

Le microplastiche: inquinanti in evoluzione dinamica
nel tempo e nello spazio.

Quantificazione, impatto sugli ecosistemi e
meccanismi di resilienza ambientale

Valter Castelvetro

Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale



UNIVERSITÀ
DI PISA



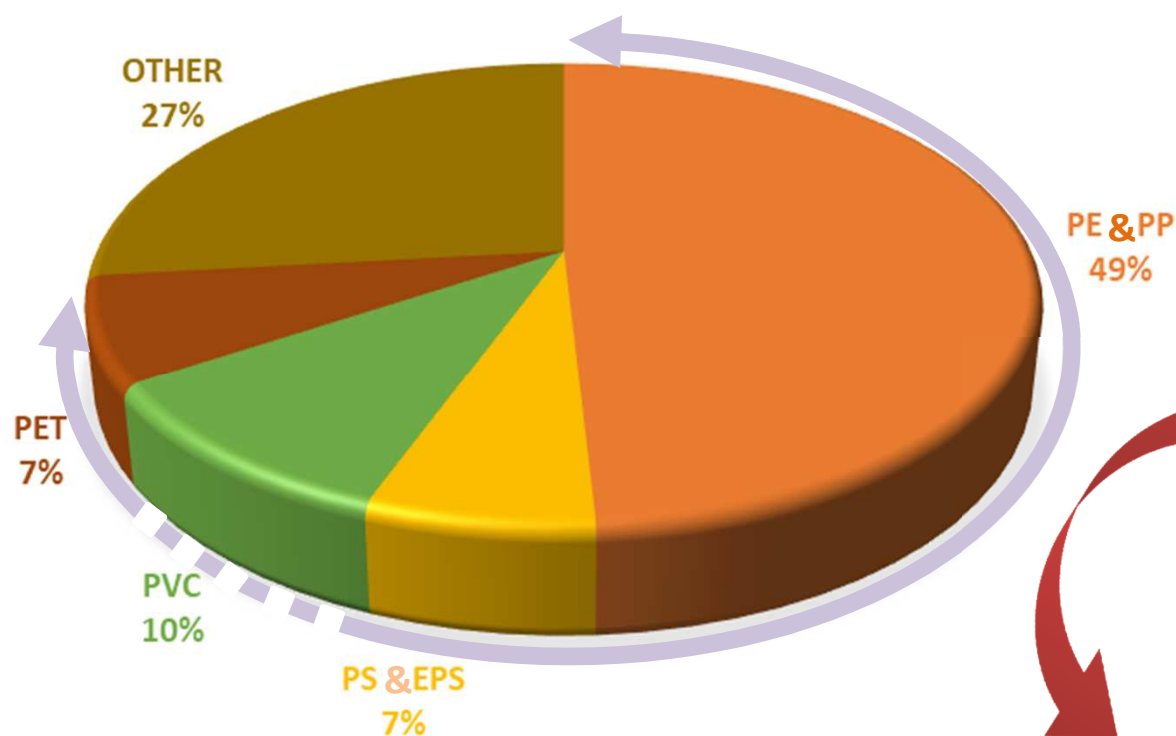
Pietrasanta - Sabato 29 aprile 2023



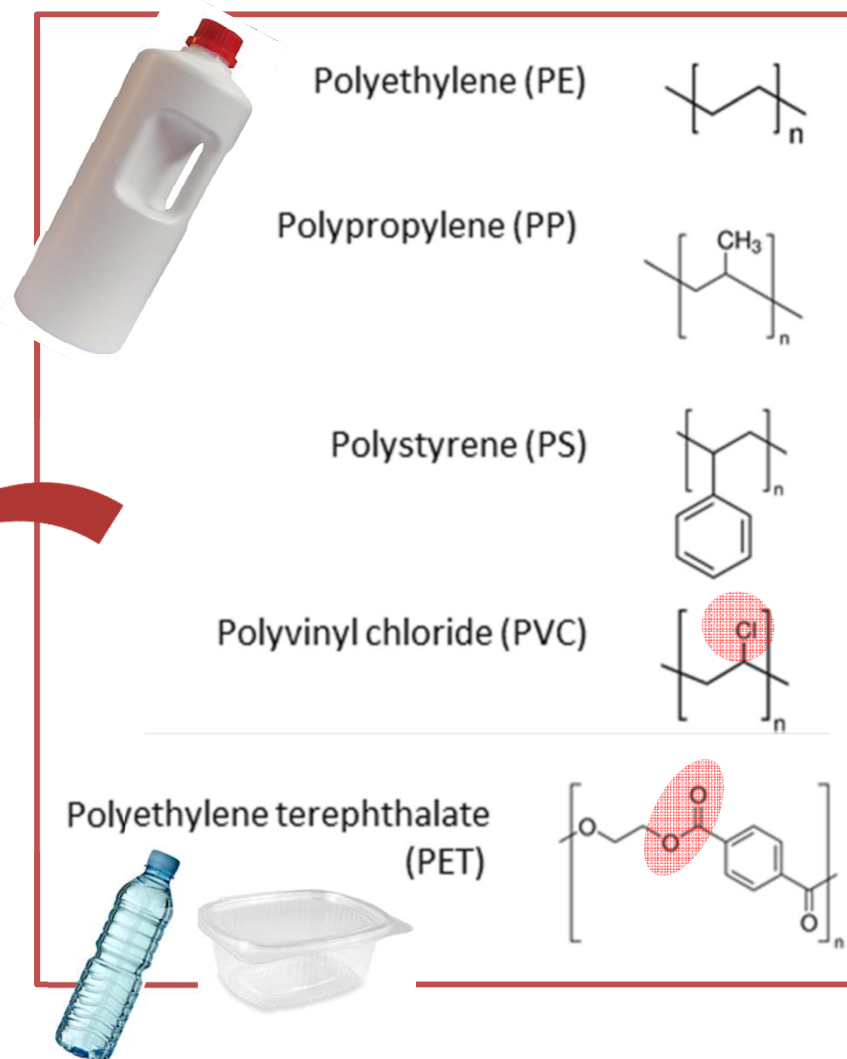
Fondazione
Cassa di Risparmio
di Lucca

Il ciclo di vita: dai polimeri alle plastiche ai rifiuti plastici: **quali polimeri**

