



**Politecnico
di Torino**

Politecnico di Torino

Laurea Magistrale in
Ingegneria dei materiali

A.a. 2021/22

Sessione di Laurea Marzo 2022

**Modello sperimentale per la
determinazione di poliolefine
presenti nei terreni**

Relatori:

Prof. A. Frache
Prof.ssa R. Arrigo

Candidato:

Maria Elena Mazzone

*Alle due donne che mi hanno ispirato,
Mamma e Nonna Elena,
siete sempre con me.*

Indice

Introduzione	1
1 Microplastica nel suolo e problemi ambientali	3
1.1 Perché plastica e microplastica nel suolo?	3
1.1.1 Storia e inquinamento della microplastica nell'ambiente	3
1.1.2 Degradazione microplastiche	7
1.2 pericolosità delle microplastiche nella catena alimentare	10
1.3 Effetto delle particelle di micro e nanoplastiche sulla crescita delle piante	12
1.4 Studio della quantità e qualità della plastica	13
1.4.1 Metodi di estrazione della microplastica dal suolo, caratterizzazione e preparazione campioni	14
2 Materiali, metodi e strumenti	21
2.1 Materiali utilizzati	21
2.1.1 Polietilene	21
2.1.2 Polipropilene	21
2.1.3 Polistirene	22
2.2 Preparazione miscele	23
2.2.1 Miniestrusore	23
2.2.2 pressa a piatti piani paralleli	24
2.3 Caratterizzazione	25
2.3.1 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)	25
2.3.2 Spettroscopia all'infrarosso FTIR-ATR	26
2.3.3 Analisi spettroscopica Raman	27
2.4 Metodo di estrazione microplastica dal suolo	28
3 Risultati sperimentali	37
3.1 Caratterizzazione polimeri di riferimento e loro miscele	37
3.1.1 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)	37
3.1.2 Analisi spettroscopica all'infrarosso FTIR-ATR	50
3.1.3 Analisi spettroscopica Raman	63
3.1.4 Commenti riassuntivi analisi sperimentali	78
3.1.5 Verifica metodo di taratura e discussione dati	79
3.2 Analisi quantitativa e qualitativa delle plastiche raccolte	91
4 Conclusioni	101
Bibliografia	102
Ringraziamenti	105

Introduzione

Al giorno d'oggi il problema dell'inquinamento da microplastiche in ambiente marino è reso evidente dalla mole di studi a riguardo. Tuttavia, l'inquinamento da microplastiche non è solo in ambiente marino ma anche in ambiente terrestre ma non sono presenti altrettanti studi a riguardo.

Per questo motivo l'attività di tesi si è concentrata sul trovare un metodo di identificazione chimica di materiali polimerici attraverso l'utilizzo di diversi strumenti.

In particolare, la parte sperimentale è stata condotta a partire dalla formulazione di miscele costituite da quei polimeri che vengono maggiormente utilizzati nei manufatti plastici. Le miscele così realizzate sono state analizzate con vari strumenti, in particolare si sono svolte analisi spettroscopiche ed analisi calorimetriche. Grazie alle tecniche utilizzate si sono create delle curve di taratura che andranno a costituire una sorta di database al fine di comparare i materiali provenienti da campioni incogniti.

Inoltre, si è cercato di attuare il metodo di estrazione della plastica dal suolo. Sono stati scelti come campioni di suolo due aree con distinta storia geologica all'interno dell'area verde del Politecnico di Torino, sede di Alessandria.

Per facilitare la lettura e la comprensione dell'elaborato se ne riporta un piccolo sunto che funga da guida per il lettore.

Nel primo capitolo si parlerà delle motivazioni alla base di quest'elaborato, verranno quindi presentate le problematiche, i rischi e i pericoli legati alla presenza di plastiche e microplastiche disperse nell'ambiente tanto marino quanto terrestre. Dopo un'introduzione in cui si è svolto un excursus sulla storia dell'inquinamento da materie plastiche e sulle strategie politiche volte a prevenirlo ci si è poi focalizzati sul come, nel corso della sua storia, una macroplastica possa degradarsi e disperdersi in forma di microplastica. Si è poi proceduto a esporre i rischi legati all'ingresso delle materie plastiche all'interno della catena alimentare degli animali marini e terrestri. Si è poi portata l'attenzione ai possibili effetti negativi sul ciclo di vita delle piante legati alla presenza di micro e nanoplastiche nel suolo. Infine, si è esposto lo stato dell'arte riguardo ai metodi di estrazione e caratterizzazione delle microplastiche presenti nel suolo.

Nel secondo capitolo sono stati quindi descritti i metodi, i materiali e la strumentazione realmente utilizzati nel corso della campagna sperimentale di acquisizione dati. Dopo aver riportato le caratteristiche chimico-fisiche dei vari polimeri puri utilizzati per la realizzazione delle miscele, si sono illustrati gli strumenti utilizzati sia per la loro realizzazione che per la loro caratterizzazione, ovvero: miniestrusore, pressa a piatti piani paralleli, calorimetro differenziale a scansione, spettroscopio all'infrarosso, spettroscopio Raman. Per ciò che concerne i metodi si è esposto l'approccio utilizzato per estrarre la plastica da due siti individuati all'interno dell'area verde del Politecnico di Torino, sede di Alessandria.

Nel terzo capitolo si riportano i risultati delle analisi spettroscopiche e calorimetriche svolte sulle miscele realizzate, sui frammenti di plastica estratti dai campioni di suolo.

1 Microplastica nel suolo e problemi ambientali

In questo capitolo verranno esposte le ragioni della pericolosità ambientale delle microplastiche, motivo che ha portato a volerne valutare la presenza nel suolo.

1.1 Perché plastica e microplastica nel suolo?

1.1.1 Storia e inquinamento della microplastica nell'ambiente

Da quando è stata inventata agli inizi del '900, prima gradualmente e poi in maniera più massiccia la plastica è entrata nelle nostre vite fino a diventare indispensabile. La produzione globale di materie plastiche nel 2017 ammonta a 348 milioni di tonnellate. Poiché la maggior parte della plastica è resistente alla degradazione essa tende ad accumularsi nell'ambiente e con il tempo a frammentarsi in particelle di piccole dimensioni ($< 5 \text{ mm}$) [1].

Il termine microplastica è stato definito per la prima volta nel 2004 quando, durante le campagne di raccolta di plastica sulle spiagge del Regno Unito, sono stati identificati frammenti fibrosi e granulari di materiale plastico le cui dimensioni si aggiravano intorno ai $20 \mu\text{m}$. [2] Per microplastica si considerano, quindi, dei frammenti di dimensione compresa tra 100 nm e 5 mm [3]. Tuttavia, ben presto ci si accorse che non ci si doveva concentrare solamente sulla dimensione ma anche sulle proprietà chimiche e fisiche delle microplastiche modificandone quindi la definizione. Dal 2019 si considera microplastica: “[...] qualsiasi particella solida di origine sintetica o con una matrice polimerica con una forma regolare o irregolare e dimensione compresa tra $1 \mu\text{m}$ e 5 mm insolubile in acqua”. Successivamente sono state dettagliate dimensioni e nomenclatura restringendo il campo di microplastica a frammenti più piccoli di 1 mm . Sebbene la maggior parte degli articoli definisca microplastica dei frammenti con dimensioni inferiori a 5 mm alcuni autori, trovatisi di fronte a campioni plastici di natura fibrosa si sono interrogati sulle dimensioni che debba avere una microplastica per essere considerata tale, infatti, microplastiche fibrose di diametro inferiore ad 1 mm possono comunque avere una lunghezza macroscopica [2].

Tabella 1- definizione di particelle di plastica, nome e dimensione [2]

Name	Size
Macroplastics	$> 1 \text{ cm}$
Mesoplastics	$1 \text{ to } < 10 \text{ mm}$
Microplastics	$1 \text{ to } < 1000 \mu\text{m}$
nanoplastics	$1 \text{ to } < 1000 \text{ nm}$

Fin dalla fine degli anni '60 sono stati ritrovati frammenti plastici nello stomaco di diversi animali in particolare albatros. Il problema della plastica nell'apparato digestivo degli animali non è solo correlato alla tossicità della plastica stessa ma anche alle interazioni fisiche: animali impigliati nelle reti di plastica oppure animali che muoiono a causa della plastica ingerita per mancata nutrizione. [2] Il 2008 fu un anno decisivo poiché nel mese di giugno il parlamento europeo ha emanato la direttiva quadro sulla strategia per l'ambiente marino (MSFD) per incoraggiare gli stati membri a proteggere e salvaguardare l'ambiente marino descrivendo i problemi e le strategie e stabilendo i termini che gli stati membri devono rispettare di tutela ambientale. Sempre nello stesso anno nel mese di settembre ci fu la prima conferenza negli Stati Uniti per valutare l'interazione tra microplastiche e animali, valutare il rischio della presenza di contaminanti e definire le strategie future. [2]

Numerosi studi hanno descritto dettagliatamente l'impatto delle microplastiche sull'ambiente marino, al contrario, per quanto riguarda l'ambiente terrestre c'è carenza di informazione, questo nonostante che il suolo rappresenta il maggior "pozzo" di microplastiche. È stato riportato che in una zona industriale la concentrazione di microplastiche nel suolo è dello 0.03-6.7 %, e quindi, la contaminazione da microplastiche è di 4-23 volte superiore quella degli oceani. Si riporta che nelle aree metropolitane del Cile la quantità di microplastica nel suolo è di 10400 particelle/kg [1]. La contaminazione da plastica e microplastica è data da numerose attività umane come, ad esempio, i teli da pacciamatura utilizzati in agricoltura, lo smaltimento delle acque reflue e la concimazione del compost. [1]

Un'altra fonte di nanoplastica sono i liquami domestici e gli impianti di trattamento delle acque reflue e inoltre molte particelle di natura fibrosa possono essere prodotte dalle lavatrici, una singola maglietta di poliestere può rilasciare fino a 1900 fibre in un singolo lavaggio. [2]

È lecito domandarsi perché a fronte di molti studi fatti sull'ambiente marino e non se ne trovano altrettanti sul suolo. Una possibile risposta va trovata nella relativa semplicità di separazione dei filamenti plastici in ambiente acquoso, separazione che risulta molto più difficile quando effettuata sul suolo. Va sottolineata la profonda separazione nella ricerca tra i due ecosistemi. [4]

Un'importante predizione del partizionamento della microplastica nei trattamenti delle acque reflue è la densità delle particelle questo poiché particelle dense sedimentano in fanghi e particelle leggere galleggiano negli effluenti. In Figura 1 viene mostrato uno schema del trattamento delle acque reflue e come si partizionano le particelle durante il processo. I residui grossolani vengono rimossi con processi fisici, a valle dei quali sono presenti delle lagune di sedimentazione primaria, ossidazione aerobica ed eventualmente delle lagune di sedimentazione terziaria. I materiali plastici che non sono stati rimossi tramite meccanismi fisici non saranno generalmente degradati in alcun punto durante il processo e, di conseguenza, le materie plastiche rimarranno nei solidi o negli effluenti dopo la trasformazione. Molte microplastiche provenienti da impianti di trattamento delle acque reflue saranno quindi rilasciate direttamente nell'ambiente in effluenti o attraverso l'applicazione di fanghi a terra. Altri metodi di smaltimento dei fanghi comprendono la messa in discarica, l'incenerimento e anche la produzione di cemento per uso edilizio. In questi casi, le particelle di plastica possono essere ben contenute e quindi difficilmente penetrano nell'ambiente circostante [5].

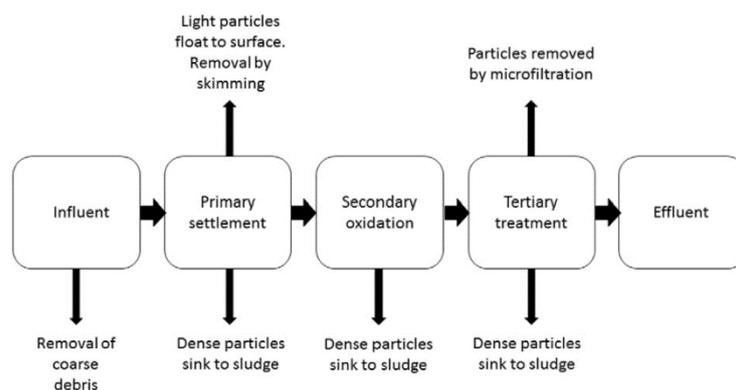


Figura 1- schema di processi standard di trattamento delle acque reflue e comportamento delle particelle influenzato dalla densità ad ogni passaggio del trattamento [5]

Le fonti di microplastica secondaria derivante dai rifiuti plastici sono numerose e diverse a partire dal rilascio di plastica durante la raccolta, la trasformazione e il riempimento dei rifiuti solidi urbani, ai quali si aggiungono il rilascio dai sistemi di trasporto e smaltimento e l'inquinamento generato dall'abbandono, accidentalmente o intenzionalmente, di oggetti plastici di dimensioni variabili. L'azione del vento può anche trasportare oggetti in plastica leggera in acqua o sulla terra. [5]

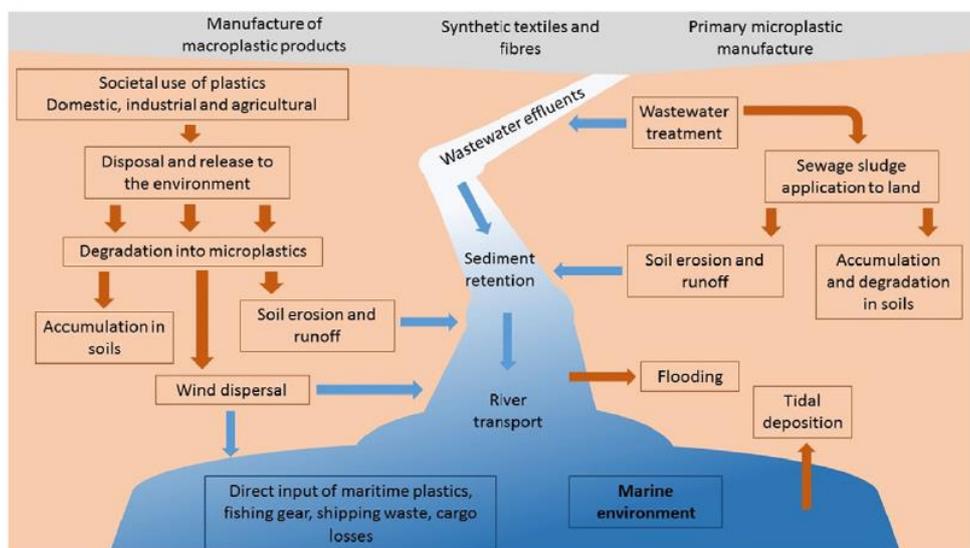


Figura 2- diagramma che mostra le fonti e i flussi di microplastica [5]

Uno studio ha mostrato come il 90 % di suoli alluvionali in Svizzera contiene microplastica con una dimensione compresa tra 125 e 500 μm ed una concentrazione di 55, 5 mg/kg. Inoltre, è stata trovata microplastica in zone montuose remote. In aggiunta, all'inquinamento proveniente dall'agricoltura la microplastica può essere trasportata dall'aria soprattutto quelle particelle molto piccole e leggere. [2]

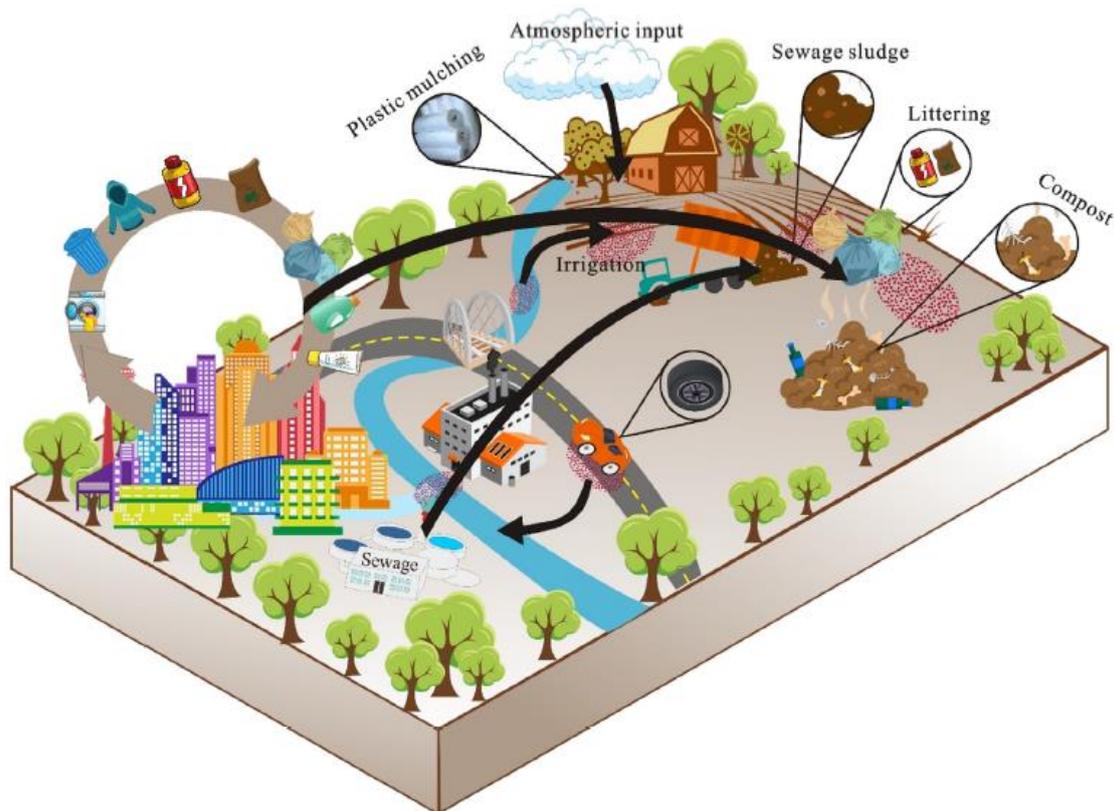


Figura 3- Principali fonti di microplastiche che contaminano il suolo [6]

Globalmente si stima che negli oceani finisca una quantità di microplastica tra 0,8 e 2,5 milioni di tonnellate. In Europa si stima che annualmente le microplastiche che entrano nell'agroecosistema attraverso i biosolidi (*biosolids*) siano comprese tra le 63'000 - 430'000 tonnellate, cifra che nel Nord America si aggira attorno alle 44'000 - 300'000 tonnellate, mentre, in Australia si attesta invece nel range tra le 2'800 - 19'000 tonnellate. Si è trovato che il polietilene sottoforma di fibre e polistirene occupano il 5 % in peso di compost dai rifiuti solidi urbani con una dimensione compresa tra 420 μm - 25 mm e una percentuale 0,5-0,6 % con una dimensione inferiore ai 2 mm. [3]

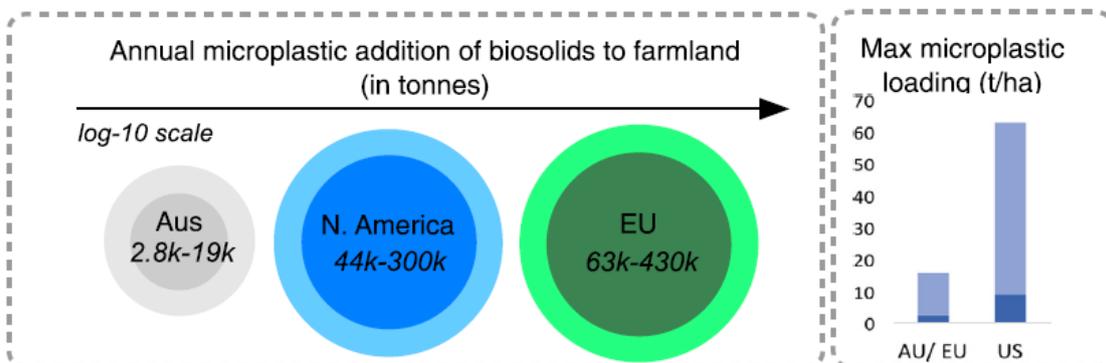


Figura 4- microplastica annuale [3]

1.1.2 Degradazione microplastiche

La plastica si può suddividere in due categorie: la prima che comprende gli oggetti per utilizzo immediato, i cosiddetti “usa e getta”, e la seconda che comprende quei manufatti plastici concepiti per durare a lungo e che quindi devono mantenere nel tempo le loro proprietà fisiche e meccaniche inalterate. Molto spesso le plastiche appartenenti alla seconda categoria sono prodotte attraverso l'utilizzo di nuove molecole studiate per aumentarne la durabilità e le performance. Oltre che attraverso l'utilizzo di nuove molecole spesso, per migliorare le proprietà meccaniche e la durabilità delle materie plastiche si fa ricorso all'uso di altre componenti tra i quali, seppur in maniera non esaustiva rientrano: additivi, riempitivi anche in forma di nanofiller, antiossidanti, lubrificanti. Buona parte di queste sostanze possono essere rilasciate in un mezzo acquoso aumentando il loro rischio di dispersione nell'ambiente. [2] Nonostante la sempre maggiore durabilità dei prodotti plastici, essi sono comunque soggetti a degradazione secondo tre meccanismi diversi: stress meccanico, azione termica e azione di agenti chimico-fisici. Tra questi ultimi si ricordano in particolare l'ossigeno e le radiazioni UV capaci di generare radicali liberi all'interno della catena polimerica e quindi innescare reazioni a catena di natura radicalica. [2] È stato osservato che i meccanismi di degradazione chimico-fisica relativamente veloci per le plastiche esposte all'aria rallentano sensibilmente in ambiente acquoso. [2]

La microplastica dispersa nell'ambiente può essere classificata come microplastica primaria o secondaria. Le particelle classificate come microplastica primaria sono tutte quelle che al momento della dispersione hanno dimensioni comparabili a quelle delle microplastiche, ne sono esempi significativi le particelle abrasive dei prodotti cosmetici. Le microplastiche secondarie invece, sono quelle prodotte a partire dalla degradazione delle macroplastiche, ne sono ad esempi le fibre disperse dai teli da pacciamatura utilizzati in campo agricolo. [4]

Molti dei polimeri comunemente utilizzati (Figura 5) come polietilene, polipropilene, polistirene, polivinilcloruro e polietilentereftalato sono formati da uno scheletro carbonioso che, resistendo alla degradazione idrolitica ed enzimatica, le rende sostanzialmente inattaccabili da parte dei microrganismi. Si stima che la vita delle poliolefine nel suolo sia dell'ordine delle centinaia di anni. [3]

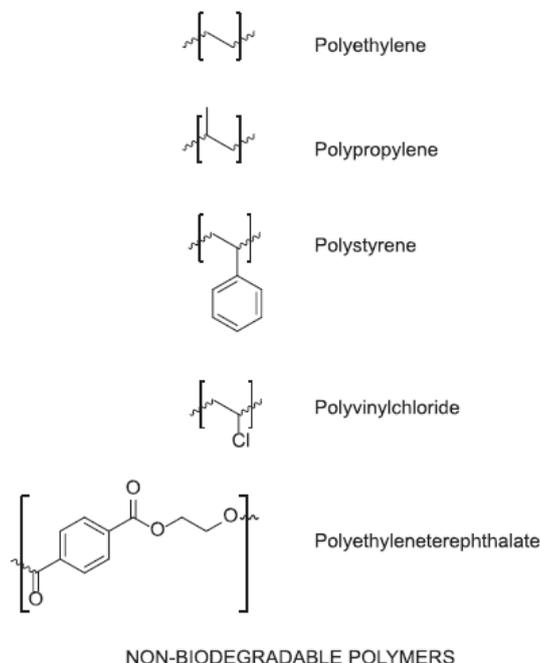


Figura 5- polimeri non biodegradabili [3]

Questi polimeri sono caratterizzati da degradazione ossidativa (Figura 6) propagata da radicali liberi generati quando il materiale viene esposto alla luce ultravioletta o al calore in condizioni aerobiche, di fatto le condizioni anaerobiche e l'assenza di penetrazione di luce solare rendono il sottosuolo un ambiente ideale per la sopravvivenza delle microplastiche ivi disperse. [3]

General mechanisms for oxidative degradation of carbon-based polymers.

Initiation	$PH + X\cdot \rightarrow P\cdot + XH$	[1]
Propagation	$P\cdot + O_2 \rightarrow PO_2\cdot$	[2]
	$PO_2\cdot + PH \rightarrow POOH + P\cdot$	[3]
Chain branching (autocatalytic)	$POOH \rightarrow PO\cdot + \cdot OH$	[4]
	$PO\cdot + PH \rightarrow POH + P\cdot$	[5]
	$HO\cdot + PH \rightarrow HOH + P\cdot$	[6]
	$PO\cdot \rightarrow \text{various chain scission reactions}$	[7]
Termination	$P\cdot + P\cdot \rightarrow P-P \text{ or } P-H + P(-H)$	[8]
	$PO_2\cdot + PO_2\cdot \rightarrow \text{inactive products}$	[9]

Figura 6- degradazione ossidativa: PH indica il polimero, P· è il macro-radical e X· è un radical qualsiasi. Questo è il meccanismo generale di degradazione ossidativa delle poliolefine come PE, PP ed è applicabile anche alle altre tipologie di polimeri con un carbonio nella catena principale. Il primo step del processo di degradazione inizia con la rimozione di un idrogeno dal polimero per produrre la specie macro-radical, P·, indipendentemente da come è stato generato il radical (Eq. 1). Si ha una reazione a catena nello step di propagazione che coinvolge la combinazione del macro-radical con l'ossigeno (Eq. 2) per produrre un radical perossido PO₂·. Il radical perossido strappa un idrogeno da un'altra molecola polimerica per produrre una molecola di idroperossido e un nuovo macro-radical (che successivamente dà le reazioni [2] e [3] e così via). Le equazioni 4-7 mostrano la fase auto catalitica di ramificazione di catena che aumenta ulteriormente la velocità di ossidazione. L'idroperossido si decompone in radicali che strappano un idrogeno dalle catene polimeriche per generare ulteriori macro-radicali. Si ha alla fine un processo di terminazione quando i radicali si combinano insieme o si ha una disproporzione. [3]

Poiché le particelle di plastica invecchiano nell'ambiente ci si aspetta il trasporto di esse attraverso il profilo del suolo. Si è visto che i lombrichi trasportano particelle di plastica contribuendo al trasporto verticale di esse inibendo i processi di degradazione ossidativa. [3] Un altro importante aspetto da considerare è il fenomeno della biodegradazione a seguito di un'iniziale fotodegradazione o degradazione termo-ossidativa. La biodegradazione è un processo di mineralizzazione della materia organica da parte dei microrganismi che ha come prodotti finali CO_2 e H_2O in condizioni aerobiche o CO_2 e CH_4 in condizioni anaerobiche. Le caratteristiche che rendono più o meno suscettibile un polimero alla biodegradazione sono: peso molecolare in quanto solo le macromolecole con peso molecolare relativamente basso ($< 1000 \text{ g/mol}$) possono essere assimilate dalla cellule microbiche, struttura chimica e morfologia in quanto solo alcuni gruppi funzionali forniscono siti di attacco per gli enzimi di degradazione (esteri, eteri...) inoltre, i materiali amorfi si biodegradano più velocemente di quelli cristallini, idrofobicità in quanto affinché possa avvenire un attacco microbico è necessaria la formazione di un biofilm, assorbimento d'acqua in quanto l'assorbimento d'acqua garantisce ai microbi l'accesso al bulk del materiale, infine, la rugosità superficiale in quanto i microbi aderiscono più facilmente alle superfici rugose più che a quelle lisce. [3] Durante il processo di degradazione ossidativa i gruppi anionici o polari in superficie possono essere introdotti in particelle plastiche fornendo superfici per ulteriori interazioni con il suolo. In aggiunta, al procedere della degradazione si avranno particelle sempre più piccole. Più piccola è la particella più il suo rapporto superficie/volume e la sua reattività sono elevate. [3]

1.2 Pericolosità delle microplastiche nella catena alimentare

I danni causati agli animali dall'intrappolamento e dall'ingestione di materie plastiche sono noti ma non è stato ancora documentato l'effetto che hanno le sostanze chimiche come i plasticizzanti e gli additivi presenti nei materiali plastici. Per ciò che concerne la salute umana i dati non sono sufficienti per stabilire il rischio di ingestione di microplastiche, infatti, pur essendo noto che i pesci ingeriscono la plastica questa non viene considerata a rischio di ingestione da parte del consumatore in quanto quest'ultima è stata trovata solo nel tratto digestivo che solitamente non viene mangiato dagli esseri umani, un'eccezione a quanto detto, però, è costituita dai molluschi. [2] Nell'ambiente marino è stato riportato che la presenza di microplastica è raramente letale. [3]

Nei lombrichi comuni (*Lumbricus terrestris*) l'ingestione di microplastiche porta a due possibili scenari: se l'organismo sopravvive la microplastica può essere frammentata internamente e trasportata tramite defecazione quando l'animale si sposta; viceversa, a fronte di concentrazioni particolarmente elevate nella propria dieta l'organismo può soffrire di perdita di peso e decedere. Si è visto che facendo crescere i lombrichi in un terreno costituito da una percentuale di polietilene del 28% sottoforma microplastica, si ha un'inibizione di crescita che ne causa la morte. In altri studi condotti sul verme rosso californiano (*Eisenia fetida*) esposto ad una concentrazione di 0,25- 0,5 % di polistirene in forma di microplastica non ha mostrato segni di inibizione di crescita, cosa che accade per concentrazioni maggiori dell'1%. È stato osservato che il tratto digestivo dei polli è spesso contaminato da particelle di plastica. [3]

L'ingestione di microplastica da parte di invertebrati marini è causa in questi ultimi effetti collaterali che, in base alla quantità ingerita spaziano dalla ridotta capacità riproduttiva alla ridotta crescita. Questi effetti sono legati sia alla risposta infiammatoria dell'organismo nei confronti della microplastica ingerita, inoltre le sostituzioni di alimenti digeribili con microplastica causa un ridotto apporto calorico per l'animale. Gli effetti comunque sono variabili tra specie e tipologia di plastica. Nei lombrichi comuni (*lombricus terrestris*) esposti a particelle di polietilene la mortalità aumenta dell'8 % con una concentrazione di 450 g/kg e del 25 % ad una concentrazione di 600 g/kg. [5]

Un altro problema riguarda il rischio per la salute pubblica che deriva dalla presenza di particelle di plastica nell'ambiente, la plastica in sé non causa rischi ma se ingerita può produrre delle lesioni meccaniche a livello dell'apparato digerente, indurre processi infiammatori e ridurre l'apporto di nutrienti. Potenzialmente può contenere additivi quali molecole bromurate utilizzate come ritardanti di fiamma che possono essere rilasciati nel tratto digerente. È stata trovata microplastica in diversi cibi: miele, sale marino, sardine in scatola, acqua minerale e acqua di rubinetto. La presenza di plastica causa rischi dovuti all'accumularsi di sostanze potenzialmente tossiche. Comunque, non sono chiari gli effetti a lungo termine di micro e nanoplastica negli organismi viventi, inclusi gli esseri umani. [2]

In Figura 7 sono riassunti i possibili rischi dovuti alla dispersione delle microplastiche nell'ambiente. L'interazione tra le microplastiche con gli inquinanti possibilmente adsorbiti sulla loro superficie possono avere risvolti sulla funzionalità del suolo e migrare lungo la catena alimentare. [6]

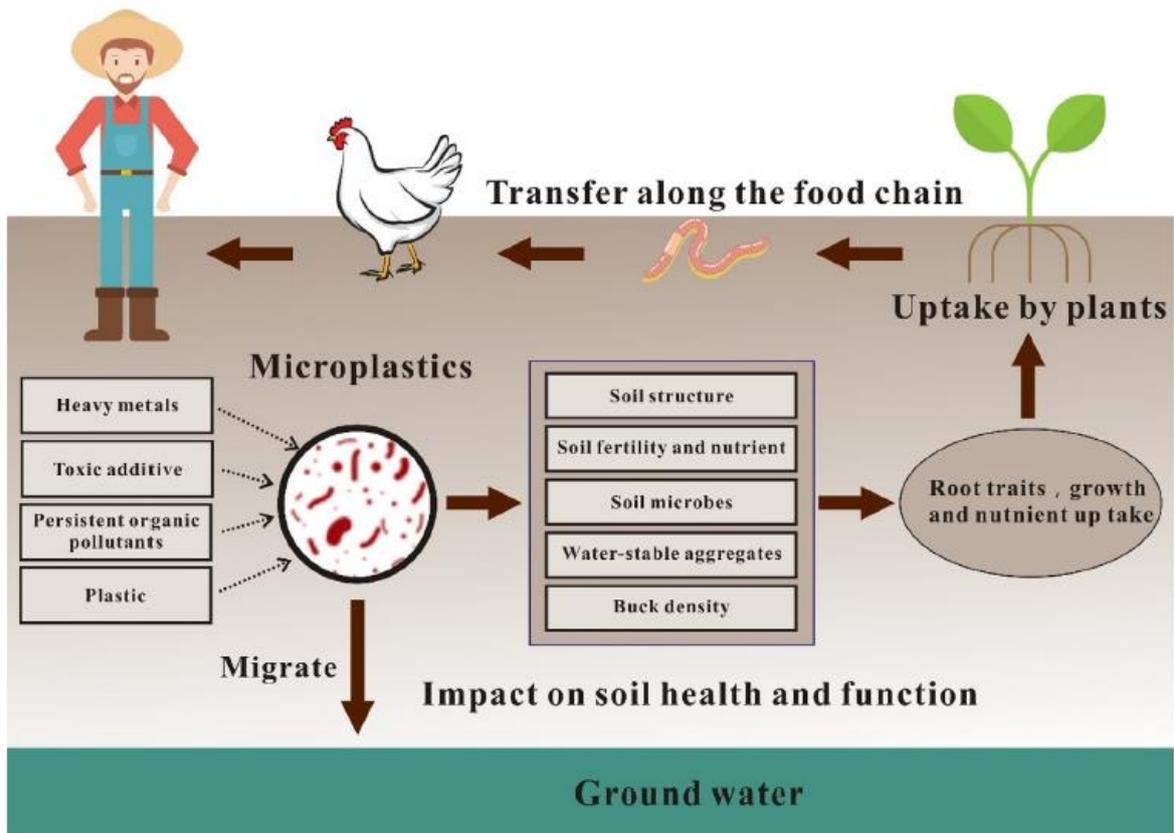


Figura 7- Effetti e rischio potenziale della contaminazione da microplastica nel suolo [6]

1.3 Effetto delle particelle di micro e nanoplastiche sulla crescita delle piante

Studi condotti sugli ambienti acquatici hanno mostrato che l'adsorbimento di microplastica sulla superficie delle alghe può portare all'inibizione del processo di fotosintesi quando la concentrazione delle microplastiche è molto elevata. [7]

L'assorbimento di microplastica dalle piante non è atteso, ciò perché l'elevato peso molecolare e le grandi dimensioni prevengono l'assorbimento attraverso la parte cellulare della pianta. Si ha comunque, che la nanoplastica potenzialmente può penetrare all'interno delle strutture cellulari della pianta. Uno studio condotto in vitro, in particolare, ha mostrato che si ha assorbimento di sfere di polistirene di 20-40 nm da parte delle cellule di tabacco in coltura cellulare tramite endocitosi, mentre sfere con dimensioni di 100 nm non venivano assorbite. [3]

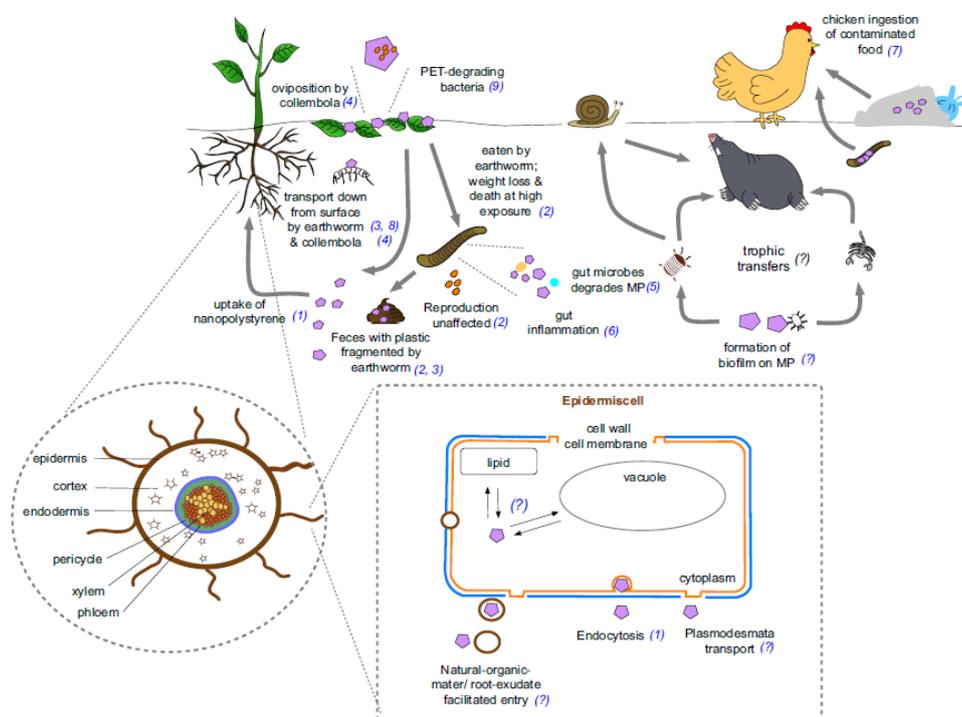


Figura 8- assorbimento e interazione di microplastica e nano-plastica con il biota del suolo e con le piante [3]

Diverse specie di piante variano l'assorbimento e l'accumulo di contaminanti in base alle loro differenze anatomiche e fisiologiche. L'assorbimento di nanoparticelle di natura assimilabile a nanoplastiche è documentato in diverse piante tra le quali: piante di riso (*Oryza sativa*), granturco (*Zea mays*), soia (*Glycine max*) e arabidopsis (*Arabidopsis thaliana*). Il percorso con cui vengono assorbite le nanoparticelle nelle piante include l'endocitosi. [3]

Dallo studio di test di fitotossicità le variazioni di germinazione, sviluppo di radici e di crescita indicano che la sensibilità alla presenza di nanoparticelle di carbonio dipende sia dalla specie di pianta che dalla natura chimico-fisica delle nanoparticelle stesse. Le piante riescono a metabolizzare inquinanti come il poli-clorurato e idrocarburi policiclici. Gli inquinanti sono immagazzinati come coniugati solubili o insolubili in varie parti della pianta oppure possono essere degradati. [3]

1.4 Studio della quantità e qualità della plastica

Il problema principale riguardo la raccolta e la quantificazione della plastica è dovuto alla mancanza di un protocollo univoco che consenta di comparare i vari dati raccolti nel tempo e nello spazio. Per questo motivo le istituzioni europee e statunitensi hanno iniziato a fornire delle linee guida da seguire per analizzare e risolvere il problema dell'inquinamento marino, in generale, focalizzandosi sull'inquinamento da plastica nel particolare. Nel 2009 è stato pubblicato dall'UNEP (*The United Nations Environment Program*) il protocollo sulle linee guida per monitorare i rifiuti marini. Nel 2011 è stato pubblicato il documento che implementa la direttiva MSFD, primo report di un sottogruppo tecnico già formato nel 2010 (TSG-ML), che descrive soprattutto metodi appropriati per monitorare le spiagge, la superficie acqua, il biota e i micro-rifiuti. Il programma IPA (*Instrument for Pre-accession Assistance*) di cooperazione transfrontaliera *DeFishGear* (DFG) ha presentato un protocollo di raccolta e stoccaggio della microplastica sulla superficie marina definendo che l'identificazione chimica deve essere condotta tramite spettroscopia FTIR (ATR e micro). La caratterizzazione della microplastica deve essere fatta dalla dimensione, forma e colore e anche dal tipo di polimero. La raccolta di macro-plastica nelle coste e nel mare aperto è stata inizialmente svolta in maniera randomica e in alcuni casi si riportava soltanto il nome della spiaggia dalla quale veniva raccolta. Successivamente, nel 2017, è stato definito un primo protocollo sulla sistematizzazione della raccolta di materiale plastico sulle spiagge. [2]

Studi recenti hanno riportato diversi metodi per individuare la microplastica in ambiente acquatico. In particolare, sono stati sviluppati metodo di estrazione per il polietilene e il polipropilene che si basano sull'estrazione per flottazione in una soluzione satura di sali di NaCl, NaI, ZnCl₂ questo poiché la plastica ha una diversa densità rispetto ai sedimenti organici. In ambiente terrestre la situazione è diversa poiché molto spesso la microplastica si adsorbe fortemente alle particelle di terreno. [7]

1.4.1 Metodi di estrazione della microplastica dal suolo, caratterizzazione e preparazione campioni

Polimeri come polietilene e polipropilene hanno una densità inferiore a 1 g/cm^3 , questo permette di utilizzare acqua distillata con densità di 1 g/cm^3 per separare la microplastica dai suoli agricoli. Generalmente le particelle di microplastica possono essere quantificate in forma e dimensione utilizzando un microscopio in modo da poterle suddividere in particelle di dimensioni inferiori a 1 mm (microplastica) e in particelle di dimensioni maggiori 1 mm e inferiori a 5 mm. Quelle con dimensioni inferiori ad 1 mm sono difficili da individuare. [7] Il suolo è un sistema eterogeneo che rende l'isolamento e l'estrazione di particelle di plastica estremamente impegnativo [3]. Il suolo consiste di diversi componenti con un range di densità estesi dovuto alla diversa concentrazione di materia organica nel suolo come sabbia, argilla e fibre organiche. Alcune componenti del suolo hanno una densità molto simile, range di densità compreso tra $0,5-0,8 \text{ g/cm}^3$, a quella di particelle di microplastica rendendo difficile la separazione di esse dal suolo. [7]

In uno studio è stata proposta la seguente procedura di estrazione di particelle di microplastica da suolo.

