



CONFRONTO TRA DUE METODOLOGIE DI ESTRAZIONE DI MICROPLASTICHE DAI TERRENI

Andrea Geppetti

Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale Università degli Studi di Firenze
andrea.geppetti@unifi.it

Johann Facciorusso

Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale Università degli Studi di Firenze
johann.facciorusso@unifi.it

Claudia Madaia

Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale Università degli Studi di Firenze
Claudia.madaia@unifi.it

Sommario

Le microplastiche, ovvero particelle di plastiche caratterizzate da una dimensione massima di 5 mm, risultano essere ormai praticamente ubiquitarie. Nel presente lavoro vengono indagati i tassi di successo di due tecniche di estrazione di questo tipo di inquinanti da due diverse tipologie di terreno. Le metodologie di separazione impiegate utilizzano una soluzione salina e un'emulsione oleosa. I terreni impiegati sono una sabbia pulita del fiume Po e un limo con sabbia prelevato presso un bacino di decantazione di sterili minerari. Le prove di estrazione sono state condotte utilizzando tre tipologie di plastiche differenti. Oltre alla quantità delle particelle recuperate sono state indagate possibili correlazioni tra il tasso recupero e alcuni aspetti geometrici delle frazioni.

1. Introduzione

Come ampiamente noto, i rifiuti in plastica, sono ormai presenti su tutto il pianeta e in tutti i comparti ambientali. Questi rifiuti, soprattutto se di piccole dimensioni, come le microplastiche (caratterizzate da particelle di dimensioni inferiori a 5 mm), hanno un enorme impatto negativo sugli ecosistemi. Le microplastiche possono essere prodotte direttamente oppure possono derivare dal deterioramento e dalla frantumazione di oggetti di dimensioni maggiori. Da tempo la ricerca scientifica si è particolarmente concentrata sullo studio di questi materiali negli ambienti acquatici marini, fluviali e lacustri. Tuttavia, a causa della loro tendenza a depositarsi, queste particelle sono presenti anche nei sedimenti più superficiali. Per quantificare la presenza di questi materiali nei terreni ed effettuare l'estrazione dalla matrice in cui sono contenute sono state sviluppate diverse tecniche. Nessuna delle metodologie ad oggi proposte permette un'estrazione totale e, in generale, tutte le metodologie presentano significativi tassi di insuccesso. In questa ricerca sono state esaminate due delle metodologie più diffuse per l'estrazione delle microplastiche dai terreni: tramite soluzione salina e tramite emulsione oleosa (Bellasi et al. 2021, Möller et al. 2020, Scopetani et al. 2020, Yang et al. 2021). I risultati ottenuti con le due tecniche sono stati confrontati su diversi campioni ottenuti miscelando tre tipologie di plastiche diverse (polistirene, acrilonitrile butadiene stirene e poliammide) a due differenti tipi di terreno (sabbia pulita e sabbia con limo).

2. Materiali e metodi

2.1 Plastiche utilizzate

Come accennato, le plastiche utilizzate sono di tre tipologie: Polistirene (PO), Acrilonitrile Butadiene Stirene (ABS) e Poliammide (PA) (Figura 1). Il Polistirene utilizzato ha una densità di 1.03 g/cm^3 ed è un polimero termoplastico comunemente impiegato nella produzione di imballaggi di vario tipo e quindi altamente propenso alla diffusione nell'ambiente se non adeguatamente smaltito. Anche l'ABS è un polimero termoplastico che ha la stessa densità del Polistirene e presenta eccellenti proprietà meccaniche, per cui viene utilizzato in ambiti in cui è richiesta un'elevata durezza e una buona resistenza alle azioni esterne, alle alte temperature e ad agenti chimici. La Poliammide è caratterizzata da una densità di 1.14 g/cm^3 ed è un polimero sintetico che viene utilizzato in svariate applicazioni, quali ad esempio imballaggi, teli e tubazioni, per citarne alcune.

