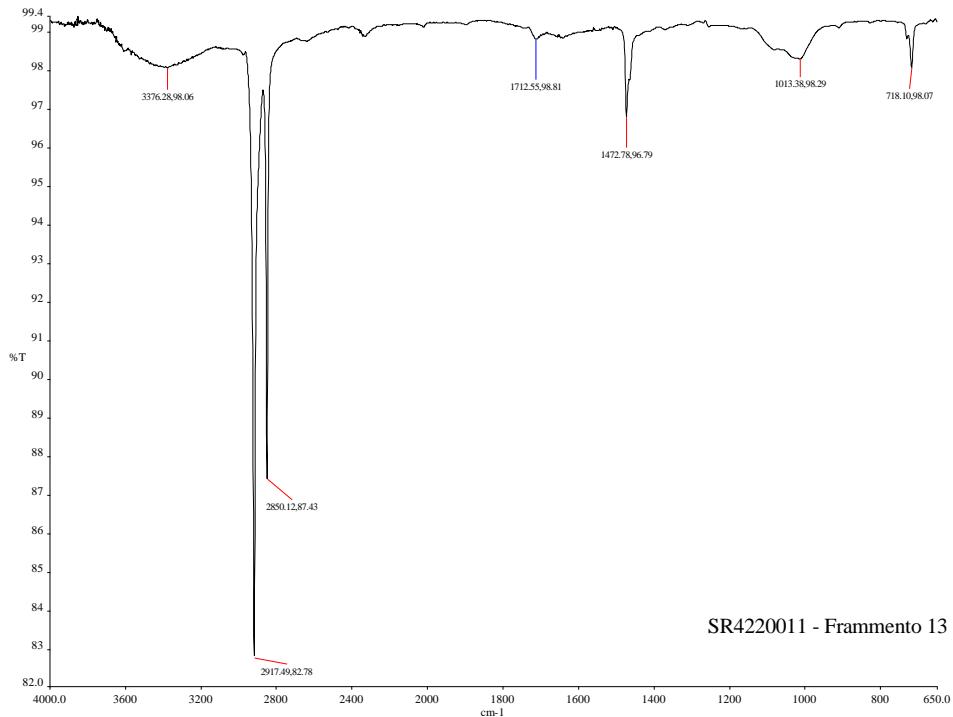


Fig. A.1.22 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 13 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2917 cm^{-1} , ν di C=O a 1712 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1472 cm^{-1} , γ , dei CH_2 a 718 cm^{-1} .

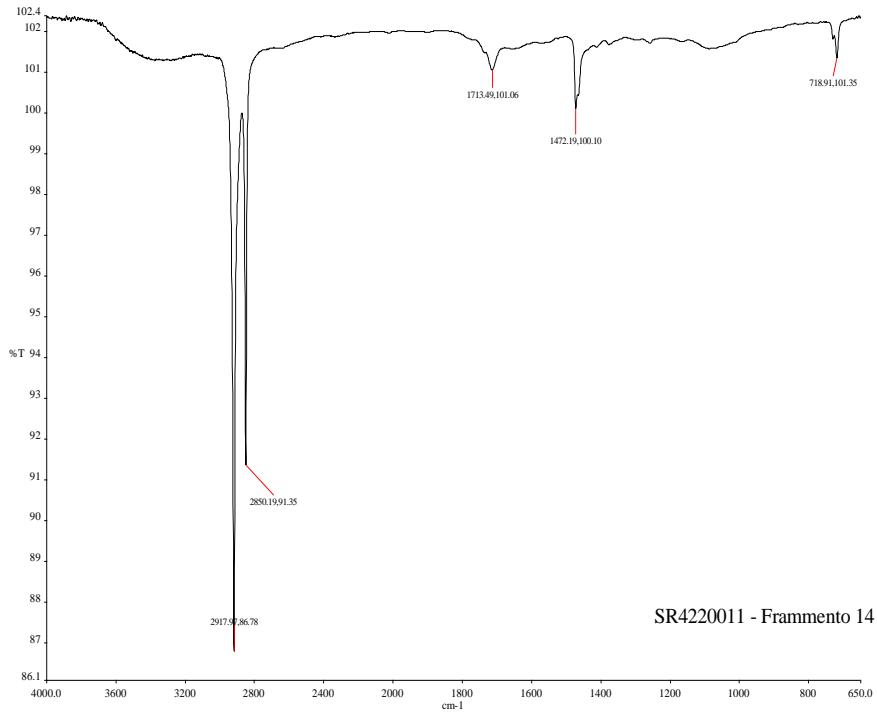


Fig. A.1.23 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 14 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: v_s e v_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2917 cm^{-1} , ν di C=O a 1713 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1472 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 718 cm^{-1} .

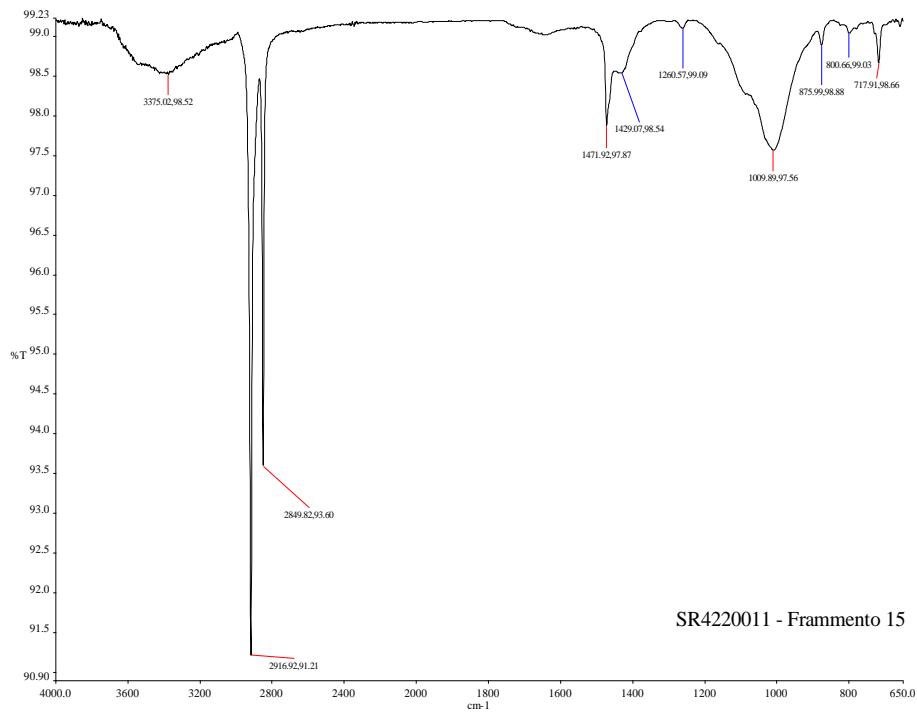


Fig. A.1.24 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 15 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene: v_s e v_a dei CH_2 rispettivamente a 2849 e 2916 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1471 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 717 cm^{-1} .

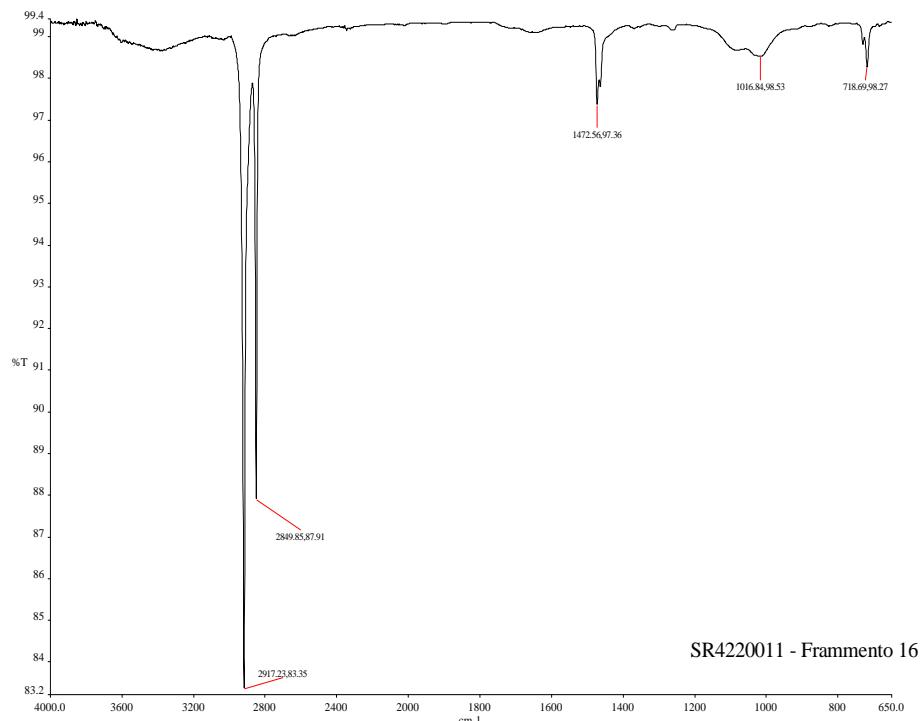


Fig. A.1.25 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 16 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene: ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2849 e 2917 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1472 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 718 cm^{-1} .