In primo luogo, sono stati aggiunti 50 ml di acqua distillata in un contenitore di alluminio contenente il campione di suolo con massa pari a 10 g. La sospensione è stata agitata manualmente con l'utilizzo di un bastoncino di vetro al fine di ottenere una sospensione omogenea. La sospensione è stata lasciata sedimentare durante la notte in modo che le particelle di terreno si depositassero sul fondo. Il surnatante viene rimosso e filtrato utilizzando un filtro di carta con una dimensione dei pori inferiore ai $3 \mu\text{m}$. La procedura, così descritta, è stata ripetuta almeno quattro volte per ciascun campione. Il surnatante filtrato è stato essiccato a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e successivamente è stato posto su un vetrino distribuendolo uniformemente con un pennellino per evitare la presenza di cluster. Il vetrino è stato analizzato al microscopio per individuare il numero e la distribuzione granulometrica delle particelle. Dopodiché il vetrino è stato scaldato per un tempo di 3- 5 secondi ad una temperatura di $130 \text{ }^\circ\text{C}$ al fine di ottenere delle particelle con forma più regolare e distinguerle dalla materia organica presente. [7]

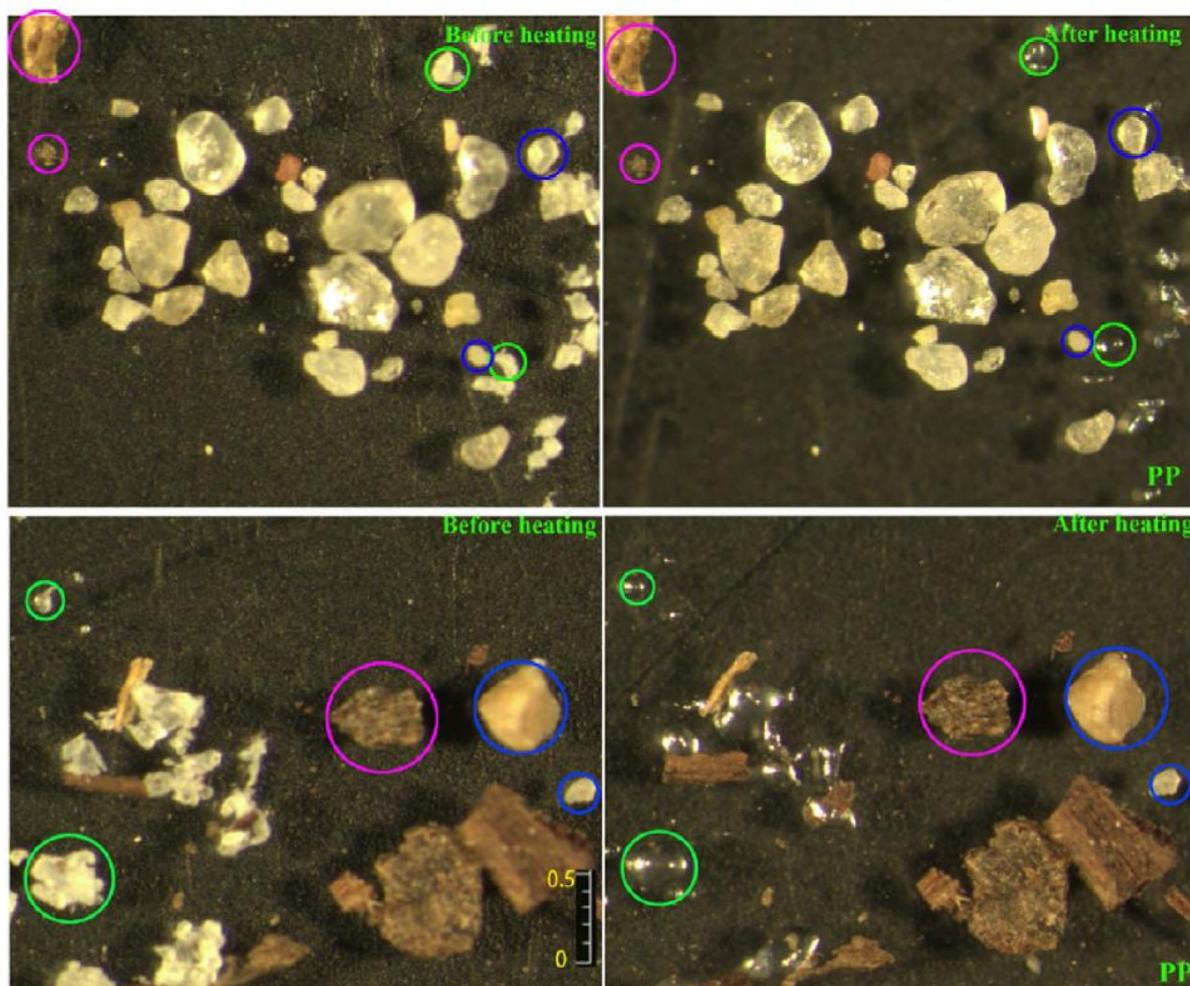


Figura 9-foto di microplastiche da analisi microscopiche. Sono presenti diversi colori che si riferiscono a diversa natura chimica delle particelle. Plastica (verde), sabbia (blu), materia organica (magenta) [7]

In un altro studio si definiscono le metodologie di raccolta dei campioni e gli step che sono necessari per l'estrazione della microplastica dal suolo.

Poiché il suolo è costituito da una matrice organica eterogenea, affetta da attività antropiche, è relativamente difficile ottenere dei campioni rappresentativi. Al fine di ottenere dei campioni rappresentativi del suolo coinvolto si riporta che se il suolo è un terreno agricolo è meglio avere dei campioni cosiddetti "compositi" ovvero che derivano dall'unione di diversi campioni appartenenti a diverse aree di raccolta all'interno di un sito. I campioni cosiddetti "singoli" sono adatti, invece, a terreni non adibiti ad agricoltura o comunque meno affetti da attività antropiche. Il campionamento deve essere condotto utilizzando degli utensili in acciaio come ad esempio pale di acciaio. I campioni di suolo raccolti, in generale, provengono da aree di piccole dimensioni (5 x 5 cm, 10 x 10 cm, 20 x 20 cm). La profondità del campione di suolo raccolto può variare da 0 a 30 cm per terreni agricoli, invece, per altri suoli è più bassa attorno ai 5 cm. [6]

Per suoli agricoli la contaminazione da microplastiche è affetta da diversi fattori come, ad esempio, la coltivazione del suolo stesso creando diverse concentrazioni di contaminazione per diverse profondità. [8]

Una volta prelevato il campione di suolo, questo deve essere riposto in contenitori non in plastica come, ad esempio, fogli di alluminio o bottiglie di vetro che possono subire un trattamento di riscaldamento senza danneggiarsi. I campioni di suolo raccolti devono essere sottoposti ad un trattamento di essiccamento che può essere condotto tramite essiccamento ad aria a temperatura ambiente oppure essiccati artificialmente tramite l'utilizzo di stufe ad una temperatura compresa tra 40-70 °C. Tuttavia, in alcuni casi in cui vi è microplastica costituita da polietilene e poliammide la temperatura di essiccamento non deve superare i 50 °C. Il suolo generalmente contiene radici che sono difficili da purificare, quindi, devono essere rimosse manualmente per quanto possibile. Successivamente, si sottopongono i campioni di suolo ad un passaggio di setacciatura con un setaccio di dimensione minima di 1-2 mm. La microplastica che eventualmente rimane al di sopra del setaccio deve essere sottoposta ad analisi di caratterizzazione successiva. Il suolo è costituito per la maggior parte da materia organica che non può essere rimossa soltanto da separazione per densità, quindi, viene condotto un passaggio di purificazione utilizzando reagenti chimici come 30% H₂O₂ o 65% HNO₃. Dopo il passaggio di purificazione si può separare la microplastica dal suolo tramite una separazione per densità utilizzando una soluzione contenente acqua distillata, cloruro di sodio, cloruro di zinco e ioduro di sodio. Tuttavia, con questa soluzione si riescono a separare solo poche tipologie di microplastica, infatti, polietilentereftalato o polivinilcloruro hanno una densità maggiore della soluzione sopra riportata. Un'alternativa a questo passaggio è quello di utilizzare un olio come, ad esempio, olio di ricino o olio d'oliva ciò in quanto così facendo vengono sfruttate le proprietà lipofile dei polimeri, rendendo il metodo indipendente dalla tipologia di polimero. Tuttavia, particelle con dimensioni inferiori ai 200 µm sono difficilmente separabili. Un'ulteriore alternativa relativamente nuova è la separazione elettrostatica ma non è stato ancora condotto alcuno studio per validare questo metodo. [6]

Una volta che si è separata la microplastica dalla matrice organica di terreno sono necessari passaggi di identificazione e quantificazione.

La tecnica maggiormente usata per identificare la microplastica è la FTIR seguita dalla spettroscopia Raman, in generale, comunque, si utilizza più di una tecnica di identificazione. Le tecniche spettroscopiche permettono di identificare i gruppi funzionali associati alle diverse molecole nel campione poiché ogni materiale possiede delle tipiche bande vibrazionali che costituiscono l'impronta digitale per individuare la tipologia di polimero. Il problema principale della spettroscopia Raman è che utilizzando alte frequenze (UV, visibile) si può generare il fenomeno di fluorescenza o indurre la fotodegradazione del materiale. Comunque, Raman e FTIR sono tecniche complementari. Per particelle di microplastica con dimensioni maggiori di 500 µm le due tecniche ottengono risultati comparabili. La tecnica Raman si è rivelata migliore per l'identificazione di microplastica di dimensioni inferiore a 20 µm. Inoltre, è possibile effettuare un'ulteriore tecnica che è basata sulla spettroscopia Raman ovvero la tecnica SERS (*Stimulated-Enhanced Raman Scattering*). Questa tecnica prevede l'utilizzo di particelle colloidali d'argento ed è capace di identificare di quale polimero sono costituite le particelle aventi dimensioni inferiori ai 100 nm. [6]

Un'altra tecnica di analisi è la gascromatografia (GC) combinata con la spettroscopia di massa (MS) che può essere utilizzata in differenti combinazioni: può essere utilizzato producendo un campione pirolizzato (Py-GCMS) o tramite un'estrazione termica e successivo desorbimento (TED-GCMS). La GCMS è una tecnica analitica integrata che degrada termicamente le macromolecole in molecole più piccole in atmosfera inerte. A differenti temperature si hanno diversi prodotti di degradazione volatili che vengono separati in base alla loro dimensione dalla colonna cromatografica. La diversa separazione delle molecole rappresenta l'impronta digitale del polimero. Inoltre, questa tecnica di analisi permette di quantificare la massa del campione. Le tecniche spettroscopiche hanno il vantaggio di non essere distruttive ma al contempo hanno lo svantaggio che a causa della presenza di impurezze organiche o

inorganiche la misura può essere alterata. Il vantaggio della Py-GCMS è che permette di individuare contemporaneamente il polimero di cui è costituito il campione e gli additivi organici presenti. Un ulteriore vantaggio è che questa misura non viene alterata da contaminanti inorganici perché essi non vengono pirolizzati. In pochi casi le analisi termiche (DSC e TGA) sono state utilizzate per determinare il polimero. A queste analisi quasi sempre è stata accoppiata un'analisi FTIR per confermare la composizione del campione. [2]

Si riportano in Tabella 2 le tecniche analitiche per le analisi sulla microplastica riportandone vantaggi e limiti.

Tabella 2- metodi di caratterizzazione chimica delle particelle di microplastica con vantaggi e limiti [6]

Metodologia di analisi	Dimensione campione analizzabile	Vantaggi	Limiti
Microscopio	Range del micron	Identificazione di microplastiche che permette di riconoscere le caratteristiche fisiche e la quantità delle particelle	Non si può determinare la composizione delle microplastiche
FTIR	Particelle con dimensioni maggiori a 500 nm possono essere analizzate tramite ATR-FTIR, particelle più piccole con limite inferiore a 20 nm possono essere analizzate accoppiando una misura microscopica	Le tecnologie di ottimizzazione dell'analisi come la μ -FTIR permettono l'identificazione di particelle anche con dimensioni comprese tra 5-10 μ m. L'analisi ha un database completo di materiali polimerici	Non possono essere analizzati campioni umidi o particelle con forma irregolare che possono causare errori di rifrazione. ATR-FTIR richiede che ci sia contatto tra la punta dello strumento e il campione e la pressione coinvolta potrebbe danneggiare il campione o avere una perdita di microplastiche.
Spettroscopia Raman	Il microscopio accoppiato all'analisi permette di analizzare particelle con dimensioni > 1 μ m	Possono essere individuate particelle di microplastiche con dimensioni inferiori ad 1 μ m e analizzare campioni umidi e identificare anche i riempitivi o i pigmenti	L'interferenza di fluorescenza proveniente da contaminazione biologica, organica o inorganica rende difficile l'identificazione di microplastiche.

Metodologia di analisi	Dimensione campione analizzabile	Vantaggi	Limiti
Spettroscopia di massa (Pyr-GC-MS)	Non influenzato dalla dimensione delle particelle	Non è necessario alcun pretrattamento sui campioni, l'unico limite è quello di prelevare le particelle e inserire nel tubo di pirolisi	Solo particelle con un determinato peso possono essere analizzate ad ogni analisi
Spettroscopia NIR		Nessun pretrattamento richiesto, analisi veloce	La sensibilità e la specificità non è stata di successo
Metodo 1H NMR	Non influenzato dalla dimensione delle particelle	Nessun pretrattamento richiesto, analisi veloce	La condizione ideale è quella di rimuovere qualunque materia organica ma non è possibile senza distruggere particelle di microplastiche
Tecnica di imaging iperspettrale	Non influenzato dalla dimensione delle particelle	Nessun pretrattamento richiesto, analisi veloce	È capace di scansionare le particelle di microplastica sulla superficie del suolo (0.5-5 mm)
Metodo di depolimerizzazione a riscaldamento assistito da alcali		Semplice, veloce, accurata e sensibile.	È un metodo distruttivo e l'informazione di numero, dimensione e forma delle particelle va persa
TOF-SIMS		Nessun pretrattamento richiesto, analisi veloce	È un metodo distruttivo e può essere utilizzato per quelle particelle di microplastica con composizione nota

Per una visione globale della procedura da seguire per estrarre la microplastica dal suolo vengono riportati gli step da perseguire in Figura 10.

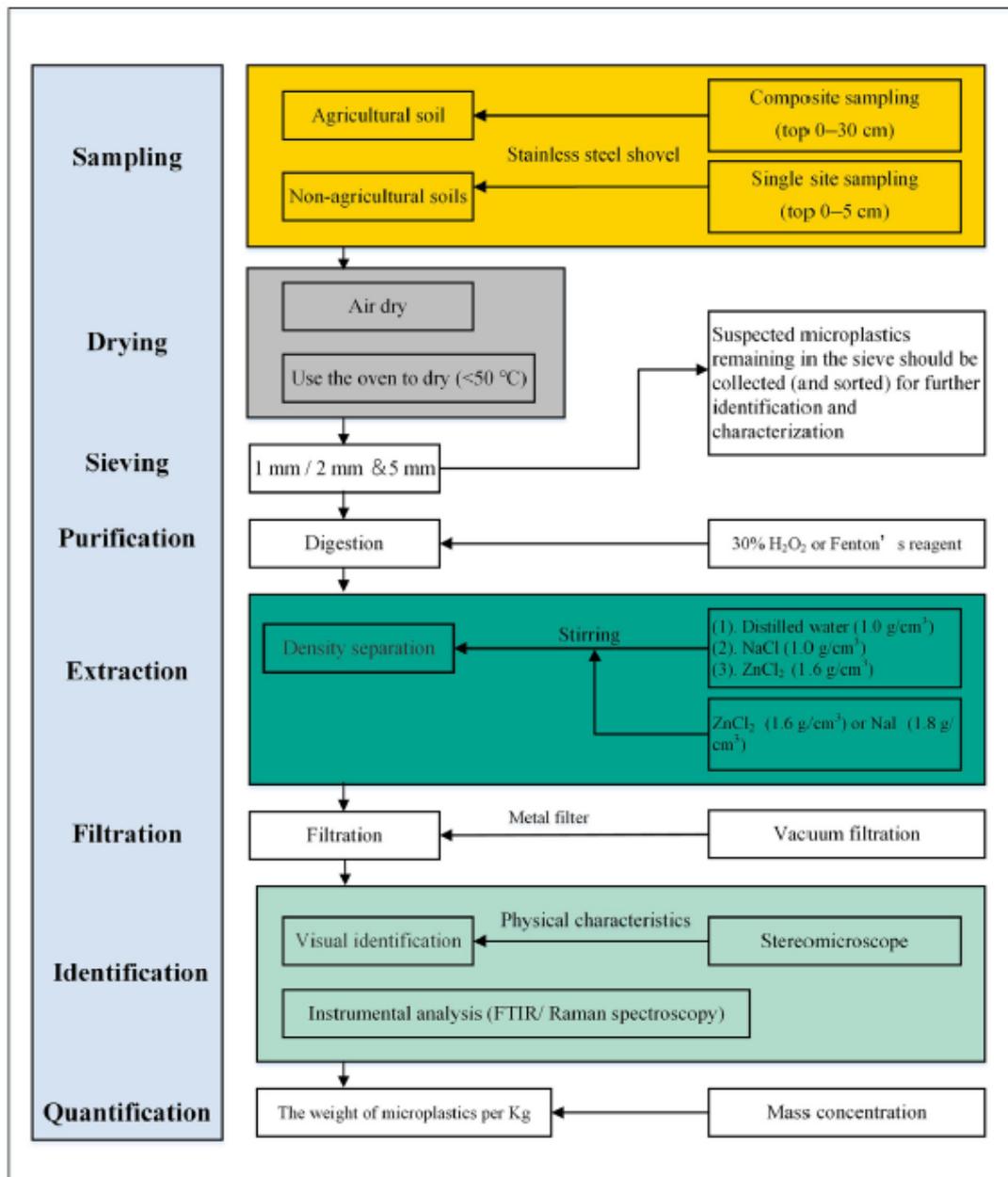


Figura 10- procedura raccomandata per estrarre e analizzare microplastica dal suolo [7]

In Figura 11, per ulteriore chiarezza, sono mostrati i vari passaggi che coinvolgono il campionamento del suolo, l'estrazione della plastica dal suolo e l'identificazione di essa.

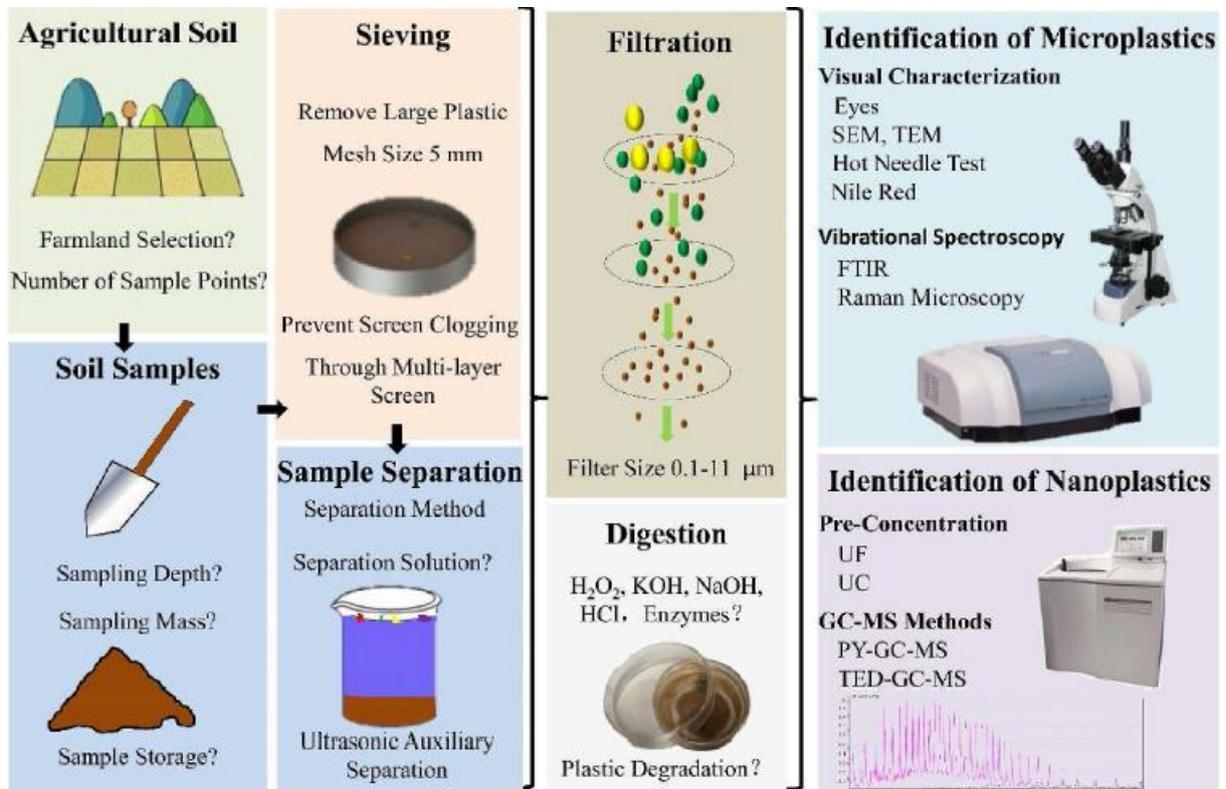


Figura 11- Metodo di estrazione, purificazione, filtrazione e identificazione microplastica e nanoplastica nel suolo [8]

2 Materiali, metodi e strumenti

In questo capitolo verranno presentate le poliolefine utilizzate, i diversi strumenti per preparare le varie miscele e gli strumenti utilizzati per caratterizzare la chimica dei materiali plastici.

2.1 Materiali utilizzati

Sono stati scelti dei polimeri allo scopo di creare delle miscele da caratterizzare chimicamente in modo da realizzare un database di polimeri puri e miscele da utilizzare come confronto per i materiali incogniti. Di seguito vengono riportati i polimeri puri utilizzati e i dati tecnici degli stessi.

2.1.1 Polietilene

Il materiale utilizzato per costruire le curve di taratura e creare le miscele a base di polietilene è un polietilene ad alta densità, *PE evalene®*, prodotto da *JG Summit petrochemical corporation*. Le proprietà fisiche e termiche vengono riportate in Tabella 3.

Tabella 3- proprietà PE Evalene [9]

Proprietà	Valore
Densità (g/cm ³)	0.96
Temperatura di fusione (°C)	125

2.1.2 Polipropilene

Il materiale utilizzato per costruire le rette di taratura e creare le miscele a base di polipropilene è polipropilene, *PP HP500N*, prodotto da *LyondellBasell*. Le proprietà fisiche vengono riportate in Tabella 4.

Tabella 4- proprietà PP HP500N [10]

Proprietà	Valore
Densità (g/cm ³)	0.9
Vicat softening Temperature at 50N (°C)	153

2.1.3 Polistirene

Il materiale per costruire le miscele a base di polistirene è Polistirene *Crystal 1810* prodotto da *TotalEnergies*. Le proprietà fisiche e chimiche vengono riportate in Tabella 5.

Tabella 5- proprietà PS Crystal 1810 [11]

Proprietà	Valore
Densità (g/cm ³)	1,05
Vicat softening point at 10N (°C)	90
Vicat softening point at 50N (°C)	85

2.2 Preparazione miscele

Di seguito verrà spiegato brevemente il funzionamento degli strumenti utilizzati per la creazione delle miscele polimeriche e dei film.

2.2.1 Miniestrusore

Il miniestrusore bi-vite, riportato in Figura 12, è stato utilizzato per realizzare le varie miscele. Lo strumento è costituito da una camera con un volume di 13 cm³ in cui il materiale rimane per la durata del processo, due viti con profilo fisso, una piccola tramoggia per permettere di caricare il materiale e un foro di uscita azionato da una leva manuale per permettere la fuoriuscita del materiale.



Figura 12- Miniestrusore Xplore MC 15

Per impostare i parametri di processo è possibile utilizzare sia il touch screen dello strumento che un software presente sul computer a cui è collegato lo strumento (DSM Xplore).

Per realizzare le miscele sono stati utilizzati i seguenti parametri: una temperatura di 190 °C, una velocità delle viti durante la fase di carica del materiale di 50 rpm, una velocità delle viti durante la fase di processo del materiale di 100 rpm, un tempo di mixing 3 minuti.

2.2.2 pressa a piatti piani paralleli

La pressa è stata utilizzata per preparare i film delle miscele, ottenute con il miniestrusore, per poterle successivamente analizzare con lo strumento ATR. La pressa utilizzata è riportata in Figura 13 ed è una pressa modello P200T prodotta da Collin.



Figura 13- pressa piani paralleli P200T, Collin

La pressa è costituita da due piatti piani paralleli riscaldabili di cui uno fisso e uno mobile per consentire l'immissione e il prelievo delle piastre all'interno delle quali viene posto il materiale da pressare. Sono state utilizzate delle piastre quadrate che permettono la pressatura del materiale. I parametri di processo sono stati impostati manualmente tramite uno schermo su cui viene mostrata la temperatura dei due piatti e un timer per impostare il tempo di processo. Per realizzare i film sono stati utilizzati i seguenti parametri: una temperatura di 190 °C, un tempo di pressatura pari a 1 min, una pressione di 20 bar. Una volta trascorso il tempo impostato si procede con il raffreddamento dello strumento: si aprono due rubinetti per consentire il passaggio dell'acqua in appositi canali presenti nello strumento stesso, quest'azione consente di abbassare la temperatura dei due piatti fino a 80 °C, dopodiché si procede rimuovendo la pressione, si aprono i piatti e si preleva il materiale tra le due piastre. Per permettere una pressatura successiva si deve rimuovere l'acqua presente nei canali dello strumento aprendo una valvola in cui fluisce dell'aria.

2.3 Caratterizzazione

Di seguito verrà spiegato brevemente il funzionamento dei diversi strumenti utilizzati per la caratterizzazione dei polimeri puri e delle loro miscele.

2.3.1 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)

L'analisi di calorimetria differenziale a scansione (DSC) misura i flussi di calore associati alle transizioni termiche rispetto ad un riferimento in allumina. Quando il campione viene sottoposto a riscaldamento o raffreddamento, il riferimento risponde in modo differente in modo da ottenere un segnale differenziale. Lo strumento utilizzato per le analisi, DSC Q20, è riportato in Figura 14.



Figura 14 strumento DSC Q20

I parametri utilizzati nell'analisi sono: range di temperatura: $-50\text{ }^{\circ}\text{C} \div 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocità di variazione temperatura: $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, atmosfera inerte di N_2 , peso del campione compreso tra 6 e 8 mg. L'analisi fornisce la velocità del flusso (heat flow) espressa in W/g in funzione della temperatura espressa in gradi Celsius. Nei campioni polimerici si possono individuare: temperatura di fusione, temperatura di cristallizzazione, temperatura di transizione vetrosa, entalpia di fusione e grado di cristallinità. Per calcolare la percentuale di cristallinità dei polimeri puri in esame è stata utilizzata la seguente formula:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^0} \quad (1)$$

Dove ΔH_m (J/g) rappresenta l'entalpia di fusione e ΔH_m^0 (J/g) rappresenta l'entalpia di fusione del polimero 100 % cristallino.

Per calcolare la percentuale di cristallinità dei polimeri presenti nelle varie miscele è stata utilizzata la seguente formula:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^0 * \Phi} \quad (2)$$

In cui Φ indica la frazione di polimero presente all'interno della miscela considerata. L'entalpia di fusione è ricavata dall'integrale sotteso alla curva ottenuta al secondo riscaldamento in modo da avere dati confrontabili tra loro e non comparare risultati che derivano dalla storia pregressa del materiale. In particolare, dall'entalpia di fusione si riesce a ricavare la cristallinità del materiale. Inoltre, dalle entalpie di fusione si riesce a risalire ai diversi polimeri confrontando il risultato con un riferimento.

2.3.2 Spettroscopia all'infrarosso FTIR-ATR

La spettroscopia IR si basa sull'assorbimento della radiazione infrarossa da parte dei campioni in analisi, questo genera delle vibrazioni nei legami chimici delle molecole che passano da uno stato vibrazionale fondamentale ad uno stato vibrazionale eccitato. I modi vibrazionali visibili all'infrarosso sono quelli che causano variazione del momento di dipolo della molecola e in particolare sono modi vibrazionali di stretching (stiramento) e di bending (piegamento). In uno spettro infrarosso si mette in relazione la frequenza di vibrazione, espressa in numeri d'onda, con la percentuale di assorbanza.

Le analisi sono state ottenute in *attenuated total reflectance* (ATR) che è un metodo analitico nel quale si introduce la luce in un campione per conoscere le informazioni composizionali e strutturali. Non è necessaria una preparazione specifica del campione e può essere utilizzato per analizzare materiali solidi e liquidi. L'energia luminosa passa attraverso un materiale ottico che deve essere trasparente a quella specifica energia in modo da non assorbire la radiazione e deve avere un indice di rifrazione maggiore dell'ambiente circostante in modo da fare da guida d'onda riflettendo internamente l'energia luminosa. Il percorso effettivo è definito dal numero di riflessioni interne moltiplicato per la profondità di penetrazione dell'onda evanescente. In contrapposizione con la tecnica in trasmissione in cui la luce deve attraversare il campione, nella tecnica ATR lo spessore del campione non è rilevante. Lo strumento di misura, riportato in Figura 15, è il modello Frontier Spectrometer prodotto da Perkin Elmer. Si sono utilizzati i seguenti parametri per le misurazioni: range di numeri d'onda: $4000 \div 400 \text{ cm}^{-1}$, numero di scansioni pari a 16, risoluzione pari a 4 cm^{-1} , cristallo di diamante.



Figura 15- spettrometro IR, Frontier Spectrometer- Perkin Elmer

I grafici che si ottengono con la misura ATR mostrano sull'asse delle ascisse il numero d'onda espresso in cm^{-1} e sull'asse delle ordinate l'assorbanza che è ottenuto tramite il logaritmo in base dieci del reciproco della trasmittanza secondo l'equazione:

$$A = \log_{10} \left[\frac{1}{T} \right] \quad (3)$$

Si è scelto di utilizzare una misura spettroscopica all'infrarosso perché i polimeri contengono diversi gruppi funzionali che possono essere individuati nel range di numeri d'onda della misura. A seconda del gruppo funzionale presente all'interno del materiale polimerico, si avranno diversi modi vibrazionali che corrisponderanno a diversi numeri d'onda. Inoltre, non tutti i modi vibrazionali saranno visibili all'infrarosso.

2.3.3 Analisi spettroscopica Raman

La spettroscopia Raman è una spettroscopia di tipo vibrazionale ed è basata sul processo di diffusione Raman. Quando un raggio laser, di lunghezza d'onda λ_0 monocromatica, colpisce una molecola o un insieme di molecole la maggior parte dell'intensità luminosa verrà diffusa in tutto lo spazio senza cambiamento di lunghezza d'onda. Solo una frazione dell'energia luminosa verrà diffusa con lunghezze d'onda diverse rispetto alla lunghezza d'onda del laser. La radiazione luminosa del fascio laser ha un'energia tale che induce il movimento degli elettroni di legame riemettendo radiazione luminosa. A differenza di quanto avviene in un'analisi IR, lo spettro Raman viene generato dalla differenza di due livelli elettronici. Si è scelto di effettuare un'analisi Raman poiché è una misura complementare all'analisi spettroscopica all'infrarosso che permette di individuare nello spettro differenti modi vibrazionali dei gruppi funzionali. Uno spettro Raman mette in relazione la frequenza di vibrazione espressa in numero d'onda con l'intensità della vibrazione. I grafici ottenuti dall'analisi mostrano sull'asse delle ascisse il numero d'onda espresso in cm^{-1} e sull'asse delle ordinate l'intensità espressa in un'unità arbitraria. Lo strumento di misura, riportato in Figura 16, è lo spettrometro Raman prodotto da Renishaw modello inVia Raman. I parametri utilizzati per l'analisi sono i seguenti: range di numero d'onda: $3200\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$, lunghezza d'onda del fascio laser di 513 nm (laser verde), risoluzione: 2 cm^{-1} .



Figura 16- Spettrometro Raman, inVia Renishaw

2.4 Metodo di estrazione microplastica dal suolo

Al fine di testare il metodo di estrazione della microplastica dal suolo, descritto nel capitolo 1.4.1, sono stati individuati due siti di prelievo.

I due siti individuati sono all'interno dell'area verde dei Laboratori del Politecnico di Torino, sede di Alessandria, e sono caratterizzati da una storia geologica differente. Il sito uno è stato individuato in quanto possibile sito contaminato da microplastica; infatti, quest'ultimo (Figura 17) fungeva da luogo di discarica delle materie plastiche, qui vi erano posizionati dei "big bag" che venivano smaltiti una volta pieni. La Figura 17 mostra il sito di deposito delle "big bag", da questo sito è stato prelevato il terreno di seguito denominato "Campione 1".

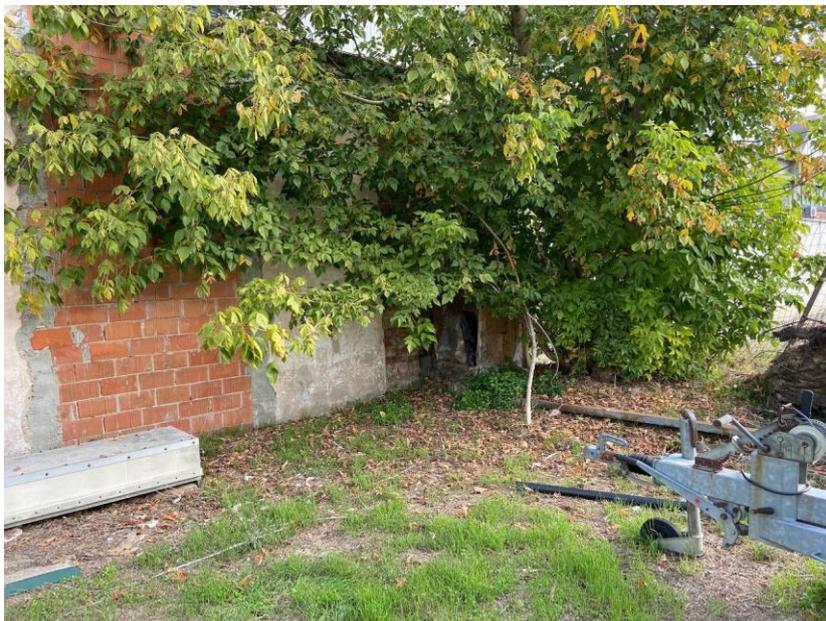


Figura 17- sito di prelievo campione 1

Il secondo sito (Figura 18) è stato scelto in quanto non oggetto nel corso del tempo di nessuna forma di accumulo di materie plastiche, è stato quindi considerato possibile fonte di un campione di terreno rappresentativo di aree non particolarmente inquinate e non soggette a particolari attività antropiche quali l'agricoltura. La Figura 18 mostra il sito dal quale è stato prelevato il campione che di seguito verrà indicato come "Campione 2".



Figura 18- sito prelievo campione 2

All'interno dei siti di prelievo sono state scelte delle aree più piccole, le cosiddette zone di prelievo, scelte in quanto rappresentative di tutto il sito di prelievo. Nel luogo del sito uno erano presenti delle zone particolarmente contaminate che sono state scartate nel corso della scelta delle zone di prelievo in quanto ritenute non rappresentative della realtà di un suolo contaminato da microplastiche. L'assenza di particolari difformità geologiche all'interno del sito due ha consentito una scelta casuale della zona di prelievo. I campioni sono stati prelevati secondo la procedura presente in letteratura [6], utilizzando come descritto degli attrezzi non in plastica. In particolare, è stata usata una zappa in acciaio e si è proceduto a riporre i campioni prelevati in vaschette di alluminio. È stata misurata un'area pari a circa 20 cm^2 nei siti di prelievo per poter prelevare i campioni e si è raccolta terra fino ad una profondità di circa 5 cm [6] raggiungendo così un volume di campione di circa 100 cm^3 .

In Figura 19 a) è mostrata l'area di prelievo del campione 1 e la vaschetta di conservazione dello stesso. In Figura 19 b) è mostrata l'area di prelievo del campione 2 e la vaschetta di alluminio in cui è stato riposto.