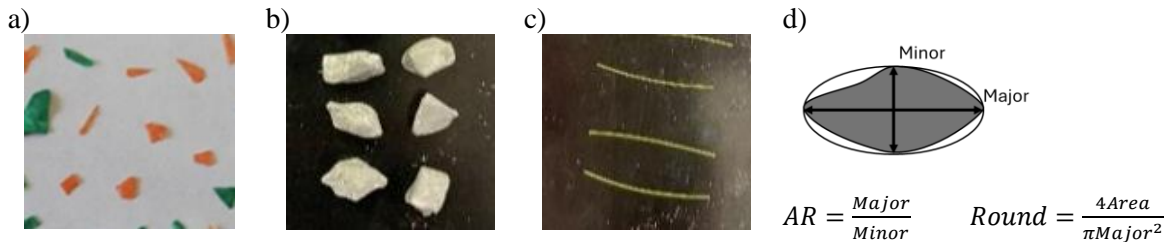


Fig 1. Microplastiche utilizzate nello studio: a) Polistirene (PO); b) Acrilonitrile Butadiene Stirene (ABS); c) Poliammide (PA); d) definizione dei parametri geometrici usati per la classificazione delle particelle.

2.2 Terreni impiegati

I terreni impiegati nel presente studio sono una sabbia pulita del fiume Po (indicata nel seguito col simbolo SP) e un limo con sabbia (rappresentato nel seguito col simbolo LCS) (Fig. 2). La sabbia pulita è composta prevalentemente da minerali silicati (arenaria, rocce magmatiche, metamorfite, selce, quarzo, miche, plagioclasti) e subordinatamente carbonatici (calcari e dolomite), ed è caratterizzata da una densità dei costituenti solidi di 2.69 g/m^3 . Il materiale LCS è un limo con sabbia debolmente argilloso ghiaioso prelevato da un bacino di sterili minerari situato nel Sud della Toscana e presenta una densità dei costituenti solidi di 2.80 g/cm^3 .

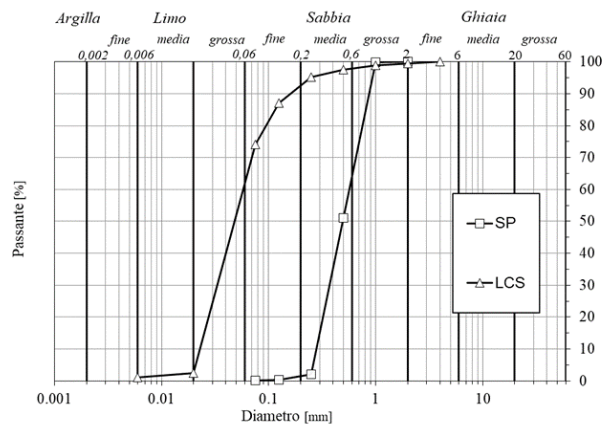


Fig 2. Curve granulometriche della sabbia pulita del fiume Po (SP) e del limo con sabbia (LCS).

2.3 Metodi di separazione

Come precedentemente accennato sono state utilizzate due metodologie di separazione delle microplastiche dai terreni: una prevede l'utilizzo del sale e l'altra dell'olio. Le fasi impiegate per la preparazione dei campioni sono sostanzialmente analoghe per le due tecniche e sono consistite nel mescolare inizialmente in un contenitore un quantitativo di 50 g di terreno asciutto con un numero prestabilito di particelle microplastiche (50 nel caso di PO e 30 nel caso di ABS e PA) scelte in maniera casuale (Figura 3a). La fase successiva ha previsto l'aggiunta nella mistura di terreno e microplastiche di una soluzione di acqua distillata e sale, in una procedura, o di un'emulsione di acqua distillata e olio, per l'altra procedura. Nel caso della tecnica basata sull'utilizzo del sale, la soluzione è stata realizzata aggiungendo 12 g di cloruro di sodio (NaCl) a 100 ml di acqua distillata. La miscela così ottenuta ha assunto una densità di 1.2 g/cm^3 permettendo alle plastiche (di densità inferiore) di tendere verso la parte superficiale del campione e ai terreni (di densità maggiore) di depositarsi sul fondo del contenitore (Figura 3b). Nel caso della tecnica con olio, alcuni ml di olio di semi sono stati emulsionati con acqua distillata e versati nel contenitore con terra e plastiche. Con quest'ultima tecnica vengono sfruttate le proprietà oleofile della plastica e le particelle di plastica si legano alle gocce di olio che, essendo più leggere dell'acqua, si dispongono sulla superficie del campione. I composti sono stati in seguito agitati con un cucchiaio per circa 20 s e poi lasciati riposare su un piano per consentire la separazione dei materiali. Nel caso delle sabbie pulite, sono stati sufficienti alcuni minuti mentre, nel caso del limo con sabbia, sono state necessaria alcune ore. Una volta avvenuta la separazione, i campioni sono stati posti in un congelatore per almeno 20 ore. Una volta congelati (Figura 3c) i campioni sono stati estratti dal contenitore (Figura 3d) e la parte contenente il terreno è stata rimossa per mezzo di una sega e una spatola (Figura 3e). Le microplastiche contenute nel volume rimanente sono state assunte pari a quelle estratte. Le microplastiche estratte sono state poi recuperate facendo scongelare la mistura all'interno di un colino a maglia fine (Figura 3f) e successivamente analizzate con un software di elaborazione immagini per classificarle.