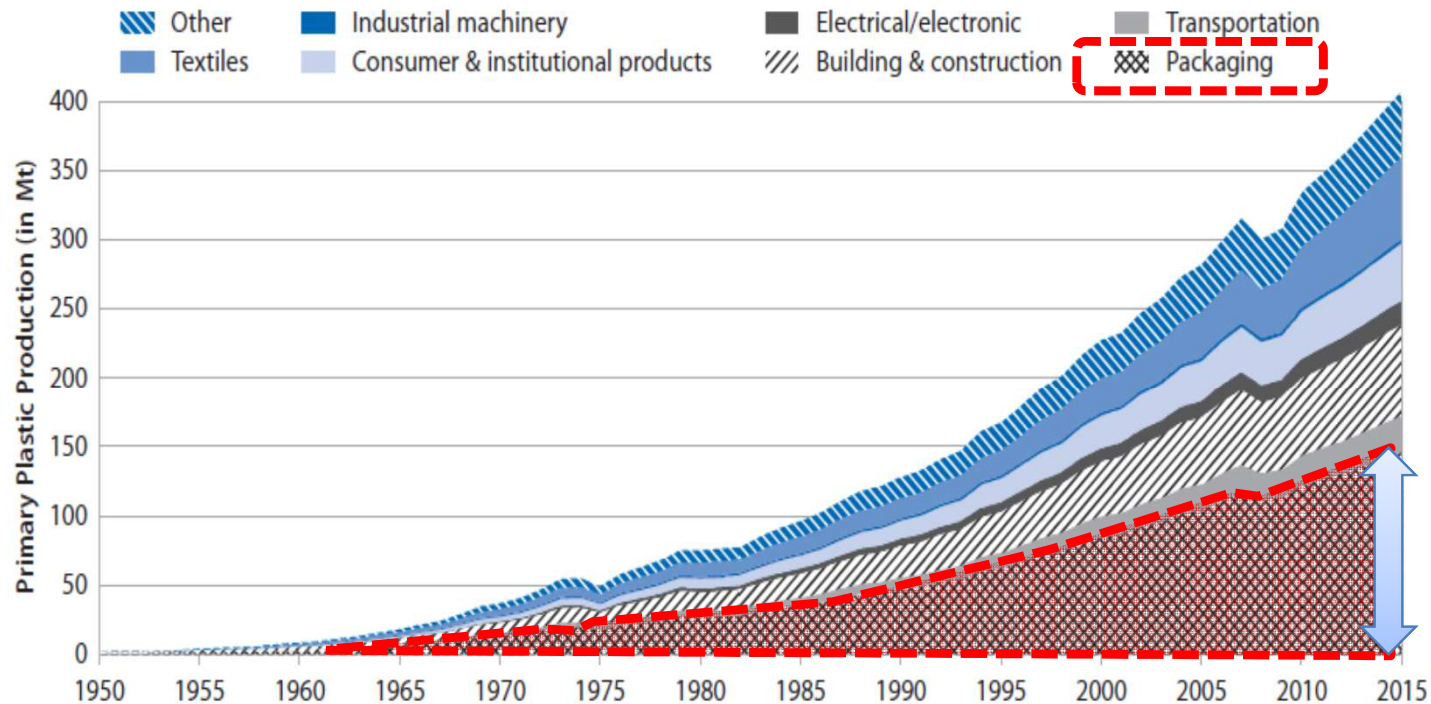
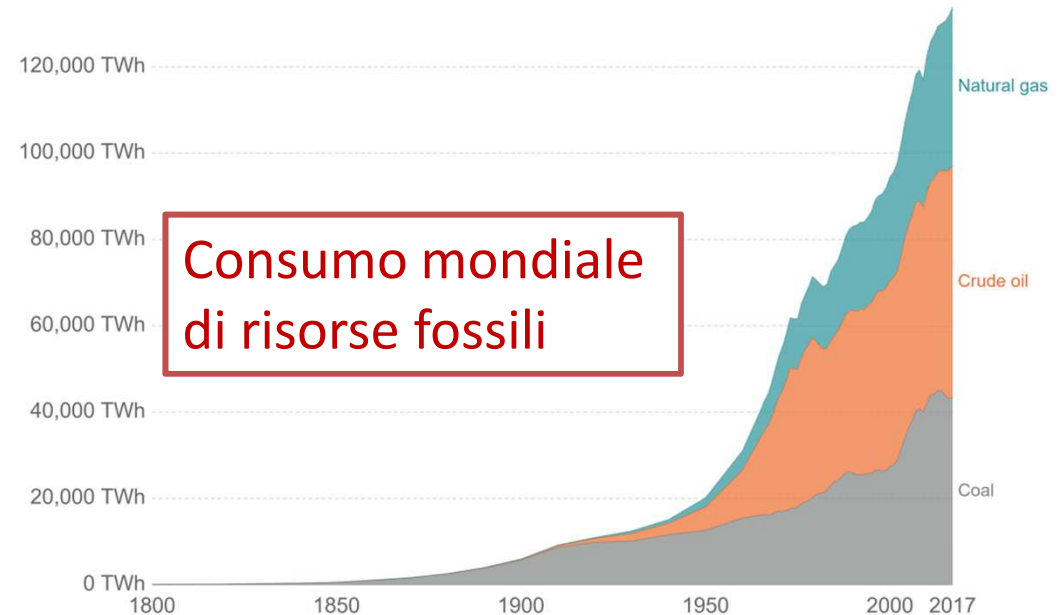
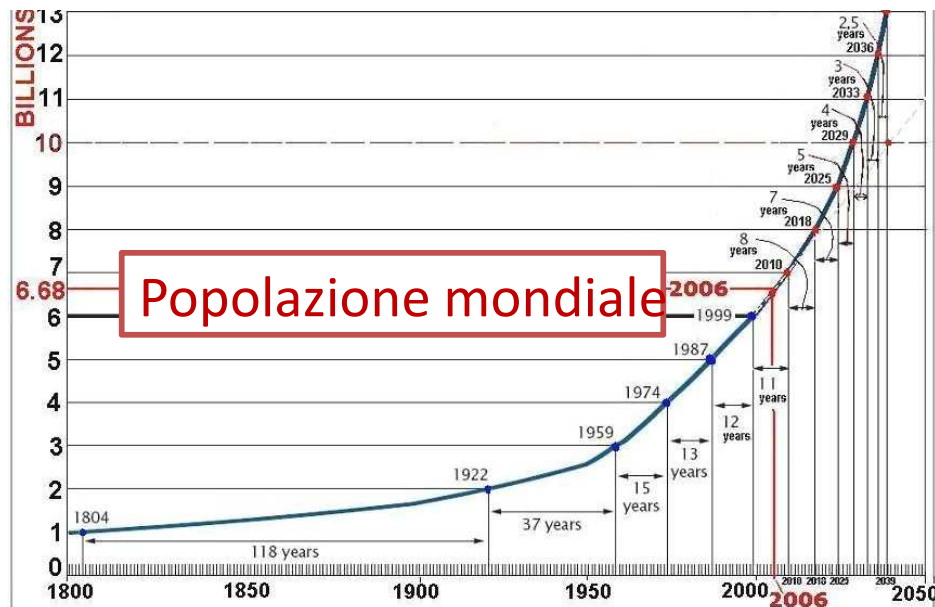
Produzione mondiale di polimeri: > 450 Milioni di ton/anno
(compresi 80 milioni di ton/anno per le fibre sintetiche)



Impieghi principali:
packaging !