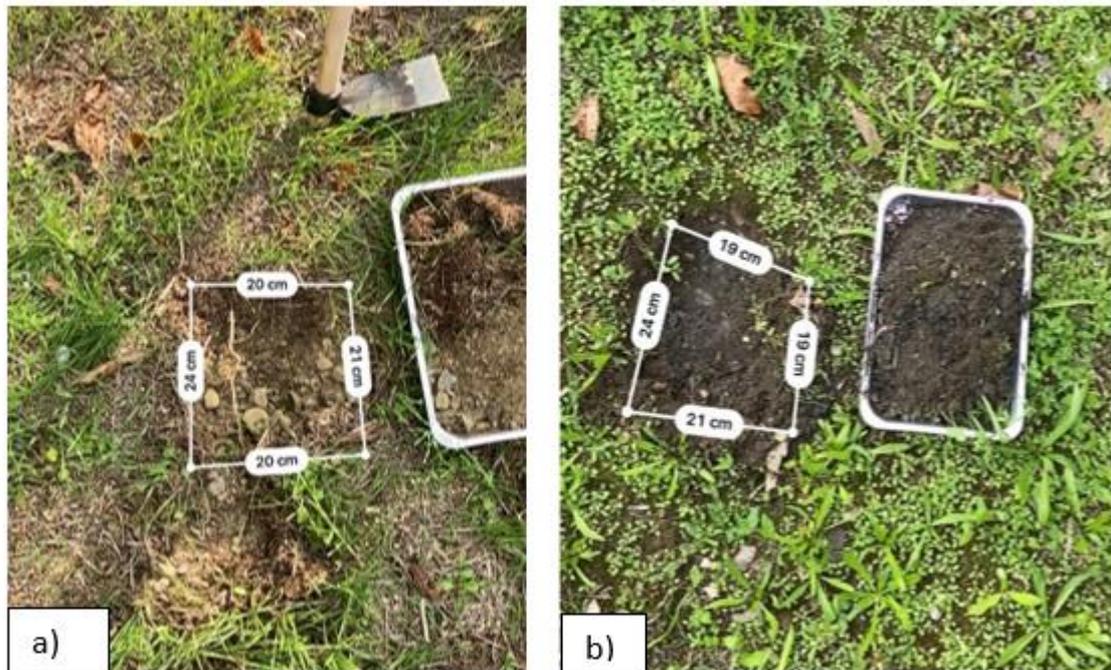


Figura 19- a) area di prelievo Campione 1; b) area di prelievo Campione 2

Si è notato già alla vista e nel momento di prelievo una differenza tra i due siti di prelievo. Il primo sito mostrava, come si vede in Figura 19 a), un terreno più secco con presenza di agglomerati di radici, rametti e foglie secche. Inoltre, sono state rinvenute anche delle pietre. Il secondo sito, come si vede in Figura 19 b), un terreno più umido ma con una granulometria molto fine in cui erano cresciuti dei muschi in superficie e con una maggiore presenza di piante vive con radici di piccole dimensioni. Inoltre, in questo terreno sono state trovate un numero maggiore di pietre in e anche con dimensioni ridotte. In Figura 20 sono mostrati i due campioni raccolti da cui è stato rimosso quanto possibile del materiale organico presente e le pietre di dimensioni maggiori. Il materiale organico evidente nei due campioni è rappresentato da radici, piante e foglie secche. Il campione 1 prelevato dall'area mostrata in Figura 19 a), presenta una massa pari a 1,15 kg, il campione 2 prelevato dall'area del sito in Figura 19 b), presenta, invece, una massa pari a 1,89 kg. Per il campione 1 si sono riscontrate più difficoltà nel rimuovere materiale organico perché il campione mostrava agglomerati di terriccio contenente radici, rametti secchi e foglie. Per il campione 2 è stata riscontrata la presenza di molte pietre di dimensioni ridotte che non si riuscivano a rimuovere senza ausili meccanici. Una volta tolto il materiale organico e le pietre con dimensioni maggiori i campioni sono stati pesati nuovamente. Il campione 1 aveva una massa pari a 0,94 kg, il campione 2 una massa pari a 1,75 kg. La minore variazione di massa del campione 2 è da imputare alla maggiore difficoltà di rimozione del materiale pietroso presente rispetto al campione 1.



ù

Figura 20- a) Campione 1 da cui è stato rimosso materiale organico e pietre mostrato a destra della foto; b) Campione 2 da cui è stato rimosso materiale organico e pietre mostrato a destra della foto

I campioni sono stati riposti in stufa come descritto nell'articolo [12] per rimuoverne l'umidità e avere la possibilità di disgregare gli agglomerati di terriccio presenti. I campioni sono stati essiccati in stufa per quattro giorni ad una temperatura di 50 °C e sono stati pesati nuovamente. In Figura 21 vengono mostrati i campioni dopo il trattamento di essiccazione. I campioni sono stati riposti in vaschette di alluminio con dimensioni più piccole in modo da utilizzare la stessa stufa per entrambi i campioni ed occupare lo spazio presente all'interno al meglio possibile. In Figura 21 a) è mostrato il campione 1 dopo il trattamento di essiccazione. In Figura 21 b) è mostrato il campione 2 dopo il trattamento di essiccazione. Si nota che il campione 2 a seguito del trattamento di essiccazione ha visto cambiare la sua consistenza passata da molle a sabbiosa, mentre per il campione 1 non sono state notate grosse differenze dovute al trattamento in stufa. Dopo il trattamento in stufa i campioni sono stati pesati. Il campione 1 presentava una massa pari a 0,894 kg, mentre, il campione 2 una massa pari a 1,49 kg. La scarsa perdita di peso a seguito del trattamento in stufa del campione 1 è da imputare alla scarsa umidità del terreno stesso in fase di prelievo. Il campione 2, invece, che in fase di prelievo si mostrava molto umido presenta una evidente riduzione di massa a seguito del trattamento in stufa.

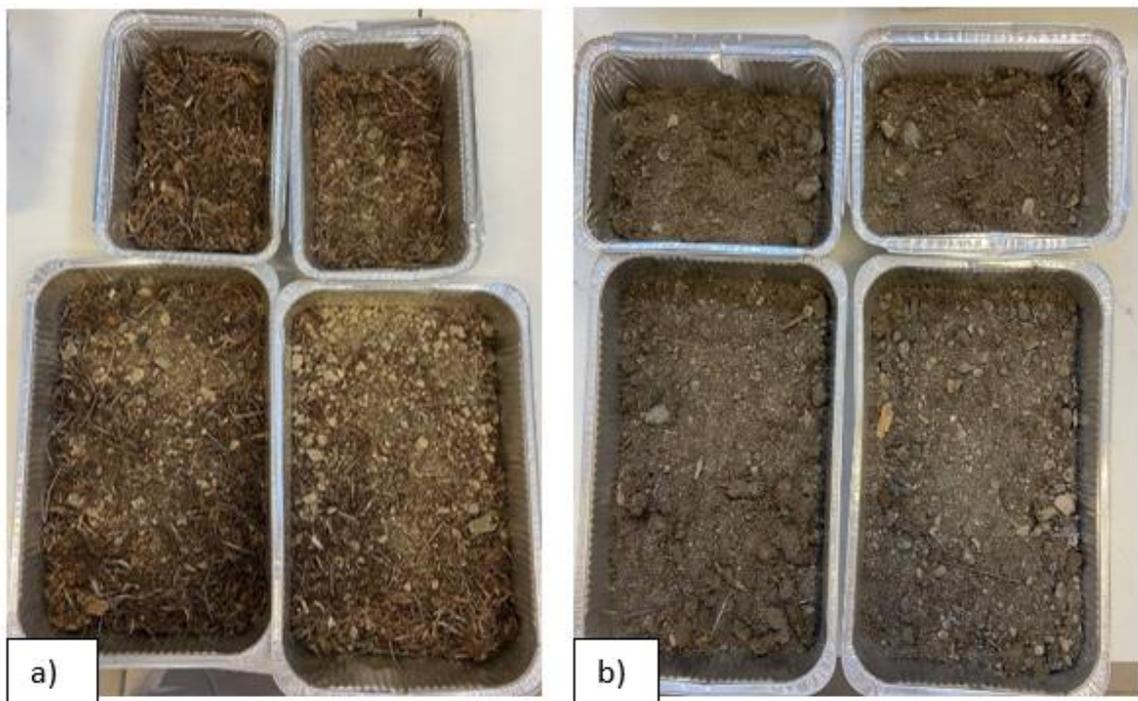


Figura 21- a) campione 1 dopo stufa; b) campione 2 dopo stufa

Per evitare l'utilizzo di reagenti pericolosi nella fase di digestione, come descritto nel capitolo 1.4.1, si è optato per saltare questo step. Onde ovviare a questo problema si è deciso di seguire un'approccio dinamico, ovvero si è partiti da un metodo di separazione per densità, nominato di seguito "approccio 1", i cui limiti sono stati via via superati con l'aggiunta di nuovi step, questo al fine di aumentare la possibilità di migliorare la separazione della plastica dal terreno.

Al fine di semplificare la lettura di quanto segue si sottolinea che i campioni sono stati indicati nella forma X.Y dove la X indica il sito di provenienza del campione e la Y indica l'approccio utilizzato. Nei casi in cui è stato necessario ripetere i passaggi di separazione i campioni sono stati indicati nella forma X.Y.a dove la lettera indica in maniera progressiva le ripetizioni dei passaggi. Ad esempio, un campione prelevato dal sito 1 sottoposto ai passaggi di separazione dell'approccio 2" viene indicato come campione 1.2. Qualora si fosse ritenuto necessario ripetere le operazioni dell'approccio 2" su due campioni del sito 1 i due campioni così ottenuti verrebbero indicati come 1.2.a ed 1.2.b.

Inizialmente, si è dunque utilizzato come metodo di separazione del terreno dalla plastica la separazione per densità mostrata in Figura 22 di seguito indicata con il nome "approccio 1".

L'approccio 1", che si articola in tre step di separazione per densità, prevede come prima fase quella di porre in un becher di vetro, di volume massimo pari a 2 l, un volume di acqua deionizzata di 1,3 l nel quale è stato disciolto del sale da cucina (NaCl) in quantità tale da ottenere una soluzione satura. In questa soluzione è stato posto in agitazione per un tempo pari a un minuto una massa di terreno pari a 200 g che è stata fatta successivamente sedimentare. Si è lasciata a sedimentare la soluzione per una notte intera e passato questo tempo è stata raccolta la parte surnatante. La parte surnatante raccolta, posta nuovamente in una soluzione di acqua deionizzata satura di NaCl, è stata posta in agitazione per un tempo maggiore pari a 15 minuti e posta nuovamente a sedimentare. Si è lasciata a sedimentare la soluzione per l'intera notte e il giorno seguente è stato ripetuto il processo di rimozione del surnatante il quale una volta rimosso è stato reimmesso in una nuova soluzione satura, agitato per 15 minuti e lasciato sedimentare per un tempo pari ad un paio d'ore. In sintesi, al fine di rimuovere il terriccio, ogni campione di 200 g, ha subito il processo di sedimentazione in soluzione satura per tre volte.



Figura 22- campione 1, campione 2 separati per densità (approccio 1)

Una volta che i campioni hanno subito il processo di separazione per densità si è proceduto a filtrare il surnatante. Il surnatante, diluito con acqua deionizzata, è stato sottoposto ad una filtrazione con sistema a vuoto utilizzando carta filtro. In Figura 23 viene mostrato il sistema di filtrazione a vuoto usato nel corso dell'esperimento. Nel corso del passaggio di filtrazione si è provveduto ad isolare una prima quota di plastica presente nei campioni.



Figura 23- filtrazione con filtro di carta e sistema a vuoto

I filtri di carta con ancora depositata parte del terreno sono stati posti in stufa ad essiccare ad una temperatura di 50°C. Al termine della fase di essiccamento si è rimossa dai filtri la restante plastica presente. Si è recuperata dal campione 1.1 una massa di materiale plastico da sottoporre ad analisi pari a 88,8 mg, e dal campione 2.1 una massa pari a 1,1 mg.

L'evidente presenza di pietrisco all'interno dei due campioni, pietrisco che posto in agitazione avrebbe potuto causare la rottura del becher, ha portato alla scelta di far precedere alla fase di sedimentazione una fase di setacciatura utilizzando un setaccio manuale. Questo processo di estrazione della plastica, frutto della modifica dell'“approccio 1” con l'aggiunta di una fase di setacciatura preliminare, è di seguito riportato con il nome di “approccio 2”.

L'“approccio 2” prevede due fasi di setacciatura consecutiva effettuata con una mesh iniziale di 6 mm ridotta nella seconda fase a 3 mm. In Figura 24 a) viene mostrata la parte rimossa nelle fasi di setacciatura del campione 1.2.a, in Figura 24 b) la parte rimossa nelle fasi di setacciatura del campione 2.2. Dopo le fasi di setacciatura i campioni si sono pesati nuovamente. Il campione 1.2.a presentava una massa pari a 132,7 g, il campione 2.2 una massa pari a 107,2 g.



Figura 24- a) Campione 1 parte rimossa con setaccio; b) Campione 2, parte rimossa con setaccio

In Figura 25 sono mostrati i due campioni nella fase di sedimentazione.



Figura 25- campione 1, campione 2 separati per densità (approccio 2)

Una volta effettuata la fase di setacciatura si è proceduto alla fase di sedimentazione e filtrazione come descritto nell'“approccio 1”. Si è raccolta dal campione 1.2.a una quantità di plastica pari ad una massa di 234,5 mg e dal campione 2.2 una massa pari a 13,4 mg. All'intento del campione 1.2.a è stata rinvenuta un frammento di macro-plastica di dimensione dell'ordine dei centimetri considerato nella massa soprariportata. Considerando che con quest'approccio si è raccolta una quantità inaspettatamente elevata di plastica si è ripetuta la procedura dell'“approccio 2” una seconda volta sul campione di seguito denominato campione 1.2.b. Il campione 1.2.b presentava una massa pari a 52,6 mg. Quindi l'uso del setaccio non ha un impatto significativo sull'estrazione della plastica ma piuttosto facilita la separazione di frammenti di macro-plastica presenti nel campione.

Per velocizzare la fase di sedimentazione si è deciso di sostituire due passaggi di sedimentazione per gravità con un passaggio in centrifuga, questo metodo costituito dalle fasi di setacciatura, sedimentazione per gravità e successiva centrifuga è stato denominato “approccio 3”.

L'approccio 3 prevede l'utilizzo iniziale del setaccio come nell'approccio 2: Una volta effettuato il passaggio di setacciatura si sono pesati i due campioni. Il campione 1 presentava una massa pari a 138,75 g, il campione 2 una massa pari a 123,04 g. Si è proceduto quindi con un primo passaggio di sedimentazione per densità svolto con le stesse modalità di quanto fatto nell'approccio 1. Dopodiché si è raccolto il surnatante e una certa frazione di soluzione satura ed è stato posto in centrifuga. Il surnatante prelevato è stato posto in provette di volume massimo pari a 50 ml. I due campioni hanno subito due trattamenti in centrifuga differenti. Il campione 1.3 ha subito un passaggio in centrifuga per un tempo di 12 minuti ad una velocità di 4000 rpm. Il campione 2.3 ha subito un passaggio in centrifuga per un tempo di 3 minuti a 4000 rpm. In Figura 26 è riportato il campione 1.3 dopo aver subito il passaggio in centrifuga.

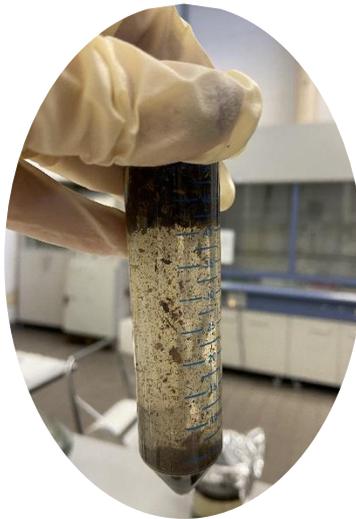


Figura 26- campione 1 dopo centrifuga (approccio 3)

Una volta centrifugata la totalità dei due campioni il surnatante è stato posto in un becher e poi sottoposto al passaggio di filtrazione come descritto nell'approccio 1. Dal campione 1.3 è stata raccolta una quantità di plastica pari a 108,2 mg e dal campione 2.3 una massa pari a 3,1 mg.

È possibile riportare la quantità di plastica estratta dai due campioni di terreno come parte per milione. La quantità di campione 1 sottoposta ai trattamenti di separazione ha una massa pari a 600 g dalla quale si è raccolta una massa di plastica pari a 375,9 mg. Dalla massa di plastica raccolta è possibile calcolare la percentuale in massa di plastica raccolta che è pari 0,06 % che corrisponde a 600 ppm. La quantità di campione 2 sottoposta ai trattamenti di separazione ha una massa pari a 400 dalla quale si è raccolta una massa di plastica pari a 14,5 mg. Dalla massa di plastica raccolta è possibile calcolare la percentuale in massa di plastica raccolta che è pari a 0,004 % il che corrisponde a 40 ppm.

3 Risultati sperimentali

In questo capitolo verranno riportati e discussi i risultati sperimentali delle analisi svolte in primo luogo sui polimeri puri di riferimento e successivamente sulle miscele realizzate. Al termine del capitolo, come caso studio, vengono riportate le analisi condotte sulla plastica proveniente dai campioni di terreno prelevati con il metodo descritto nel capitolo 2.4.

3.1 Caratterizzazione polimeri di riferimento e loro miscele

In questo paragrafo si riportano i dati delle analisi sperimentali effettuate allo scopo di realizzare delle curve di taratura necessarie per individuare la composizione delle plastiche presenti nei campioni di terra.

3.1.1 Calorimetria a Scansione Differenziale (DSC)

I risultati dell'analisi DSC sono stati trattati utilizzando il software "TA Analysis". Questo software consente di individuare i picchi corrispondenti alle temperature di cristallizzazione e fusione e alla temperatura di transizione vetrosa di ognuno dei campioni analizzati. Nel corso delle analisi DSC i campioni sono sottoposti a un ciclo di riscaldamento e raffreddamento seguito da un successivo secondo riscaldamento. I dati analizzati tramite software sono stati ricavati dalla curva relativa al raffreddamento e da quella relativa al secondo riscaldamento. Nello specifico dall'analisi della curva del secondo riscaldamento si ricavano la temperatura di transizione vetrosa la temperatura di fusione e l'entalpia di fusione, mentre, la temperatura di cristallizzazione è ricavata dalla curva al raffreddamento. Si sono scelte le curve al secondo riscaldamento in modo da avere dati omogenei e confrontabili tra loro cancellando l'influenza della storia termica del materiale. I grafici ottenuti sono stati riportati in modalità *exothermic up*.

In Figura 27 e in Figura 28 vengono riportate le curve relative al raffreddamento e al secondo riscaldamento dei polimeri puri. Nei grafici sono rappresentate le curva del polietilene (nero), del polipropilene (arancione) e del polistirene (verde).

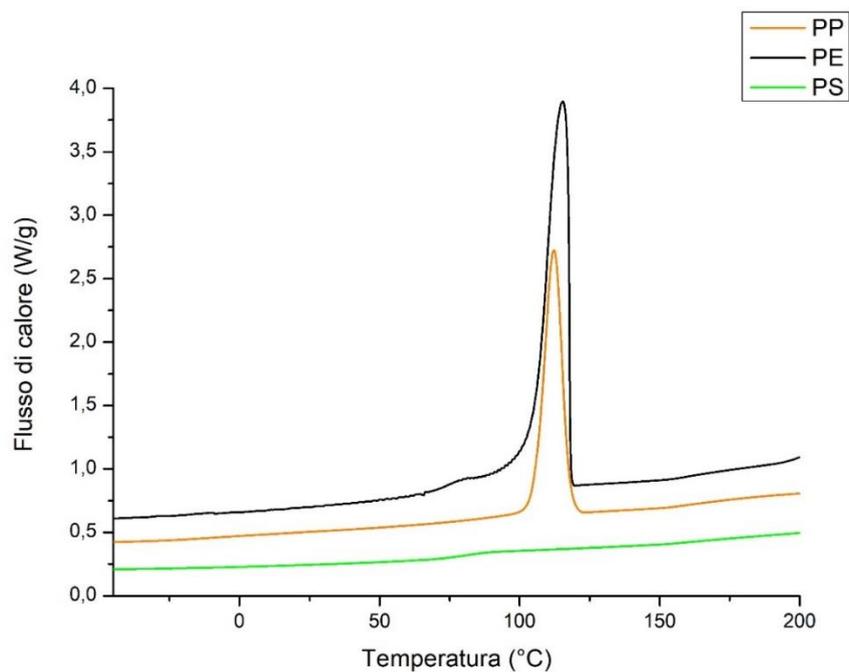


Figura 27- curve al raffreddamento di polimeri puri

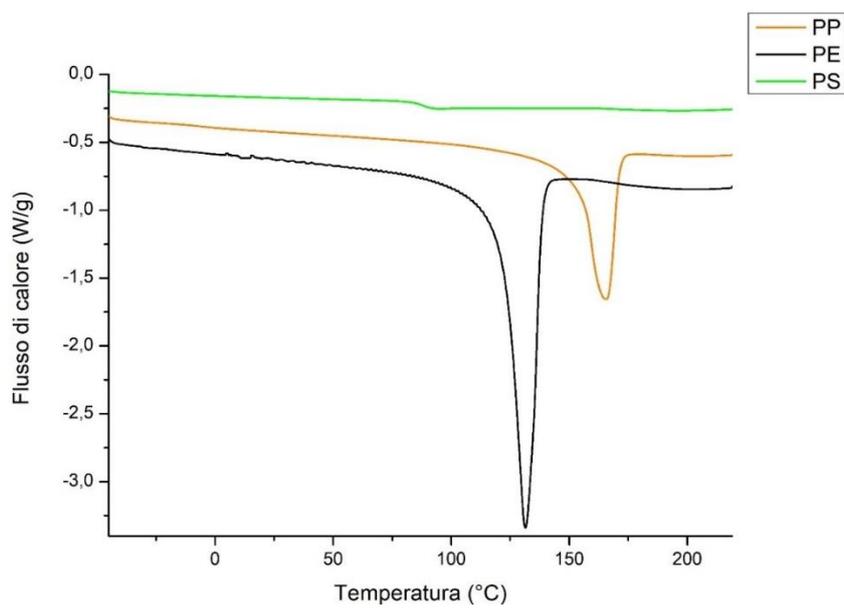


Figura 28- curve al secondo riscaldamento polimeri puri

I dati ricavati dall'analisi DSC dei polimeri puri ovvero polietilene (PE), polipropilene (PP), polistirene (PS) sono riportati in Tabella 6.

Tabella 6- risultati analisi DSC PE evalene, PPHP500N, PS

Polimero	T _c (°C)	T _m (°C)	T _g (°C)	ΔH (J/g)	ΔH ⁰ (J/g) [13]	X _c = ΔH/ΔH ⁰ (%)
PE	115	131		213,2	290	74
PP	112	166		92,8	207	45
PS			82			

Di seguito vengono riportati i risultati dell'analisi DSC relative ai polimeri puri confrontandoli con le loro miscele.

Nei grafici in Figura 29 e in Figura 30 vengono mostrate le curve al raffreddamento e al secondo riscaldamento dei polimeri di riferimento polietilene (curva nera) e polipropilene (curva arancione) e delle loro miscele: 90PP_10PE in blu, 70PP_30PE in verde oliva, 50PP_50PE in magenta, 30PE_70PP in bordeaux, 10PP_90PE in verde bosco.

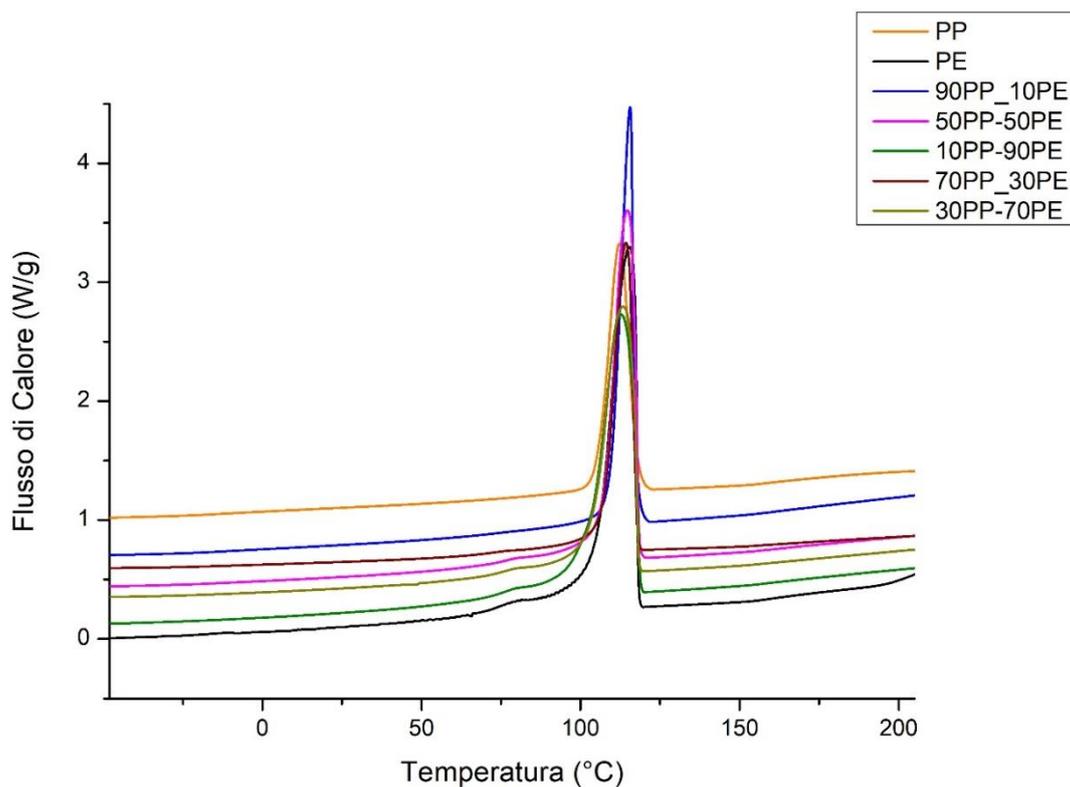


Figura 29- curve DSC al raffreddamento. Confronto tra, polipropilene, polietilene e loro miscele

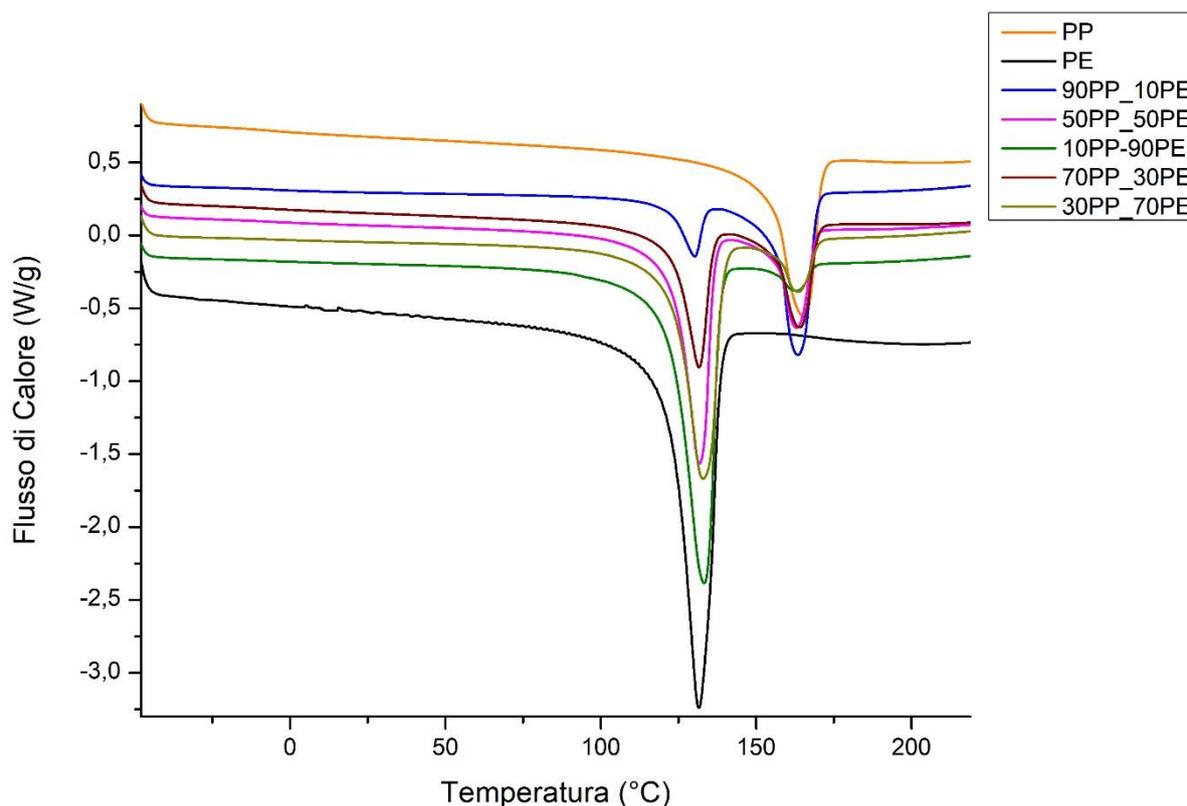


Figura 30- curve DSC al secondo riscaldamento. Confronto tra polipropilene, polietilene e loro miscele

Nella Tabella 7 vengono riportate le temperature caratteristiche delle miscele a base di polietilene-polipropilene. Per quanto riguarda l'entalpia di fusione, poiché si tratta di due polimeri semi-cristallini, sono stati integrati i singoli picchi delle curve DSC al secondo riscaldamento in modo da individuare la corretta variazione di entalpia nelle miscele PP_PE e ricavarne la corretta percentuale di cristallinità (Figura 30) utilizzando il software "Origin Pro 8.1".

Per facilità di lettura si riporta che la temperatura di cristallizzazione è stata indicata con T_{c1} , la temperatura di fusione con T_m in cui T_{m1} si riferisce alla temperatura di fusione del polietilene presente in miscela e T_{m2} alla temperatura di fusione del polipropilene presente in miscela; l'entalpia di fusione del polietilene è stata indicata con ΔH_{PE} , quella del polipropilene con ΔH_{PP} ; la percentuale di cristallinità del polietilene è stata indicata con X_{cPE} , quella del polipropilene con X_{cPP} .

Come si vede dalla Tabella 7 in tutte le miscele realizzate si riesce a distinguere il polietilene dal polipropilene.

Tabella 7- risultati analisi DSC miscele PP_PE

Miscela	T_{c1} (°C)	T_{mPE} (°C)	T_{mPP} (°C)	ΔH_{PE} (J/g)	ΔH_{PP} (J/g)	X_{cPE} (%)	X_{cPP} (%)
90PP_10PE	116	130	163	11,8	71,0	41	38
70PP_30PE	114	132	164	48,36	43,98	56	30
50PP_50PE	115	132	163	87,6	35,8	60	35
30PP_70PE	113	133	164	117	19,8	58	32
10PP_90PE	113	133	164	156,5	7,4	60	36

Come si può vedere dalla Tabella 7 all'aumentare della percentuale di PE in miscela aumenta la relativa entalpia di fusione e la percentuale di cristallinità, contemporaneamente al diminuire della percentuale di PP diminuisce la relativa entalpia di fusione e diminuisce la percentuale di cristallinità. La temperatura di fusione più alta è stata attribuita alla fusione del polipropilene e quella più bassa al polietilene confrontando i risultati con la Tabella 6 si nota come nelle miscele si nota che la temperatura di fusione del polipropilene è leggermente inferiore rispetto al polipropilene puro (Tabella 6), mentre per il polietilene c'è uno spostamento inferiore anche a basse percentuali. Questo perché, in generale, in una miscela di due polimeri semi-cristallini solo il più alto fondente subisce una variazione verso il basso della temperatura di fusione. L'effetto della variazione della temperatura di fusione è spiegabile con la teoria di Flory sull'abbassamento della temperatura di fusione nelle miscele polimero-diluyente [14]. L'andamento dell'entalpia di fusione nelle miscele è giustificato dall'incompatibilità e dalla conseguente immiscibilità dei due polimeri [15]. Si ha inoltre che quando due polimeri chimicamente incompatibili vengono trattati fino ad ottenere una struttura di fase continua la cristallinità di ciascun polimero è fortemente influenzata dalla presenza dell'altro [15].

Dai dati presenti in Tabella 7 riferiti alla variazione di entalpia del polietilene è stato ricavato il grafico in Figura 31 che rappresenta la retta di taratura per l'analisi DSC relativa al polietilene. Il grafico mostra sull'asse delle ascisse la variazione di percentuale di polietilene e sull'asse delle ordinate la variazione di entalpia del polietilene. È presente, inoltre, la linea di tendenza dei dati sperimentali, l'equazione e un R^2 pari a 0,998 che indica un'ottima correlazione lineare tra i dati sperimentali.

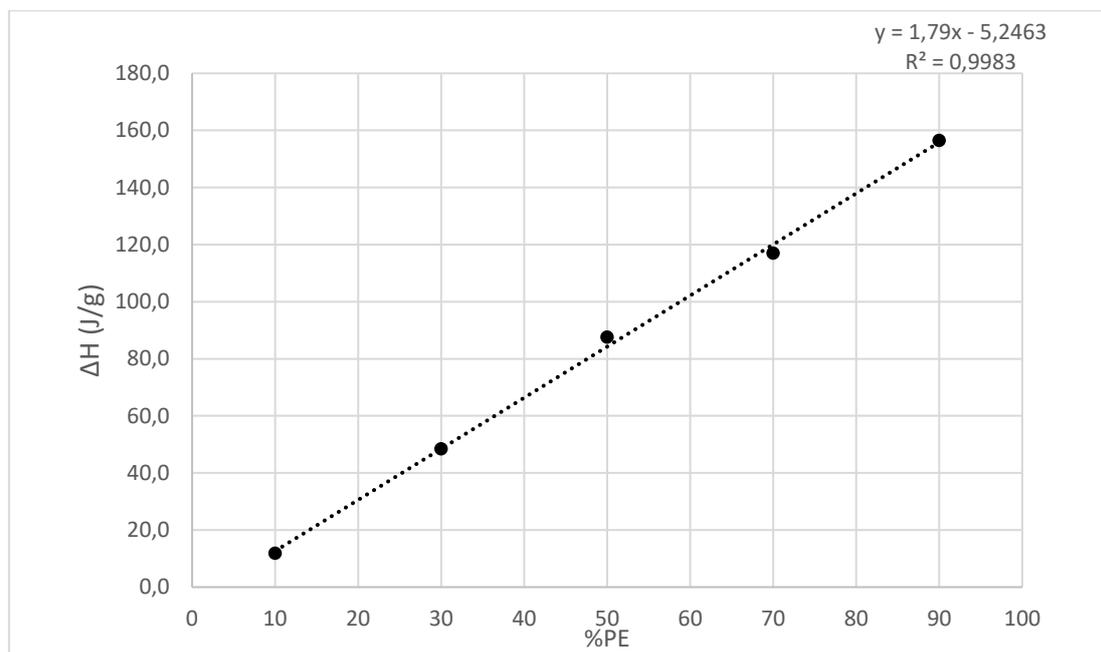


Figura 31- grafico relativo all'analisi DSC in cui si correla la variazione entalpia alla percentuale di PE, viene riportata l'equazione relativa alla linea di tendenza e R^2

Dai dati presenti in Tabella 7 riferiti alla variazione di entalpia del polietilene è stato ricavato il grafico in Figura 32. È presente, inoltre, la linea di tendenza dei dati sperimentali, l'equazione e un R^2 pari a 0,968 che indica una buona correlazione lineare tra i dati sperimentali.

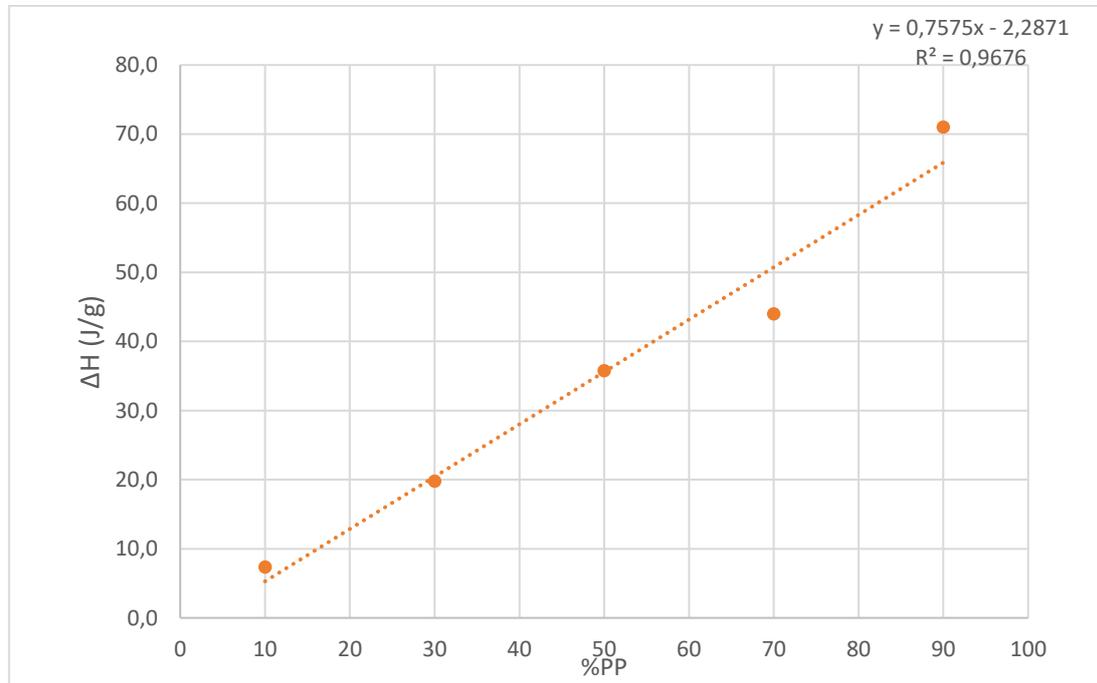


Figura 32- grafico relativo all'analisi DSC in cui si correla la variazione entalpia alla percentuale di PP, viene riportata l'equazione relativa alla linea di tendenza e R^2

Mettendo insieme i grafici in Figura 31 e in Figura 32 è stato ottenuto il grafico in Figura 33. Come si vede dalla Figura 33 all'aumentare della percentuale di PP in miscela aumenta l'entalpia di fusione corrispondente e contemporaneamente al diminuire della percentuale di PE in miscela diminuisce l'entalpia di fusione corrispondente [15].