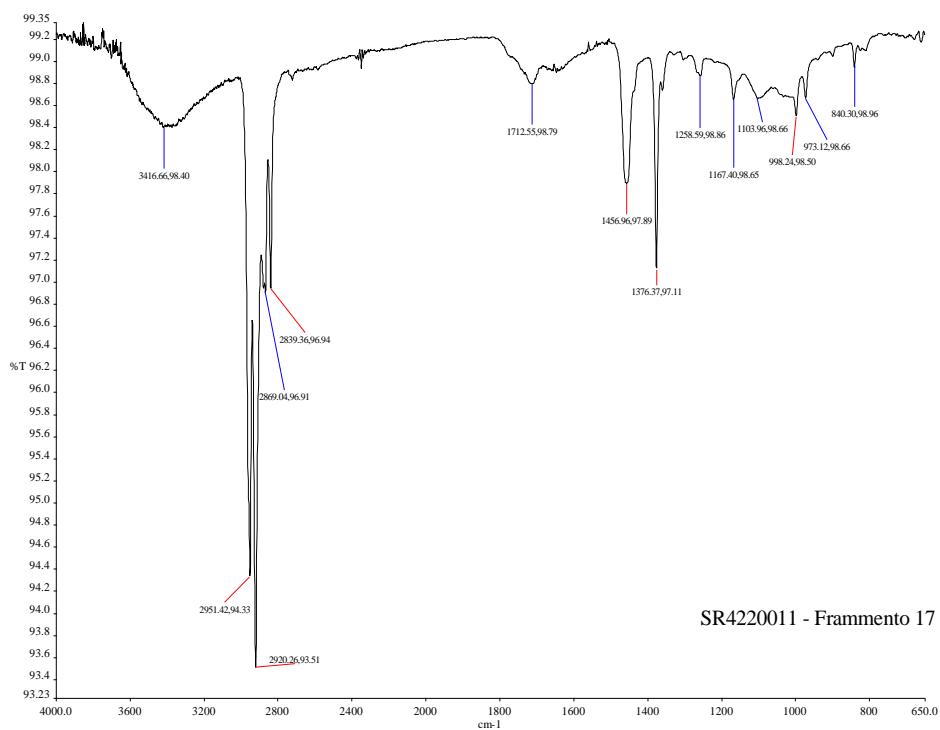


Fig. A.1.26 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 17 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polipropilene ossidato: ν di OH a 3436 cm^{-1} , ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2839 e 2920 cm^{-1} , ν_s e ν_a dei CH_3 rispettivamente a 2869 e 2951 cm^{-1} , ν di C=O a 1712 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1456 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1376 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 840 cm^{-1} .

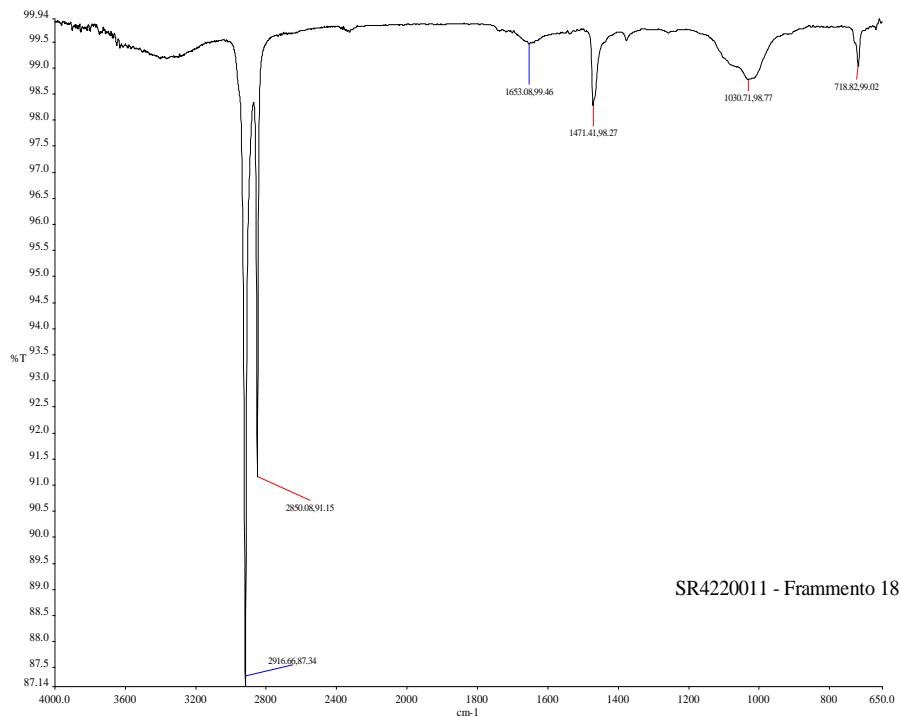


Fig. A.1.27 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 18 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene: ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2916 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1471 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 718 cm^{-1} .

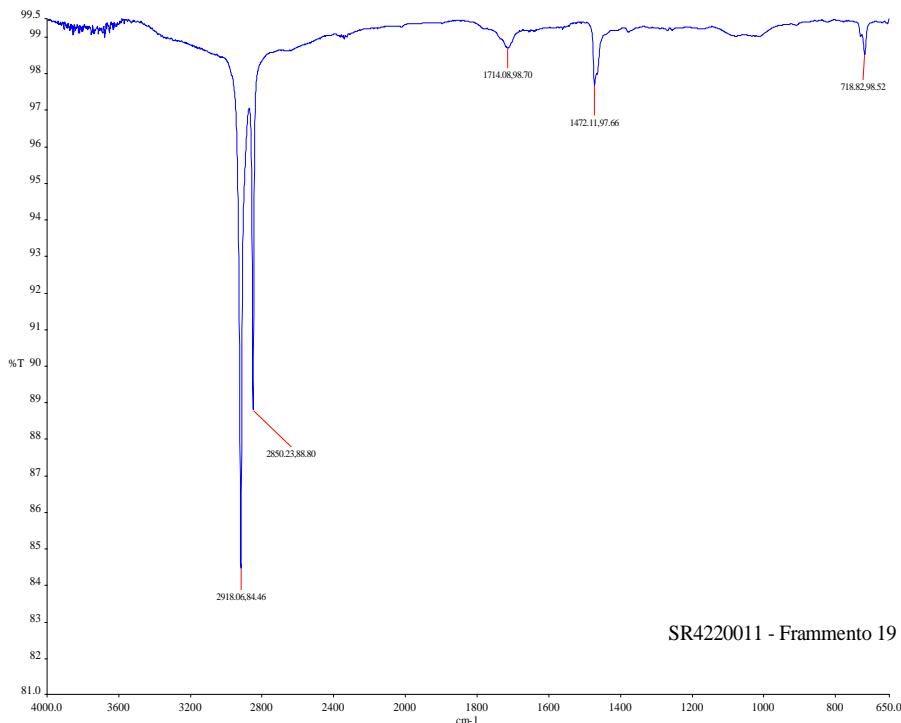


Fig. A.1.28 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 19 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2918 cm^{-1} , ν di C=O a 1714 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1472 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 718 cm^{-1} .

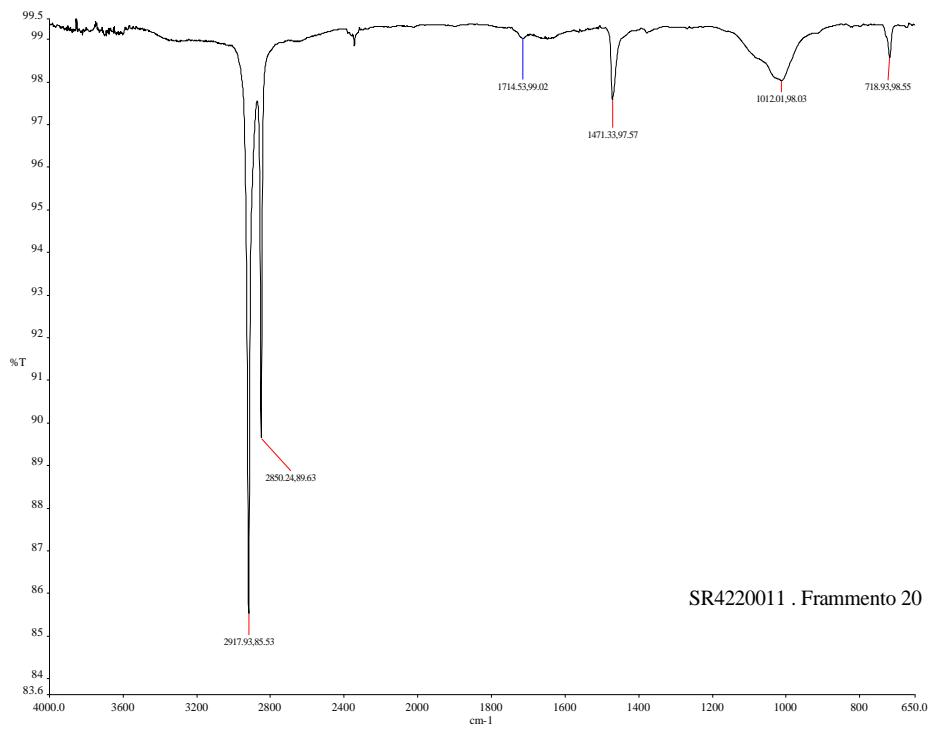


Fig. A.1.29 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 20 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2917 cm^{-1} , ν di C=O a 1714 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1471 cm^{-1} , γ , dei CH_2 a 718 cm^{-1} .