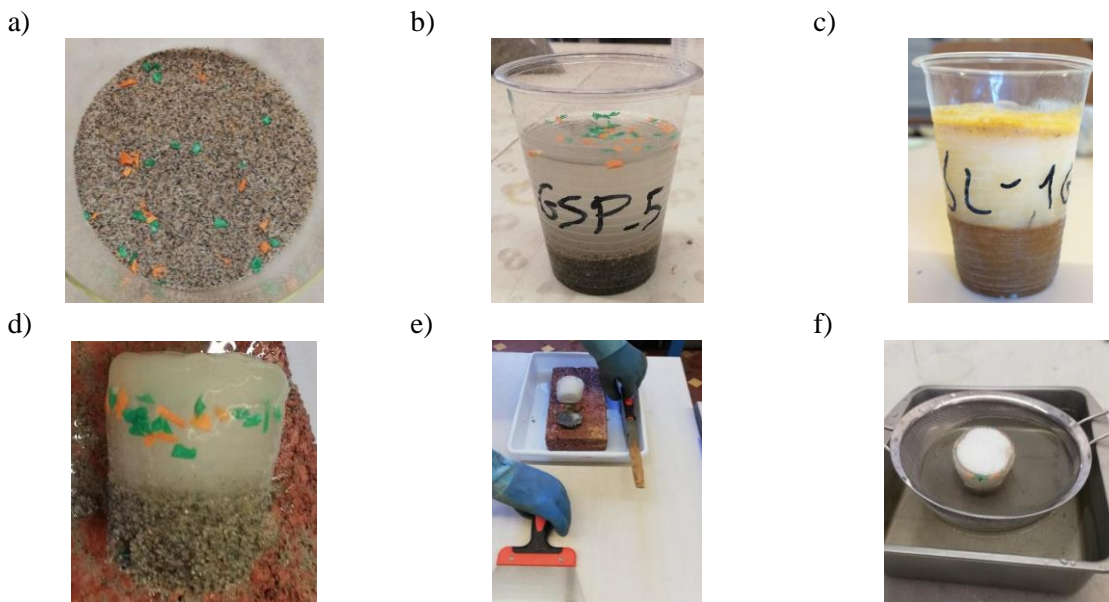


Fig 3. Fasi della preparazione dei campioni ed estrazione delle microplastiche: a) preparazione della mistura terreno asciutto e microplastiche; b) campione a cui è stata aggiunta la soluzione salina; c) campione dopo il congelamento; d) campione congelato estratto dal contenitore; e) separazione della parte con terreno e senza; f) scongelamento della parte senza terreno e raccolta delle microplastiche estratte per mezzo di un colino.

2.4 Classificazione delle microplastiche

Prima della miscelazione con il terreno, le particelle di microplastiche sono state disposte (facendo

attenzione che non si sovrapponevano) su appostiti “bersagli” di dimensioni note e sono state fotografate. La stessa procedura è stata applicata anche alle particelle recuperate. Le immagini ottenute sono state analizzate con il software ImageJ (Schneider et al. 2021). Questo software è in grado di convertire un’immagine in formato “binario” (bianco e nero) e di eseguire un’analisi dei pixel, in modo da estrarre diverse informazioni sulla geometria delle particelle presenti. Nel presente lavoro, per classificare le particelle, ed identificare le quantità estratte rispetto a quelle presenti inizialmente nel terreno, sono stati utilizzati i parametri geometrici “Aspect Ratio” (AR) e “ROUND”, definiti come illustrato in Figura 1.