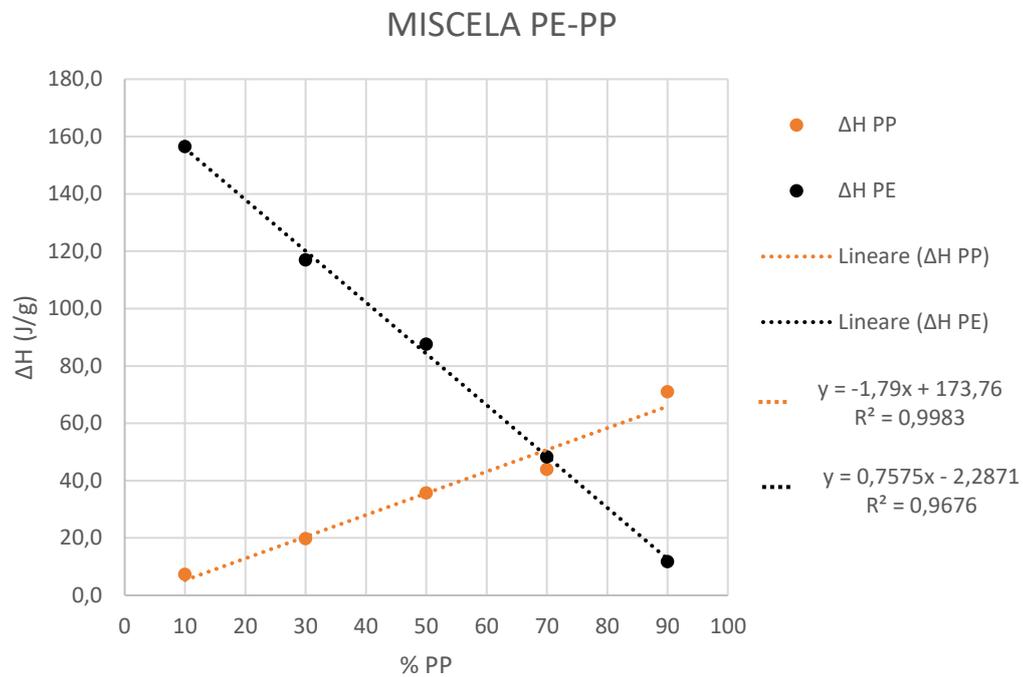


Figura 33- grafico variazione entalpia in funzione della percentuale di polimero

I grafici in Figura 34 e in Figura 35 mostrano le curve al raffreddamento e al secondo riscaldamento dei polimeri di riferimento polipropilene (arancione) e polistirene (verde) e le miscele realizzate con gli stessi polimeri. In rosso 10PP_90PS, in viola chiaro 50PP_50PS, in blu 90PP_10PS.

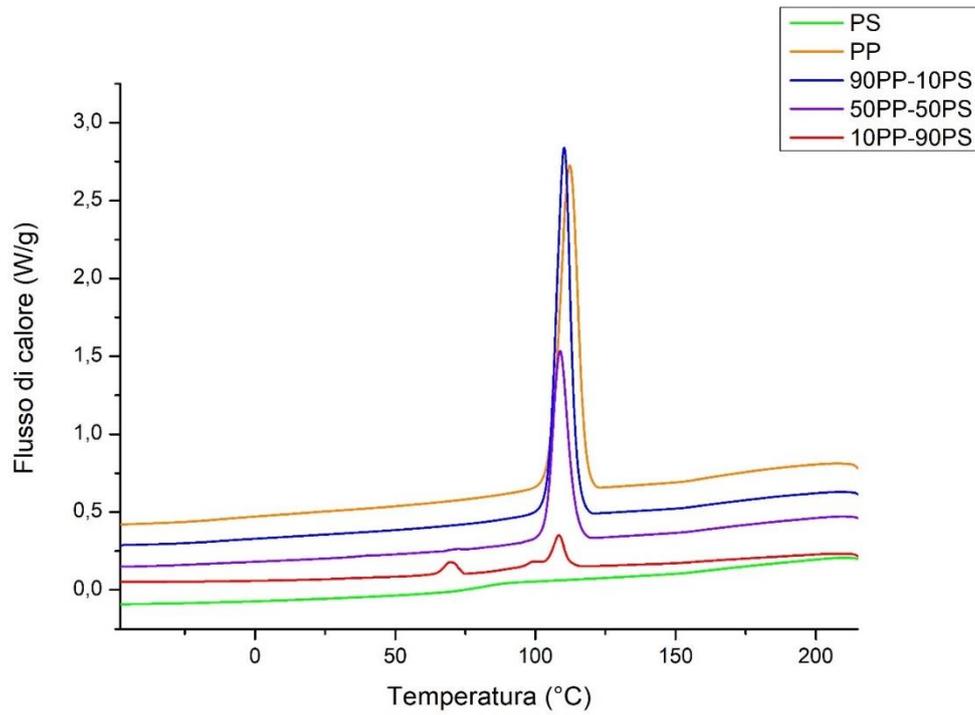


Figura 34- curve DSC al raffreddamento. Confronto tra polipropilene e polistirene e loro miscele

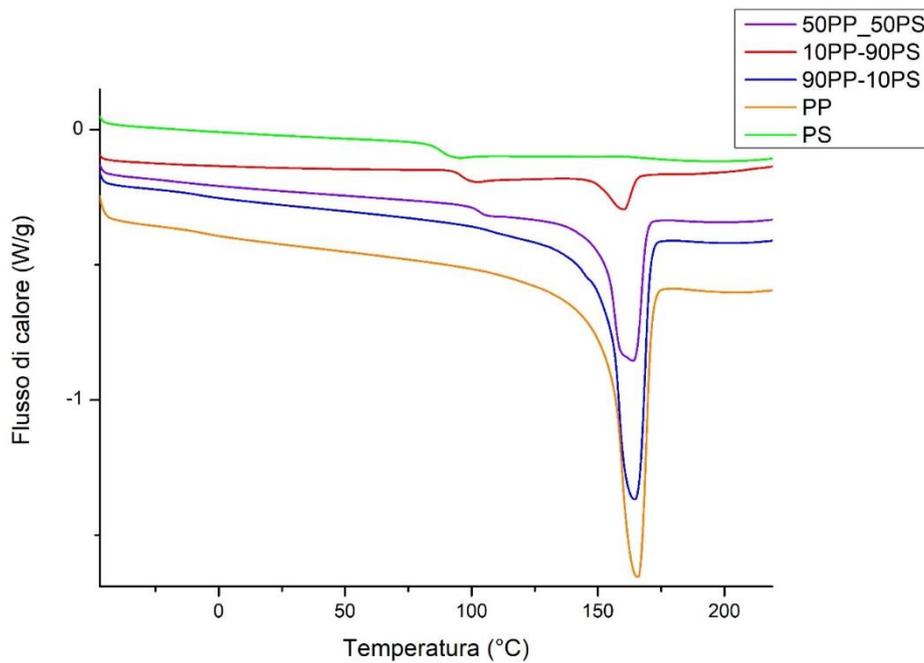


Figura 35- curve DSC al secondo riscaldamento. Confronto tra polistirene, polipropilene e loro miscele.

Dal grafico in Figura 34 e in Figura 35 sono stati ricavati i risultati presenti in Tabella 8. Sono riportati i dati delle temperature caratteristiche quali temperatura di fusione, temperatura di cristallizzazione, temperatura di transizione vetrosa, entalpia di fusione e cristallizzazione. Confrontando i risultati ottenuti nell'analisi delle miscele polipropilene-polistirene con quelli ricavati dall'analisi dei polimeri puri riportati in Tabella 6 è stato possibile attribuire le caratteristiche chimico-fisiche ai differenti polimeri in miscela.

Tabella 8- risultati analisi DSC miscele PP_PS

Miscela	T _{c PP} (°C)	T _{c 2} (°C)	T _{c 3} (°C)	T _g (°C)	T _{m PP} (°C)	ΔH _{PP} (J/g)	X _{C PP} (%)
90PP_10PS	110				165	93,2	50
50PP_50PS	109			103	164	44,3	43
10PP_90PS	108	99	70	95	160	7,80	38

Dalla Tabella 8 si nota che all'aumentare del polipropilene in miscela aumenta l'entalpia di fusione relativa e anche la sua percentuale di cristallinità. Come si può vedere dalla Figura 34 e dalla Tabella 8 nella miscela contenente una percentuale di PP pari al 90 % non è visibile la temperatura di transizione vetrosa tipica del polistirene ma è comunque visibile una differenza di entalpia con il polipropilene puro questo perché la quantità di polistirene è insufficiente per rilevarne la variazione di flusso di calore associata alla temperatura di transizione vetrosa. Inoltre, si nota che all'aumentare della percentuale in miscela di polistirene la temperatura di fusione caratteristica del polipropilene diminuisce rimanendo in un range di pochi gradi centigradi. La presenza in miscela di un polimero amorfo, polistirene, disperso nella matrice fusa durante la cristallizzazione causa l'abbassamento della temperatura di fusione del polimero semicristallino presente in miscela [14]. Si osserva, inoltre, che l'entalpia di fusione e la percentuale di cristallinità diminuiscono all'aumentare della percentuale di polistirene in miscela, effetto atteso perché con l'aumentare della concentrazione di polistirene aumenta la fase dispersa. L'andamento dell'entalpia di fusione nelle miscele è correlato all'incompatibilità e alla conseguente separazione di fase tra i due polimeri [16]. Alla temperatura di cristallizzazione trovata il polistirene è nella forma di droplet che possono essere sia in forma fusa che allo stato vetroso, la presenza di queste droplet hanno effetto sulla velocità di cristallizzazione del polipropilene che fungono da debole agente di nucleazione causando un abbassamento della temperatura di cristallizzazione nelle miscele [17]. Si evidenzia, dalla Figura 34 e dalla Tabella 8, che nella miscela 10PP_90PS l'effetto delle droplet di polistirene in questa miscela è maggiormente visibile; infatti, sono presenti diversi segnali attribuibili alla cristallizzazione.

Dai dati in Tabella 8 è stato ricavato il grafico in Figura 36 relativo alla variazione di entalpia del polipropilene (PP) in funzione della percentuale di polipropilene (%PP) presente nelle miscele polipropilene-polistirene. Dalla Figura 36 si può concludere che all'aumentare della percentuale di PP in miscela aumenta l'entalpia di fusione corrispondente con una tendenza lineare di cui viene riportata l'equazione della retta nel grafico. La linea di tendenza che si è ottenuta ha un R^2 pari a 0,993 indicando che vi è un'ottima correlazione tra la retta ottenuta e i dati sperimentali analizzati.

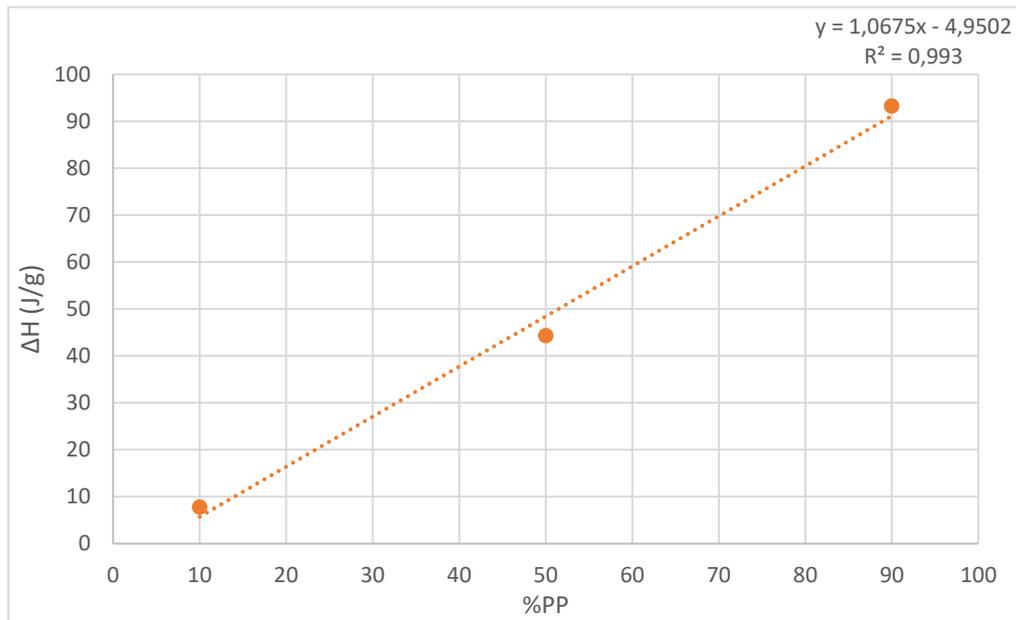


Figura 36- grafico relativo all'analisi DSC in cui si correla la variazione entalpia alla percentuale di PP, viene riportata l'equazione relativa alla linea di tendenza e R^2 .

In Figura 37 e in Figura 38 sono riportate le curve relative al raffreddamento e al secondo riscaldamento dell'analisi DSC delle miscele PE_PS confrontandole con i polimeri puri che le costituiscono. Nei grafici sono presenti le curve di polietilene (nero), polistirene (verde chiaro), la miscela 90PE_10PS (magenta), la miscela 50PE_50PS (verde petrolio), la miscela 70PE_30PS (verde bosco) e la miscela 10PE_90PS (viola). Come si può vedere dal grafico nella miscela 90PE_10PS non è visibile la temperatura di transizione vetrosa caratteristica della presenza del polistirene in miscela.

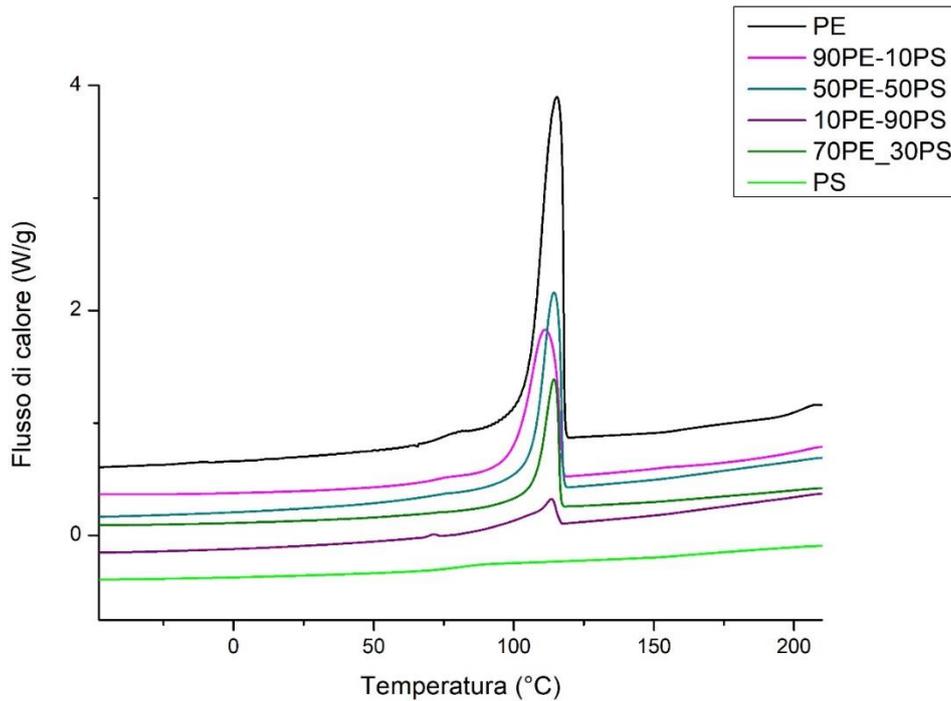


Figura 37- curve analisi DSC al raffreddamento. Confronto tra polimeri di riferimento polietilene, polistirene e loro miscele

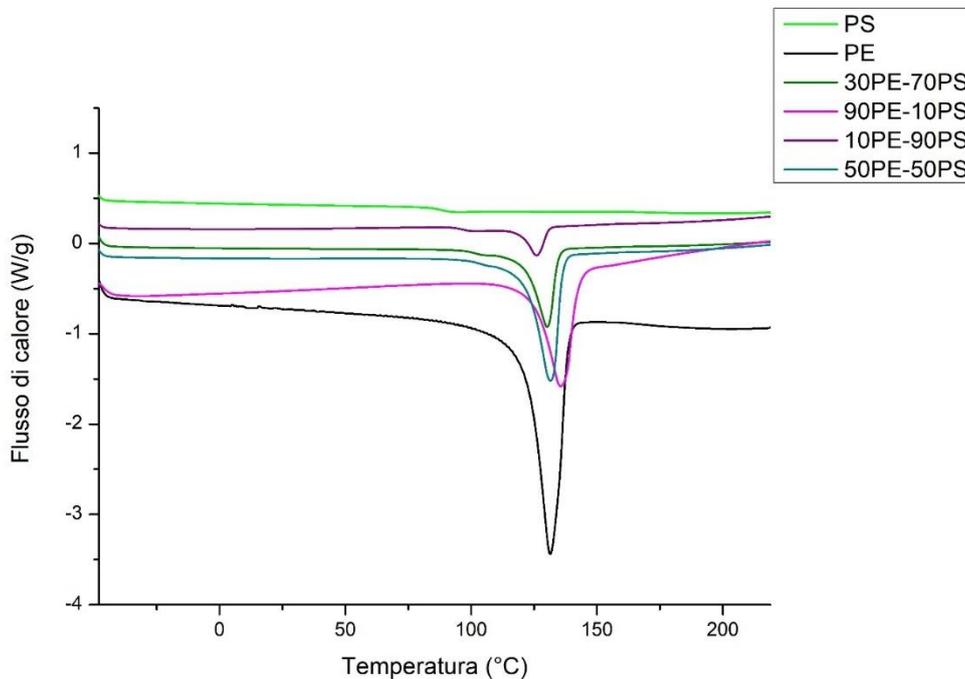


Figura 38- curve analisi DSC al secondo riscaldamento. Confronto tra polimeri di riferimento polietilene, polistirene e loro miscele

Dai grafici in Figura 37 e in Figura 38 sono stati ricavati i risultati presenti in Tabella 9. Sono riportate le temperature di fusione, di cristallizzazione e di transizione vetrosa. È inoltre riportata la variazione di entalpia del polietilene e la percentuale di cristallinità relativa al polietilene presente in miscela.

Tabella 9- Risultati analisi DSC miscele PE_PS

Miscela	T _{c PE} (°C)	T _{c2} (°C)	T _g (°C)	T _{m 1} (°C)	ΔH _{PE} (J/g)	X _{C PE} (%)
90PE_10PS	111			136	110	42
50PE_50PS	114			132	98,9	68
30PE_70PS	114		102	130	43,2	50
10PE_90PS	113	71	97	126	13,6	47

In Tabella 9 è possibile notare che la temperatura di transizione vetrosa, indicante la presenza di polistirene, non è visibile fino ad una percentuale di polistirene in miscela del 70%. Inoltre, si può notare come all'aumentare del polietilene in miscela aumenti l'entalpia di fusione corrispondente in maniera pressoché lineare fino al 50% di polietilene, così come la percentuale di cristallinità relativa al polietilene. Nella miscela 90PE_10PS si ha variazione di entalpia di fusione molto simile a quella vista nella miscela 50PE_50PS e lo stesso vale per la percentuale di cristallizzazione. Nelle miscele contenenti una percentuale di PS inferiore al 50 % non è visibile la temperatura di transizione vetrosa tipica del polistirene ma è comunque visibile una differenza di entalpia con il polietilene puro questo perché la quantità di polistirene è insufficiente per rilevarne la variazione di flusso di calore associata alla temperatura di transizione vetrosa. Inoltre, si nota che all'aumentare della percentuale in miscela di polistirene la temperatura di fusione caratteristica del polietilene diminuisce. La presenza in miscela di un polimero amorfo, polistirene, disperso nella matrice fusa durante la cristallizzazione causa l'abbassamento della temperatura di fusione del polimero semicristallino presente in miscela [14], anche se, inizialmente, nella miscela 90PE_10PS si ha un innalzamento della temperatura di fusione, questo è presumibilmente dovuto al fatto che all'interfaccia tra i due polimeri si ha una segregazione durante la fase di cristallizzazione del polietilene, in questo modo le catene più lunghe del polietilene cristallizzano per prime creando dei cristalli più grandi che di conseguenza avranno una più elevata temperatura di fusione [18]. Si osserva, inoltre, che l'entalpia di fusione diminuisce all'aumentare della percentuale di polistirene in miscela, effetto atteso perché con l'aumentare della concentrazione di polistirene aumenta la fase dispersa [17]. La variazione di cristallinità al variare della percentuale di polistirene è dovuta alle limitazioni cinetiche alla crescita dei cristalli di polietilene dovute alla presenza del polistirene stesso. L'andamento dell'entalpia di fusione nelle miscele è correlato all'incompatibilità e alla conseguente separazione di fase tra i due polimeri [16].

Dai risultati presenti in Tabella 9 che riguardano la variazione di entalpia del polietilene è stato ricavato il grafico in Figura 39 che mostra la variazione di entalpia del polietilene in funzione della percentuale di polietilene nelle miscele PE_PS. Dalla Figura 39 si vede che all'aumentare della percentuale di PE aumenta l'entalpia di fusione corrispondente, fino al 50 % di PE in maniera pressoché lineare. La variazione di entalpia, quindi, è correlabile alla variazione di percentuale di PE fino al 50 %. Il punto sperimentale relativo alla miscela 90PE_10PS mostra una deviazione dall'andamento pressoché lineare degli altri punti sperimentali, questo perché l'effetto delle limitazioni cinetiche alla crescita dei cristalli di polietilene del polistirene in miscela risulta meno evidente quando esso è presente a basse percentuali [16].

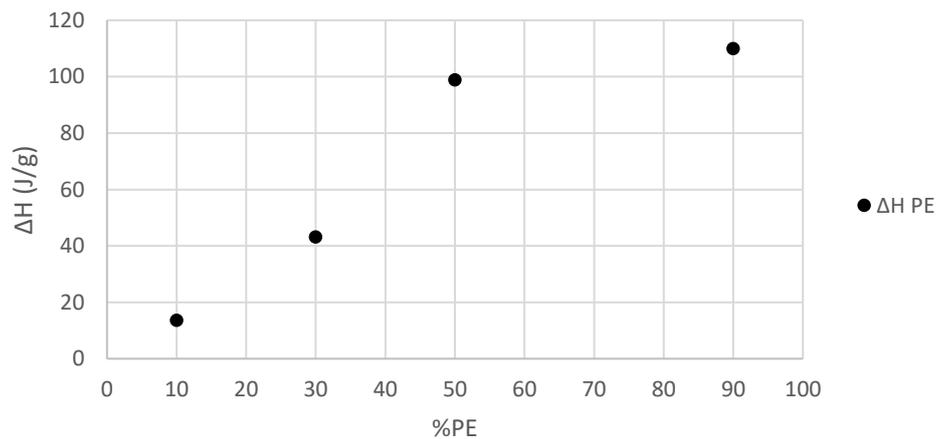


Figura 39- grafico variazione entalpia in funzione della percentuale di PE

Dall'analisi DSC si può concludere che non sempre sono distinguibili le varie componenti delle miscele realizzate.

In particolare, per le miscele di polietilene-polipropilene è sempre possibile distinguere i due polimeri nelle varie percentuali presenti in miscela e ricavare una relazione tra la variazione di entalpia considerando entrambi i polimeri e la percentuale di polimero in esse presenti. Per le miscele polipropilene-polistirene non è possibile rilevare la temperatura di transizione vetrosa tipica del polistirene nella miscela 90PP_10PS. È comunque possibile correlare la variazione di entalpia del polipropilene con la variazione della percentuale dello stesso nelle varie miscele. Per quanto riguarda le miscele di polietilene-polistirene solo per una percentuale maggiore del 50 % di polistirene è possibile individuare la caratteristica temperatura di transizione vetrosa e inoltre non è possibile correlare la variazione di entalpia del polietilene al variare della sua percentuale in miscela oltre una percentuale del 50 % dello stesso.

3.1.2 Analisi spettroscopica all'infrarosso FTIR-ATR

Di seguito vengono riportati e discussi gli spettri infrarossi dei polimeri di riferimento di cui sono stati individuati i relativi modi vibrazionali dei picchi principali. Dopodiché vengono riportati e discussi gli spettri relativi alle miscele polimeriche realizzate e le curve di taratura ottenute dal rapporto dell'intensità dei picchi caratteristici di ciascun polimero.

In primo luogo, in Figura 40 si riporta lo spettro relativo al polietilene. Nel grafico sono presenti delle frecce con diversa colorazione. Il colore blu si riferisce a modi vibrazionali di stretching, il colore rosa si riferisce a modi vibrazionali di scissoring, il colore verde si riferisce a modi vibrazionali di bending e il colore rosso si riferisce a modi vibrazionali di rocking.

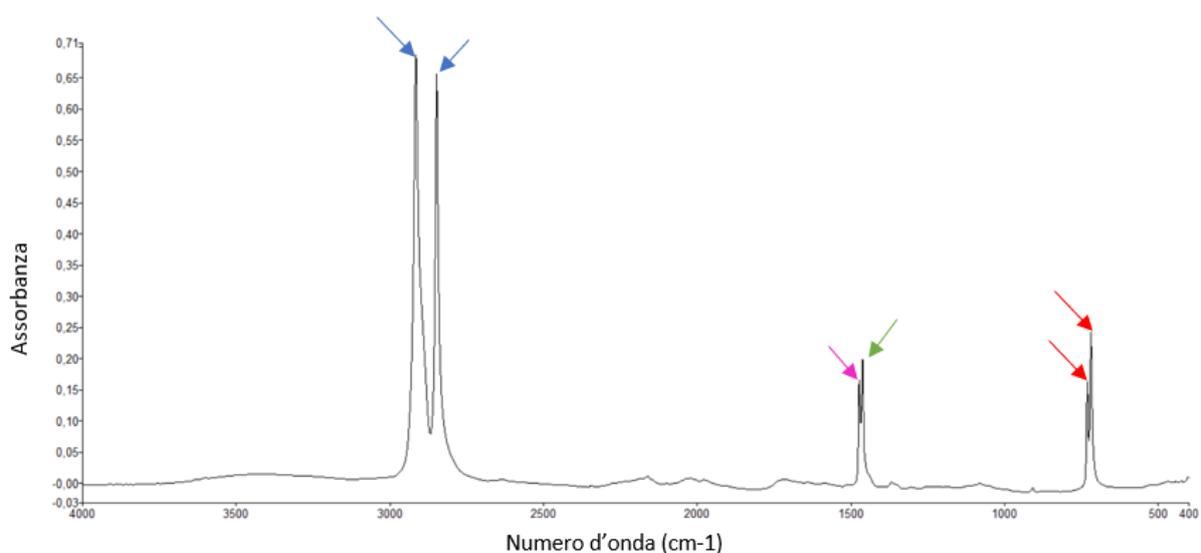


Figura 40-PE evalene, spettro ATR. Frecche con diversi colori si riferiscono a diversi modi vibrazionali. Stretching (blu), Scissoring (rosa), Bending (verde), Rocking (rosso).

Per una più facile lettura i dati relativi a numeri d'onda e modi vibrazionali del polietilene sono riportati in Tabella 10. Sono riportati i picchi principali del polietilene che sono stati nominati tramite una sequenza numerica con numeri d'onda decrescenti. Vengono riportati in corrispondenza di ogni picco il relativo numero d'onda e il modo vibrazionale ad essi riferiti correlandoli alla Figura 40 con la diversa colorazione di appartenenza dei modi vibrazionali. Sono riportate inoltre le fonti tramite le quali è stata possibile effettuare l'assegnazione dei vari modi vibrazionali.

Tabella 10-identificazioni picchi caratteristici PE evalene, ATR. Nome picco, numero d'onda, modo vibrazionale

Polietilene			
Nome Picco	X (cm-1)	Modi vibrazionali [19], [20], [21]	
1	2915	Stretching asimmetrico CH ₂	■
2	2847	Stretching simmetrico CH ₂	■
3	1472	Scissoring vibration CH ₂	■
3	1462	Bending CH ₂	■
4	730	Rocking CH ₂	■
5	719	Rocking CH ₂	■

In secondo luogo, in Figura 41 viene riportato lo spettro ATR del polipropilene. Nel grafico sono presenti delle frecce con diversa colorazione che si riferiscono ai diversi modi vibrazionali. Il colore blu si riferisce a modi vibrazionali di stretching, il colore verde si riferisce a modi vibrazionali di bending e il colore rosso si riferisce a modi vibrazionali di rocking.

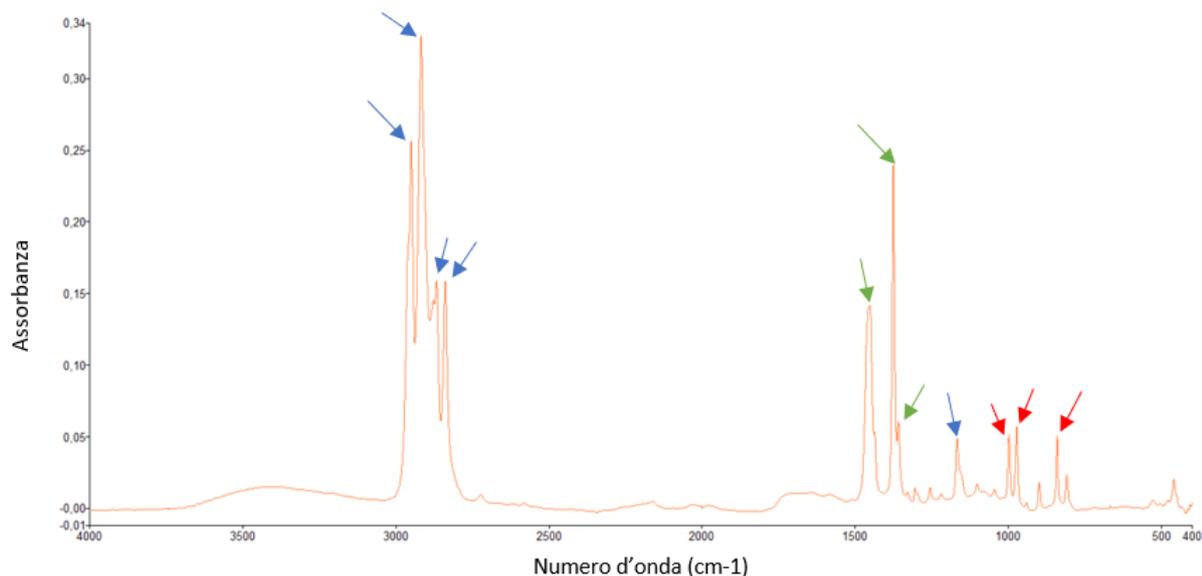


Figura 41- PP HP500N, spettro ATR. Freccie con diversi colori si riferiscono a diversi modi vibrazionali. Stretching (blu), Bending (verde), Rocking (rosso).

Per una più facile lettura i dati relativi a numeri d'onda e modi vibrazionali del polipropilene sono riportati in Tabella 11. Sono riportati i picchi principali del polipropilene che sono stati nominati tramite una sequenza numerica con numeri d'onda decrescenti. Vengono riportati in corrispondenza di ogni picco il relativo numero d'onda e il modo vibrazionale ad essi riferito correlandoli alla Figura 41 con la diversa colorazione di appartenenza dei modi vibrazionali. Sono riportate inoltre le fonti tramite le quali è stata possibile effettuare l'assegnazione dei vari modi vibrazionali.

Tabella 11- identificazioni picchi caratteristici PPHP500N, ATR. Nome picco, numero d'onda, modo vibrazionale

Polipropilene		
Nome Picco	X (cm-1)	Modi vibrazionali [19], [20], [21]
1	2950	Stretching asimmetrico CH ₃
2	2918	Stretching asimmetrico CH ₃
3	2867	Stretching simmetrico CH ₂ , CH
4	2839	Stretching simmetrico CH ₂
5	1453	Bending CH ₂
6	1375	Bending CH ₃
7	1360	Bending CH ₃
8	1167	Stretching C-C
9	998	Rocking CH (CH ₃)
10	973	Rocking CH (CH ₃)
11	841	Rocking CH (CH ₂)

In terzo luogo, in Figura 42 viene riportato lo spettro ATR relativo al polistirene. Nel grafico sono presenti delle frecce con diversa colorazione che si riferiscono ai diversi modi vibrazionali del polistirene. Il colore blu si riferisce a modi vibrazionali di stretching, il colore giallo si riferisce alle vibrazioni aromatiche d'anello, il colore rosso si riferisce a modi vibrazionali di rocking, il colore verde si riferisce a modi vibrazionali di bending, il colore turchese è riferito ai modi vibrazionali di deformazione d'anello aromatico.

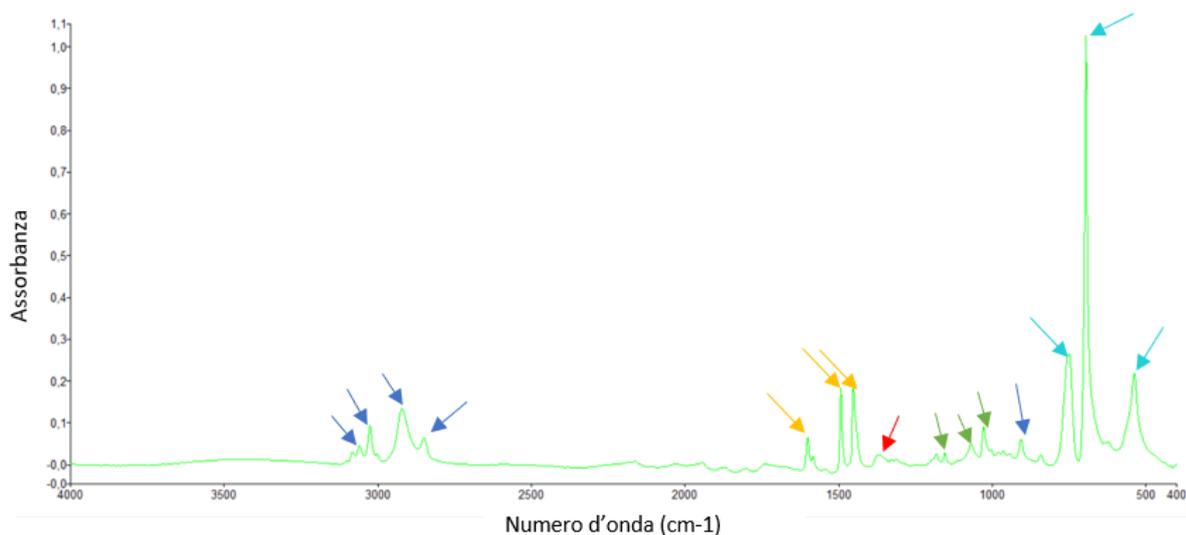


Figura 42-PS, ATR. Freccie con diversi colori si riferiscono a diversi modi vibrazionali. Stretching (blu), Vibrazione aromatica d'anello (giallo), Rocking (rosso), Bending (verde), Deformazione d'anello (turchese)

Per una più facile lettura i dati relativi a numeri d'onda e modi vibrazionali del polipropilene sono riportati in Tabella 12. Sono riportati i picchi principali del polistirene nominati con sequenza numerica a numeri d'onda decrescenti. Vengono riportati in corrispondenza di ogni picco il relativo numero d'onda e il modo vibrazionale ad essi riferito correlandoli alla Figura 42 con la diversa colorazione di appartenenza dei modi vibrazionali. Sono riportate inoltre le fonti tramite le quali è stata possibile l'assegnazione dei vari modi vibrazionali. In particolare, i picchi relativi a numeri d'onda di 1601 e 1493 cm^{-1} ci indicano che si tratta di un polistirene isotattico [21].

Tabella 12- identificazioni picchi caratteristici PS, ATR. Nome picco, numero d'onda, modo vibrazionale

Polistirene		
Nome Picco	X (cm-1)	Modi vibrazionali [19], [20], [21], [22]
1	3060	Stretching CH
2	3026	Stretching CH
3	2921	Stretching CH, anello aromatic CH
4	2850	Stretching CH, anello aromatic CH
5	1601	C=C aromatico, vibrazione d'anello
6	1493	C=C aromatico, vibrazione d'anello
7	1452	C=C aromatico, deformazione asimmetrica CH_3
8	1371	Rocking CH , indica PS atattico
9	1154	Bending in piano CH, benzene monosostituito
10	1069	Bending in piano CH, benzene monosostituito
11	1028	Bending in piano CH, benzene monosostituito
13	748	Deformazione d'anello CH monosostituito
14	695	Deformazione d'anello CH monosostituito
15	538	Deformazione d'anello CH monosostituito

Come si può vedere dalla Figura 43 per distinguere i vari polimeri presenti nelle miscele realizzate sono stati scelti diversi picchi caratteristici dei differenti polimeri evidenziati con delle linee rosse tratteggiate e da un riquadro che evidenzia il numero d'onda corrispondente. Per il polietilene è stato scelto il picco che si trova a 719 cm^{-1} che corrisponde ad un modo vibrazionale di rocking del gruppo CH_2 con un'assorbanza pari a 0,24. Per il polipropilene è stato scelto il picco che si trova a 1375 cm^{-1} corrispondente al modo vibrazionale di bending del gruppo CH_3 con un'assorbanza pari a 0,24. Per il polistirene è stato scelto il picco che si trova a 695 cm^{-1} che corrisponde al modo vibrazionale di deformazione d'anello con un'assorbanza pari a 1,02. La scelta dei picchi è stata fatta individuando un modo vibrazionale riferibile ad un gruppo funzionale presente nel polimero il cui numero d'onda non fosse presente o sovrapponibile agli altri due polimeri. Questa scelta è stata anche riscontrata in letteratura per l'identificazione di polietilene e polipropilene in frammenti di plastica raccolta in ambiente marino [23].

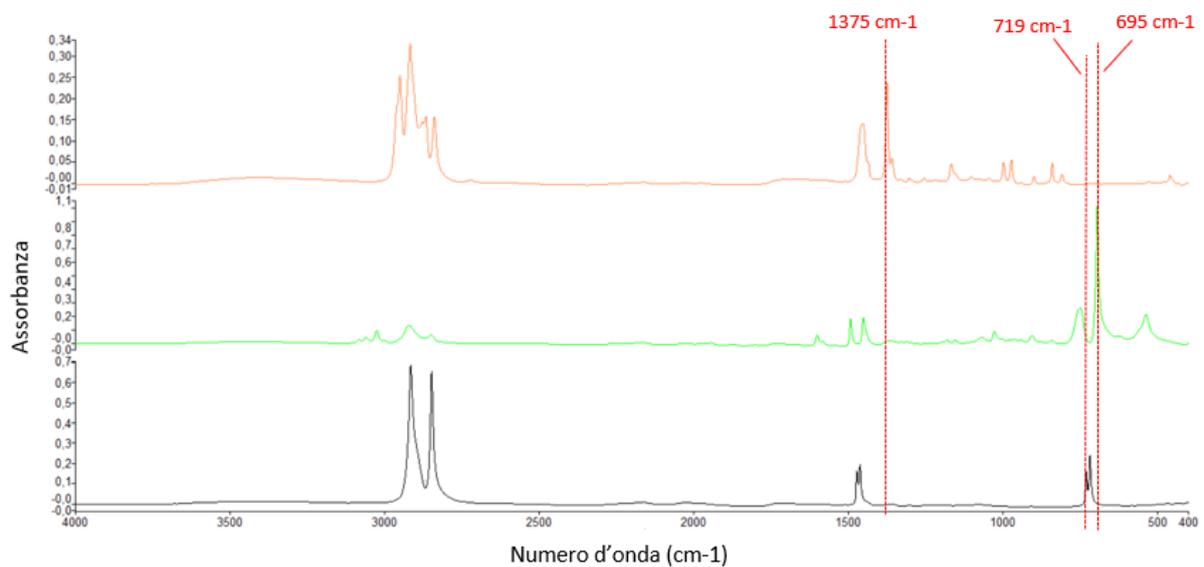


Figura 43- spettri FTIR-ATR PP HP 500N (arancione), PS (verde chiaro), PE evalene (nero)

Di seguito vengono riportati gli spettri ATR dei polimeri puri e delle loro miscele. Le curve sono state traslate in modo da poter visualizzare le differenze e le analogie.