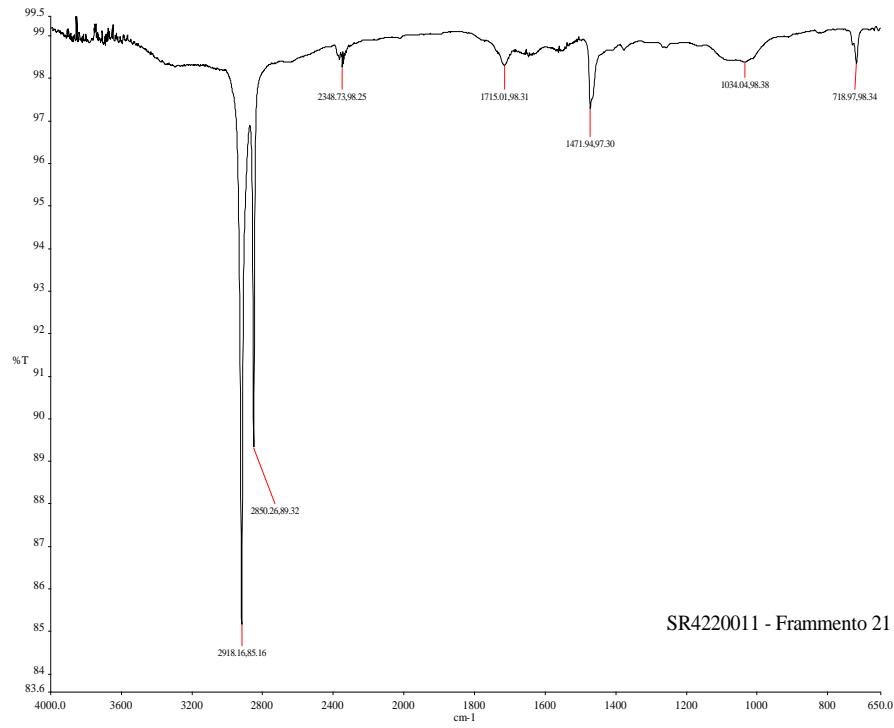


Fig. A.1.30 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 21 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2918 cm^{-1} , ν di C=O a 1715 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1471 cm^{-1} , γ , dei CH_2 a 718 cm^{-1} .

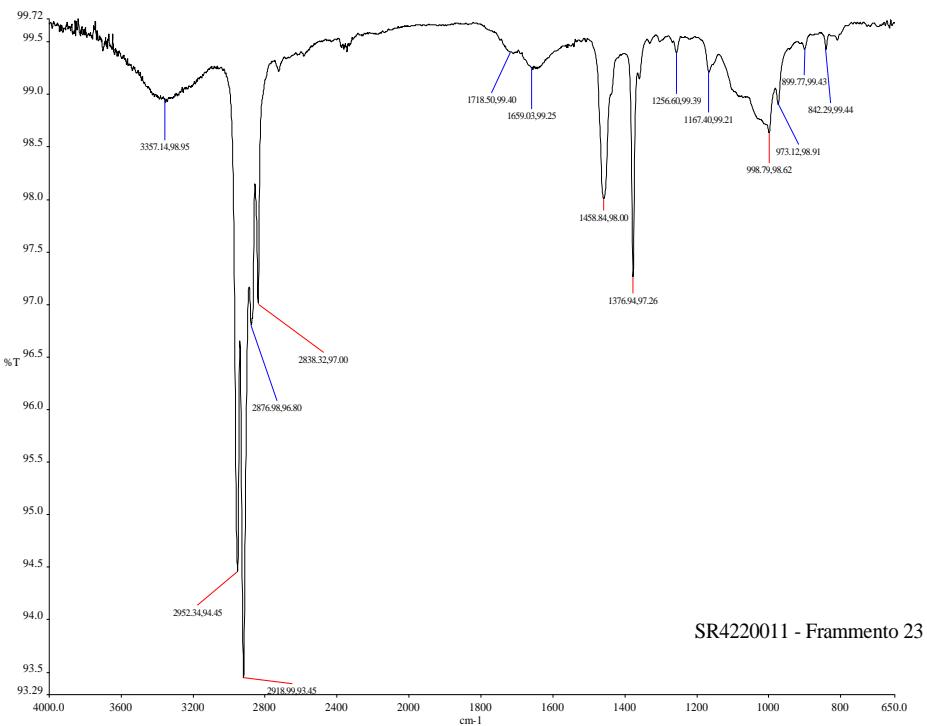


Fig. A.1.31 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 23 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polipropilene ossidato: ν di OH a 3357 cm^{-1} , v_s e v_a dei CH_2 rispettivamente a 2838 e 2918 cm^{-1} , v_s e v_a dei CH_3 rispettivamente a 2876 e 2952 cm^{-1} , ν di C=O a 1718 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1458 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1376 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 842 cm^{-1} .

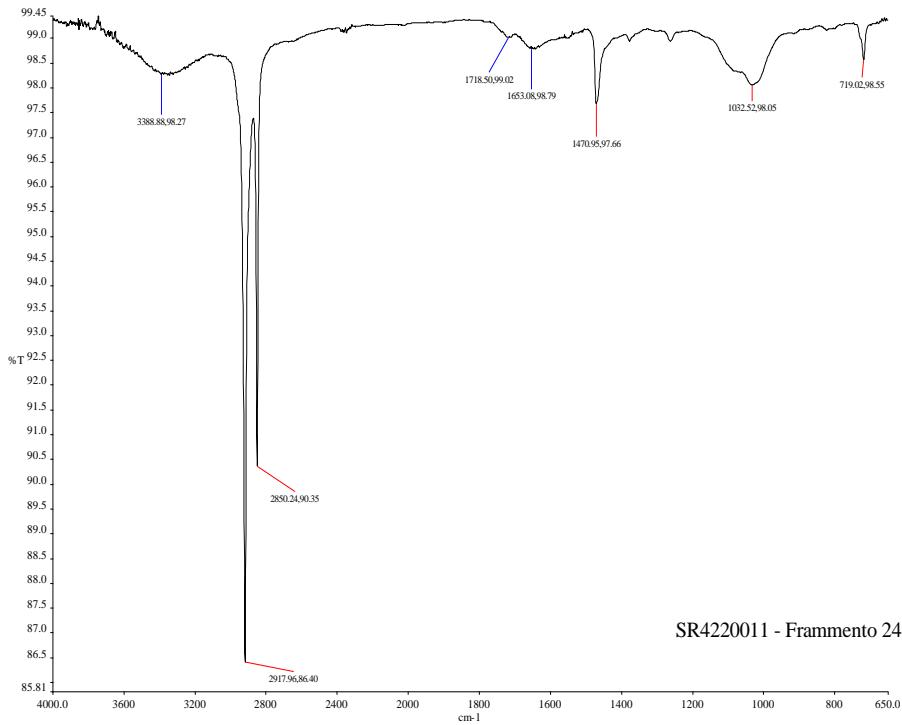


Fig. A.1.32 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 24 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: v_s e v_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2917 cm^{-1} , ν di C=O a 1718 cm^{-1} , δ CH_2 a 1470 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 719 cm^{-1} .

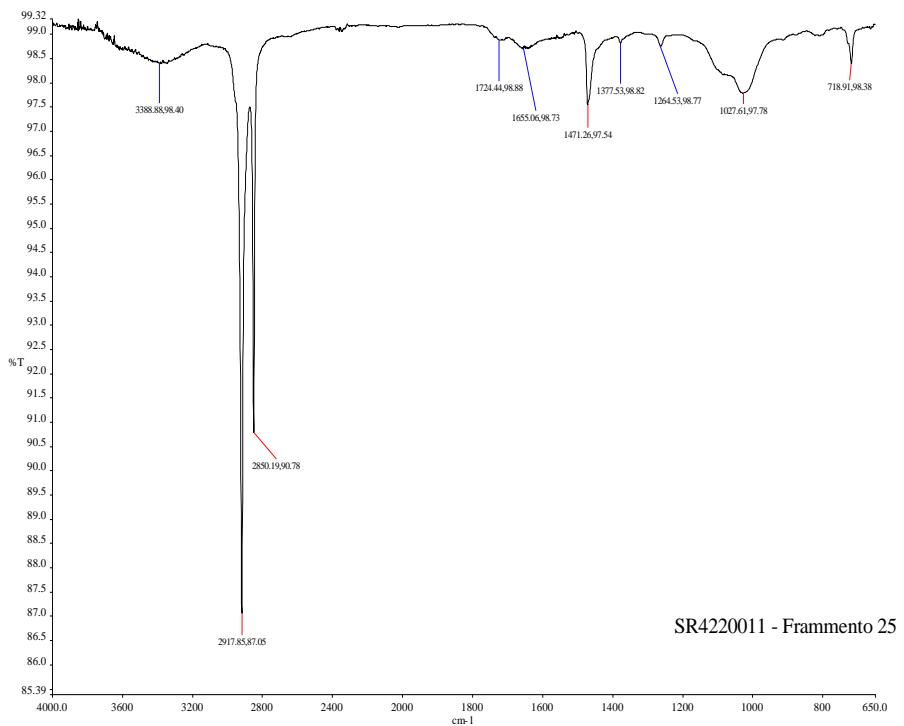


Fig. A.1.33 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 25 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato e frammentato: ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2917 cm^{-1} , ν di C=O a 1724 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1471 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1372 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 718 cm^{-1} .