3. Risultati

Nelle Figure 4 e 5 sono rappresentati i tassi di recupero, per singola prova e medi, per i campioni di terreno SP e LCS, rispettivamente. Per i campioni SP sono state eseguite 10 prove con tutti i tipi di plastica, per un totale di 500 particelle immesse di PO e 300 particelle ciascuna di ABS e di PA, mentre per i campioni LCS sono state eseguite 10 prove con PO, per un totale di 500 particelle immesse, e 3 prove con ABS e PA, per un totale di 90 particelle immesse per ciascuno dei due tipi di plastica. Per entrambi i terreni, il maggiore tasso di recupero (medio) si è avuto per Polistirene con soluzione salina (88% per sabbia pulita e 95% per limo con sabbia), mentre i tassi di recupero minori sono associati a Poliammide con soluzione salina (70% per sabbia pulita e 49% per limo con sabbia). Per entrambi i terreni, il tasso di recupero medio con olio per il Polistirene, calcolato su 10 prove per ciascun terreno, è pari all’86%.

Nelle Figure 6 e 7 sono riportate, rispettivamente per i campioni SP e LCS, le distribuzioni di frequenza delle particelle immesse e recuperate per i due parametri ‘aspect ratio’(AR) e ‘ROUND’, distinguendo le particelle PA, di forma filiforme (Fig. 1), da quelle dell’insieme PO+ABS, che hanno assi maggiore e minore di dimensioni confrontabili. Per i campioni LCS (Fig.7) sono riportati esclusivamente i risultati relativi all’insieme PO+ABS, poiché l’insieme PA (90 particelle) è stata ritenuta non rappresentativa dal punto di vista statistico. Nelle stesse Figure 6 e 7 è riportata la percentuale di particelle non recuperate rispetto al numero di particelle immesse, limitatamente alle classi con una percentuale di particelle immesse pari ad almeno il 5% del totale. Per il campione statistico analizzato, non si osserva alcuna correlazione tra la percentuale di particelle non recuperate e i due parametri geometrici considerati. Inoltre, indipendentemente dal parametro considerato, la percentuale di particelle non recuperate di PA è significativamente maggiore rispetto a quella dell’insieme PO+ABS, e la differenza nelle percentuali di recupero con le due tecniche è molto più accentuata nei campioni di limo con sabbia.

4. Conclusioni

È stata analizzata l’efficacia di due tecniche di estrazione di microplastiche in due tipologie di terreno: sabbia pulita e limo con sabbia. Le metodologie utilizzate sono basate sull’impiego di una soluzione salina e di una emulsione oleosa, e le prove sono state condotte con tre tipologie di plastiche (Polistirene, PO; Acrilnitrile Butadiene Stirene, ABS; Poliammide, PA). I risultati indicano che la soluzione salina è più efficace nel recupero di particelle di polistirene, mentre le particelle di poliammide presentano maggiori difficoltà di recupero, soprattutto nei campioni di limo con sabbia. Le differenze nei tassi di recupero tra soluzione salina e emulsione oleosa sono più accentuate nei campioni di limo con sabbia rispetto a quelli di sabbia pulita. Le caratteristiche geometriche delle particelle, sintetizzate mediante ‘aspect ratio’(AR) e ‘ROUND’, non sembrano influenzare significativamente i tassi di recupero. Tuttavia, la dipendenza dai parametri geometrici potrebbe essere meglio definita con distribuzioni uniformi delle particelle in ciascuna classe. Inoltre, data la diversa dimensionalità delle particelle (lineare per PA, bidimensionale per PO e tridimensionale per ABS), potrebbe essere utile considerare parametri differenti rispetto a quelli utilizzati.