In Figura 44 sono presenti gli spettri ATR relativi al polietilene, polipropilene e alle loro miscele. I polimeri e le miscele in Figura 44 sono, partendo dall'alto verso il basso, polietilene (nero), 10PP_90PE (verde bosco), 30PP_70PE (bordeaux), 50PP_50PE (magenta), 70PP_30PE (verde oliva), PP HP 500N (arancione). Sono presenti due linee tratteggiate rosse che evidenziano i picchi relativi al polietilene (719 cm^{-1}) e al polipropilene (1375 cm^{-1}). Dalla Figura 44 si può notare come i picchi caratteristici scelti del polietilene e del polipropilene sono visibili in tutte le miscele con assorbanza relativa che diminuisce al diminuire della percentuale di polimero presente in miscela. Questo avviene perché l'assorbanza relativa è funzione della quantità di polimero all'interno del campione oltre che dello spessore. Inoltre poiché si tratta di due polimeri immiscibili in un blend ottenuto senza l'utilizzo di compatibilizzanti è possibile considerare gli spettri delle miscele come una somma degli spettri dei polimeri costituenti [24].

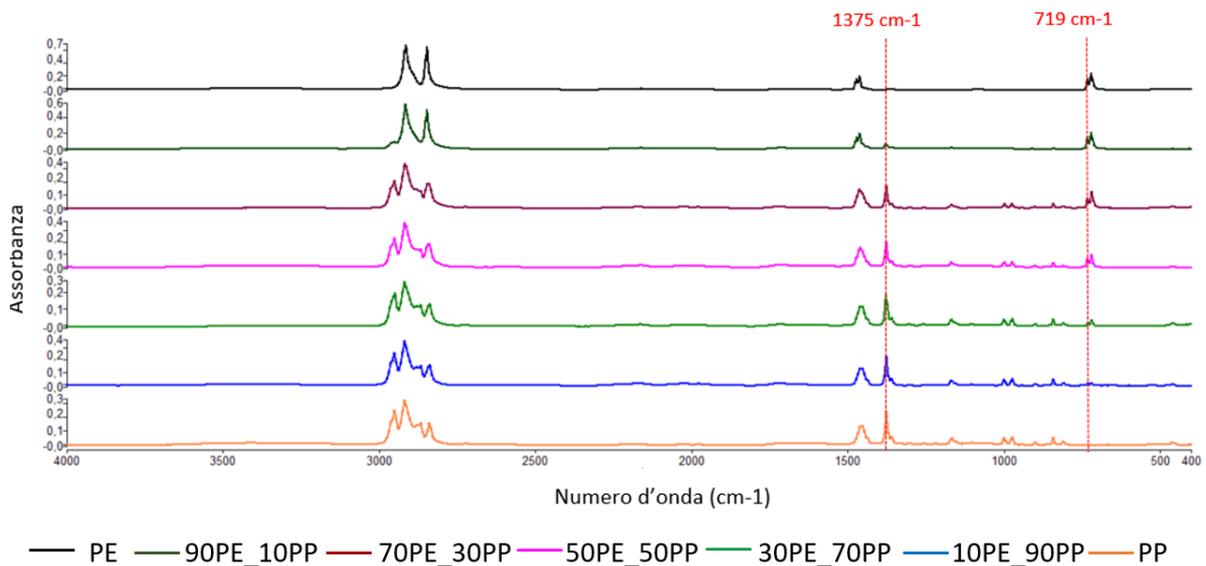


Figura 44- Spettri ATR (partendo dall'alto) PE, 90PP_10PE, 70PE_30PP, 50PE_50PP, 30PE_70PP, PP

In Figura 45 sono presenti gli spettri ATR relativi al polipropilene, polistirene e alle loro miscele. Le curve sono state traslate in modo da poter visualizzare le differenze e le analogie. In Figura 45 sono presenti, partendo dall'alto, polipropilene (arancione), miscela 90PP_10PS (blu), miscela 50PP_50PS (viola chiaro), miscela 10PP_90PS (rosso), polistirene (verde chiaro). Dalla Figura 45 si può osservare che i picchi caratteristici di polipropilene e di polistirene sono visibili in tutte le miscele realizzate e analizzate. Inoltre, l'assorbanza dei picchi caratteristici di polipropilene diminuisce al diminuire della percentuale di polimero presente in miscela, così come per il picco del polistirene. Questo avviene perché l'assorbanza relativa è funzione della quantità di polimero all'interno del campione oltre che dello spessore. Inoltre poiché si tratta di due polimeri immiscibili in un blend ottenuto senza l'utilizzo di compatibilizzanti è possibile considerare gli spettri delle miscele come una somma degli spettri dei polimeri costituenti [24].

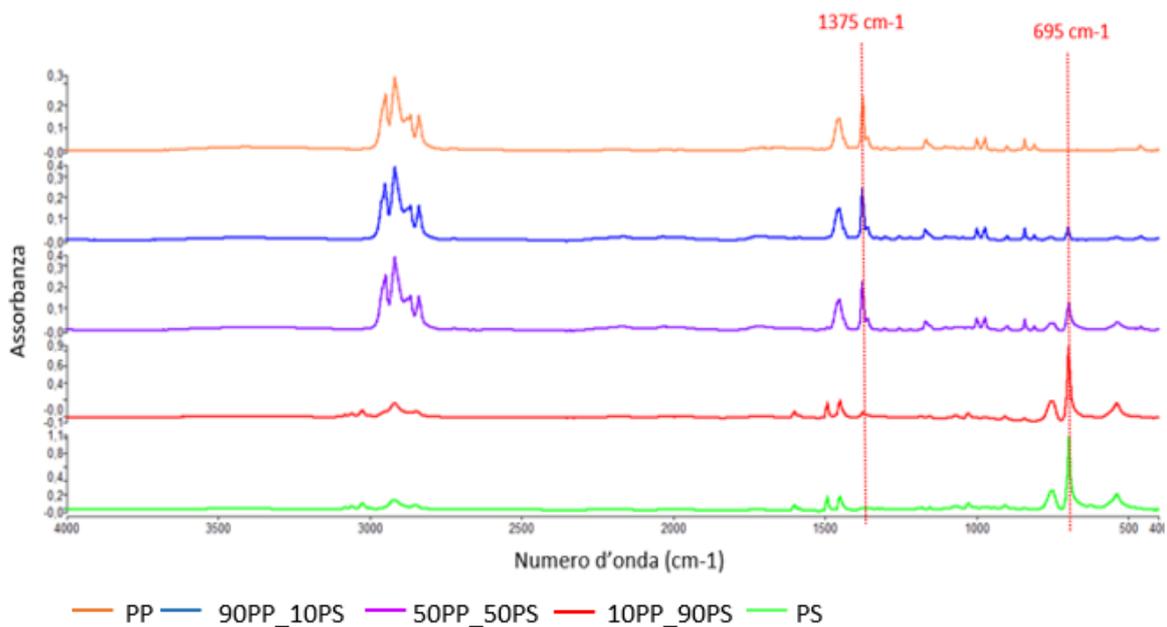


Figura 45- spettri ATR: (partendo dall'alto) PP HP 500N, 90PP_10PS, 50PP_50PS, 10PP_90PS, PS

In Figura 46 sono presenti gli spettri ATR relativi al polietilene, polistirene e alle loro miscele. Le curve sono state traslate le une dalle altre in modo da poter visualizzare le differenze e le analogie. La Figura 46 mostra a partire dall'alto il polietilene (nero), miscela 90PE_10PS (magenta), miscela 50PE_50PS (blu), miscela 30PE_70PS (rosso), miscela 10PE_90PS (verde bosco), polistirene (verde chiaro). Questo avviene perché l'assorbanza relativa è funzione della quantità di polimero all'interno del campione oltre che dello spessore. Inoltre, poiché si tratta di due polimeri immiscibili in un blend ottenuto senza l'utilizzo di compatibilizzanti è possibile considerare gli spettri delle miscele come una somma degli spettri dei polimeri costituenti [24]. Come si può vedere dalla Figura 46 il picco relativo al polietilene è visibile nella miscela 90PE_10PS e nella miscela 50PE_50PS, non è visibile, invece, nella miscela 30PE_70PS e nella miscela 10PE_90PS. Vi è quindi una predominanza del picco relativo al polistirene rispetto al picco del polietilene nelle miscele 30PE_70PS e 10PE_90PS perché il picco a 695 cm^{-1} del polistirene va a sovrapporsi a quello a 719 cm^{-1} del polietilene. Questa sovrapposizione tra due picchi appartenenti a gruppi funzionali diversi si è già manifestata in altre miscele polimeriche come riportato in letteratura [25].

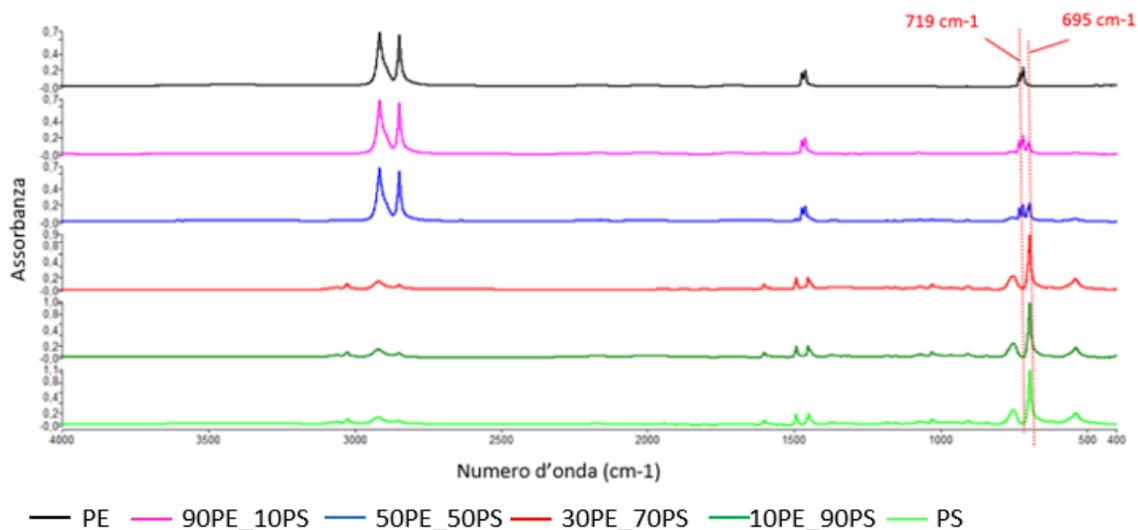


Figura 46- - (partendo dall'alto) PE,90PE_10PS, 50PE_50PS, 30PE_70PS, 10PE_90PS, PS

Di seguito vengono riportati i grafici che si sono ottenuti dal rapporto delle intensità dei picchi IR corrispondenti ai vari polimeri all'interno delle diverse miscele polimeriche. Per ogni miscela è stato ottenuto un rapporto tra le intensità dei picchi riportandoli in diversi grafici. Questi dati servono a costruire delle curve di taratura per poter individuare la probabile percentuale di polimero presente in un campione incognito se sono presenti i picchi corrispondenti ai polimeri presi in considerazione.

In Figura 48 viene riportato il grafico delle miscele a base di polietilene e polipropilene. Sono riportati i punti relativi al rapporto tra il picco del polipropilene e il picco del polietilene per le diverse miscele polimeriche. Nel grafico, inoltre, è riportata l'equazione della linea di tendenza che approssima i dati. Il grafico in Figura 47 mostra l'andamento del rapporto tra l'intensità del picco del polipropilene rispetto al polietilene al variare della percentuale di polipropilene. Seguendo la letteratura sull'argomento [26] [27] si è cercata una correlazione lineare tra i dati sperimentali. L' R^2 non ottimale, pari a 0,885, dovuto alla dispersione dei dati sperimentali, ha reso evidente la necessità di cercare in letteratura la presenza di correlazioni sperimentali di altra natura, si è quindi optato per un modello quadratico già presente nella letteratura sull'argomento [23].

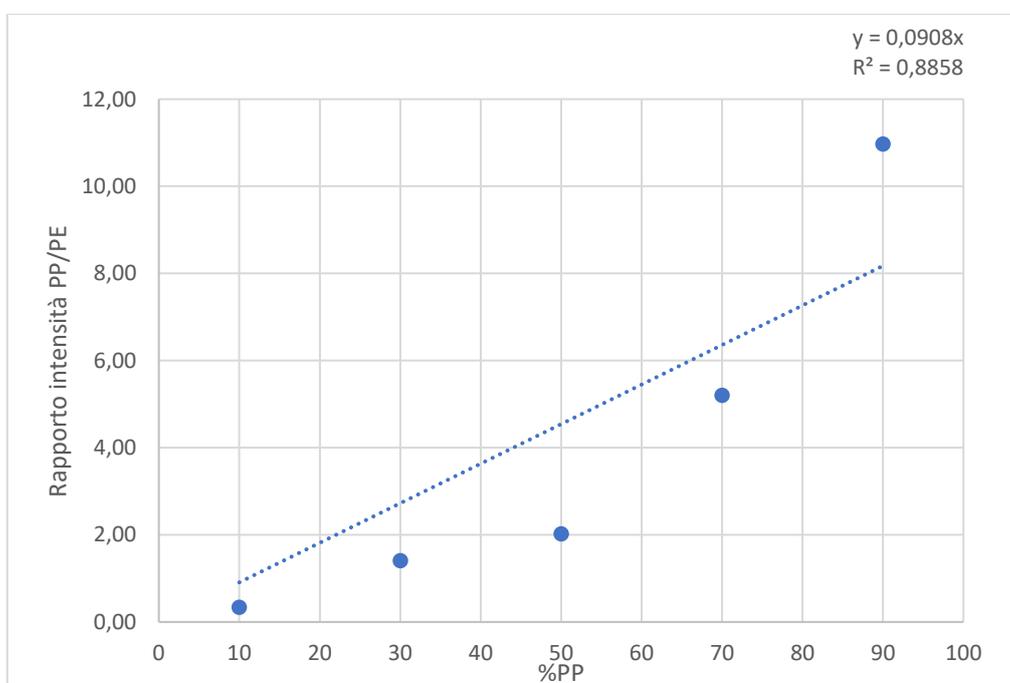


Figura 47- Curva di taratura IR miscele PP-PE, andamento lineare

In coerenza con la letteratura sull'argomento [23] l'andamento dei dati sperimentali è assimilabile ad una curva quadratica il che ci indica che la variazione dell'intensità del picco del polipropilene, all'aumentare della sua percentuale, diventa predominante rispetto al picco del polietilene. La non linearità dell'andamento dei dati sperimentali è dovuta alla differente assorbanza del picco del polietilene a 719 cm^{-1} e il picco del polipropilene a 1375 cm^{-1} infatti se i due picchi avessero avuto simile assorbanza la tendenza sarebbe stata lineare [28]. È presente nel grafico un R^2 pari a 0,986 che indica una buona correlazione tra i dati sperimentali e la curva che li approssima.

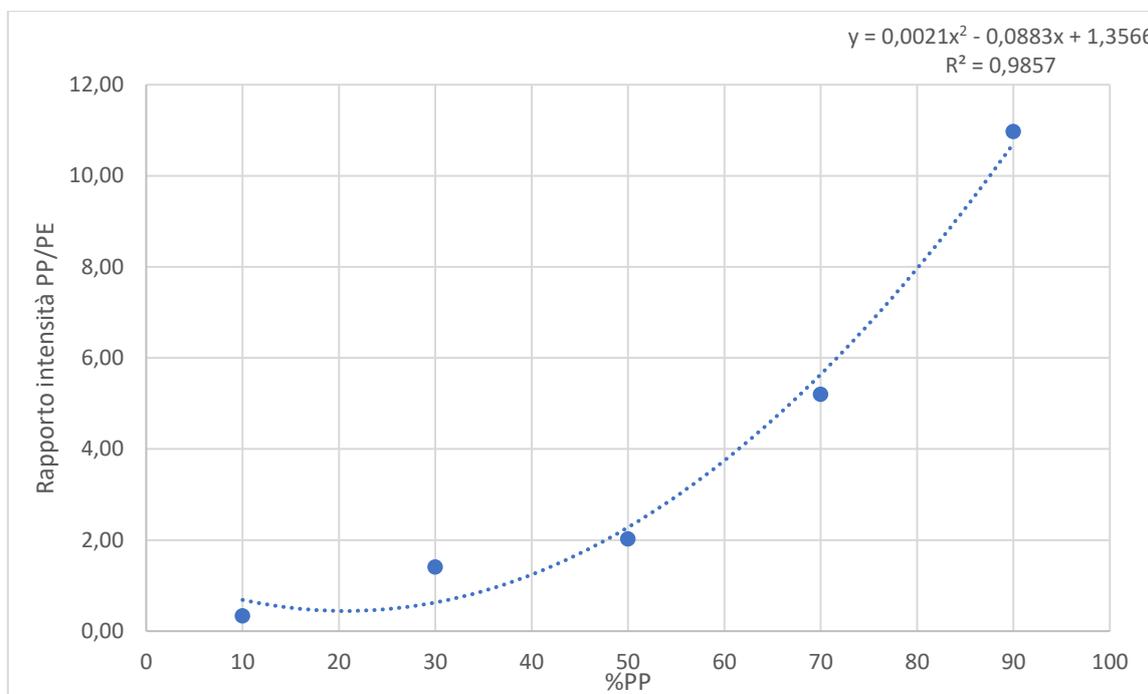


Figura 48- Curva di taratura IR miscele PP-PE, andamento quadratico

Va sottolineato che l'andamento lineare è stato riscontrato solo in report di produttori di strumenti di misura FTIR-ATR, mentre l'andamento quadratico deriva da ricerche on-field. I valori dai quali si è ottenuto il grafico in Figura 48 vengono riportati in Tabella 13. Sono mostrati nella prima colonna la percentuale di polietilene e nella seconda colonna i valori dei rapporti delle intensità dei picchi.

Tabella 13- Rapporto intensità picchi IR miscele PP-PE

Rapporto Intensità picchi IR PP/PE	
% PP	PP/PE
10	0,34
30	1,41
50	2,02
70	5,20
90	10,97

Dai dati in Tabella 13 è visibile come all'aumentare della percentuale di polipropilene in miscela aumenti il rapporto tra due picchi come discusso precedentemente.

In Figura 49 viene riportato il grafico relativo al rapporto di intensità dei picchi relativo alle miscele polipropilene-polistirene. Nel grafico sono presenti i punti che si ottengono dal rapporto delle intensità dei picchi al variare della percentuale di polipropilene. Nel grafico è presente la linea di tendenza che approssima l'andamento dei dati in maniera pressoché lineare, questo risultato risulta coerente con la letteratura a riguardo [26], [27]. L'andamento lineare è spiegabile con il fatto che il picco del polipropilene a 1375 cm^{-1} e il picco del polistirene a 695 cm^{-1} hanno un'assorbanza molto simile tra loro ottenendo una relazione lineare dal loro rapporto [28]. Viene riportata l'equazione della linea di tendenza e R^2 corrispondente pari a 0,989 che indica un'ottima correlazione tra i dati sperimentali e la retta che li approssima.

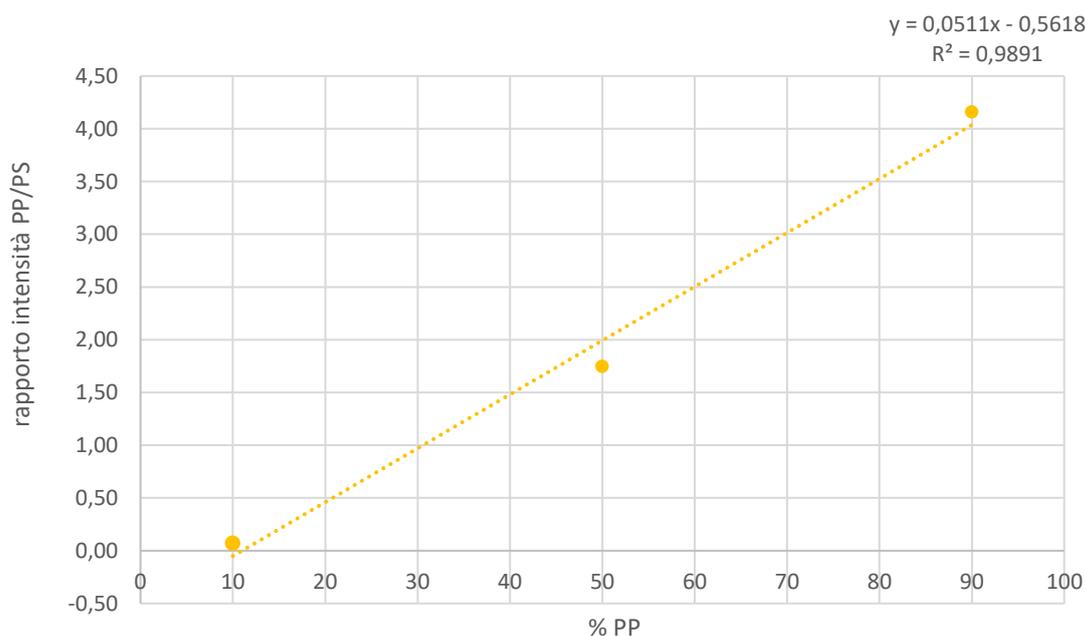


Figura 49- curva di taratura IR miscele PP-PS

A completezza del grafico in Figura 49 vengono riportati in Tabella 14 i valori numerici utilizzati per costruirlo.

Tabella 14- dati sperimentali ottenuti dal rapporto di intensità tra il picco del PP e il picco del PS

Rapporto intensità tra picchi IR PP/PS	
% PP	PP/PS
10	0,07
50	1,75
90	4,16

In Figura 50 viene riportato il grafico relativo al rapporto tra le intensità del picco del polietilene e il picco del polistirene nelle miscele polietilene-polistirene. Nel grafico sono presenti i punti che si ottengono dal rapporto tra le intensità dei picchi nelle varie miscele e come è possibile notare sono presenti solamente due punti che corrispondono alle miscele 50PE_50PS, 90PE_10PS. Questo è dovuto al fatto che il picco del polietilene non è visibile nella miscela 10PE_90PS, per ovviare a questo problema si è imposto il passaggio per l'origine degli assi alla linea di tendenza che, in accordo con la letteratura sull'argomento mostra un andamento lineare [26], [27]. Il picco del polietilene non è visibile nella miscela 10PE_90PS poiché è di quantità insufficiente ad essere rilevato e inoltre i due picchi si sovrappongono a causa della poca differenza di numeri d'onda. L'andamento della curva di taratura è lineare ed è spiegabile con il fatto che il picco del polietilene a 719 cm^{-1} e il picco del polistirene a 695 cm^{-1} hanno un'assorbanza molto simile tra loro ottenendo una relazione lineare dal loro rapporto [28]. Viene riportato un R^2 di 0,999 il che indica un'ottima correlazione tra i dati sperimentali.

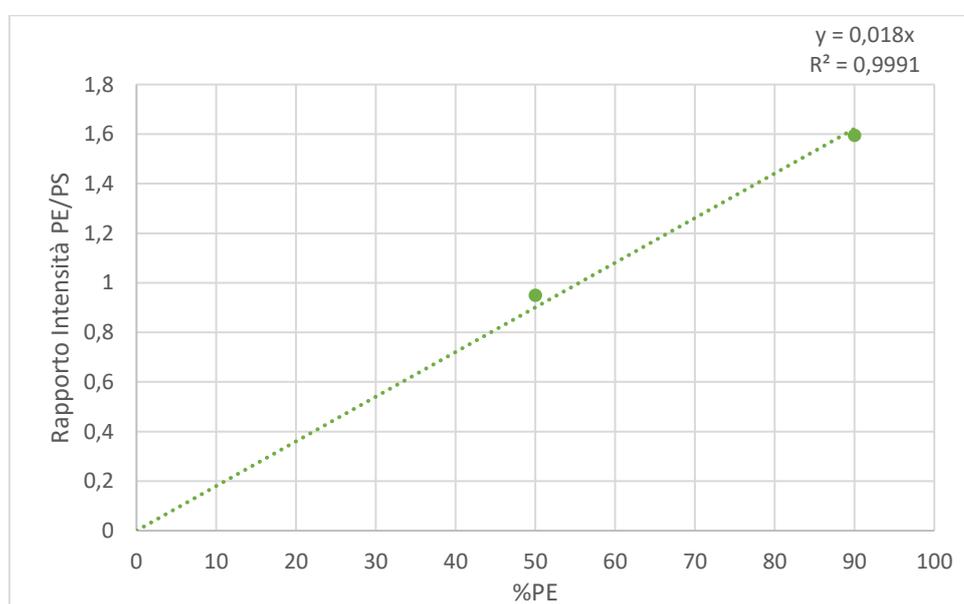


Figura 50- curva di taratura miscele PE-PS

A completezza del grafico in Figura 50 vengono riportati in Tabella 15 i dati per costruire il grafico. La Tabella 15 mostra nella prima colonna le percentuali di polipropilene e nella seconda colonna il valore ottenuto dal rapporto tra le intensità dei picchi.

Tabella 15- dati sperimentali ottenuti dal rapporto di intensità tra il picco del PE e il picco del PS

Rapporto intensità picchi IR PE/PS	
% PE	intensità PE/PS
10	-
50	0,95
90	1,59

Dall'analisi spettroscopica all'infrarosso FTIR-ATR si può concludere che non per tutte le miscele realizzate è possibile individuare i picchi caratteristici dei polimeri considerati.

In particolare, nelle miscele di polietilene-polistirene si riescono a distinguere e ad individuare i picchi dei due polimeri e ad ottenere un'ottima correlazione dal rapporto delle intensità dei due picchi con la variazione di polietilene per ogni miscela realizzata. Nelle miscele di polipropilene-polistirene si riescono a distinguere i due polimeri perché si riescono ad individuare i due picchi caratteristici e a correlare il rapporto delle intensità dei picchi con la variazione di polipropilene per tutte le miscele realizzate. Per quanto riguarda le miscele di polietilene-polistirene si riescono a distinguere i due picchi caratteristici dei due polimeri al di sopra di una percentuale minima del 50 % di polietilene, questo perché al di sotto di questa percentuale il picco a 695 cm^{-1} del polistirene va a sovrapporsi a quello a 719 cm^{-1} del polietilene [25]. Al di sopra di questa percentuale si può comunque correlare il rapporto delle intensità dei due picchi con la variazione di polietilene in miscela.

3.1.3 Analisi spettroscopica Raman

In questo paragrafo vengono riportati e discussi gli spettri Raman dei polimeri di riferimento e delle miscele polimeriche. Inizialmente si sono analizzati i polimeri puri analizzando i picchi principali.

Si è analizzato lo spettro Raman del polietilene mostrato in Figura 51. In Figura 51 sono presenti delle frecce colorate che indicano i picchi principali del polietilene che sono stati attribuiti ai diversi modi vibrazionali dei gruppi funzionali presenti nel materiale. Le diverse colorazioni indicano diversi modi vibrazionali e sono così indicati: in blu modi vibrazionali di stretching, in rosso i modi vibrazionali di rocking, in verde i modi vibrazionali di bending. In viola chiaro i modi vibrazionali di scissoring.

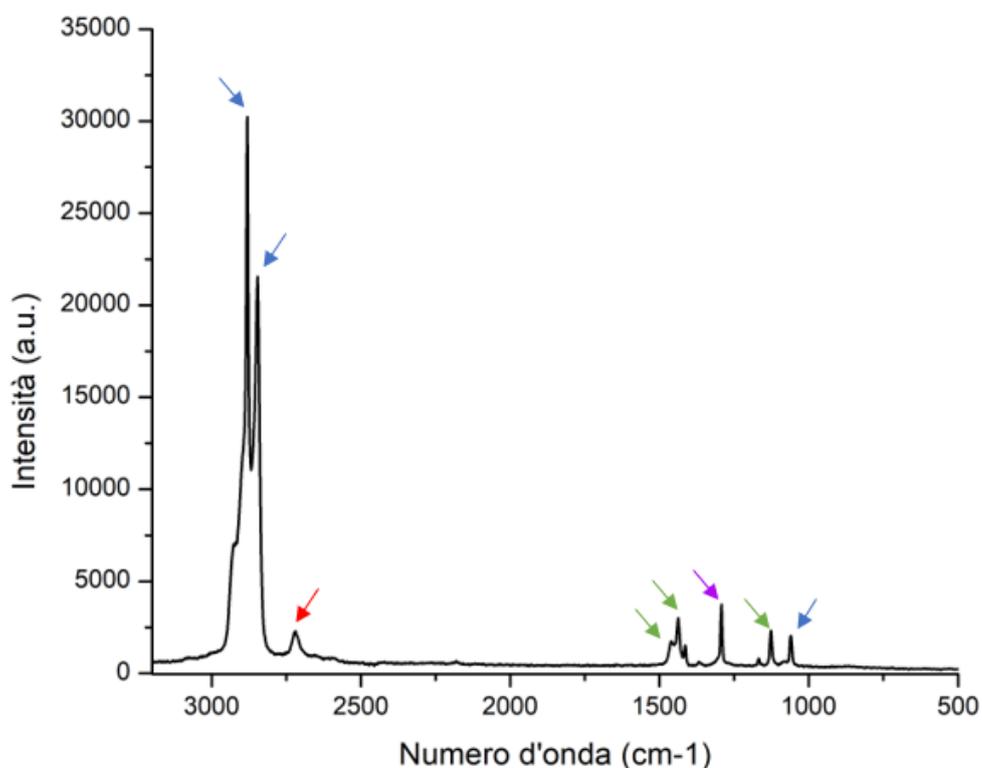


Figura 51- PE evalene, spettro Raman. Freccie di diversa colorazione si riferiscono a diversi modi vibrazionali. stretching (blu), rocking (rosso), bending (verde), scissoring (viola chiaro)

I risultati dell'analisi dei picchi principali in Figura 51 sono riportati in Tabella 16 in cui vengono riportati i picchi chiamandoli tramite una sequenza numerica a numeri d'onda decrescenti. Per ogni picco è stata effettuata l'assegnazione dei diversi modi vibrazionali utilizzando le fonti riportate in Tabella 16.

Tabella 16- analisi Raman picchi caratteristici PE evalene

Polietilene		
Nome picco	X (cm-1)	Picchi caratteristici [19], [20], [21]
1	2932	Stretching asimmetrico CH ₂
2	2882	Stretching simmetrico CH
4	2846	Stretching simmetrico CH
5	2726	Rocking CH
5	1471	Bending CH ₂
6	1443	Bending CH ₂
7	1294	Twisting CH ₂
8	1125	Bending C-C
9	1054	Stretching C-C

In Figura 52 viene riportato lo spettro Raman del polipropilene di cui sono stati analizzati i picchi principali. Nel grafico sono presenti delle frecce di diversa colorazione corrispondenti ai diversi modi vibrazionali. In blu sono riportati i modi vibrazionali di stretching, in rosso i modi vibrazionali di rocking, in verde i modi vibrazionali di bending, in bordeaux i modi vibrazionali di wagging.

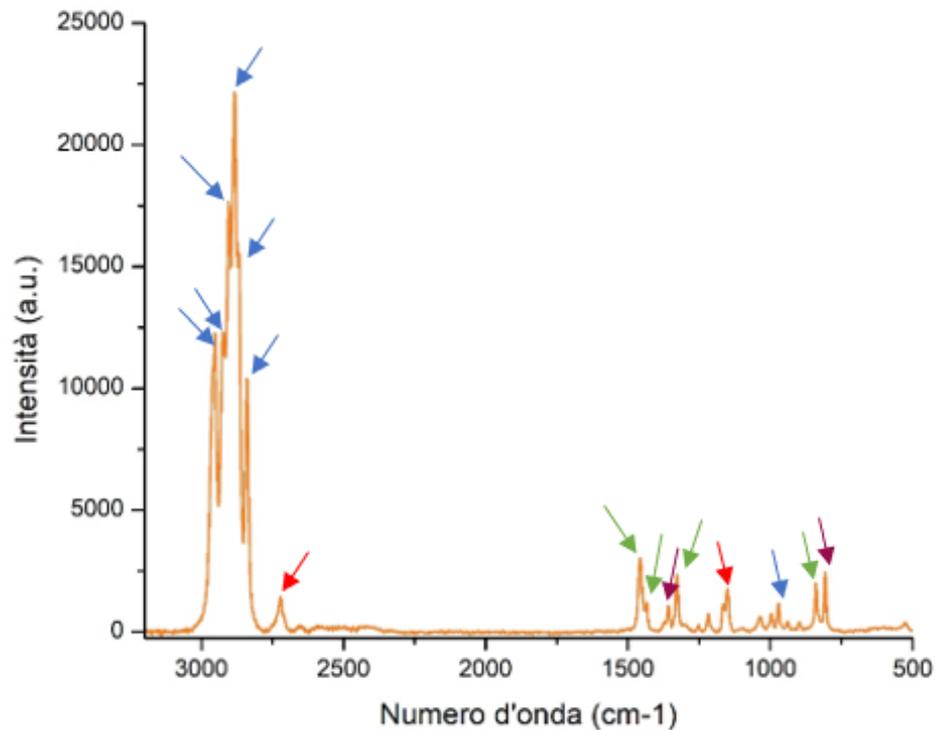


Figura 52- PP HP500N, spettro Raman. Freccie con diversa colorazione a diversi modi vibrazionali. Stretching (blu), rocking (rosso), bending (verde), bordeaux (wagging).

I risultati dell'analisi Raman in Figura 52 vengono riportati in Tabella 17. Ai picchi in Figura 52 è stato assegnato un nome in sequenza numerica a numeri d'onda decrescenti. In Tabella 17 vengono riportati i modi vibrazionali assegnati, utilizzando le fonti riportate, a ciascun picco e la relativa colorazione delle frecce riportata in Figura 52.

Tabella 17- modi vibrazionali PPHP500N

Polipropilene			
Nome picco	X (cm-1)	Modi vibrazionali [19], [20], [21], [29]	
1	2952	Stretching asimmetrico CH3	■
2	2924	Stretching asimmetrico CH2	■
3	2904	Stretching simmetrico CH2	■
4	2883	Stretching simmetrico CH3	■
5	2868	Stretching simmetrico CH3	■
6	2840	Stretching simmetrico CH2	■
7	2721	Rocking CH	■
8	1457	Bending CH3	■
9	1434	Bending CH2	■
10	1358	Wagging CH2	■
11	1328	Bending CH	■
12	1217	Rocking CH3	■
15	972	Stretching C-C	■
16	840	Bending C-CH3	■
17	807	Wagging CH	■

In Figura 53 viene riportato lo spettro Raman del polistirene. Sono presenti delle frecce con diversa colorazione corrispondenti ai diversi modi vibrazionali. Sono stati riportati in blu i modi vibrazionali corrispondenti a vibrazioni di stretching, in turchese i modi vibrazionali d'anello, in verde i modi vibrazionali di bending e in rosso i modi vibrazionali di rocking.

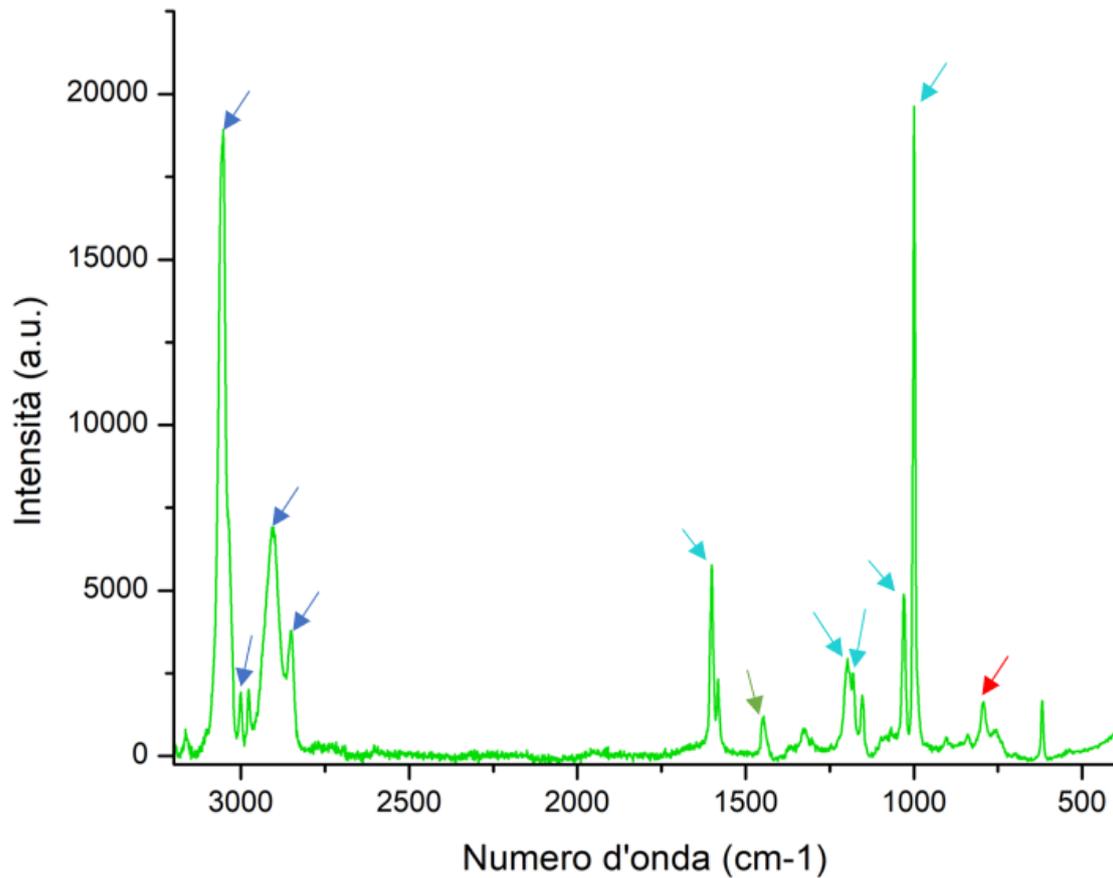


Figura 53- PS, spettro Raman. Freccie con diversa colorazione a diversi modi vibrazionali. Stretching (blu), modi vibrazionali d'anello (turchese), bending (verde), rocking (rosso).

L'assegnazione dei modi vibrazionali dei picchi principale del polistirene sono riportati in Tabella 18. È stato assegnato un nome a ciascun picco con una sequenza numerica crescente corrispondente a numeri d'onda decrescenti. In Tabella 18 sono riportate le assegnazioni ai vari modi vibrazionali indicate con una diversa colorazione riportate in Figura 53.