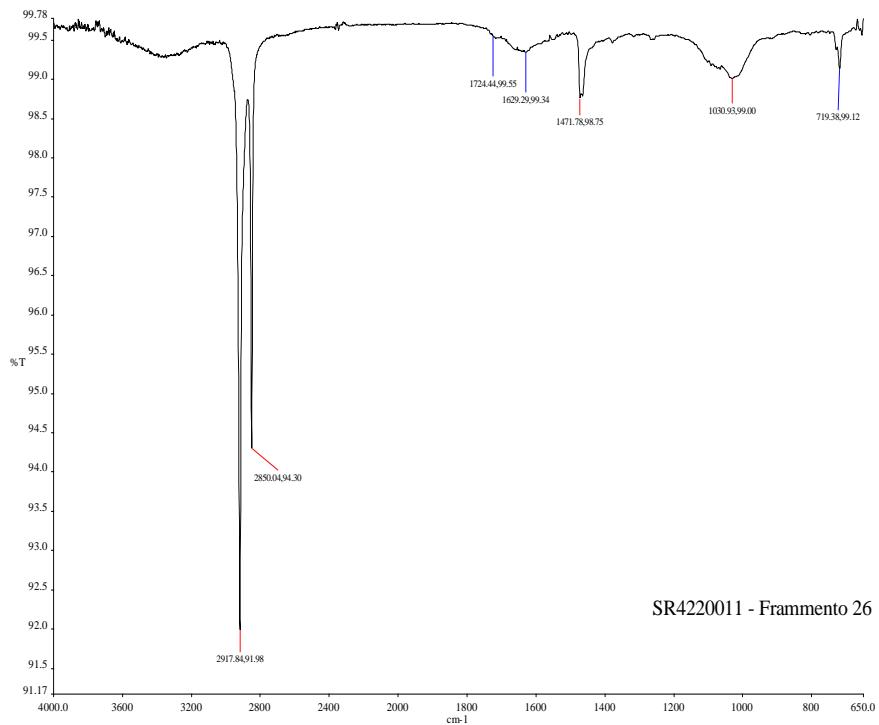


Fig. A.1.34 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 26 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2917 cm^{-1} , ν di C=O a 1724 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1471 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 719 cm^{-1} .

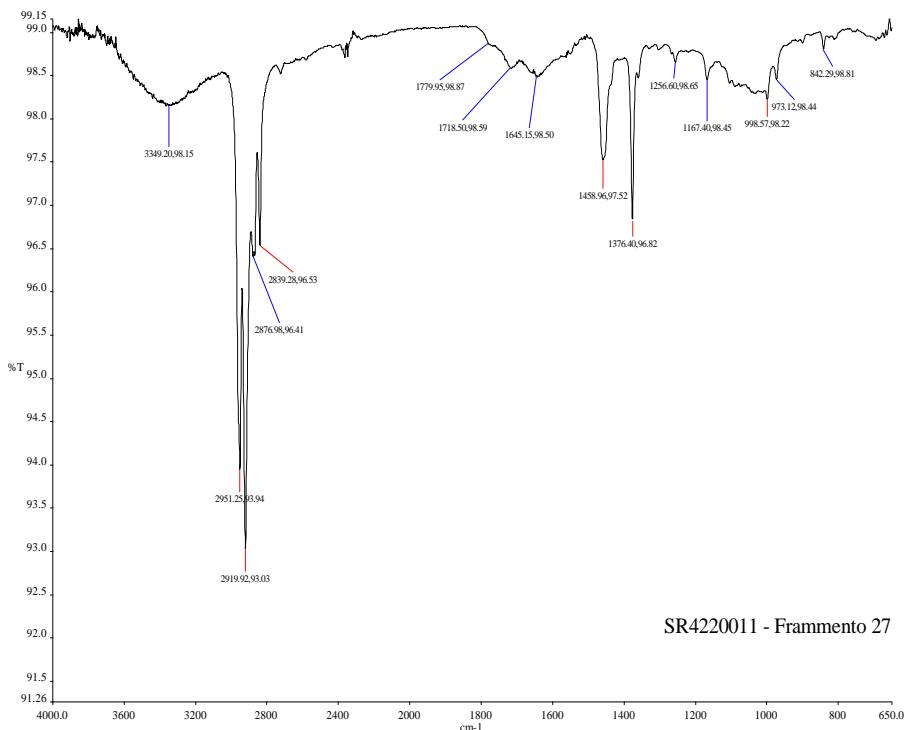


Fig. A.1.35 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 27 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polipropilene ossidato: ν di OH a 3349 cm^{-1} , v_s e v_a dei CH_2 rispettivamente a 2839 e 2919 cm^{-1} , v_s e v_a dei CH_3 rispettivamente a 2876 e 2951 cm^{-1} , ν di C=O a 1718 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1458 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1376 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 842 cm^{-1} .

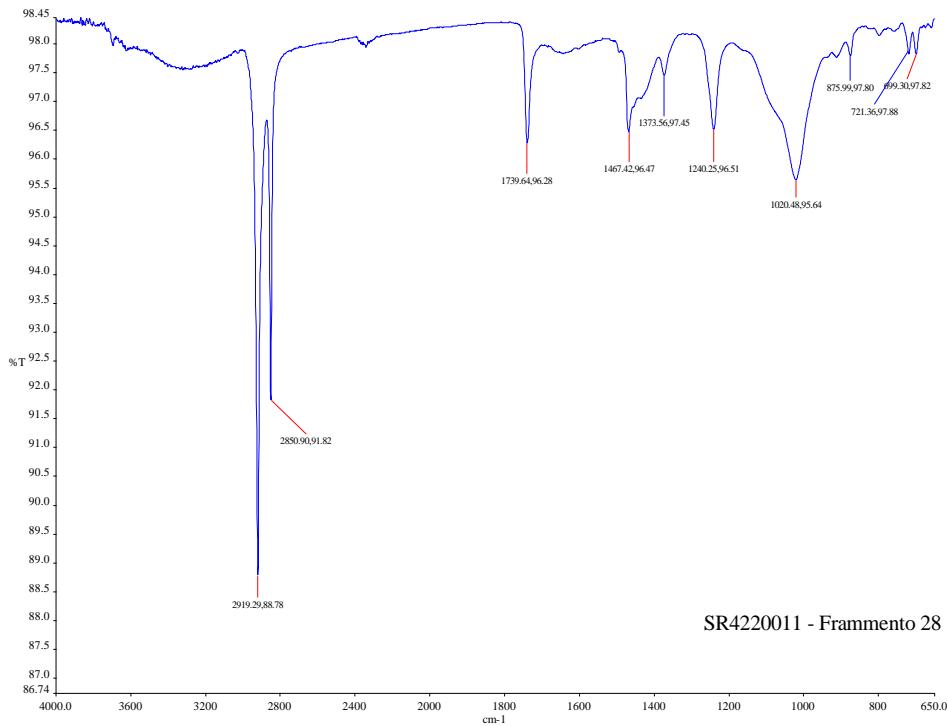


Fig. A.1.36 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 28 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: v_s e v_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2919 cm^{-1} , ν di C=O a 1739 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1467 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 721 cm^{-1} .

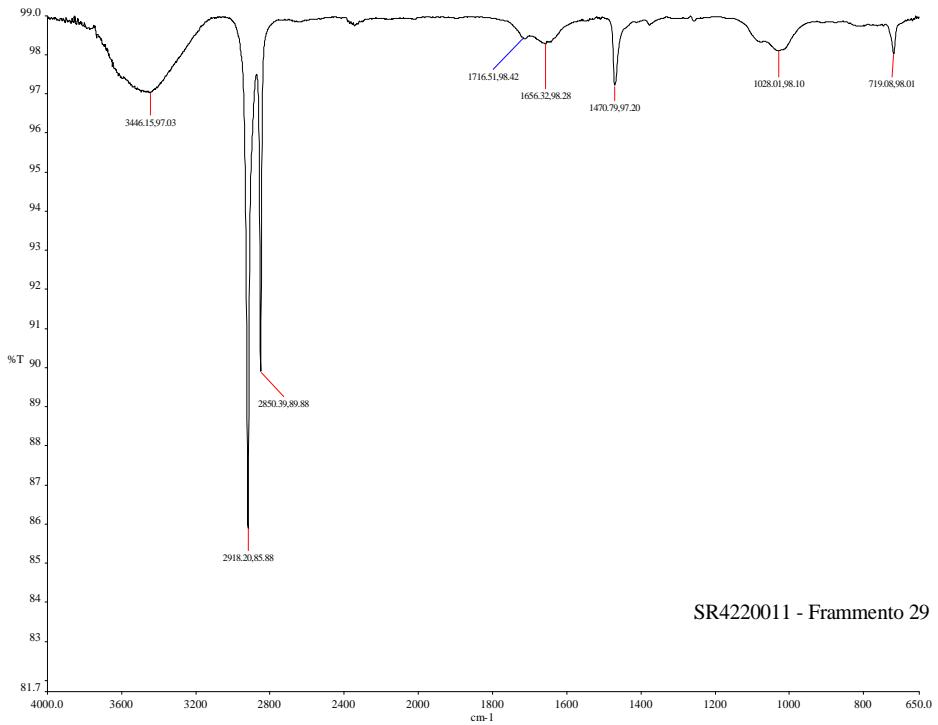


Fig. A.1.37 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 29 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2918 cm^{-1} , ν di C=O a 1716 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1470 cm^{-1} , γ , dei CH_2 a 719 cm^{-1} .