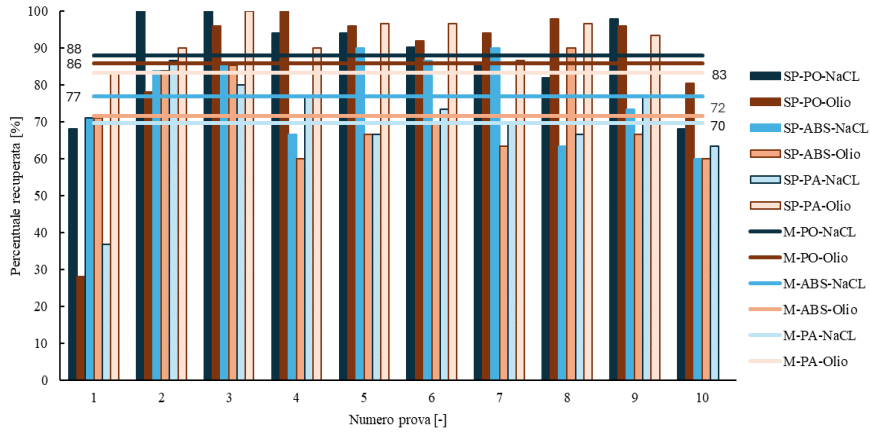


Fig 4. Tassi di recupero nei campioni di sabbia pulita per singola prova e medi (M).

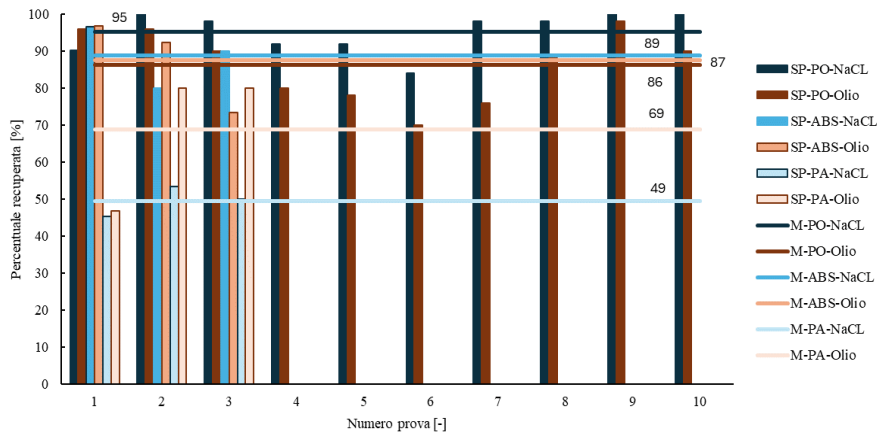


Fig 5. Tassi di recupero nei campioni di limo con sabbia per singola prova e medi (M).