Tabella 18- Analisi Raman picchi caratteristici PS

Polistirene		
Nome picco	X (cm-1)	Picchi caratteristici [19], [20], [21], [22]
1	3052	Stretching gruppo aromatico
2	2982	Stretching (C-C) di CH-CH ₂
3	2908	Stretching CH ₂
4	2850	Stretching CH ₂
5	1601	Stretching dell'anello aromatico
6	1454	Bending CH ₂
7	1200	Deformazione d'anello asimmetrica
8	1151	Rocking (CH) benzene
9	1029	Rocking (CH) benzene
10	999	Rocking (CH) benzene
11	799	Rocking CH ₂

Vengono riportati gli spettri Raman dei polimeri puri in Figura 54, partendo dall'alto, polietilene in nero, polipropilene in arancione e polistirene in verde chiaro. Per poter distinguere i tre polimeri sono stati scelti dei picchi caratteristici di ciascun polimero corrispondenti ad uno specifico modo vibrazionale. In particolare, per il polietilene è stato scelto il picco a 1294 cm^{-1} che corrisponde ad un modo vibrazionale di twisting del gruppo CH_2 con un'intensità pari a 3412. Per il propilene si è scelto il picco a 840 cm^{-1} corrispondente ad un modo vibrazionale di bending del gruppo C-CH_3 con un'intensità pari a 2000. Per il polistirene è stato scelto il picco a 999 cm^{-1} corrispondente al modo vibrazionale di rocking del gruppo CH nell'anello aromatico con un'intensità pari a 6903. La scelta dei picchi è stata fatta individuando un modo vibrazionale riferibile ad un gruppo funzionale presente nel polimero il cui numero d'onda non fosse presente o sovrapponibile agli altri due polimeri, la scelta inoltre trova riscontro in letteratura [30].

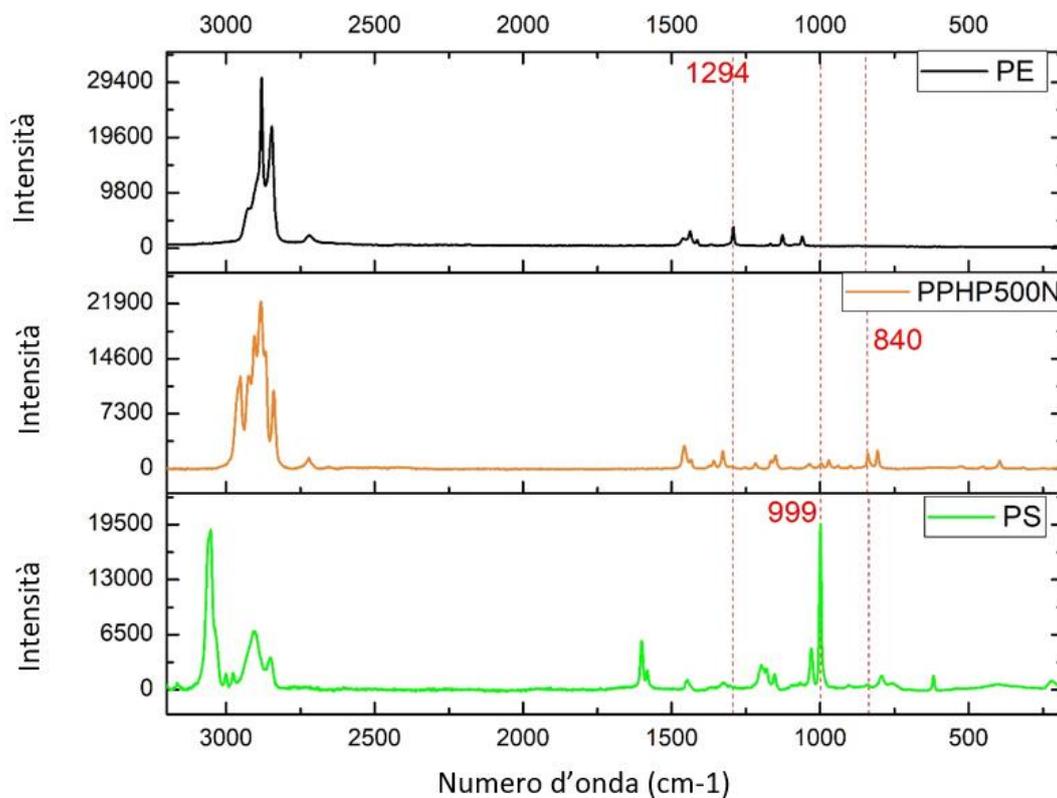


Figura 54- spettri Raman (dall'alto): PE evalene (nero), PPHP500N (arancione), PS (verde chiaro).

Di seguito si riportano e discutono gli spettri Raman relativi ai polimeri puri e alle loro miscele.

In Figura 55 sono riportati gli spettri Raman dei polimeri puri: polietilene (nero) e polipropilene (arancione) e delle loro miscele. Sono mostrate nel grafico le curve traslate le une dalle altre per una migliore lettura. In Figura 55 partendo dall'alto si ha il polietilene in nero, la miscela 90PE_10PP in verde bosco, la miscela 70PE_30PP in bordeaux, la miscela 50PE_50PP in magenta, la miscela 30PE_70PP in verde oliva, la miscela 10PE_90PP in blu, il polipropilene in arancione. In Figura 55 sono presenti anche due linee rosse tratteggiate che corrispondono ai picchi caratteristici di polietilene (1294 cm^{-1}) e polipropilene (840 cm^{-1}). Dalla Figura 55 è possibile notare come ci sia una sovrapposizione tra i picchi principali del polietilene e del polipropilene nelle miscele realizzate, nonostante questo, per i picchi scelti si riescono a distinguere i due contributi. Come si vede dalla Figura 55 è possibile rilevare i due picchi relativi a polietilene e polipropilene in tutte le miscele realizzate, in particolare si può notare che al diminuire della percentuale in miscela di polietilene l'intensità del picco del polietilene diminuisce e contemporaneamente all'aumentare della percentuale in miscela di polipropilene aumenta l'intensità del picco del polipropilene.

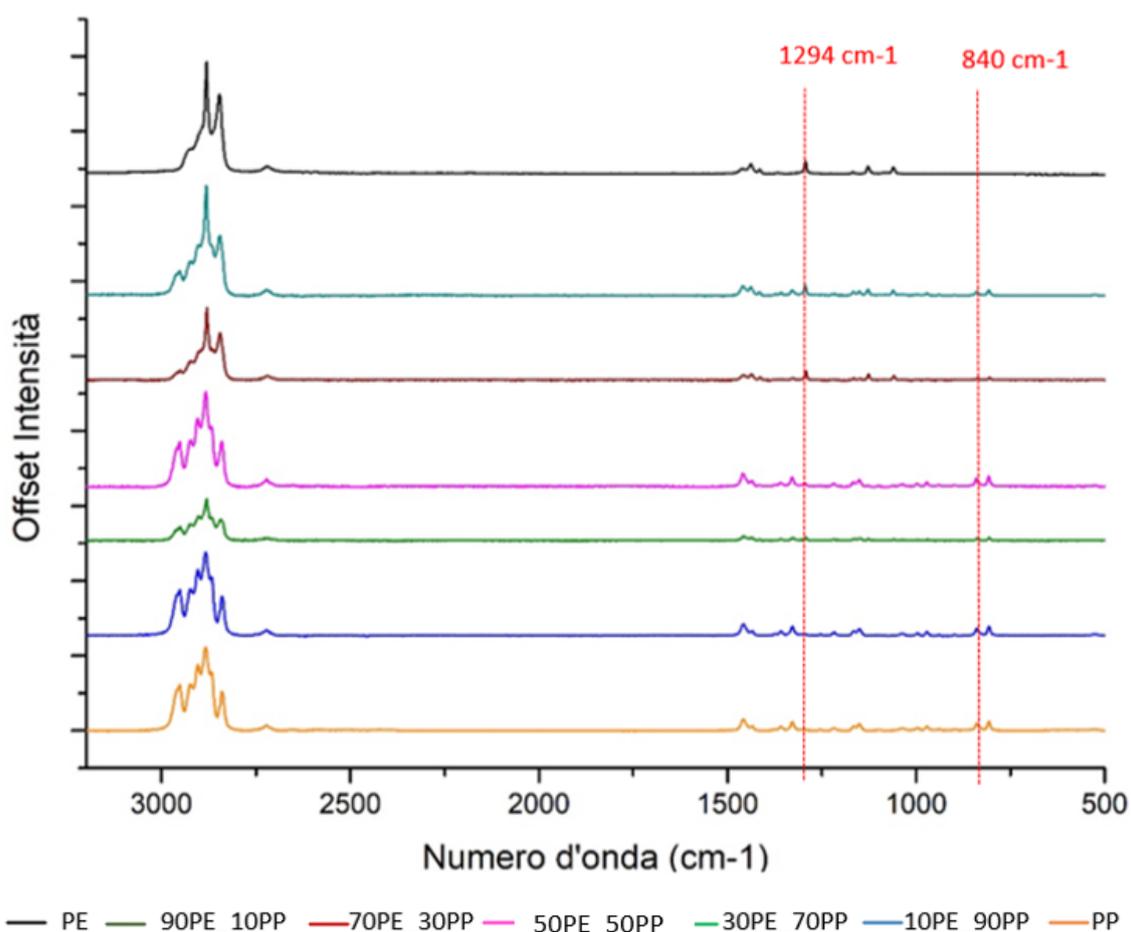


Figura 55- spettri Raman (dall'alto): PE (nero), 90PE_10PP (verde bosco), 70PE_30PP (bordeaux), 50PE_50PP (magenta), 30PE_70PP (verde oliva), 10PE_90PP (blu), PP (arancione).

In Figura 56 vengono riportati gli spettri Raman relativi al polipropilene (arancione), polistirene (verde chiaro) e miscele costituite dei due polimeri. Sono mostrate nel grafico le curve traslate le une dalle altre per una migliore lettura. Vengono riportati a partire dall'altro il polipropilene in arancione, la miscela 90PP_10PS in blu, la miscela 50PP_50PS in viola chiaro, la miscela 10PP_90PS in rosso e il polistirene in verde. Vengono anche mostrate due linee rosse tratteggiate corrispondenti ai picchi caratteristici di polipropilene (840 cm^{-1}) e polistirene (999 cm^{-1}). Dalla Figura 56 si vede che il picco caratteristico del polistirene è visibile in tutte le miscele realizzate. Il picco del polipropilene è visibile nella miscela 90PP_10PS (blu) e nella miscela 50PP_50PS (viola chiaro) ma non è visibile nella miscela 10PP_90PS (rosso). Questo effetto è dovuto al fatto che il picco del polistirene ha un'intensità maggiore rispetto al picco del polipropilene e quindi l'uno predomina sull'altro, fenomeno già riscontrato in letteratura se pur in miscele diverse [31]. Come si vede dalla Figura 56 all'aumentare della percentuale di polistirene aumenta l'intensità del picco relativo al polistirene e contemporaneamente diminuisce l'intensità del picco relativo al polipropilene.

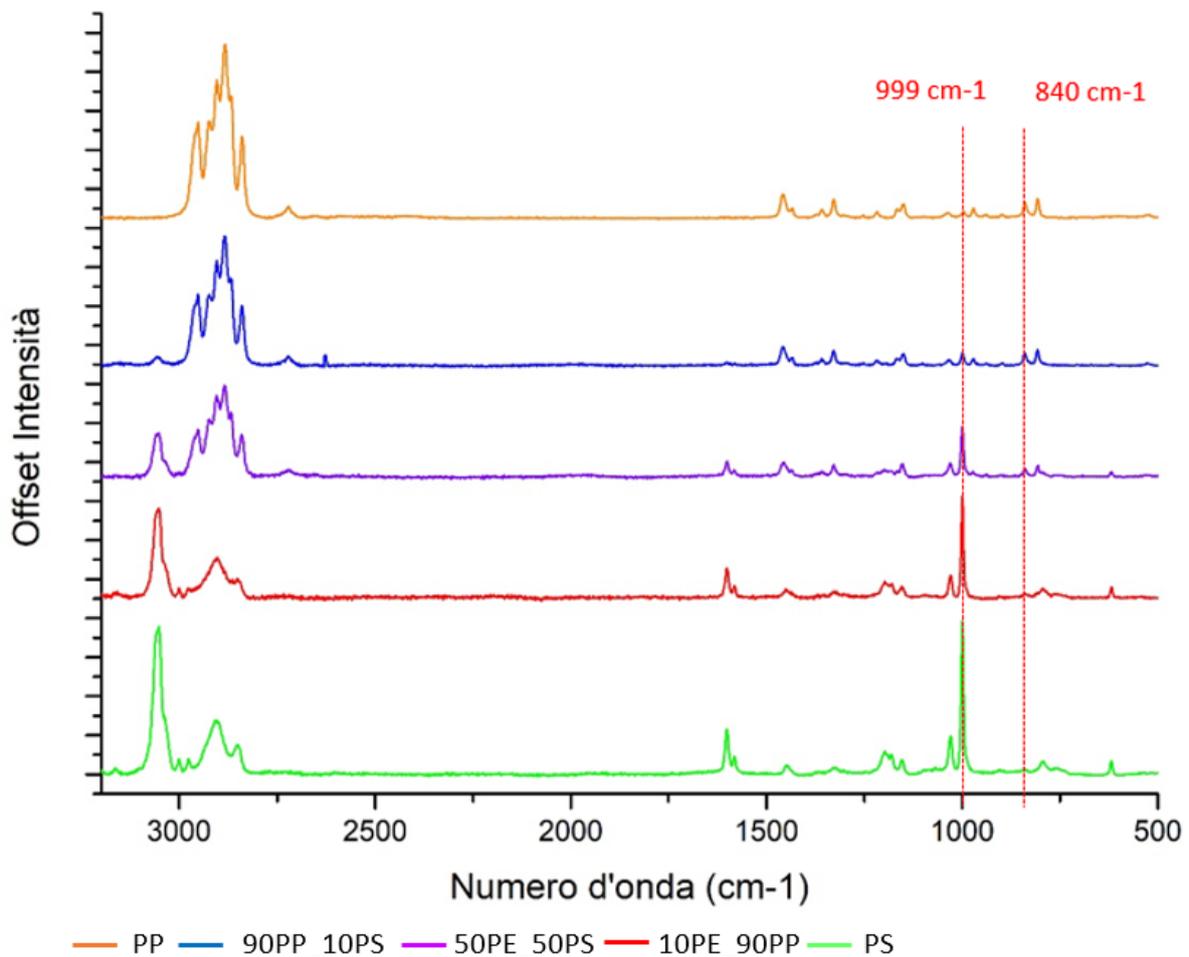


Figura 56- spettri Raman (dall'alto): PP (arancione), 90PP_10PS (blu), 50PP_50PS (viola chiaro), 10PP_90PS (rosso), PS (verde)

In Figura 59 vengono riportati gli spettri Raman di polietilene (nero), polistirene (verde chiaro) e relative miscele. Sono mostrate nel grafico le curve traslate le une dalle altre per una migliore lettura. Vengono riportati nel grafico partendo dall'alto il polietilene in nero, la miscela 90PE_10PS in magenta, la miscela 50PE_50PS in blu, la miscela 30PE_70PS in rosso, la miscela 10PE_90PS in verde bosco, il polistirene in verde chiaro. Sono riportate inoltre due linee tratteggiate in corrispondenza dei picchi caratteristici di polietilene (1294 cm^{-1}) e polistirene (999 cm^{-1}). Dalla Figura 59 è possibile notare che il picco caratteristico del polietilene è visibile nelle miscele 90PE_10PS, 50PE_50PS, 30PE_70PS ma non è visibile nella miscela 10PE_90PS. Il picco caratteristico del polistirene, invece, è visibile nelle miscele 10PE_90PS, 30PE_70PS, 50PE_50PS ma non è visibile nella miscela 90PE_10PS. Questo effetto è dovuto al fatto che il picco del polistirene ha un'intensità maggiore rispetto al picco del polietilene e quindi l'uno predomina sull'altro, fenomeno già riscontrato in letteratura se pur in miscele diverse [31].

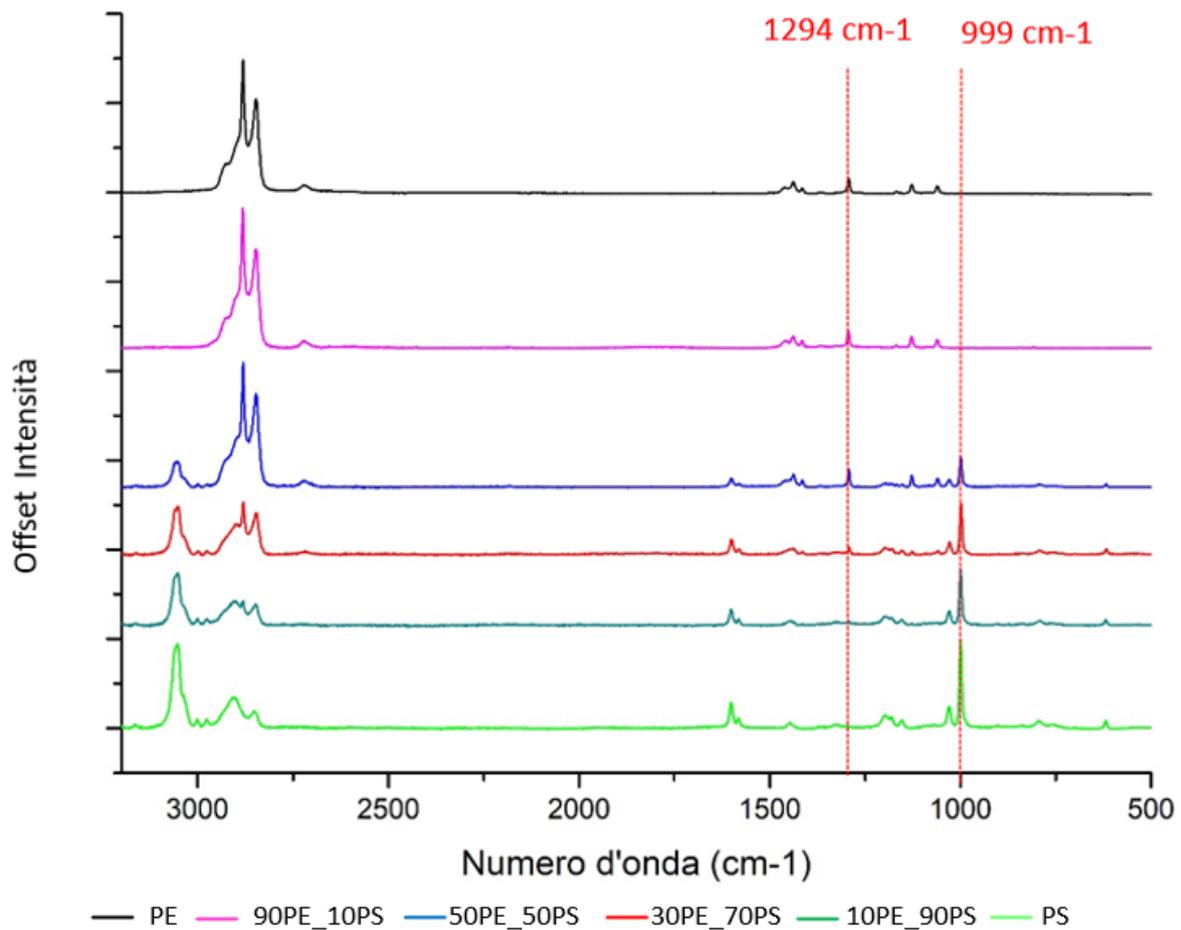


Figura 57- spettri Raman (dall'alto): PE (nero), 90PE_10PS (magenta), 50PE_50PS (blu), 30PE_70PS (rosso), 10PE_90PS (verde bosco), PS (verde chiaro).

Di seguito vengono riportati i grafici che si sono ottenuti dal rapporto delle intensità dei picchi Raman corrispondenti ai vari polimeri all'interno delle diverse miscele polimeriche. Come spiegato nel capitolo 2.3.2, questi dati servono a costruire delle curve di taratura per poter individuare la probabile percentuale di polimero presente in un campione incognito se sono presenti i picchi corrispondenti ai polimeri presi in considerazione.

Inizialmente si è effettuato il rapporto tra l'intensità del picco caratteristico del polipropilene e il picco caratteristico del polietilene ottenendo il grafico riportato in Figura 58, in cui viene rappresentata la linea di tendenza, la relativa equazione e l' R^2 , in questo caso, inferiore a 0,9. Il modello utilizzato, quindi, non è altamente predittivo dei dati sperimentali il che ha indotto a cercare in letteratura un metodo migliore per poter rappresentare i dati dell'analisi Raman sulle miscele PP-PE.

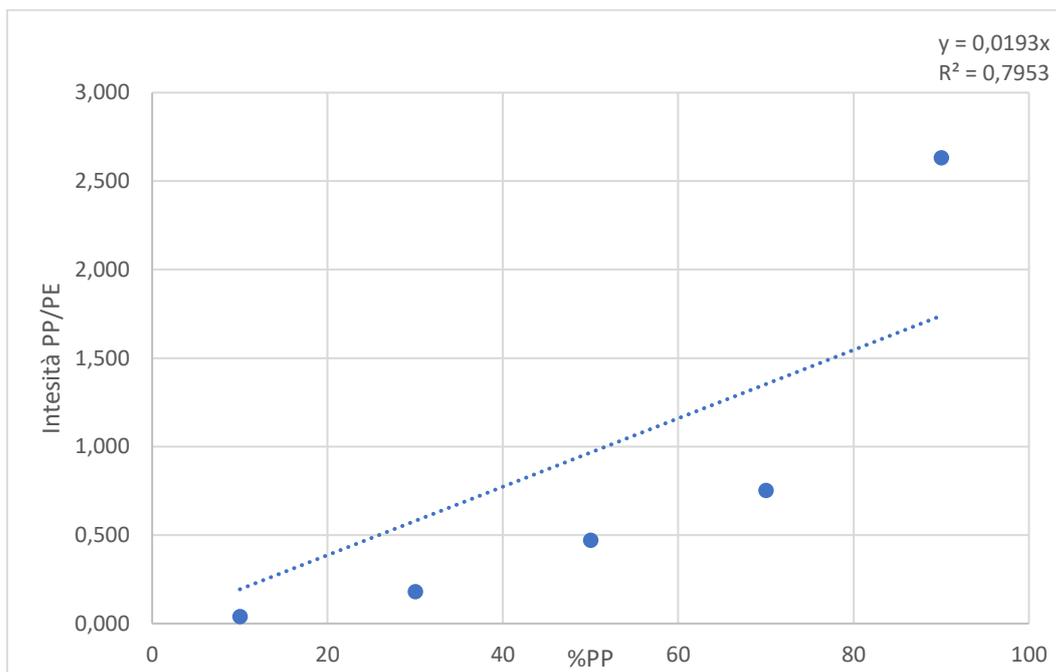


Figura 58- curva di taratura Raman miscele PP-PE (rapporto PP/PE)

In Figura 59 viene riportato il grafico ottenuto dal rapporto tra l'intensità del picco del polipropilene e la somma tra il picco del polietilene e quello del polipropilene. Questo metodo è stato scelto sulla base della letteratura presente [32]. Nel grafico viene riportata la linea di tendenza che approssima i dati sperimentali, l'equazione e un R^2 pari a 0,964 che indica una buona correlazione tra i dati sperimentali e la curva che li approssima. Sono presenti tutti i punti delle miscele realizzate, come descritto prima discutendo la Figura 55, il che indica che in tutte le miscele realizzate si riesce a distinguere polietilene da polipropilene. Si ottengono risultati in linea con la letteratura presente sull'argomento [32].

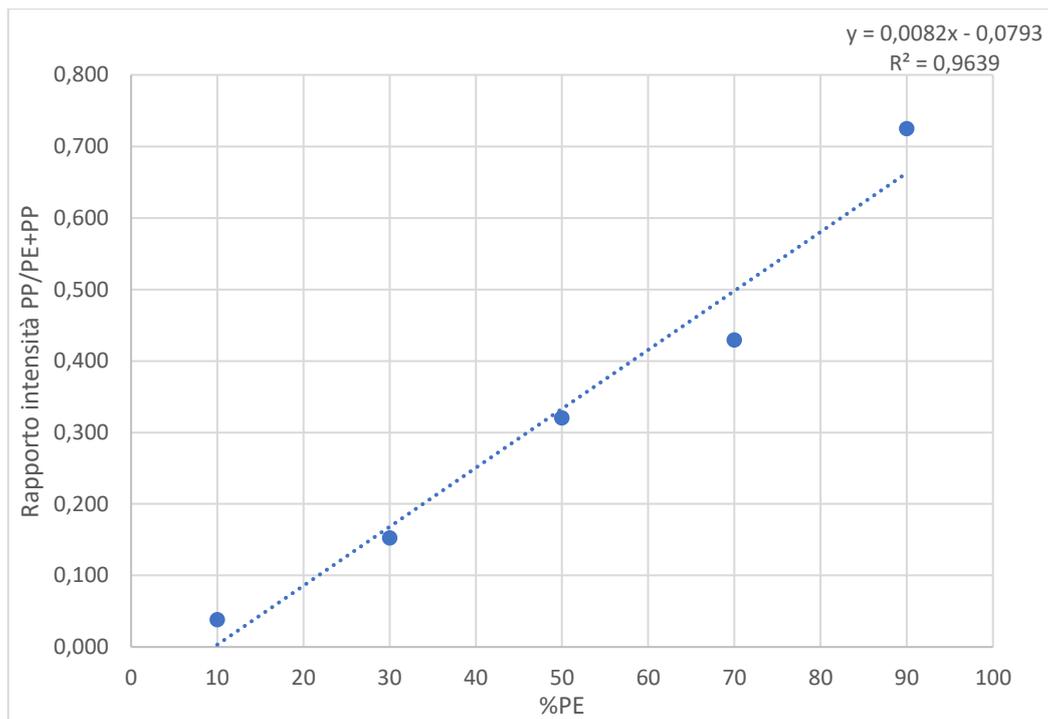


Figura 59- curva di taratura Raman miscele PP-PE (Rapporto PP/PE+PP)

In Tabella 19 vengono riportati i valori relativi al grafico in Figura 59.

Tabella 19-Rapporto intensità Raman miscele PP-PE

Rapporto intensità picchi miscele PP-PS	
%PP	PP/PE+PP
10	0,04
30	0,15
50	0,32
70	0,43
90	0,73

Poiché questo metodo di rappresentazione dei dati è risultato migliore nel predire una correlazione lineare tra di essi si è scelto di riportare lo stesso per le altre miscele PP_PS e PE_PS.

In Figura 60 viene riportato il grafico ottenuto dal rapporto tra l'intensità del picco dell'analisi Raman del polipropilene e la somma tra il picco del polistirene e quello del polipropilene nelle miscele polipropilene- polistirene. Come si vede dal grafico in Figura 60 sono presenti due punti sperimentali relativi alle miscele 50PP_50PS, 90PP_10PS. Questo è dovuto al fatto che il picco del polipropilene non è visibile nella miscela 10PP_90PS, per ovviare a questo problema si è imposto il passaggio per l'origine degli assi alla linea di tendenza. I dati vengono approssimati dalla retta mostrata nel grafico di cui viene riportata l'equazione e un R^2 pari a 0,970. Si ottengono risultati in linea con la letteratura presente sull'argomento [32].

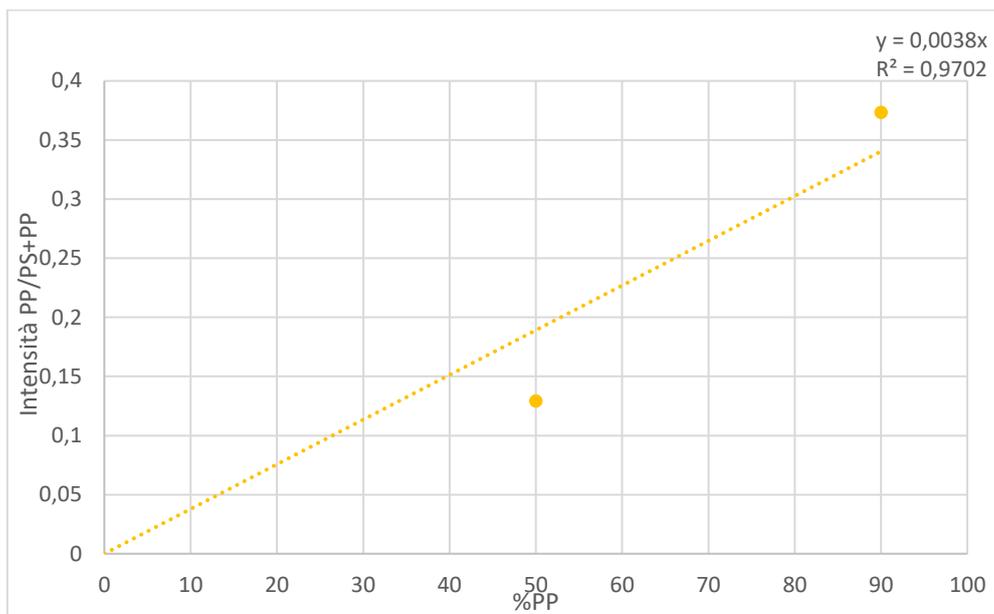


Figura 60- curva di taratura Raman miscele PP_PS

A completezza del grafico in Figura 60 si riportano i valori ottenuti dal rapporto delle intensità dei picchi in Tabella 20.

Tabella 20- rapporto tra le intensità dei picchi Raman nelle miscele PP-PS

Rapporto intensità picchi miscele PP-PS	
%PP	PP/PS+PP
10	-
50	0,13
90	0,37

In Figura 61 viene riportato il grafico ottenuto dal rapporto delle intensità tra il picco del polietilene e la somma tra il picco del polistirene e quello del polietilene. Come si vede dal grafico in Figura 61 sono riportati solamente due punti relative alle miscele 30PE_70PS, 50PE_50PS. È presente la linea di tendenza che approssima i dati di cui è riportata l'equazione e un R^2 pari a 0,9. La presenza di due soli punti nel grafico è dovuta al fatto che il picco del polietilene non è visibile nella miscela 10PE_90PS e che non è visibile il picco del polistirene nella miscela 90PE_10PS, come detto in precedenza discutendo la Figura 57. La relazione tra i dati sperimentali, anche se con pochi punti sperimentali, è buona ottenendo risultati in linea con la letteratura presente sull'argomento [32].

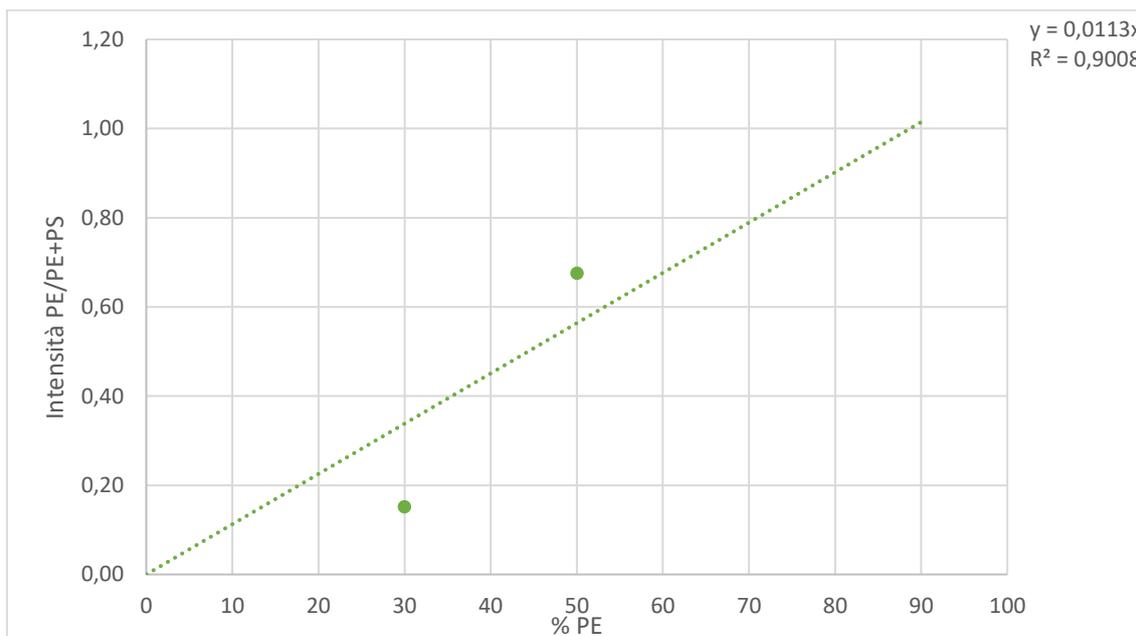


Figura 61- Curva di taratura Raman miscele PE-PS

I valori relativi al rapporto tra le intensità del picco del polietilene e del picco del polistirene sono riportati in Tabella 21.

Tabella 21- Rapporto intensità picchi Raman miscele PP-PS

Rapporto intensità picchi miscele PP-PS	
% PE	PE/PS+PE
10	-
30	0,15
50	0,68
90	-

Dall'analisi spettroscopica Raman si può concludere che non sempre è possibile distinguere i due polimeri presenti nelle varie miscele.

Nelle miscele polietilene-polipropilene si riescono ad individuare e distinguere i due picchi caratteristici dei due polimeri e a correlare il rapporto delle intensità con la variazione della percentuale di polietilene presente in miscela ottenendo una buona correlazione tra i dati sperimentali e la curva che li approssima. Nelle miscele polipropilene-polistirene non è possibile individuare il picco caratteristico del polipropilene nella miscela 10PP_90PS in quanto il picco del polistirene prevale su quello del polipropilene come intensità. È comunque possibile correlare il rapporto delle intensità dei picchi con la variazione della percentuale di polipropilene per le altre miscele in cui si distinguono i due picchi. Nelle miscele polietilene-polistirene è possibile distinguere i due polimeri per una percentuale di polietilene in miscela compresa tra il 30 e il 50 %, per queste miscele è possibile correlare il rapporto delle intensità dei picchi con la variazione di percentuale di polietilene presente in miscela.

3.1.4 Commenti riassuntivi analisi sperimentali

In questa parte vengono riportate le conclusioni sulle analisi svolte in laboratorio.

Nella Tabella 22 vengono riportate nella prima colonna le miscele polimeriche con i polimeri che le costituiscono, nella seconda colonna i risultati dell'analisi DSC, nella terza i risultati dell'analisi IR, nella quarta i risultati dell'analisi Raman. I valori che vengono riportati sono riferiti alla percentuale di polimero in miscela in cui si possono distinguere i due polimeri di cui è costituita la miscela.

In particolare, si vede dalla Tabella 22 come nelle miscele PE-PP i due polimeri sono distinguibili in tutte le miscele realizzate con tutte le tecniche utilizzate per l'analisi. Si riporta come valore 0-100 poiché è possibile distinguere sia polietilene da polipropilene che le varie miscele realizzate.

Per le miscele costituite da polipropilene e polistirene invece i due polimeri non sono sempre distinguibili con tutte le tecniche di analisi utilizzate. Nell'analisi DSC è possibile distinguere i due polimeri solo nelle miscele con una percentuale di polistirene maggiore del 50% (compreso), così come nell'analisi Raman. L'analisi ATR invece permette di distinguere i due polimeri in tutte le miscele realizzate. Per le miscele costituite da polietilene e polistirene potrebbe bastare una sola tecnica, l'analisi ATR, per poter individuare la percentuale di polipropilene/polistirene presente in miscela.

Per le miscele costituite da polietilene e polistirene i due polimeri non sono sempre distinguibili. L'analisi DSC permette di distinguere polietilene da polistirene solo nelle miscele contenenti una percentuale di polietilene inferiore al 30% (compreso). L'analisi IR, invece, permette di distinguere i due polimeri per una percentuale di polietilene maggiore del 50 % (compreso). Nell'analisi Raman i due polimeri sono distinguibili nelle miscele contenenti una percentuale di polietilene tra il 30 e il 50 % (comprese). Si nota che, al fine di poter individuare la composizione percentuale delle miscele polietilene-polistirene non ci si può avvalere di un'unica tecnica sperimentale ma è necessario l'utilizzo del set completo delle tre tecniche.

Tabella 22- Riassunto analisi svolte

polimero	DSC	IR	RAMAN
<i>PP_PE</i>	0-100	0-100	0-100
<i>PP_PS</i>	50-100	0-100	50-100
<i>PE_PS</i>	0-30	50-100	30-50

3.1.5 Verifica metodo di taratura e discussione dati

Discussi e commentati i risultati che si ottengono dalle analisi sperimentali condotte nei capitoli precedenti (3.1.1, 3.1.2, 3.1.3) in questo capitolo verranno utilizzati i grafici che correlano la percentuale di polimero presente in miscela con la variazione di entalpia e i grafici che correlano la percentuale di polimero in miscela con il rapporto delle intensità dei picchi allo scopo di verificare le curve di taratura per la miscela ternaria realizzata. Per verificare che si possano utilizzare come metodo di riconoscimento della plastica le curve di taratura si è realizzata una miscela ternaria costituita dai tre polimeri di riferimento (polietilene, polipropilene, polistirene) al 33,33 % in peso.

Si riportano di seguito i grafici delle curve di taratura in cui è stato inserito il punto sperimentale corrispondente alla miscela ternaria. I grafici sono stati ottenuti considerando che la percentuale di polimero in miscela sia nota andando a vedere se la curva di taratura rispecchia il dato sperimentale ottenuto o meno.

Vengono riportate in Figura 62 e in Figura 63 la curva al raffreddamento e la curva al secondo riscaldamento, rispettivamente, dell'analisi DSC. Nei grafici sono riportate temperatura di cristallizzazione, le temperature di fusione corrispondenti al polietilene e al polipropilene e la temperatura di transizione vetrosa del polistirene.