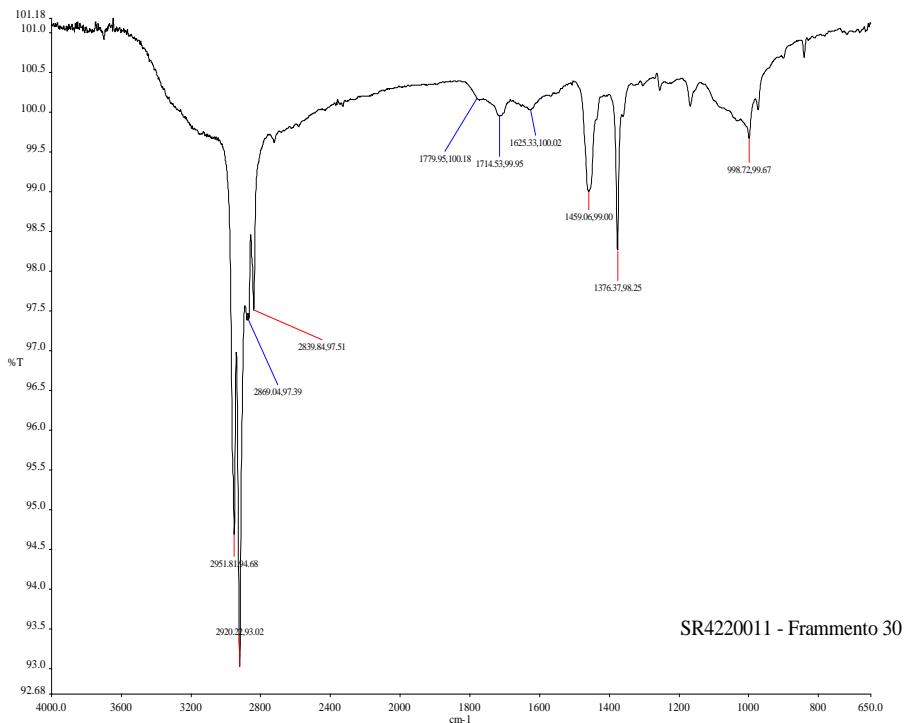


Fig. A.1.38 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 30 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polipropilene ossidato: ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2839 e 2920 cm^{-1} , ν_s e ν_a dei CH_3 rispettivamente a 2869 e 2951 cm^{-1} , ν di C=O a 1714 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1459 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1376 cm^{-1} .

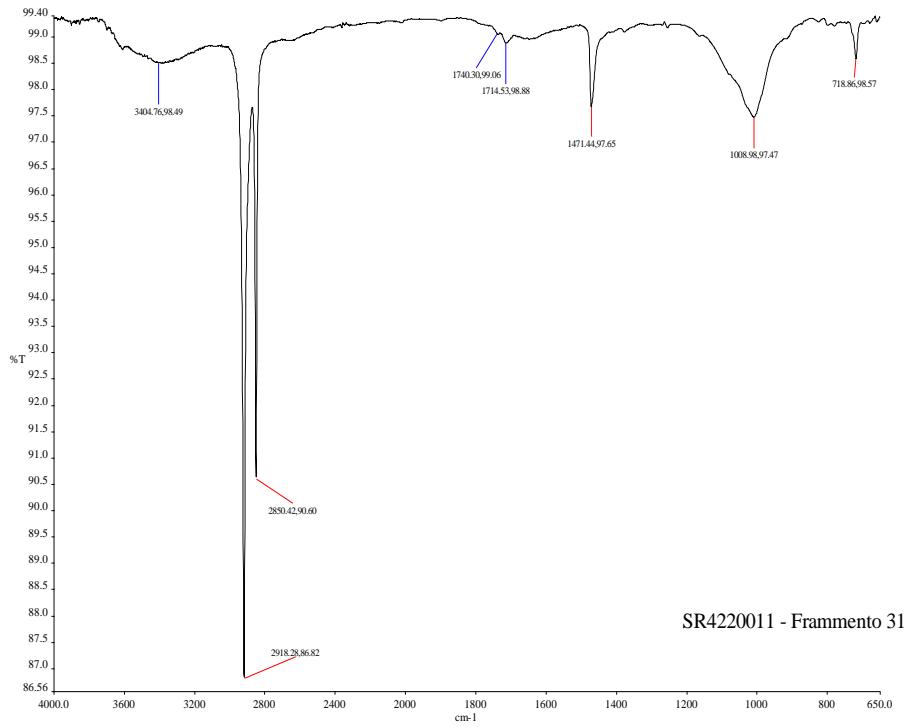


Fig. A.1.39 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 31 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2918 cm^{-1} , ν di C=O a 1740 e 1741 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1471 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 718 cm^{-1} .

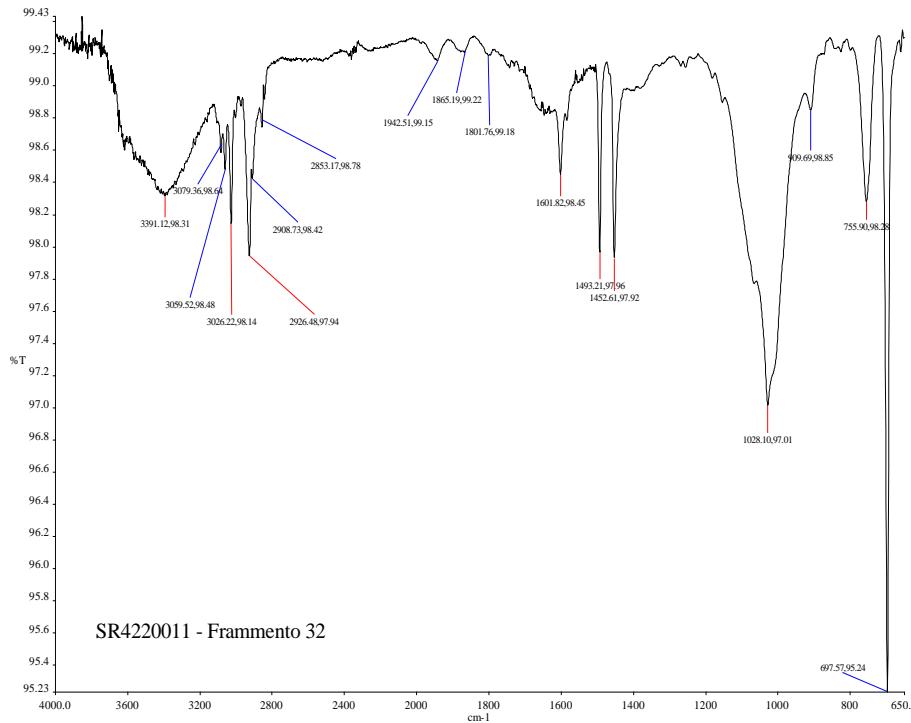


Fig. A.1.40 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 32 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polistirene: ν dei CH aromatici a 3079, 3059, 3026 cm^{-1} , ν_s e ν_a dei CH_2 alifatici rispettivamente a 2853 e 2926 cm^{-1} , overtones dei γ_r dei CH aromatici a 1801, 1865 e 1942 cm^{-1} , ν dei C-C aromatici a 1601, 1493, 1452 cm^{-1} (quest'ultima banda può essere anche δ dei CH_2 alifatici), γ_r dei CH aromatici 755 cm^{-1} , γ_r dei C-C aromatici a 697 cm^{-1} .

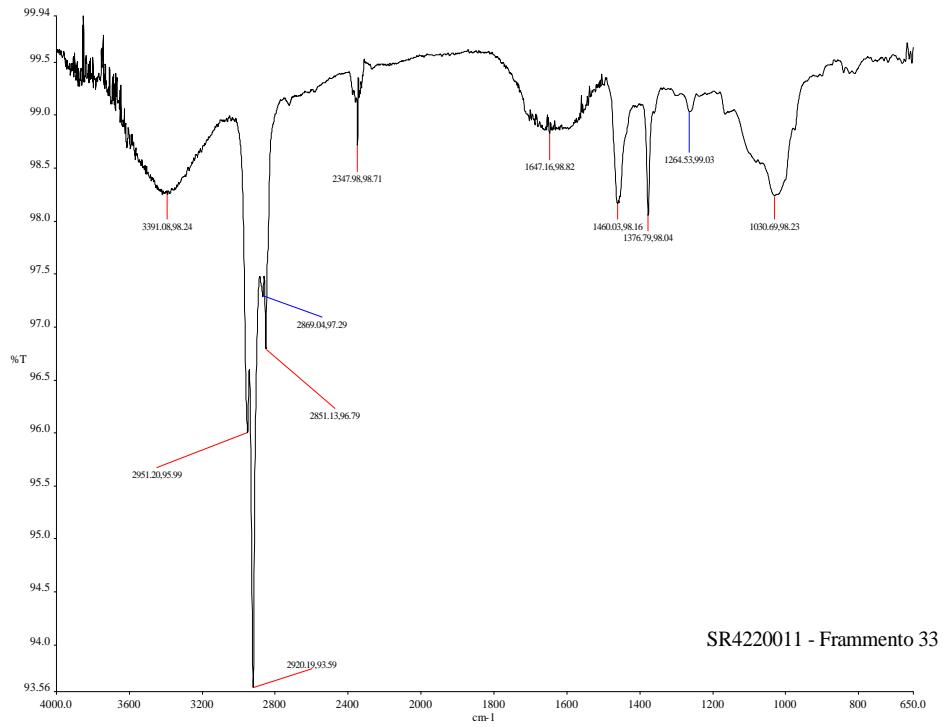


Fig. A.1.41 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 33 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polipropilene ossidato: ν di OH a 3391 cm^{-1} , v_s e v_a dei CH_2 rispettivamente a 2851 e 2920 cm^{-1} , v_s e v_a dei CH_3 rispettivamente a 2869 e 2951 cm^{-1} , ν di C=O eventualmente coperto da δ di H_2O (a 1647 cm^{-1}), δ dei CH_2 a 1460 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1376 cm^{-1} .