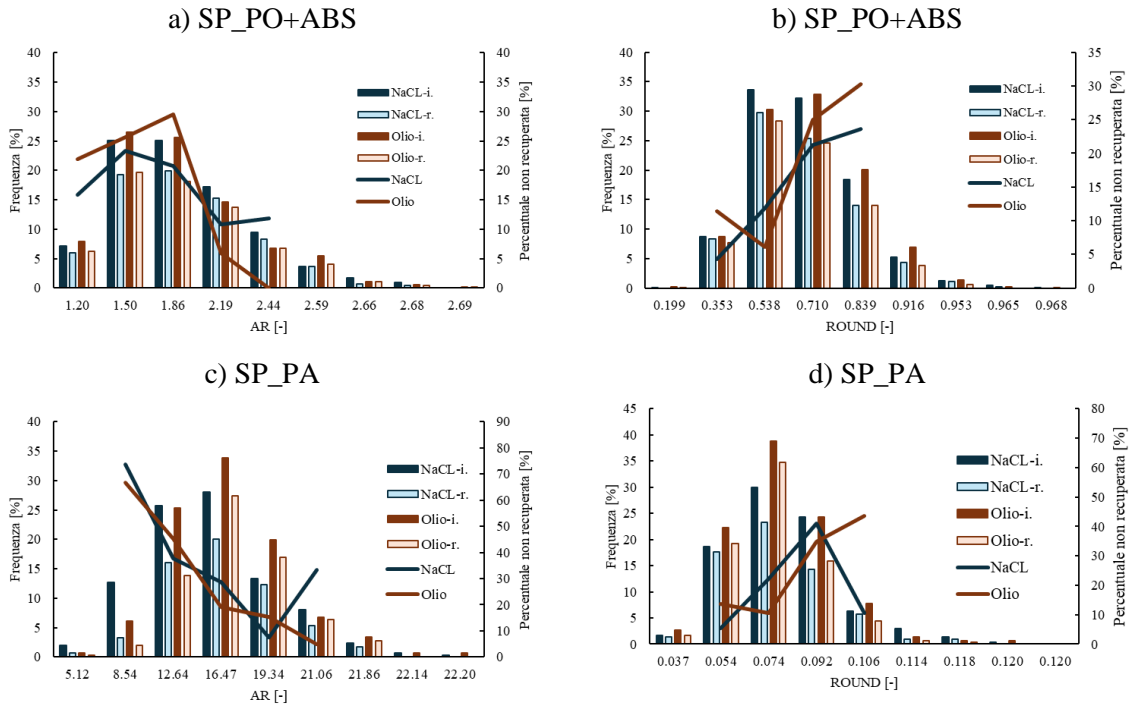


Fig 6. Distribuzione di frequenza per AR (a sinistra) e ROUND (a destra) delle particelle immerse e recuperate nei campioni di sabbia pulita e percentuale non recuperata di PO+ABS (in alto) e PA (in basso).

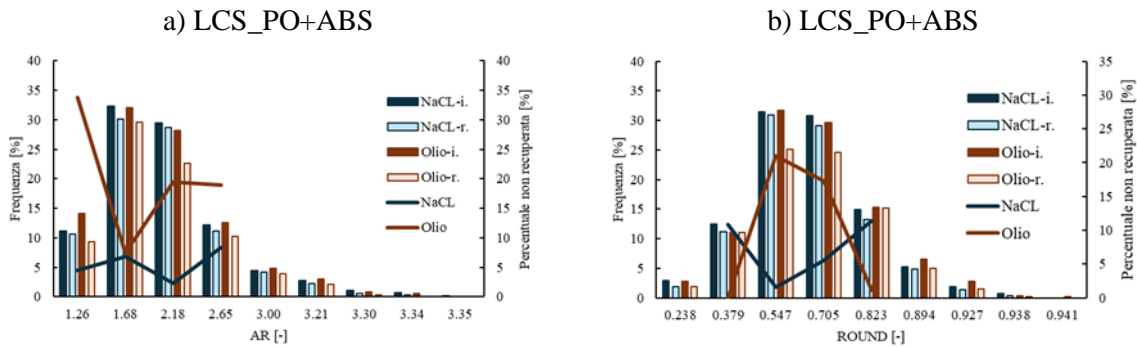


Fig 7. Distribuzione di frequenza per AR (a sinistra) e ROUND (a destra) delle particelle immerse e recuperate nei campioni di limo con sabbia e percentuale non recuperata di PO+ABS.

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano Gabriele Picchioni, Luca Canè e Michele Qatoni che hanno contribuito sostanzialmente a diverse fasi della sperimentazione nell'ambito del loro tirocinio didattico e della Tesi di Laurea Triennale.

Bibliografia

- Bellasi, A., Binda, G., Pozzi, A., Boldrocchi, G., & Bettinetti, R. (2021). The extraction of microplastics from sediments: An overview of existing methods and the proposal of a new and green alternative. *Chemosphere*, 278, 130357.
- Möller, J. N., Löder, M. G., & Laforsch, C. (2020). Finding microplastics in soils: a review of analytical methods. *Environmental science & technology*, 54(4), 2078-2090.
- Schneider, C. A., Rasband, W. S., & Eliceiri, K. W. (2012). NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, 9(7), 671–675. doi:10.1038/nmeth.2089
- Scopetani, C., Chelazzi, D., Mikola, J., Leiniö, V., Heikkinen, R., Cincinelli, A., & Pellinen, J. (2020). Olive oil-based method for the extraction, quantification and identification of microplastics in soil and compost samples. *Science of the Total Environment*, 733, 139338.
- Yang, L., Zhang, Y., Kang, S., Wang, Z., & Wu, C. (2021). Microplastics in soil: A review on methods, occurrence, sources, and potential risk. *Science of the Total Environment*, 780, 146546.