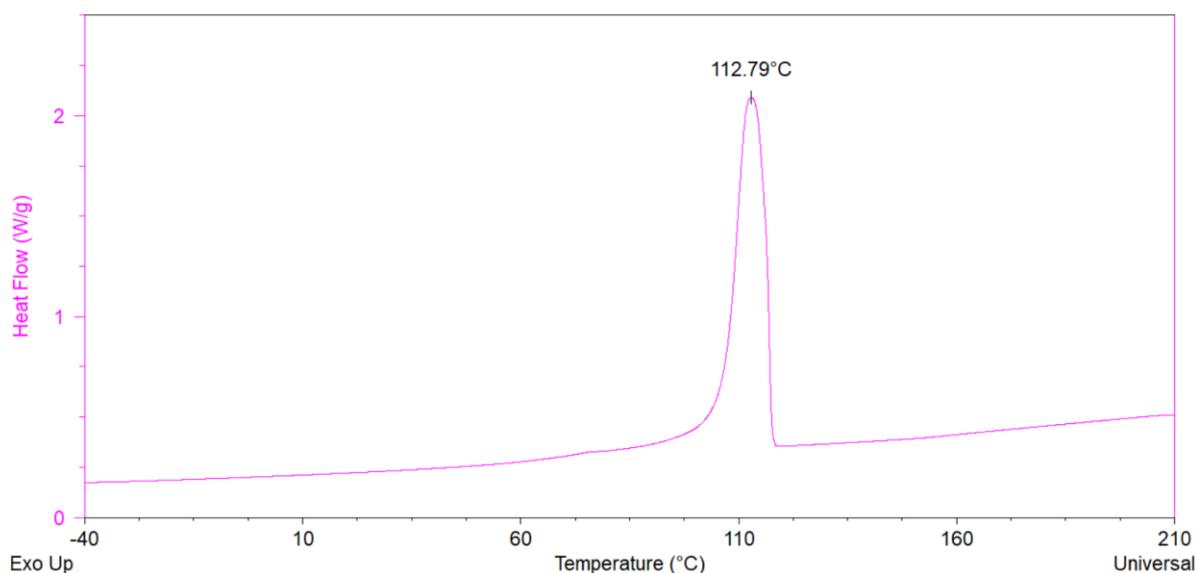


Figura 62- curva DSC al raffreddamento, miscela ternaria

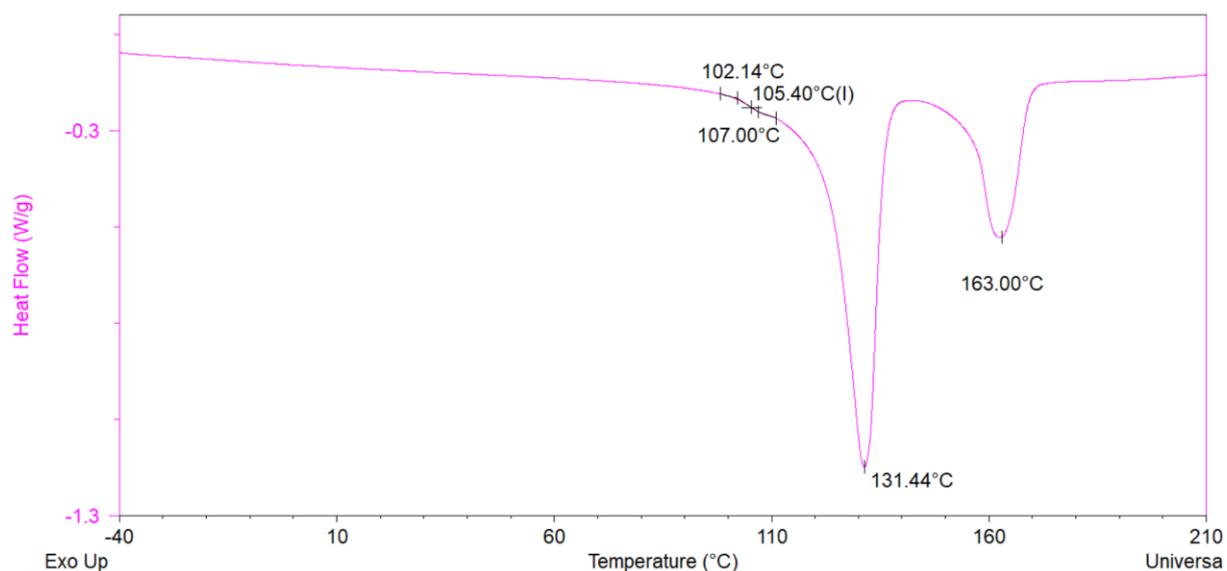


Figura 63- curva DSC al secondo riscaldamento, miscela ternaria

Per una visione migliore dei dati analizzati vengono riportati in Tabella 23 i risultati dell'analisi. Sono riportate le temperature caratteristiche e l'entalpia di fusione caratteristica del polietilene e del polipropilene ottenute integrando i singoli picchi della curva al secondo riscaldamento come descritto nel capitolo 3.1.1 Inoltre, viene riportata la percentuale di cristallinità relativa al polietilene e al polipropilene all'interno della miscela.

Tabella 23- Risultati analisi DSC, miscela ternaria

	T_c (°C)	T_{mPE} (°C)	T_{mPP} (°C)	T_g (°C)	ΔH_{PE} (J/g)	ΔH_{PP} (J/g)	Xc_{PE} (%)	Xc_{PP} (%)
miscela ternaria	113	131	163	105	57,6	24,18	35	25

Dai risultati ottenuti emerge che la temperatura di cristallizzazione non subisce una variazione significativa rispetto ai polimeri puri (Tabella 6), invece la temperatura di fusione del polipropilene si abbassa in accordo con [14] poiché in generale, in una miscela di due polimeri semi-cristallini solo il più alto fondente subisce una variazione verso il basso della temperatura di fusione. L'andamento dell'entalpia di fusione nelle miscele è giustificato dall'incompatibilità e dalla conseguente immiscibilità dei tre polimeri e alla conseguente separazione di fase tra i tre polimeri [16].

Si riportano le curve di taratura delle tre tecniche di analisi condotte relative alle miscele PP_PE poiché, come detto precedentemente nel capitolo 3.1.4 si ha la possibilità di distinguere entrambi i polimeri in tutte le miscele realizzate. In Figura 64 viene riportato il grafico che rappresenta la curva di taratura dell'analisi all'infrarosso della miscela PP-PE come mostrato nel capitolo 3.1.2. Come si vede dalla Figura 64 il punto relativo alla miscela ternaria è approssimabile, a meno di un errore sperimentale, dalla linea di tendenza che approssima i dati sperimentali. Lo scarto rilevato tra modello ed analisi sperimentale è probabilmente imputabile alla presenza di polistirene all'interno della miscela [24].

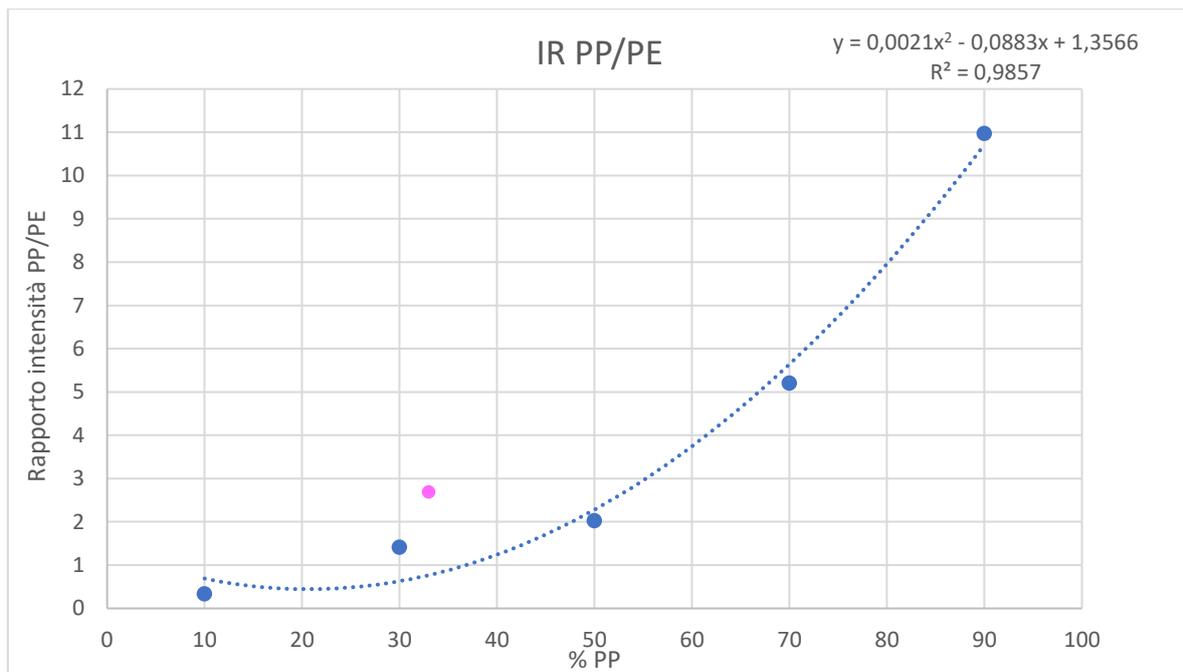


Figura 64- Curva di taratura IR PP/PE, miscela ternaria (magenta)

In Figura 65 viene riportato il grafico dell'analisi Raman delle miscele PP-PE come descritto nel capitolo 3.1.3. In Figura 65 si nota come il punto corrispondente alla miscela ternaria è approssimabile con la curva di taratura a meno di un errore sperimentale. Lo scarto rilevato tra modello ed analisi sperimentale è probabilmente imputabile alla presenza di polistirene nella miscela [24].

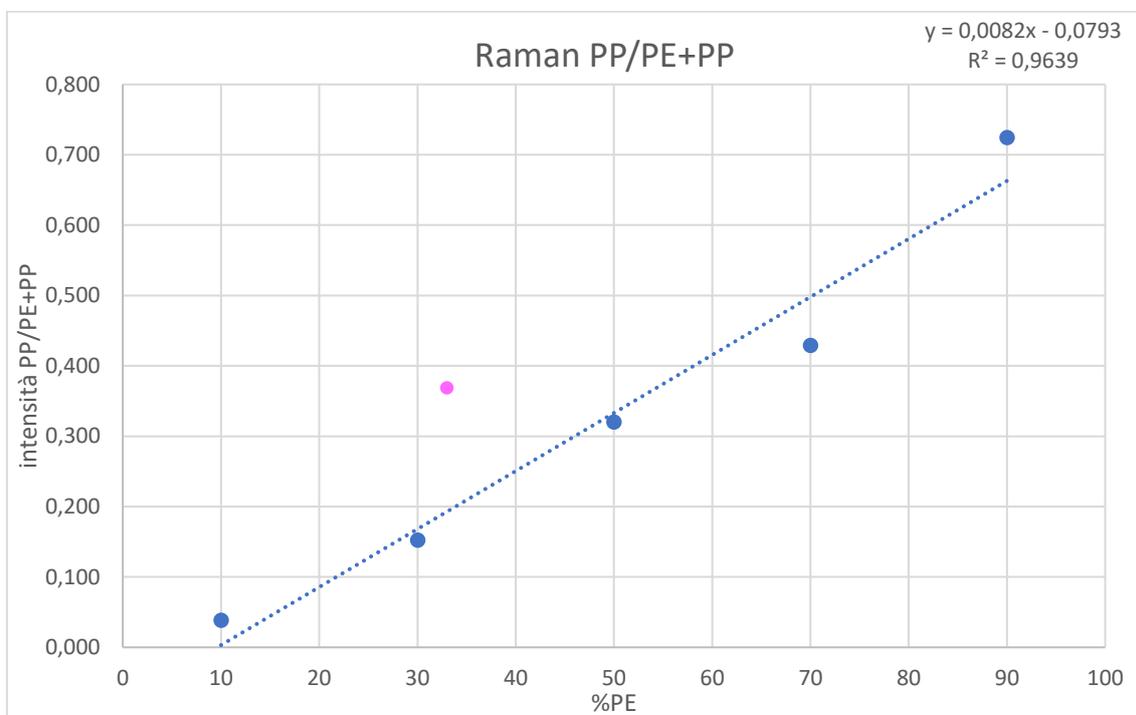


Figura 65- Curva di taratura Raman PP/PE+PP, miscela ternaria (magenta)

Vengono riportati in Figura 66 e in Figura 67 le curve di taratura relative all'analisi DSC delle miscele PE-PP. In Figura 66 viene riportata la curva di taratura relativa alla variazione di entalpia del polipropilene. In colore magenta viene mostrato il punto corrispondente alla miscela ternaria. Come si vede dalla Figura 66 il dato sperimentale ottenuto viene descritto ottimamente dalla linea di tendenza che correla i dati delle miscele PE-PP. Questo perché, come detto precedentemente nel capitolo 3.1.1 polietilene e polipropilene sono immiscibili [15] e quindi all'aumentare della percentuale in miscela di polipropilene si ottiene un'entalpia corrispondente maggiore.

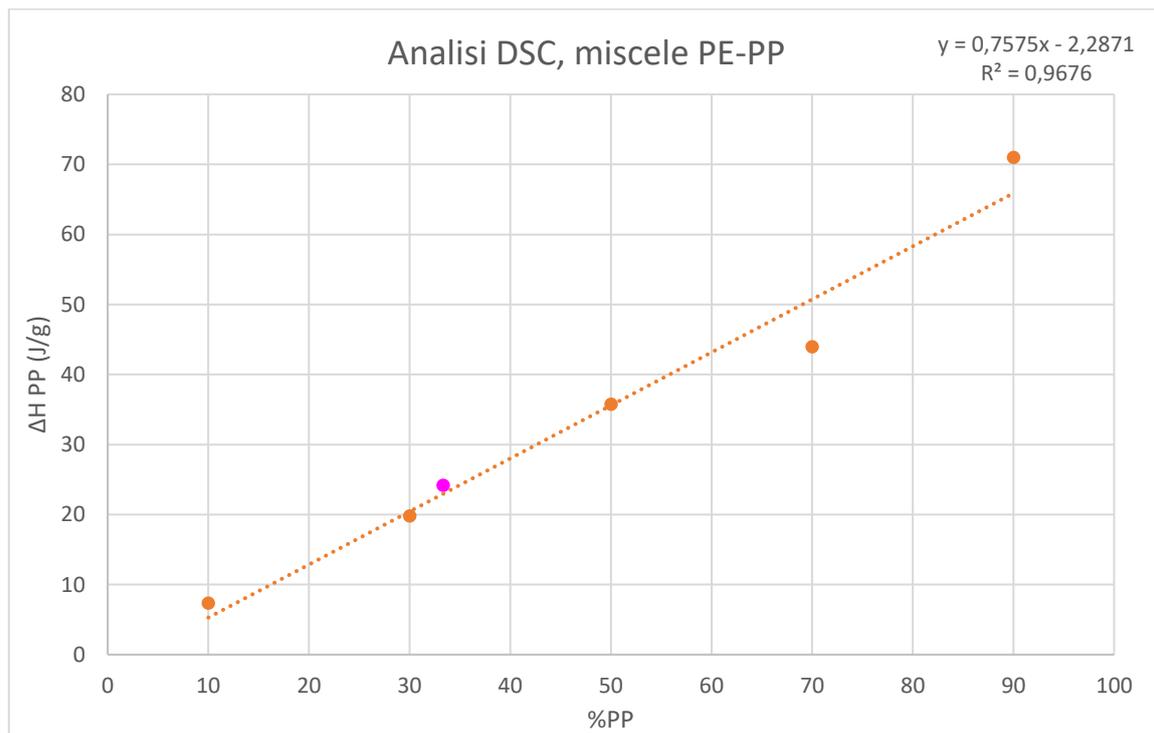


Figura 66- curva di taratura DSC, ΔH_{PP} (arancione), miscela ternaria (magenta)

In Figura 67 viene riportata la curva di taratura relativa alla variazione di entalpia del polietilene. In colore magenta viene mostrato il punto corrispondente alla miscela ternaria. Il dato sperimentale della miscela ternaria è ottimamente approssimato dalla linea di tendenza costruita con le miscele realizzate. Questo perché, come detto precedentemente nel capitolo 3.1.1 polietilene e polipropilene sono immiscibili [15] e quindi all'aumentare della percentuale in miscela di polietilene si ottiene un'entalpia corrispondente maggiore.

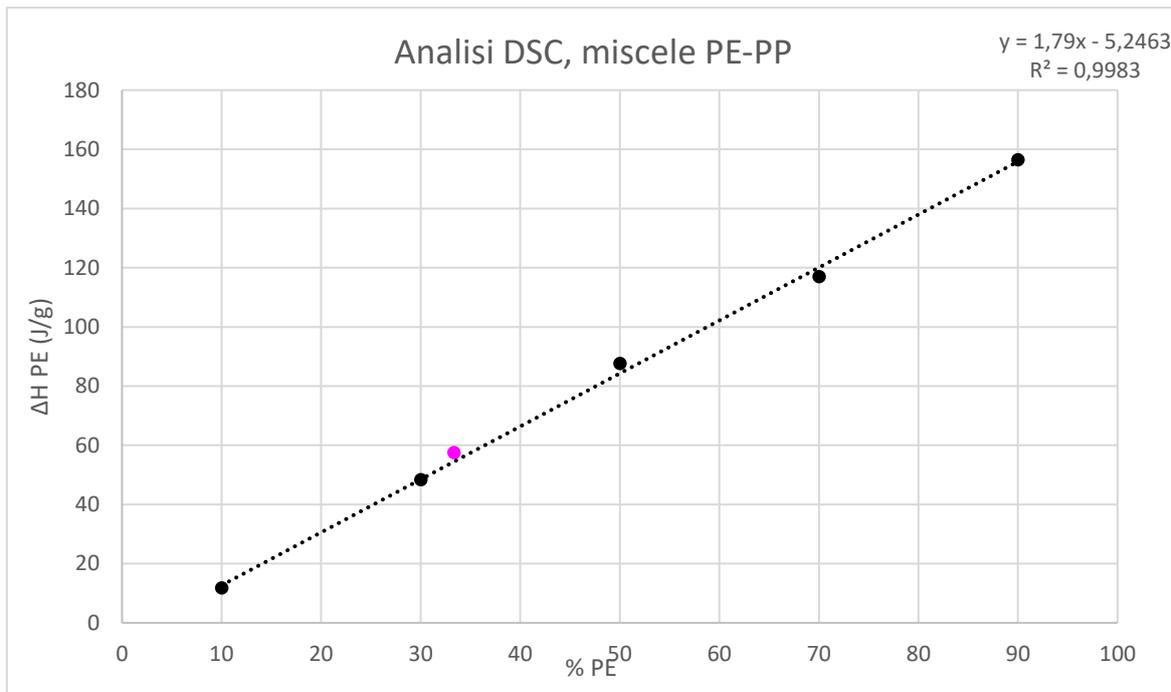


Figura 67- curva di taratura DSC, ΔH_{PE} (nero), miscela ternaria (magenta)

Si passa adesso ad analizzare le curve di taratura realizzate dalle miscele PP-PS. Come discusso nel capitolo 3.1.4 non tutte le tecniche utilizzate permettono di distinguere polipropilene da polistirene in tutte le miscele realizzate. In Figura 68 viene riportata la curva di taratura dell'analisi ATR delle miscele PP-PS. In magenta è riportato il dato sperimentale della miscela ternaria. Come si vede dalla Figura 68 il dato sperimentale della miscela ternaria è approssimato, a meno di un errore sperimentale, dalla curva di taratura presente nel grafico. Lo scarto rilevato tra modello ed analisi sperimentale è probabilmente imputabile alla presenza di polietilene in miscela [24].

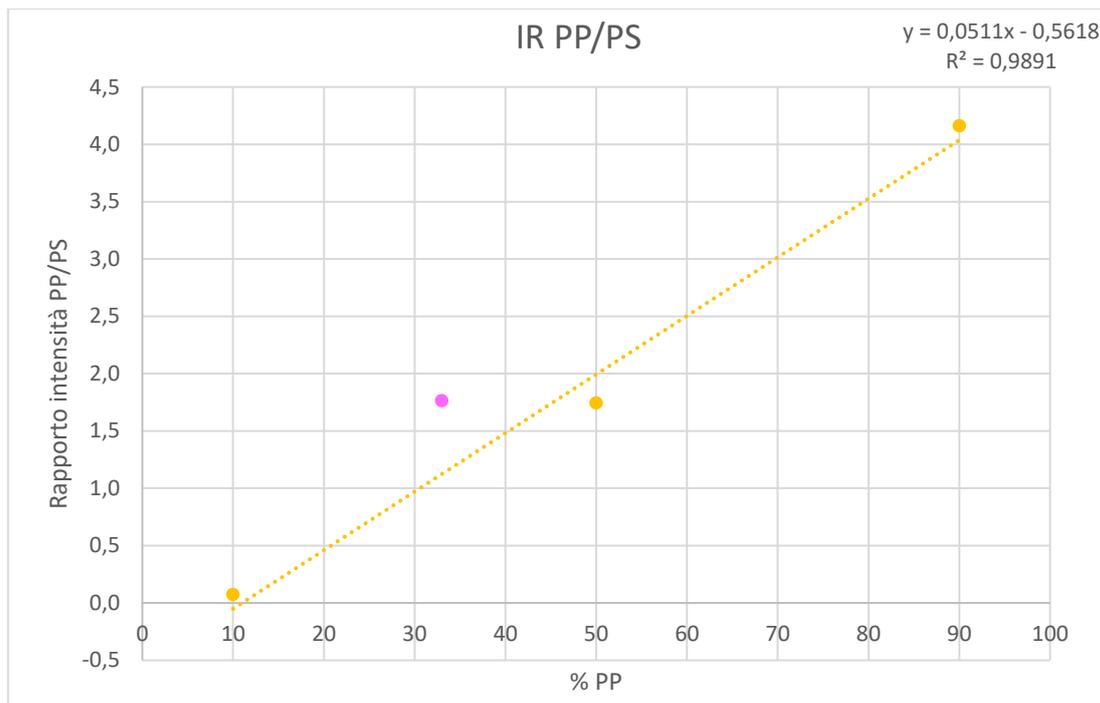


Figura 68- Curva di taratura IR PP/PS (giallo), miscela ternaria (magenta)

In Figura 69 viene riportata la curva di taratura dell'analisi Raman delle miscele PP-PS. In colore magenta viene riportato il punto corrispondente alla miscela ternaria. Come detto nel capitolo 3.1.3 e nel capitolo 3.1.4 l'analisi Raman permette di distinguere il polipropilene e il polistirene nelle miscele 50PP_50PS, 90PP_10PS, quindi, non è possibile utilizzare la curva di taratura per descrivere la miscela ternaria perché la percentuale 33,33 % non rientra nel campo di applicazione. Tuttavia, si è inserito il punto sperimentale della miscela ternaria per verificare se il metodo potesse essere applicato ugualmente. Il punto relativo alla miscela ternaria è ben rappresentato dalla linea di tendenza che correla i dati sperimentali; quindi, è possibile utilizzare il metodo di taratura descritto nel capitolo 3.1.3. Da questo grafico è possibile dedurre che la realizzazione di una miscela 30PP_70PS potrebbe permettere la distinzione dei due polimeri utilizzando l'analisi Raman.

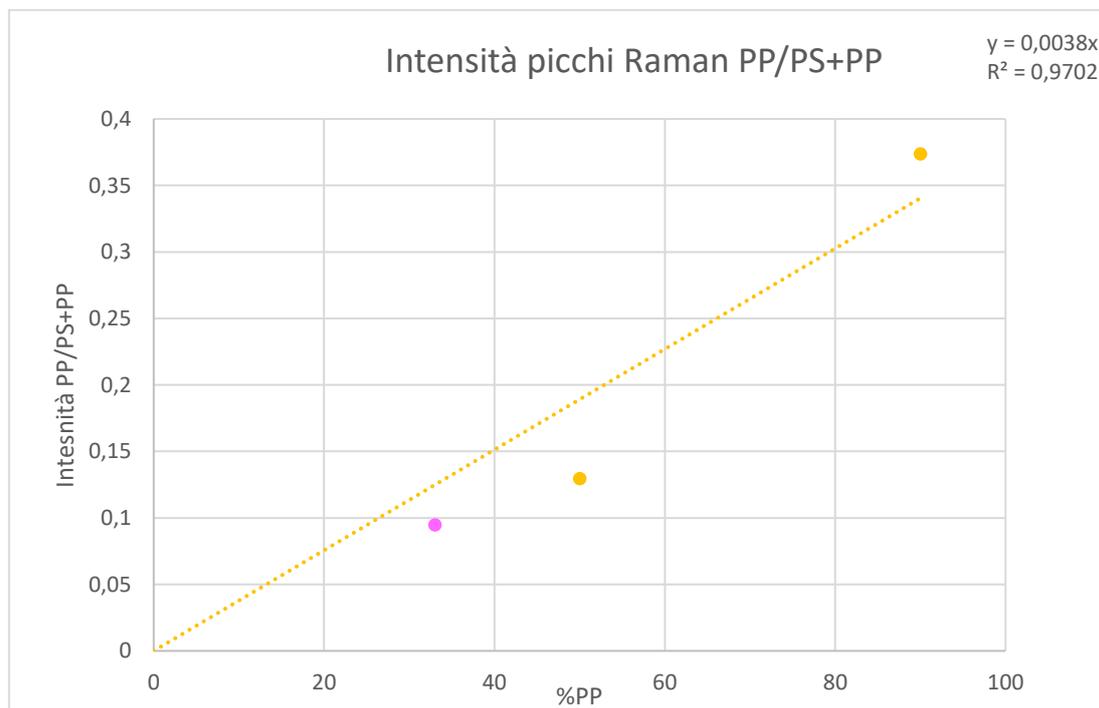


Figura 69- curva di taratura Raman PP/PS+PP (giallo), miscela ternaria (magenta)

In Figura 70 viene riportata la curva di taratura dell'analisi DSC condotta sulle miscele PP-PS. Come discusso nel capitolo 3.1.4 l'analisi DSC permette di distinguere polipropilene da polistirene in tutte le miscele realizzate. In colore magenta viene riportato il punto sperimentale relativo alla miscela ternaria. Come si vede dalla Figura 70 il dato sperimentale della miscela ternaria è ottimamente approssimato, a meno di un piccolo errore sperimentale, dalla linea di tendenza che correla i dati sperimentali delle miscele PP-PS. Questo perché, come detto precedentemente nel capitolo 3.1.1 polietilene e polistirene sono immiscibili [15] e quindi all'aumentare della percentuale in miscela di polietilene si ottiene un'entalpia corrispondente maggiore.

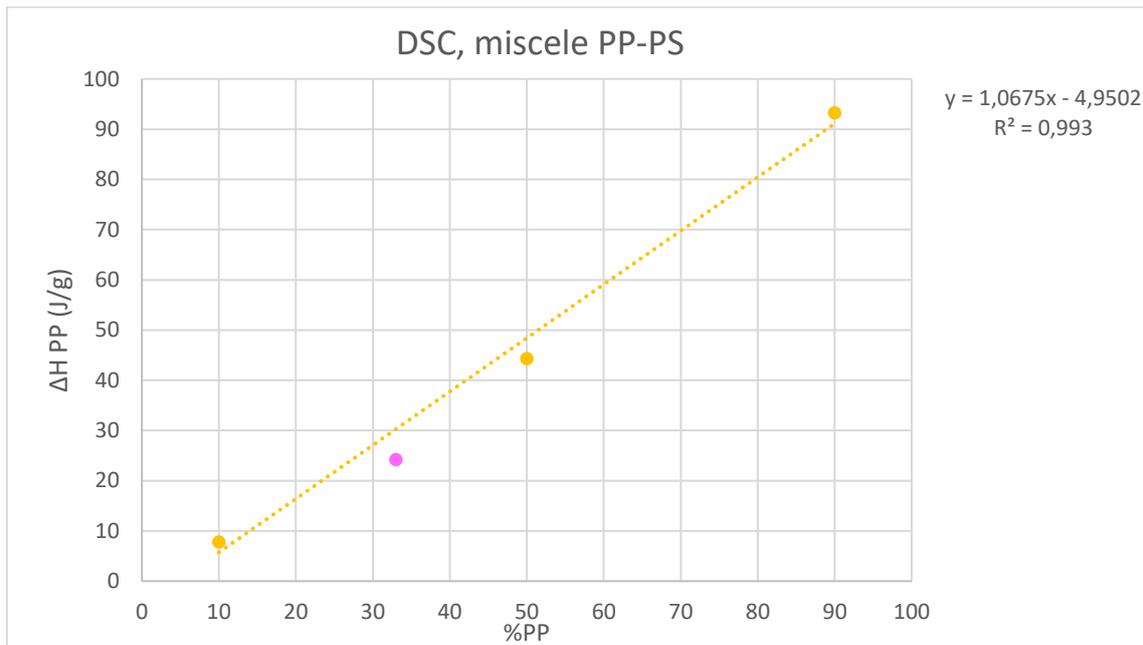


Figura 70- Curva di taratura DSC PP-PS, miscela ternaria

In Figura 71 viene riportata la curva di taratura dell'analisi ATR costruita a partire dalle miscele PE-PS. In colore magenta viene riportato il dato della miscela ternaria. Come visto nel capitolo 3.1.4 l'analisi DSC permette di distinguere polietilene e polistirene nelle miscele 50PE_50PS, 90PE_10PS, quindi, in teoria la curva di taratura non sarebbe applicabile perché all'interno della miscela ternaria è presente una percentuale di polietilene e polistirene pari al 33,33 % in peso. Tuttavia, come si vede dalla Figura 71 la miscela ternaria è approssimata ottimamente dalla linea di tendenza costruita con i dati sperimentali delle miscele PE-PS. Quindi è possibile applicare il metodo di taratura descritto nel capitolo 3.1.2.

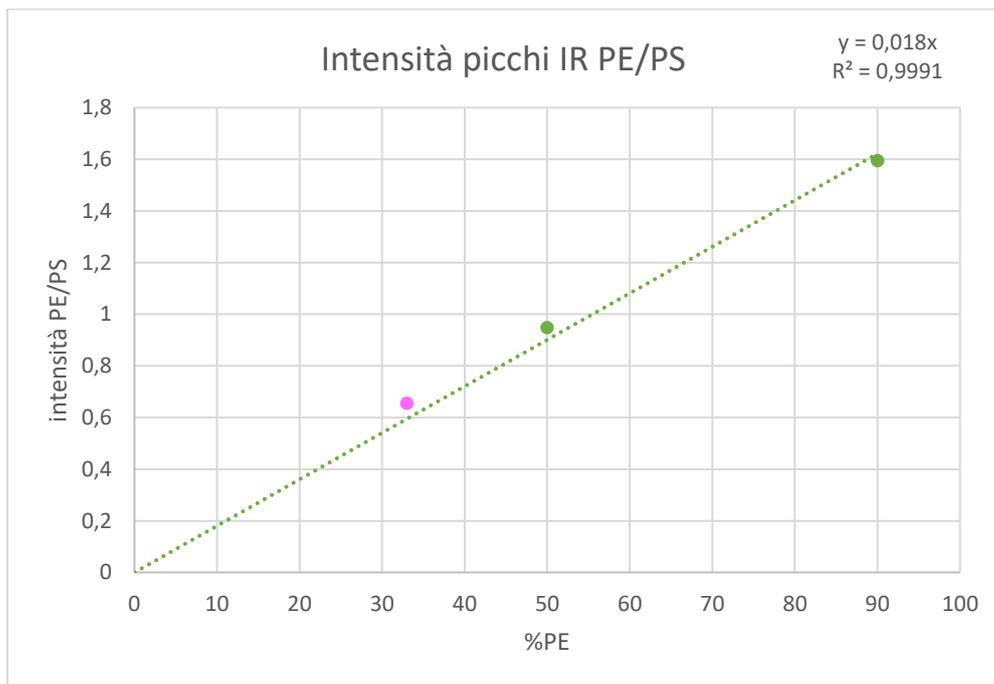


Figura 71- Curva di taratura IR PE/PS, miscela ternaria

In Figura 72 viene riportata la curva di taratura dell'analisi Raman costruita analizzando le miscele PE-PS. Come visto nel capitolo 3.1.4 l'analisi Raman permette di distinguere il polietilene e il polistirene nelle miscele 30PE_70PS, 50PE_50PS. In colore magenta viene mostrato il dato sperimentale della miscela ternaria. Come si vede dalla Figura 72 il dato sperimentale della miscela ternaria ha un rapporto tra le intensità dei picchi molto simile a quella della miscela 30PE_70PS. Questo effetto è dovuto presumibilmente alla simile percentuale in miscela del polietilene all'interno della miscela ternaria e alla presenza contemporanea di polipropilene.

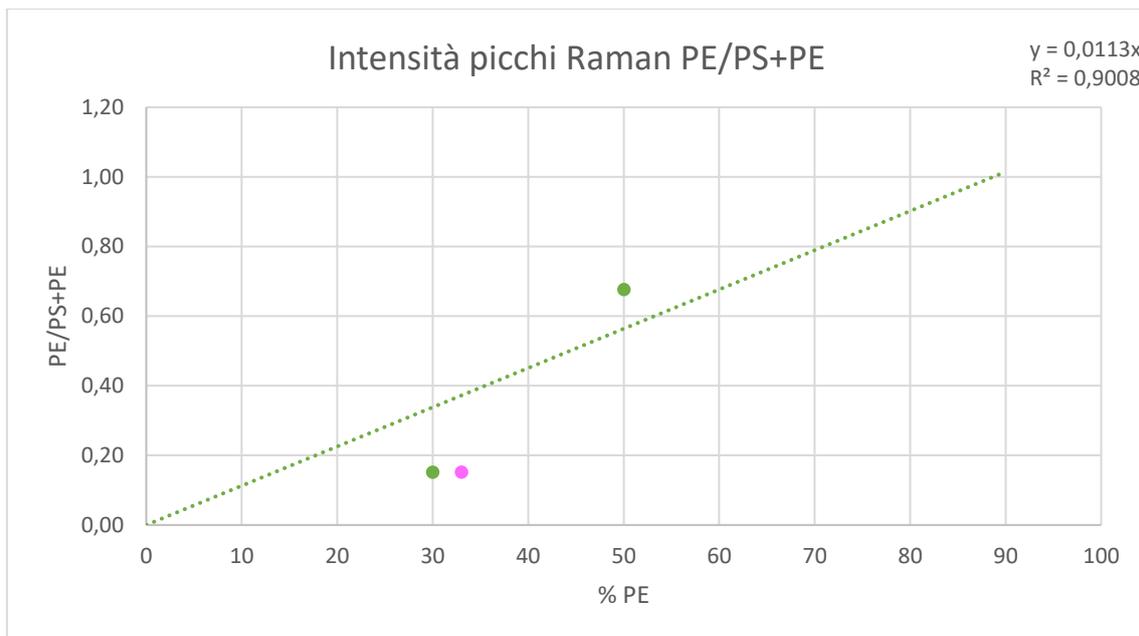


Figura 72- curva di taratura Raman PE/PS+PE (verde), miscela ternaria (magenta)

In Figura 73 viene riportata la curva di taratura dell'analisi DSC che mostra la variazione di entalpia di fusione del polietilene nelle miscele PE-PS. Il grafico mostra solo i dati relativi alle miscele 10PE_90PS, 30PE_70PS, 50PE_50PS escludendo il dato relativo alla miscela 90PE_10PS in modo da considerare che la variazione di entalpia del polietilene per le varie miscele varia in modo pressoché lineare. Come si vede dalla Figura 73 il dato sperimentale relativo alla miscela ternaria è ben approssimato dalla linea di tendenza costruita con le miscele PE-PS.

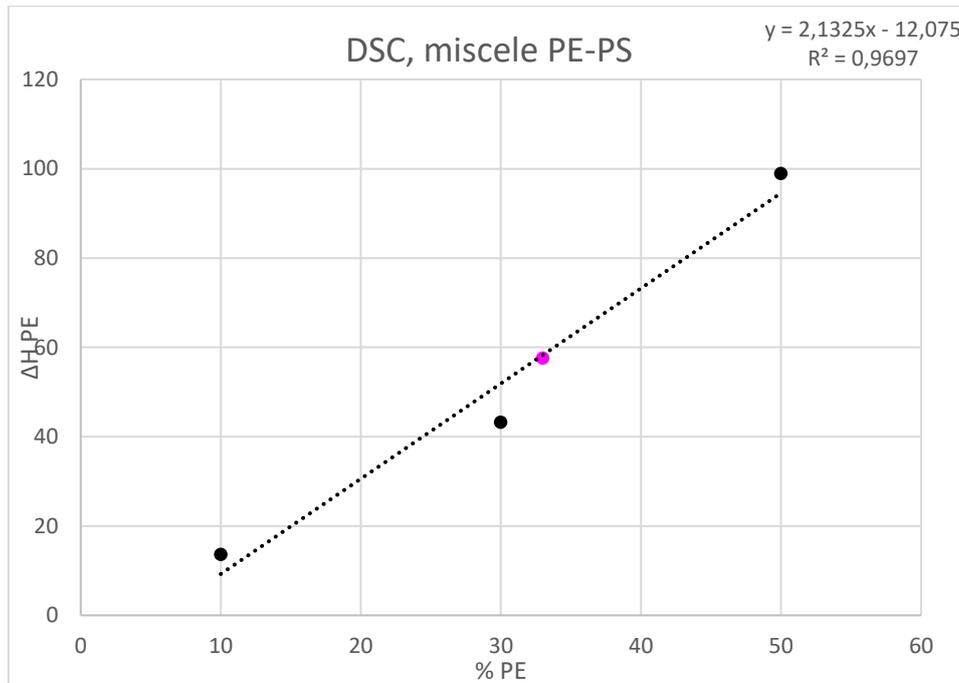


Figura 73- Curva di taratura DSC PE-PS, miscela ternaria

3.2 Analisi quantitativa e qualitativa delle plastiche raccolta

Di seguito vengono riportate e discusse le analisi svolte sul campione 1.1, estratto dal sito 1 come descritto nel capitolo 2.4. In Figura 74 sono mostrati dei frammenti di plastica estratti dal campione 1.1 che sono stati così nominati, in senso antiorario partendo dall'angolo a sinistra della foto: campione 1.1.1, 1.1.2, 1.1.3 e 1.1.4

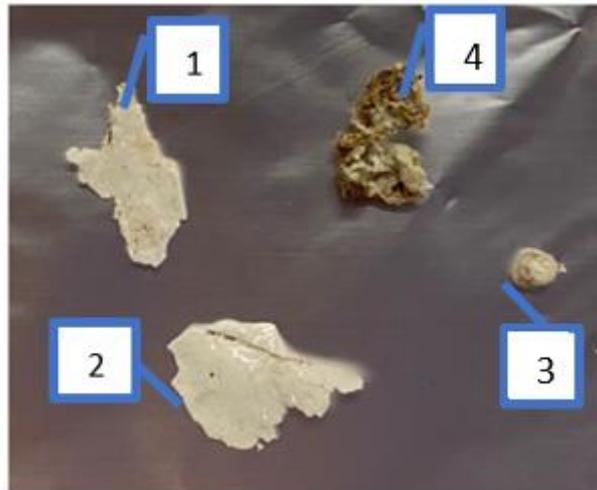


Figura 74-- frammenti di plastica estratta dal campione 1.1 – i campioni sono stati numerati con sequenza numerica, partendo dall'alto a sinistra e proseguendo in senso antiorario 1.1.1, 1.1.2, 1.1.3 e 1.1.4

Sulla plastica estratta sono state effettuate le analisi descritte nel capitolo relativo alla caratterizzazione dei materiali (2.3).

- Analisi ATR

Innanzitutto, è stata condotta l'analisi ATR per vedere se si trattasse realmente di frammenti di plastica e farsi un'idea generale della tipologia di polimero presente. In Figura 75 vengono mostrati gli spettri relativi ai frammenti di plastica mostrati in Figura 74. Gli spettri sono stati traslati gli uni dagli altri per una migliore lettura degli stessi. In Figura 75 la curva di colore magenta si riferisce al campione 1.1.1, la curva di colore viola al campione 1.1.2, la curva di colore verde al campione 1.1.3, la curva di colore blu al campione 1.1.4.