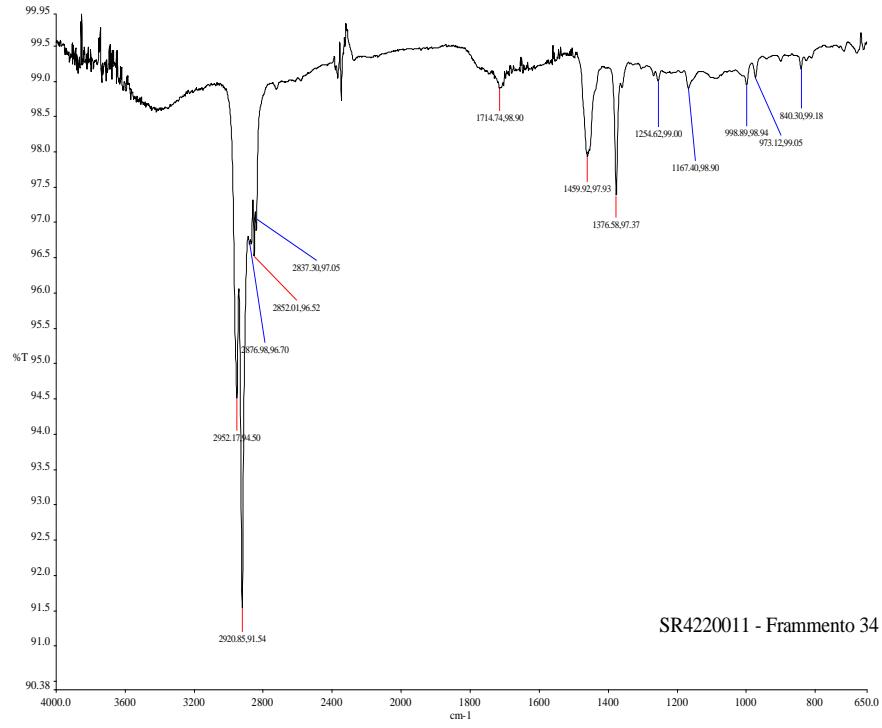


Fig. A.1.42 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 34 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polipropilene ossidato: ν di OH oltre 3000 cm^{-1} , v_s e v_a dei CH_2 rispettivamente a 2852 e 2920 cm^{-1} , v_s e v_a dei CH_3 rispettivamente a 2876 e 2952 cm^{-1} , ν di C=O a 1714 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1459 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1376 cm^{-1} , γ_r dei CH_3 a 840 cm^{-1} .

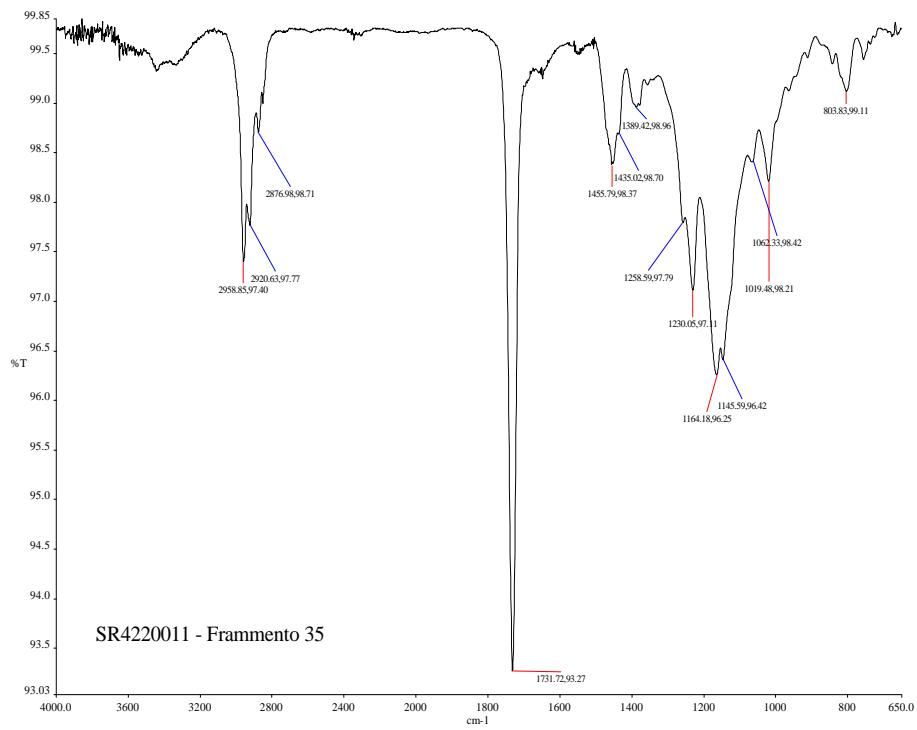


Fig. A.1.43 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 35 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polimetilmetacrilato^[84]: ν_a dei CH_2 a 2920 cm^{-1} , ν_a e ν_s dei CH_3 rispettivamente a 2957 e 2876 cm^{-1} , ν di C=O estereo a 1731 cm^{-1} (segna molto intenso), δ dei CH_2 a 1455 cm^{-1} , δ dei CH_3 a 1389 cm^{-1} e γ_r dei CH_3 a 803 cm^{-1} .

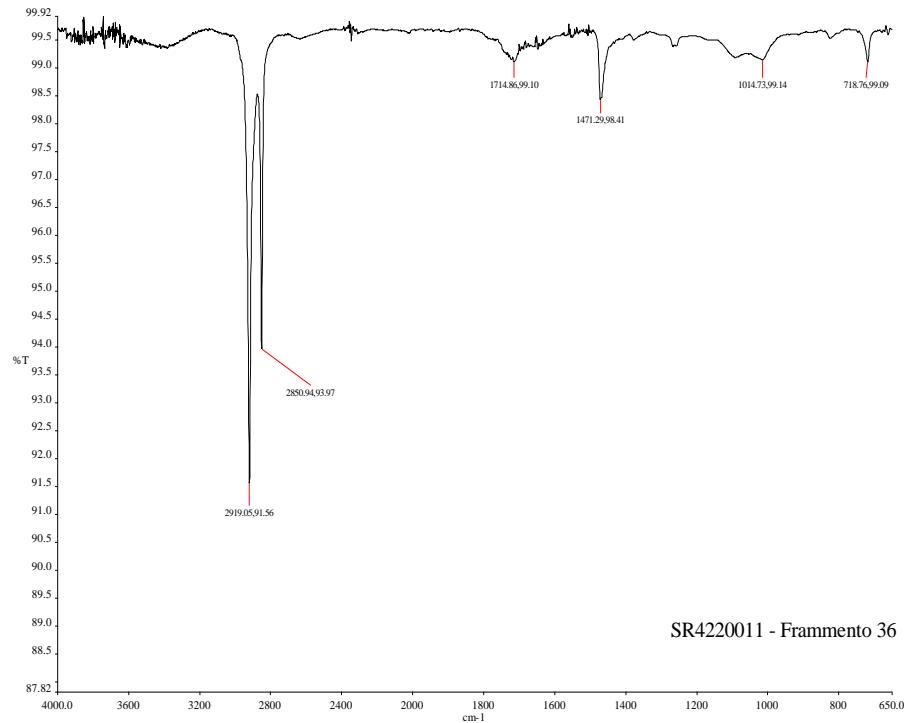


Fig. A.1.44 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 36 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2919 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1471 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 718 cm^{-1} , ν di C=O a 1714 cm^{-1} . Gli altri segnali si riferiscono a delle impurità.

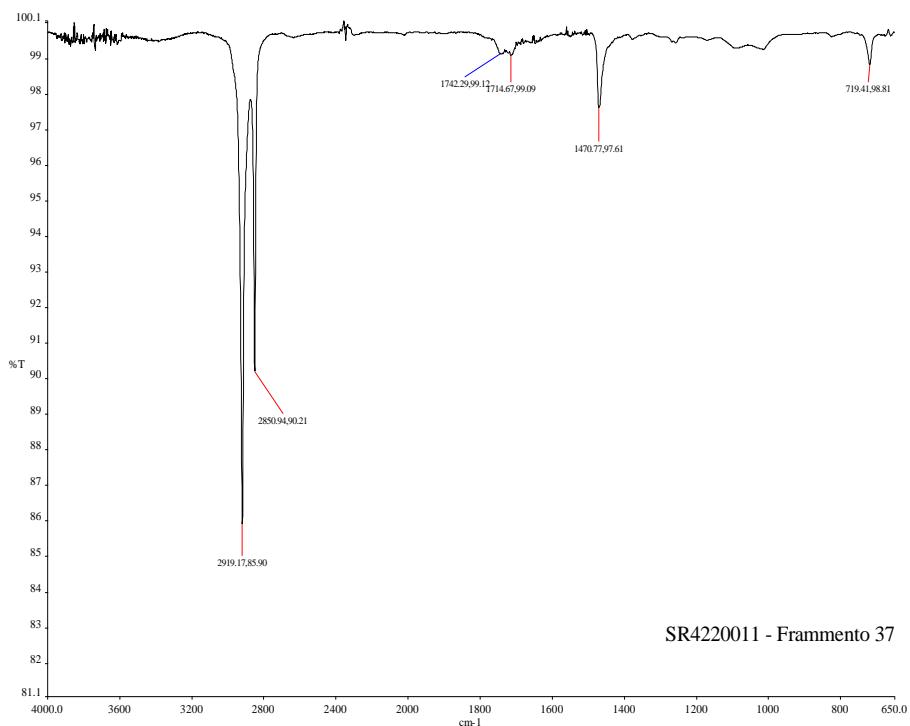


Fig. A.1.45 Spettro ATR-FT-IR del Frammento 37 individuato nel campione SR4220011 (sul punto d'accumulo). E' lo spettro del polietilene ossidato: ν_s e ν_a dei CH_2 rispettivamente a 2850 e 2919 cm^{-1} , ν di C=O a 1742 e 1714 cm^{-1} , δ dei CH_2 a 1470 cm^{-1} , γ_r dei CH_2 a 719 cm^{-1} .

Bibliografia

- [1] J. L. Lavers, A. C. Bond, Exceptional and rapid accumulation of anthropogenic debris on area of the world's most remote and pristine island, 2017, Proceeding of National Accademy of Science.
- [2] World Economic Forum, The new plastic economy: Rethinking the future of plastic, 2016.
- [3] R. Geyer, R. J. Jambeck, L. K. Law, Production, use and fate of all plastic ever made, 2017, *Science Advances* (3).
- [4] A. L. Andrade, *Microplastic in the marine environment*, 2011, *Marine Pollution Bullettin* (62), 1596-1605.
- [5] R. C. Thompson, Y. Olsen, R. P. Mitchell, A. Davis, S. J. Rowland, A. W. G. John, D. McGonigle, A. E. Russel, *Lost at sea: where is all the plastic?*, 2004, *Science* (304), 838.
- [6] V. Hidalgo-Ruz, L. Gutow, R. C. Thompson, M. Thiel, *Microplastics in marine environment: a review of the methods used for identification and quantification*, 2012, *Environmental Science & Technologies* (46), 3060-3075.
- [7] C. Arthur, J. Baker, H. Bamford, *Proceedings of the international research workshop on the occurrence, effects and fate of microplastics marine debris*, 2008, NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30.
- [8] D. Brennecke, B. Duarte, F. Paiva, I. Caçador, J. Canning-Clode, *Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment*, 2016, *Estuarine, coastal and shelf science* (178), 189-195.
- [9] S. D. Richardson, S. Y. Kimura, *Water analysis: emerging contaminants and current issues*, 2016, *Analytical Chemistry* (88), 546-582.
- [10] E. Fries, J. H. Dekiff, J. Willmayer, M. T. Nuelle, M. Ebert, D. Remy, *Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using Py-GC/MS and scanning electron microscopy*, 2013, *Environmental Science: Process and Impact* (15), 1949-1956.
- [11] M. Fischer, B. M. Scholz-Böttcher, *Simultaneous trace identification and quantification of common types of microplastics in environmental samples by Py-GC-MS*, 2017, *Environmental Science & Technologies* (51), 5052-5060.
- [12] M. A. Browne, T. S. Galloway, R. C. Thompson, *Microplastic – an emerging contaminant of potential concern?*, 2007, *Integrated Environmental Assessment and Management* (4), 559-561.
- [13] M. A. Browne, T. S. Galloway, R. C. Thompson, *Spatial patterns of plastic debris along estuarines shorelines*, 2010, *Environmental Science & Technologies* (44), 3404-3409.
- [14] A. A. Koelmans, E. Besseling, W. J. Shim, *Nanoplastic in the aquatic environment: critical overview*, 2015, *Marine Anthropogenic Litter*, 325-340.
- [15] W. J. Shim, Y. K. Song, S. H. Hong, M. Jang, G. M. Han, *Producing fragmented micro- and nano-sized expanded polystyrene particles with an accelerated mechanical abrasion experiment*, 2014, SETAC Annual Meeting, Basilea, Svizzera.
- [16] A. A. Koelmans, A. Bakir, G. A. Burton, C. R. Janssen, *Microplastic as a vector for chemicals in the aquatic environment: critical review and model-supported reinterpretation of empirical studies*, 2016, *Environmental Science & Technologies* (50), 3315-3326.
- [17] S. Endo, M. Yuyama, H. Takada, *Desorption kinetics of hydrophobic organic contaminants from marine plastic pellets*, 2013, *Marine Pollution Bulletin* (74), 125-131.

- [18] H. K. Imhof, J. Schmid, R. Niessner, N. P. Ivleva, C. Laforsch, *A novel, highly efficient method for the separation and quantification of plastic particles in sediments of aquatic environment*, 2012, Limnology and Oceanography: Methods (10), 524-537.
- [19] M. T. Nuelle, J. H. Dekiff, D. Remy, E. Fries, *A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments*, 2014, Environmental Pollution (184), 161-169.
- [20] D. Eerkes-Medrano, R. C. Thompson, D. C. Aldridge, *Microplastics in freshwater systems: a review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs*, 2015, Water Research (75), 63-82.
- [21] K. L. Law, S. Morét-Ferguson, N. A. Maximenko, G. Proskurowsky, E. E. Peacock, J. Hafner, C. M. Reddy, *Plastic accumulation in the North Atlantic Subtropical gyre*, 2010, Science (329), 1185-1188.
- [22] A. Ballent, S. Pando, A. Purser, M. F. Juliano, L. Thomsen, *Modelled transport of benthic marine microplastic pollution in the Nazaré Canyon*, 2013, Biogeosciences (10), 7957-7970.
- [23] H. C. De Stigter, W. Boer, P. A. De Jesus Mendes, C. C. Jesus, L. Thomsen, G. D. Van Den Bergh, T. C. E. Van Weering, *Recent sediment transport and deposition in the Nazaré Canyon, Portuguese continental margin*, 2007, Marine Geology (246), 144–164.
- [24] J. Martín, A. Palanques, J. Vitorino, A. Oliveira, H. C. De Stigter, *Near-bottom particulate matter dynamics in the Nazaré submarine canyon under calm and stormy conditions*, 2011, Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography (58), 2388-2400.
- [25] S. Morét-Ferguson, K. L. Law, G. Proskurowsky, E. K. Murphy, E. E. Peacock, C. M. Reddy, *The size, mass and composition of plastic debris in the western north Atlantic Ocean*, 2010, Marine Pollution Bulletin (60), 1873-1878.
- [26] D. Lobelle, M. Cunliffe, *Early microbial biofilm formation on marine plastic debris*, 2011, Marine Pollution Bulletin (62), 197-200.
- [27] K. L. Ng, J. P. Obbard, *Prevalence of microplastics in Singapore's coastal marine environment*, 2006, Marine Pollution Bulletin (52), 761-767.
- [28] M. J. Doyle, W. Watson, N. M. Bowlin, S. B. Sheavly, *Plastic particles in coastal pelagic ecosystem of the north-east Pacific Ocean*, 2011, Marine Environmental Research (71), 41-52.
- [29] F. Norén, *Small plastic particles in coastal Swedish waters*, 2007, KIMO report.
- [30] M. Claessens, L. Van Cauwenberghe, M. B. Vandegehuchte, C. R. Janssen, *New techniques for the detection of microplastics in the sediments and field collected organism*, 2013, Marine Pollution Bulletin (70), 227-233.
- [31] L. S. Fendall, M. A. Sewell, *Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers*, 2009, Marine Pollution Bulletin (58), 1225-1228.
- [32] S. S. Sadri, R. C. Thompson, *On the quantity and composition of floating plastic debris entering and leaving the Tamar Estuary, Southwest England*, 2014, Marine Pollution Bulletin (81), 55-60.
- [33] J. P. Eubeler, M. Bernhard, S. Zok, T. P. Knepper, *Environmental biodegradation of synthetic polymers I. Test methodologies and procedures*, 2009, Trends in Analytical Chemistry (9), 1057-1072.
- [34] G. E. Luckachan, C. K. S. Pillai, *Biodegradable polymers – A review of recent trends and emerging perspectives*, 2011, Journal of polymers and environment (19), 637-676.
- [35] Ji-Dong Gu, *Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances*, 2003, International biodeterioration and biodegradation (52), 69-91.