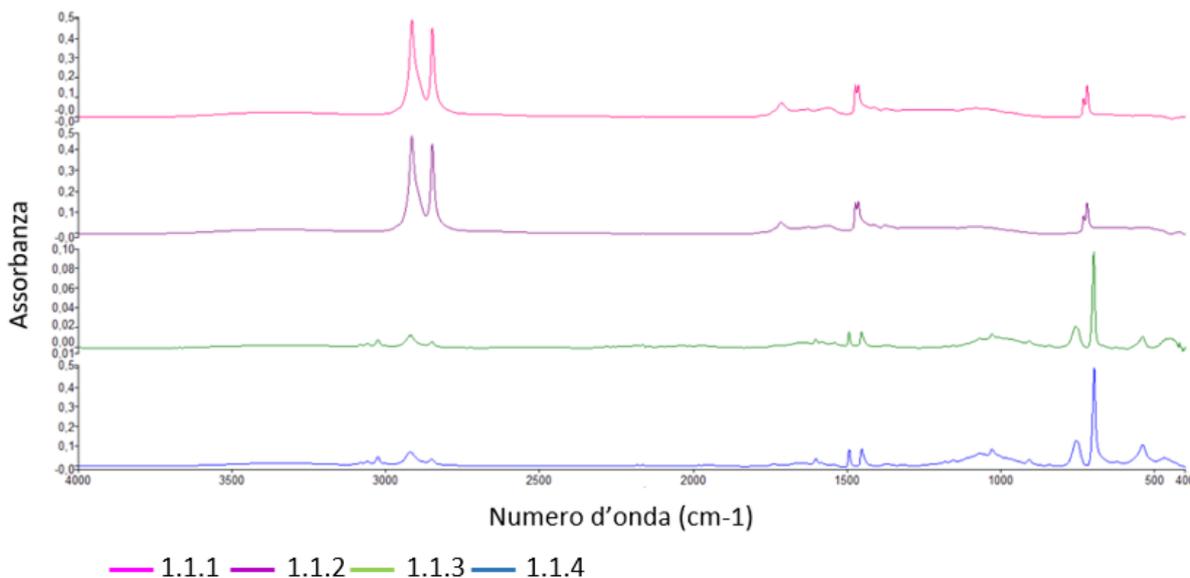


Figura 75- analisi ATR campioni (dall'alto verso il basso) 1.1.1 (magenta), 1.1.2 (viola), 1.1.3 (verde) e 1.1.4 (giallo)

In sono mostrati gli spettri relativi al campione 1.1.1, curva di colore magenta, e al campione 1.1.2, curva di colore viola. Dalla Figura 76 si nota come i campioni 1.1.1 e 1.1.2 abbiano degli spettri molto simili tra loro, in particolare è possibile individuare i due picchi caratteristi del polietilene e del polipropilene. In Figura 76 sono infatti presenti due linee tratteggiate che si riferiscono ai picchi caratteristi del polietilene (719 cm^{-1}) e del polipropilene (1375 cm^{-1}).

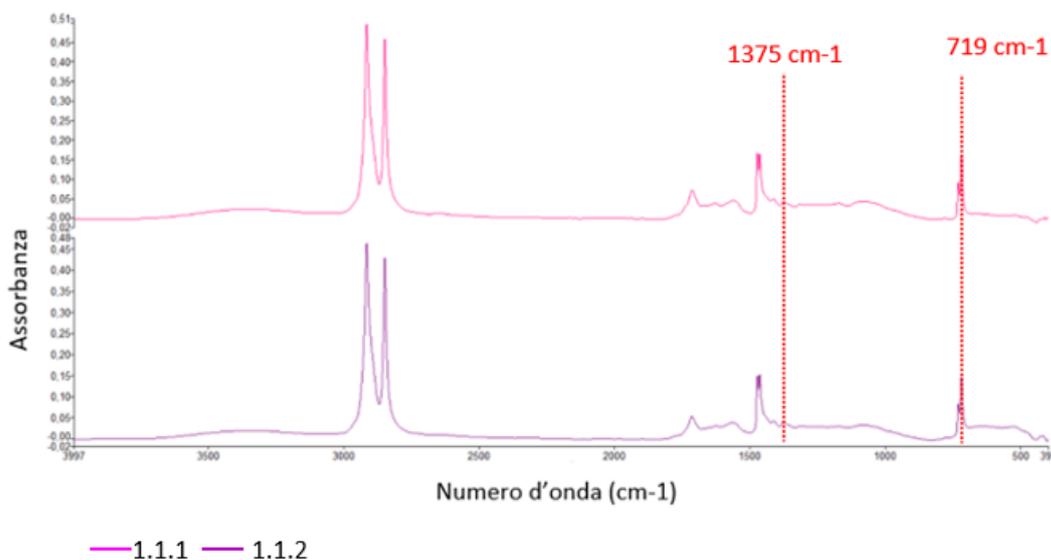


Figura 76- Analisi ATR campioni 1.1.1 (magenta), 1.1.2 (viola)

In Figura 77 è riportato il confronto tra gli spettri dei campioni 1.1.1 e 1.1.2 con il polietilene di riferimento (nero). Dalla Figura 77 si nota che a differenza del polietilene di riferimento sono presenti degli altri picchi non attribuibili ad un HDPE, contrassegnati da una freccia.

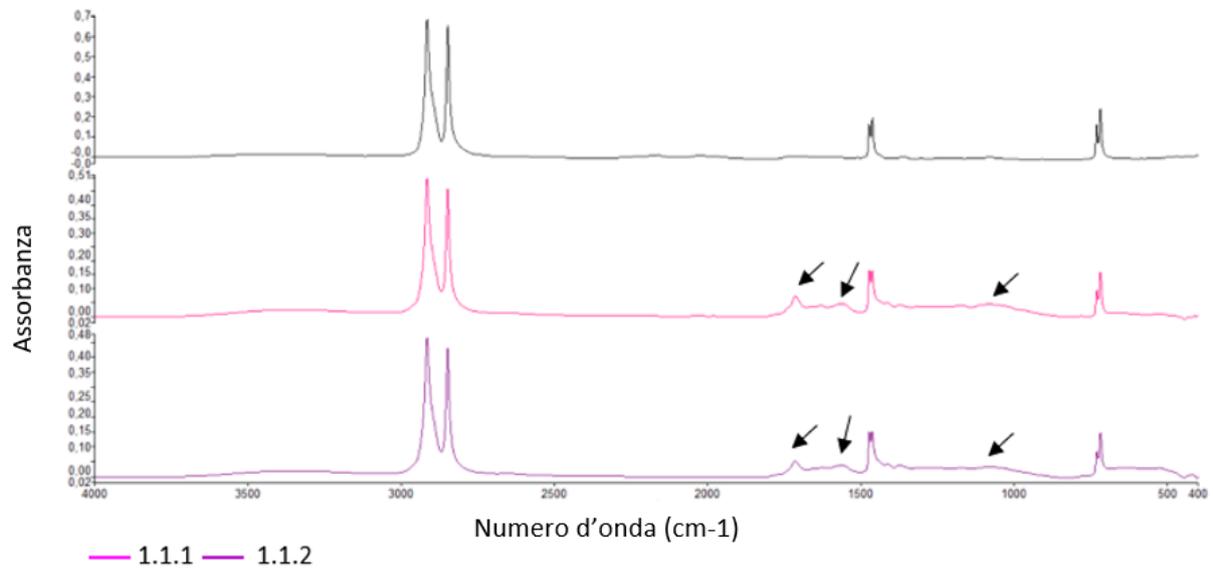


Figura 77- spettri ATR. Confronto tra polietilene di riferimento (nero) e campioni 1.1.1 (magenta), 1.1.2 (viola)

I risultati ottenuti mostrano che i campioni incogniti 1.1.1 e 1.1.2 sono costituiti essenzialmente da polietilene con tracce di contaminanti. In particolare, sono stati identificati i seguenti picchi: 1376 cm^{-1} relativo al bending del gruppo CH_3 e caratteristico del polipropilene, 1713 cm^{-1} relativo allo stretching del gruppo $\text{C}=\text{O}$, sono inoltre presenti una spalla a 3300 cm^{-1} che in associazione con le bande nell'intervallo compreso tra $1565\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ tipiche dello stretching dell' NH sono correlabili a tracce di poliammidi [33] [34]. La rilevazione del picco a 1713 cm^{-1} associata allo stretching del gruppo $\text{C}=\text{O}$ potrebbe essere legata all'ossidazione subita da parte dei campioni considerando che si tratta di campioni esposti a fenomeni meteorologici. In entrambi i campioni non si rileva il picco a 1020 cm^{-1} che identifica la degradazione del polietilene [35].

In Figura 78 vengono mostrate le curve dell'analisi ATR relativi ai campioni 1.1.3 in colore verde e 1.1.4 in colore blu. Dalla Figura 78 si nota come le due curve relative ai due diversi campioni mostrati in Figura 74, sono molto simili e mostrano il picco caratteristico del polistirene (695 cm^{-1}).

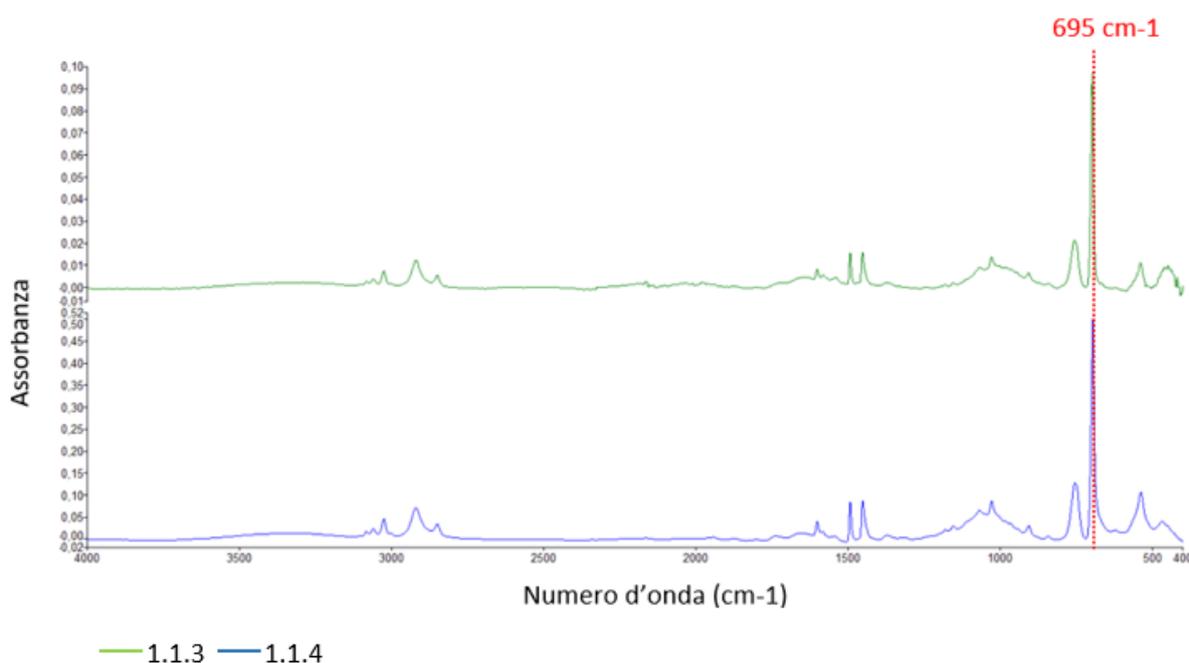


Figura 78- Analisi ATR campioni 1.1.3 (verde scuro), 1.1.4 (blu)

Si riporta in Figura 79 il confronto tra polistirene di riferimento e campioni 1.1.3 e 1.1.4. In particolare, si nota che gli spettri sono praticamente uguali al riferimento tranne per un picco a 465 cm^{-1} , contrassegnato da una freccia, che è possibile attribuire ad una presenza di quarzo sulla superficie dei campioni derivante dalla contaminazione di materia inorganica presente nel suolo [35].

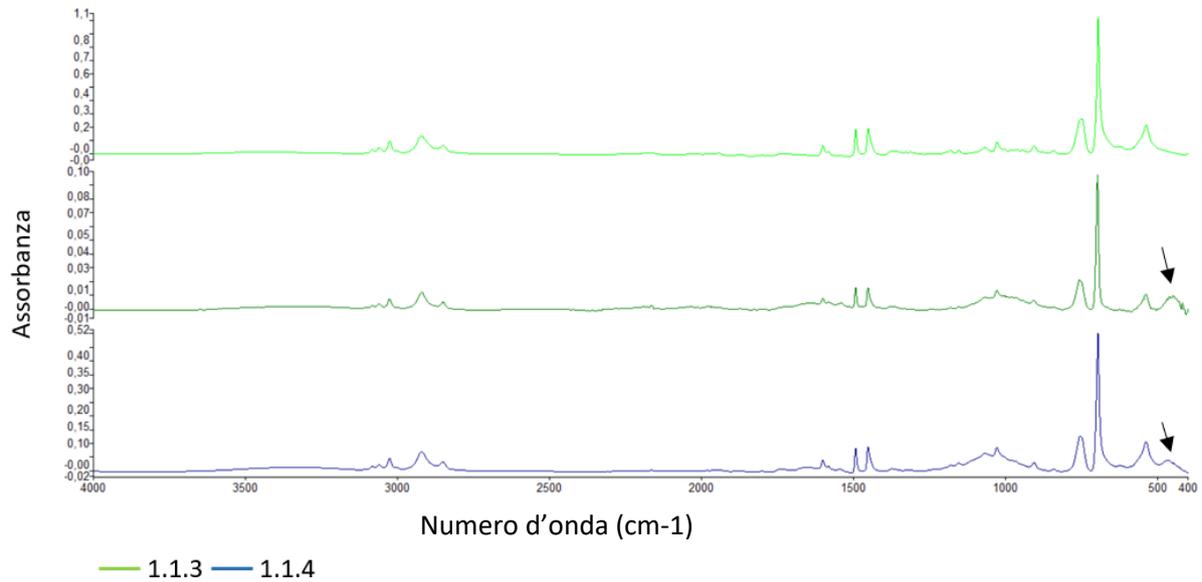


Figura 79- spettri ATR. Confronto tra polistirene (verde), campioni 1.1.3 (verde scuro), 1.1.4 (blu)

La scelta di studiare il rapporto PP/PE è dovuta al fatto di aver realizzato le loro miscele e quindi i relativi modelli di studio. Inserendo il valore di rapporto così ottenuto all'interno del grafico che mostra la curva di taratura relativa alle miscele PP-PE, come descritto nel capitolo 3.1.2 si ottiene il grafico rappresentato in Figura 80. In Figura 80 viene mostrato il grafico della curva di taratura delle miscele PE-PP (curva tratteggiata blu) e i punti relativi ai campioni 1.1.1 e 1.1.2 in arancione. Come si vede dal grafico, si ottiene una percentuale molto bassa dell'ordine di 0,01 % di polipropilene, conforme con quanto detto precedentemente.

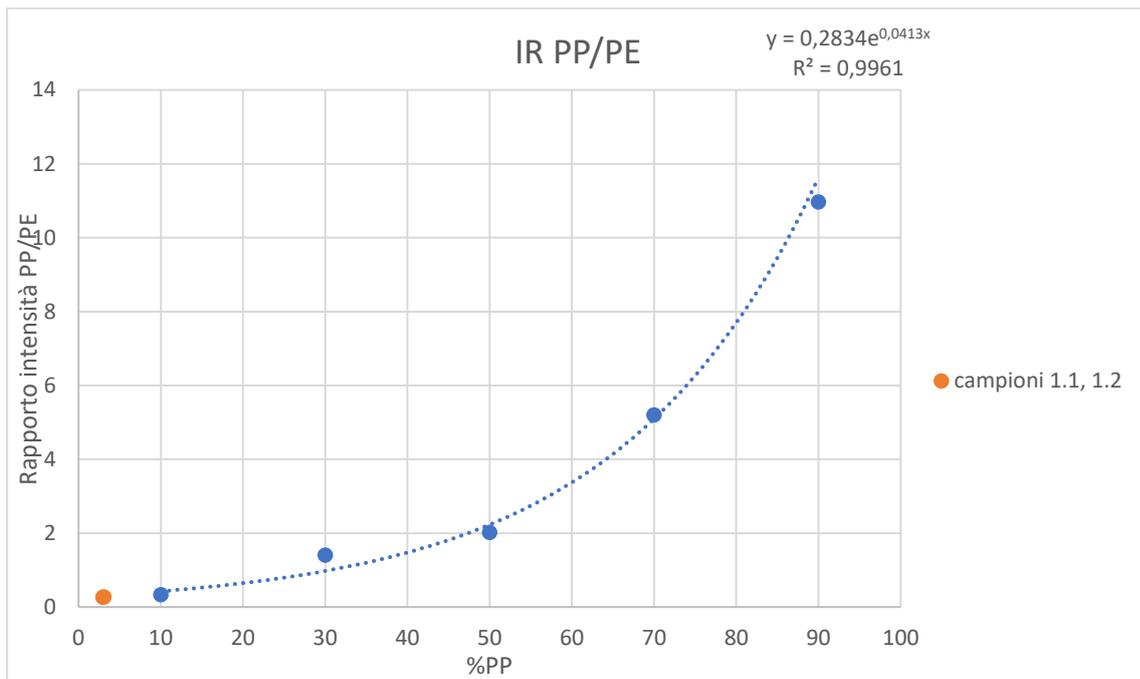


Figura 80- curva di taratura IR, miscela PP-PE, campioni 1.1.1, 1.1.2 (arancione)

Per controprova si è costruito un ulteriore grafico a partire dalle miscele PP-PE invertendo il rapporto tra i picchi, ovvero facendo il rapporto tra il picco del polietilene e quello del polipropilene mostrato in Figura 81. In Figura 81 sono presenti i due punti relativi ai campioni 1.1.1 e 1.1.2. Il grafico conferma che si tratta di polietilene pressoché al 100 %.

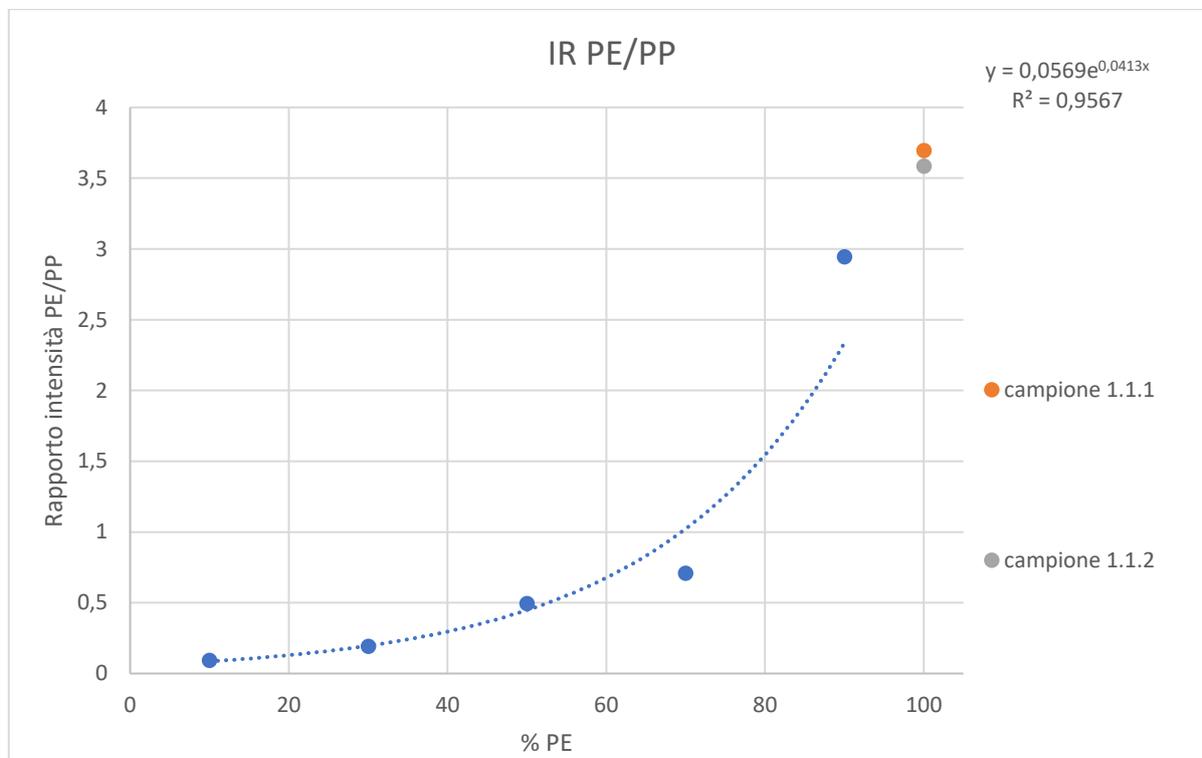


Figura 81- curva di taratura IR. miscele PP-PE, campioni prelevati (grigio, arancione)

- Analisi DSC

L'analisi DSC è stata effettuata andando a riporre i campioni mostrati in Figura 74 in un unico crogiolo. La Figura 82 e la Figura 83 mostrano la curva al raffreddamento dell'analisi DSC in cui è indicata la temperatura di cristallizzazione, e la curva al secondo riscaldamento in cui sono indicate la temperatura di fusione e la temperatura di transizione vetrosa. Dalla Figura 82 si nota che è presente una spalla a destra del picco indice della presenza del polistirene come rilevato dall'analisi ATR.

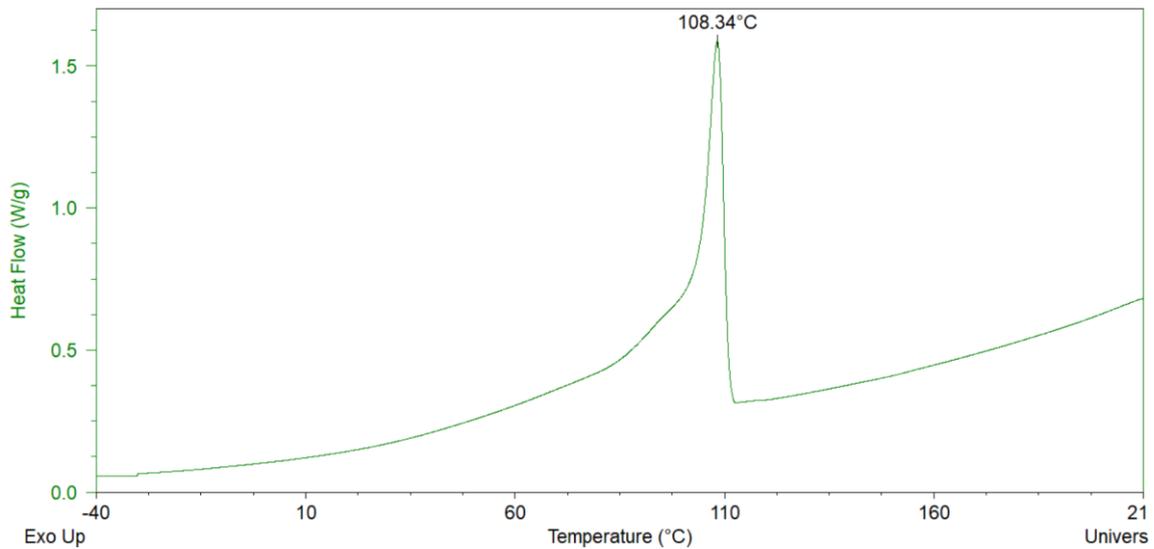


Figura 82- campione totale estratto, ciclo di raffreddamento

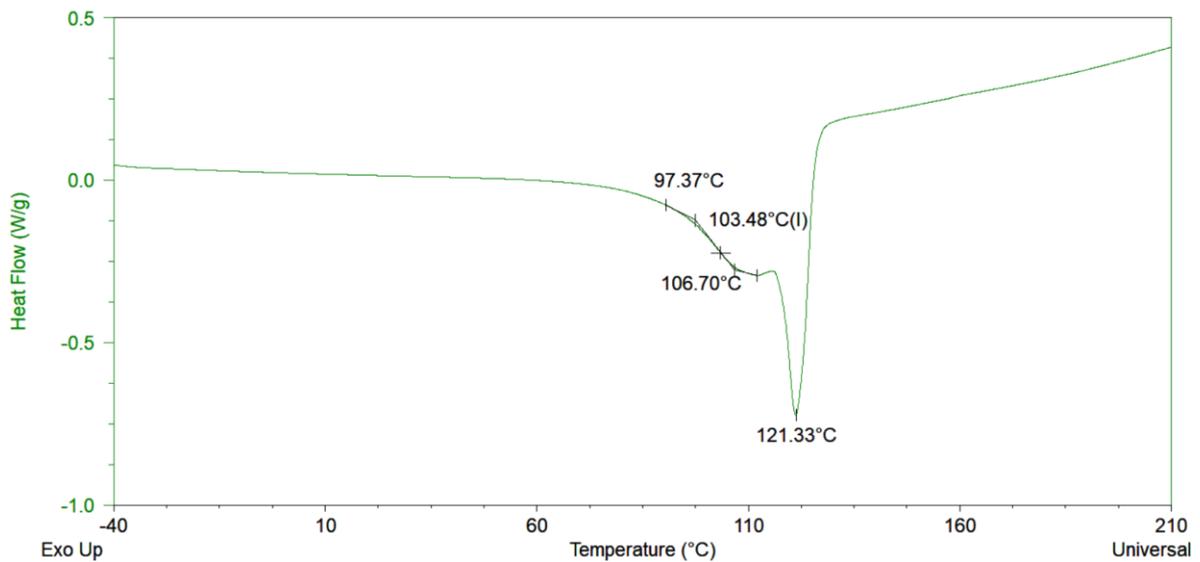


Figura 83- campione totale estratto- ciclo riscaldamento

Per una migliore visione dei dati ottenuti a partire dalle curve in Figura 82 e in Figura 83 si riportano gli stessi in Tabella 24. Dai risultati ottenuti a partire dall'analisi DSC si riesce a distinguere una temperatura di fusione e una temperatura di transizione vetrosa.

Tabella 24- risultati analisi DSC campione totale estratto

	Tc (°C)	Tg (°C)	Tm (°C)	ΔH (J/g)
campione totale	108	103	121	21

Confrontando i risultati ottenuti di questo campione con i risultati della medesima analisi con le miscele da noi create discussi nel capitolo 3.1.1 si può ricondurre i risultati alla presenza di tutti e tre i polimeri analizzati (polipropilene, polietilene e polistirene). In particolare, il risultato ottenuto per il campione totale estratto è molto simile al risultato ottenuto per miscela ternaria riportati in Tabella 23 soprattutto per la temperatura di transizione vetrosa e la temperatura di cristallizzazione. Da quest'analisi si è trovata una temperatura di fusione molto bassa rispetto al polietilene di riferimento, questo è riconducibile al fatto che si tratti di LDPE invece che di HDPE [13].

- Analisi Raman

Per completezza, sugli stessi campioni è stata svolta l'analisi spettroscopica Raman. I risultati dell'analisi spettroscopica Raman condotta sui campioni mostrati in Figura 74 sono riportati in Figura 84. Come si vede dalla Figura 84, dall'analisi Raman non si riescono ad individuare picchi apprezzabili corrispondenti ai vari polimeri di riferimento. I campioni prelevati, infatti, subiscono un effetto importante di fluorescenza che non è possibile rimuovere successivamente analizzando le curve con il software "OriginPro 8.1". L'effetto di fluorescenza è dovuto presumibilmente alla mancata rimozione della parte organica presente nel suolo [8].

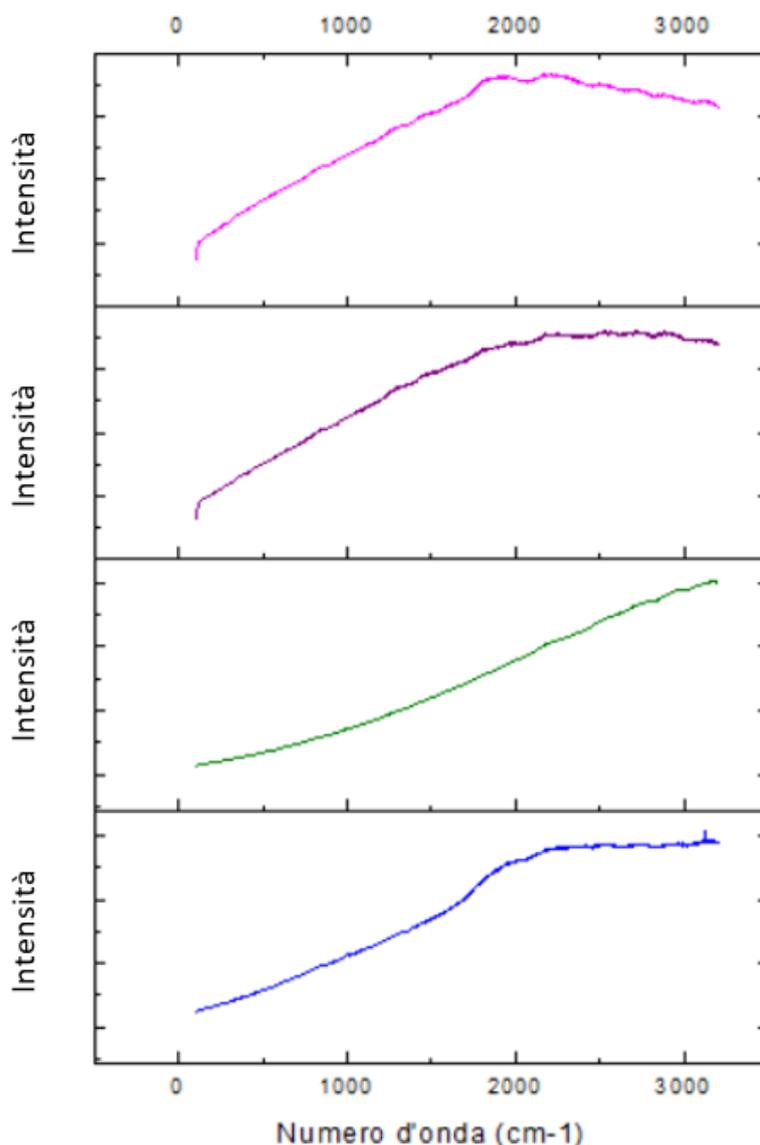


Figura 84- analisi Raman campioni 1.1, 1.2, 1.3, 1.4

4 Conclusioni

A seguito del lavoro di analisi sperimentale è possibile trarre delle conclusioni sulla base dei risultati ottenuti.

La creazione delle curve di taratura relative alle miscele polimeriche ha consentito la definizione di un database sperimentale attraverso l'utilizzo del quale è possibile, se pur con un certo grado di approssimazione legato alla dispersione sperimentale, conoscere la composizione di una miscela polimerica incognita. L'analisi di ulteriori campioni consentirà nel prossimo futuro di raffinare ulteriormente i modelli ottenuti ottenendo analisi più precise.

Il database così ottenuto è stato usato per ricavare la composizione percentuale delle plastiche estratte dai campioni di terreno, risultando in un valido strumento di analisi per futuri controlli sulla qualità del terreno e sulla tipologia di plastiche disperse nello stesso. Entrando nel dettaglio della creazione dei modelli sperimentali si possono individuare alcune considerazioni: dalle analisi spettroscopiche si è visto come all'aumentare della percentuale di polimero aumenti il rapporto tra le intensità dei picchi coinvolti, mentre, dalle analisi calorimetriche si è visto come all'aumentare della percentuale di polimero presente in miscela aumenta l'entalpia di fusione del polimero stesso e la percentuale di cristallinità. Tuttavia, per alcune miscele si è ottenuta una retta passante per soli due punti, il che indica che è consigliabile realizzare delle ulteriori miscele con diversa percentuale di polimero per ottenere una curva di taratura con maggiori punti sperimentali. Va comunque sottolineato che, allo scopo di stabilire con precisione la tipologia di plastiche disperse nel terreno è comunque necessario affiancare tra di loro tutte le tipologie di analisi svolte (ATR-FTIR, Raman, DSC). Per ciò che concerne nello specifico l'estrazione delle plastiche dai campioni di terreno va riportato come la procedura attuale risulti eccessivamente laboriosa il che rende complicato l'analisi di un gran numero di campioni di terreno, risulta quindi necessario il miglioramento delle attuali tecniche di estrazione. Dall'analisi dei campioni di terra è risultato che, al variare delle attività antropiche svolte sui terreni, varia la presenza di plastica dispersa nell'ambiente. Preoccupa la presenza contemporanea nel terreno analizzato di tutti i diversi polimeri presi in analisi, il che può essere considerato come un evidente indice di danno ambientale legato alla dispersione della plastica nell'ambiente.

Bibliografia

- [1] Y. Huang, Q. Liu, W. Jia, C. Yan and J. Wang, "Agricultural plastic mulching as a source of microplastics in the terrestrial environment," *Environmental Pollution*, vol. 260, 2020.
- [2] C. Schmid, L. Cozzarini and C. Zambello, "Microplastic's story - Review," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 162, 2021.
- [3] E.-L. Ng, E. . H. Lwanga, S. M. Eldridge, P. Johnston, H.-W. Hu, V. Geissen and D. Chena, "An overview of microplastic and nanoplastic pollution in agroecosystems," *Science of the Total Environment*, vol. 627, pp. 1377-1388, 2018.
- [4] M. C. Rilling, "Microplastic in terrestrial ecosystem and the soil?," *Environmental science and technology*, vol. 46, pp. 6453-6454, 2012.
- [5] A. A. Horton, A. Waltona and D. J. Spurg, "Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities- Review," *Science of the Total Environment*, vol. 586, pp. 127-141, 2017.
- [6] L. Yang, Y. Zhang, S. Kang, Z. Wang and C. Wu, "Microplastics in soil: A review on methods, occurrence, sources, and potential risk," *Science of the Total Environment*, vol. 780, 2021.
- [7] S. Zhang, X. Yang, H. Gertsen, P. Peters, T. Salánki and V. Geissen, "A simple method for the extraction and identification of light density," *Science of the Total Environment*, Vols. 616-617, pp. 1056-1065, 2018.
- [8] C. Junhao, Z. Xining, G. Xiaodong, Z. Li, H. Qi and K. H. M. Siddique, "Extraction and identification methods of microplastics and nanoplastics in agricultural soil: A review," *Journal of Environmental Management*, vol. 294, 2021.
- [9] L. plastics, *technical data sheet- polyethylene*.
- [10] lyondellbasell, *Technical data sheet-polypropylene*.
- [11] TotalEnergies, *Technical Data sheet - polystyrene*.
- [12] X. Han, . X. Lu and R. D. Vogt, "An optimized density-based approach for extracting microplastics from soil and sediment samples," *Environmental Pollution*, vol. 254, 2019.
- [13] Knappe et al., *Handbook of Measurement in Science and Engineering, Volume 2*, 1993.
- [14] S. Haghghat and A. W. Birley, "Blends of Polyolefins: Characteristic melting and crystallization data," *Advances in polymer technology*, vol. 10, no. 2, pp. 143-151, 1990.
- [15] S. Jose, A. S. Aprem, B. Francis, M. C. Chandy, P. Werner, V. Alstaedt and S. Thomas, "Phase morphology, crystallisation behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends," *European polymer journal*, vol. 40, pp. 2105-2115, 2004.

- [16] R. Greco, H. Hopfenberg, E. Martuscelli, G. Ragosta and G. Demma, "Thermal and Swelling Properties of Polystyrene-Polyolefin Blends," *Polymer engineering and science*, vol. 18, no. 8, pp. 654-659, 1978.
- [17] M. A. Sohel, A. Mandal, A. Mondal, S. Pan and A. SenGupta, "Calorimetric Analysis of Uncompatibilized Polypropylene/Polystyrene Blend Using DSC," *macromolecular Symposia*, vol. 379, 2018.
- [18] M. Afzali, "Comparing effects of two tri-block copolymers on morphology, thermal, mechanical and rheological properties of polystyrene/low density polyethylene blends," *Materials Research Express*, vol. 5, 2018.
- [19] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts*, JOHN WILEY & SONS, LTD, 2001.
- [20] P. LARKIN, *Infrared and raman spectroscopy, principles and spectral interpretation*, Elsevier, 2011.
- [21] H. Lobo and J. W. Bonilla, "Infrared and Raman Analysis of polymers," in *Handbook of plastic analysis*, Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [22] J. Granadino-Roldan, M. Fernández-Gómez and A. N. Navarro, "The vibrational analysis of styrene, revisited," *Chemical Physics Letters*, no. 372, pp. 255-262, 2003.
- [23] Å. G. Larsen, B. Alcock and K. Olafsen, "Determining the PE fraction in recycled PP," *Polymer Testing*, vol. 96, 2021.
- [24] B. J. HUNT and M. I. JAMES, *Polymer characterisation*, Springer- science+business media, 1993.
- [25] C. Pavon, M. Aldas, J. M. Ferri, D. Bertomeu, F. Pawlak and M. D. Samper, "IDENTIFICATION OF BIODEGRADABLE POLYMERS AS CONTAMINANTS IN THE THERMOPLASTICS RECYCLING PROCESS," *Dyna*, vol. 96, no. 4, pp. 415-421, 2021.
- [26] "PerkinElmer," [Online]. Available: https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/FAR_AnalyzingRecycledPolyethylenePolypropylene-FTIR011895_01.pdf.
- [27] F. Higgins, "Determination of Percent Polyethylene in Polyethylene/polypropylene," Agilent application note, 2012.
- [28] W. Camacho and S. Karlsson, "NIR, DSC, and FTIR as Quantitative Methods for Compositional Analysis of Blends of Polymers Obtained From Recycled Mixed Plastic Waste," *Polymer Engineering*, vol. 41, no. 9, 2001.
- [29] Y. Hiejima, K. Takeda and K.-h. Nitta, "Investigation of the Molecular Mechanisms of Melting and Crystallization of Isotactic Polypropylene by in Situ Raman Spectroscopy," *Macromolecules*, vol. 50, pp. 5867-5876, 2017.
- [30] T. Furukawa, H. Sato, Y. Kita, K. Matsukawa, H. Yamaguchi, S. Ochiai, H. W. Siesler and Y. Ozaki, "Molecular Structure, Crystallinity and Morphology of Polyethylene/Polypropylene Blends

Studied by Raman Mapping, Scanning Electron, Microscopy, Wide Angle X-Ray Diffraction, and Differential Scanning Calorimetry," *Polymer Journal*, vol. 38, no. 11, pp. 1127-1136, 2006.

- [31] D. J. da Silva, D. F. Parra and H. Wiebeck, "Applying confocal Raman spectroscopy and different linear multivariate analyses to sort polyethylene residues," *Chemical Engineering Journal*, vol. 426, 2021.
- [32] A. Gopanna, R. N. Mandapati, K. Rajan, M. Chavali and S. P. Thomas, "Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and wide-angle X-ray scattering (WAXS) of polypropylene (PP)/cyclic olefin copolymer (COC) blends for qualitative and quantitative analysis," *Polymer Bulletin*, 2018.
- [33] M. R. Jung, F. D. Horgen, S. V. Orski, V. Rodriguez C., K. L. Beers, G. H. Balazsc, T. T. Jones, T. M. Work, K. C. Brignac, S.-J. Royer, K. D. Hyrenbach, B. A. Jensen and J. M. Lynch, "Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 127, pp. 704-716, 2018.
- [34] E. Karaagac, M. P. Jones, T. Koch and V.-M. Archodoulaki, "Polypropylene Contamination in Post-Consumer Polyolefin Waste: Characterisation, Consequences and Compatibilisation," *Polymers*, 2021.
- [35] P. Tziourrou, P. Megalovasilis, M. Tsounia and H. Karapanagioti, "Characteristics of microplastics on two beaches affected by different land uses in Salamina Island in Saronikos Gulf, east Mediterranean," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 149, 2019.

Ringraziamenti

Ringrazio tutta la mia famiglia che mi ha sostenuto e supportato lungo il mio percorso universitario. Ringrazio poi tutti i miei amici Andrea, Luca, Alessandro, Alessia che ci sono stati sempre anche nei momenti più difficili. Ringrazio poi i miei compagni di corso Francesca, Salvo, Michele e Giacomo che hanno portato la luce anche nel periodo più buio della pandemia. Ringrazio in particolare Eleonora con la quale abbiamo condiviso gioie e sofferenze di questo periodo di tesi. Infine, ringrazio Tommaso che mi ha supportato e sopportato in tutti questi anni permettendomi di raggiungere quest'ultimo traguardo, grazie per la pazienza.

“La fortuna non è una chance ma è duro lavoro. Il caro sorriso della sorte va guadagnato” - Emily Dickinson.

Ad maiora semper