- [36] M. Sudhakar, A. Trishul, M. Doble, K. Suresh Kumar, S. Syed Jahan, D. Inbakandan, R. R. Viduthalai, V. R. Umadevi, P. Sriyutha Murthy, R. Venkatesan, *Biofouling and biodegradation of polyolefins in ocean waters*, 2007, Polymer degradation and stability (92), 1743-1752.
- [37] E. Yousif, R. Haddad, *Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: Review*, 2013, Springer Plus (2:398).
- [38] M. Anuradha, V. G. Kumar, *Environmentally degradable-thermoplastics: An overview*, 1999, Indian Journal of Chemistry (38 B), 525-537.
- [39] R. Pfaendner, *How will additives shape the future of plastics?*, 2006, Polymer degradation and stability (91), 2249-2256.
- [40] B. Erlandsson, S. Karlsson, A. C. Albertsson, *The mode of action of corn starch and a pro-oxidant system in LDPE: influence of thermo-oxidation and UV-irradiation on the molecular weight changes*, 1997, Polymer degradation and stability (55), 237-245.
- [41] A. Corti, M. Sudhakar, M. Vitali, S. H. Imam, E. Chiellini, *Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing pro-oxidant additives: Synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradazion*, 2010, Polymer degradation and stability (95), 1106-1114.
- [42] S. S. Fernando, P. A. Christensen, T. A. Egerton, J. R. White, *Carbon dioxide evolution and carbonyl group development during photodegradation of polyethylene and polypropylene*, 2007, Polymer degradation and stability (92), 2163-2172.
- [43] M. A. Browne, P. Crump, S. J. Niven, E. Teuten, A. Tonkin, T. Galloway, R. Thompson, *Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks*, 2011, Environmental Science and Technology (45), 9175-9179.
- [44] J. H. Dekiff, D. Remy, J. Klasmeier, E. Fries, *Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney*, 2014, Environmental Pollution (186), 248-256.
- [45] M. Claessens, S. De Meester, L. Van Landuyt, K. De Clerck, C. R. Janssen, *Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast*, 2011, Marine Pollution Bulleettin (62), 2199-2204.
- [46] T. Rocha-Santos, A. C. Duarte, *A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment*, 2015, Trends in Analytical Chemistry (65), 47-53.
- [47] G. Zerbi, G. Gallino, N. Del Fanti, L. Baini, *Structural depth profiling in polyethylene by multiple internal reflection infra-red spectroscopy*, 1989, Polymer (12), 2324-2327.
- [48] J. P. Harrison, J. J. Ojeda, M. E. Romero-Gonzàles, *The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments*, 2012, Science of the Total Environment (416), 455-463.
- [49] I. Hintersteiner, M. Himmelsbach, W. W. Buchberger, *Characterization and quantification of polyolefin microplastics in personal-care products using high temperature – gel permeation chromatography*, 2015, Analytical and Bioanalytical Chemistry (407), 1253-1259.
- [50] A. Ceccarini, A. Corti, F. Erba, F. Modugno, J. La Nasa, S. Bianchi, V. Castelvetro, *The hidden microplastics: new insights and figures from the thorough separation and characterization of microplastics and their degradation by-products in coastal sediments*, 2018, Environmental Science and Technology (52), 5634-5643.
- [51] N. Maximenko, P. Niiler, M. H. Rio, O. Melnichenko, L. Centurioni, D. Chambers, V. Zlotnicki, B. Galperin, *Mean Dynamic Topography of the Ocean Derived from Satellite and Drifting Buoy*

- Data Using Three Different Techniques*, 2009, Journal of Atmospheric and Oceanic Technology (26), 1910-1919.
- [52] J. B. Colton, F. D. Knapp, B. R. Burns, *Plastic Particles in Surface Waters of the Northwestern Atlantic*, 1974, Science (Vol. 185/4150), 491-497.
- [53] D. W. Laist, *Overview of the biological effects of lost and discarded plastic debris in the marine environment*, 1987, Marine Pollution Bulletin (16), 319-326.
- [54] M. R. Gregory, *Virgin plastic granules on some beaches of Eastern Canada and Bermuda*, 1983, Marine Environment Research (Vol. 10 - 2), 73-92.
- [55] G. Bratbak, I. Dundas, *Bacterial Dry Matter Content and Biomass Estimations*, 1984, Applied and Environmental Microbiology (48), 755-757.
- [56] C. J. Moore, S. L. Moore, M. K. Leecaster, S. B. Weisberg, *A comparison of Plastic and Plankton in the North Pacific Central Gyre*, 2001, Marine Pollution Bulletin (42), 1297-1300.
- [57] G. L. Lattin, C. J. Moore, A. F. Zellers, S. L. Moore, S. B. Weisberg, *A comparison of neustonic plastic and zooplankton at different depths near the southern California shore*, 2004, Marine Pollution Bulletin (49), 291-294.
- [58] P. J. Stabeno, J. D. Schumacher, K. Ohtani, *The Physical Oceanography of the Bering Sea*, 1999, Dynamics of the Bering Sea.
- [59] W. G. Pichel, J. H. Churnside, T. S. Veenstra, D. G. Foley, K. S. Friedman, R. E. Brainard, J. B. Nicoll, Q. Zheng, P. Clemente-Colón, *Marine debris collects within the North Pacific Subtropical Convergence Zone*, 2007, Marine Pollution Bulletin (54), 1207-1211.
- [60] S. A. Carr, J. Liu, A. G. Tesoro, *Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants*, 2016, Water Research (91), 174-182.
- [61] D. K. A. Barnes, F. Galgani, R. C. Thompson, M. Barlaz, *Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments*, 2009, Philosophical Transactions of the Royal Society B (364), 1985-1998.
- [62] S. Klein, E. Worch, T. P. Knepper, *Occurrence and Spatial Distribution of Microplastics in River Shore Sediments of the Rhine-Main Area in Germany*, 2015, Environmental Science and Technology (49), 6070-6076.
- [63] L. Thornton, N. L. Jackson, *Spatial and Temporal Variations in Debris Accumulation and Composition on an Estuarine Shoreline, Cliffwood Beach, New Jersey, USA*, 1998, Marine Pollution Bulletin (36), 705-711.
- [64] M. Eriksen, S. Mason, S. Wilson, C. Box, A. Zellers, W. Edwards, H. Farley, S. Amato, *Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes*, 2013, Marine Pollution Bulletin (77), 177-182.
- [65] A. Vianello, A. Boldrin, P. Guerriero, V. Moschino, R. Rella, A. Sturaro, L. Da Ros, *Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: First observations on occurrence, spatial patterns and identification*, 2013, Estuarine, Coastal and Shelf Science (130), 54-61.
- [66] D. Morritt, P. V. Stefanoudis, D. Pearce, O. A. Crimmen, P. F. Clark, *Plastic in the Thames: A river runs through it*, 2014, Marine Pollution Bulletin (78), 196-200.
- [67] E. Wolanski, *Estuarine Ecohydrology*, 2007, The Netherlands, Elsevier, Amsterdam, 17–39.
- [68] J. E. Cloern, *Tidal stirring and phytoplankton bloom dynamics in an estuary*, 1991, Journal of Marine Research (49), 203-221.
- [69] M. Thiel, I. A. Hinojosa, T. Joschko, L. Gutow, *Spatio-temporal distribution of floating objects in the German Bight (North Sea)*, 2011, Journal of Sea Research (65), 368-379.

- [70] V. Zitko, M. Hanlon, *Another source of pollution by plastics: skin cleaners with plastic scrubbers*, 1991, Marine Pollution Bulletin (22), 41-42.
- [71] B. Habib, D. C. Locke, L. J. Cannone, *Synthetic fibers as indicators of municipal sewage sludge, sludge products and sewage treatment plant effluents*, 1996, Water, Air and Soil Pollution (103), 1-8.
- [72] JRC (Joint Research Centre) MSFD GES Technical Subgroup on Marine Litter, *Marine Litter and Technical Recommendations for the Implementation of MSFD Requirements*, 2011, (Luxembourg).
- [73] C. A. Ribic, S. B. Sheavly, D. J. Rugg, E. S. Erdmann, *Trends in marine debris along the U.S. Pacific Coast and Hawai'i 1998–2007*, 2012, Marine Pollution Bulletin (64), 994-1004.
- [74] M. R. Gregory, *Accumulation and distribution of virgin plastic granules on New Zealand beaches*, 1977, New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research (12), 399-414.
- [75] J. E. Guillet, *Fundamental processes in the Uv degradation and stabilization of polymers*, 1972, Pure and Applied Chemistry (30), 135-145.
- [76] A. C. Albertsson, C. Barenstedt, S. Karlsson, *Susceptibility of enhanced environmentally degradable polyethylene to thermal and photo-oxidation*, 1992, Polymer Degradation and Stability (37), 163-171.
- [77] A. Manzur, M. Limon-Gonzalez, E. Favela-Torres, *Biodegradation of physico-chemically treated LDPE by a consortium of filamentous fungi*, 2004, Journal of Applied Polymer Science (92), 265-271.
- [78] A. C. Albertsson, S. O. Andersson, S. Karlsson, *The mechanism of biodegradation of polyethylene*, 1987, Polymer Degradation and Stability (18), 73-87.
- [79] B. J. Davis, P. S. Carney, R. Bhargava, *Theory of Mid-infrared Absorption Microspectroscopy II: Heterogeneous Samples*, 2010, Analytical Chemistry (82), 3487-3499.
- [80] A. S. Tagg, M. Sapp, J. P. Harrison, J. J. Ojeda, *Identification and Quantification of Microplastics in Wastewater Using Focal Plane Array-Based Reflectance Micro-FT-IR Imaging*, 2015, Analytical Chemistry (87), 6032-6040.
- [81] J. L. Bolland, G. Gee, *Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins*, 1946, Transactions of the Faraday Society (42), 236-243.
- [82] A. Eckelt, J. Eckelt, B. Wolf, *Solubility of polymers*, 2011, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley.
- [83] F. Erba, *Studio di procedure analitiche per la caratterizzazione di materiale plastico disperso in sabbia marina*, 2016, Tesi di Laurea Magistrale, DCCI UNIPI.
- [84] F. W. Billmeyer Jr., *Textbook of polymer science*, 1964, Wiley.
- [85] D. Manucra, *Diossido di titanio: un rischio per la salute?*, 2013, Ecoscienza (1), 92-93.
- [86] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 1977-1978, CRC Press.
- [87] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, Wiley.
- [88] European Chemicals Agency, *Background document for 4-4'-diaminodiphenylmethane*, 2009.
- [89] K. Weissermel, H. J. Arpe, C. R. Lindley, *Industrial Organic Chemistry*, Quarta Edizione, 2003, Wiley, 140-141.

Ringraziamenti

Andrea Corti

Sabrina Bianchi

Antonella Manariti

Jacopo La Nasa