Una crescita (in)sostenibile



Il ciclo di vita: dove sono finiti i rifiuti plastici ?

Numeri

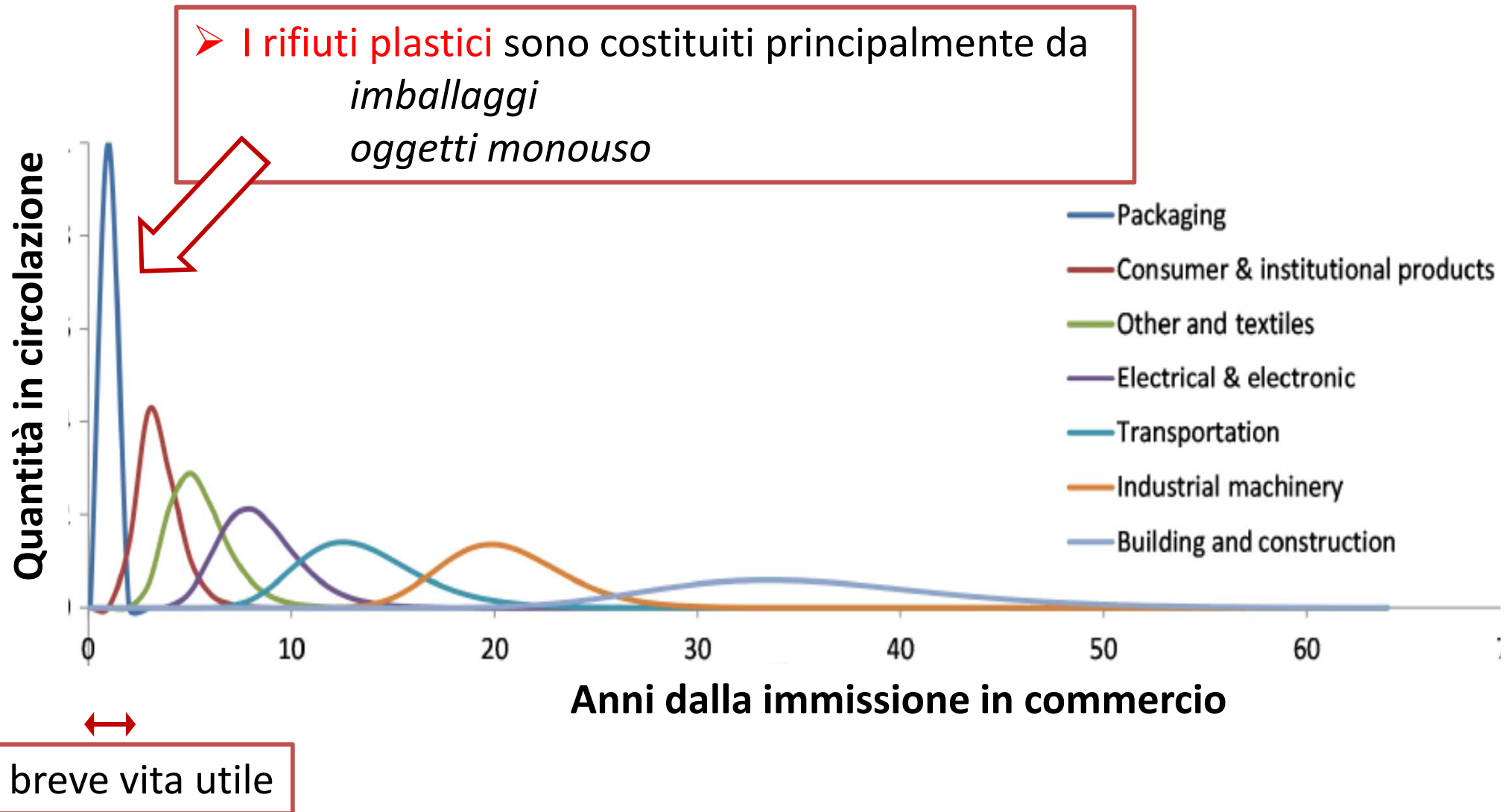
- Oltre **6 MILIARDI di ton** di plastiche prodotti dagli anni '50 a oggi
 - ✓ 9 % *"riciclati"*
 - ✓ 12 % inceneriti
 - ✓ i restanti 4,9 miliardi avrebbero un volume maggiore del monte Everest



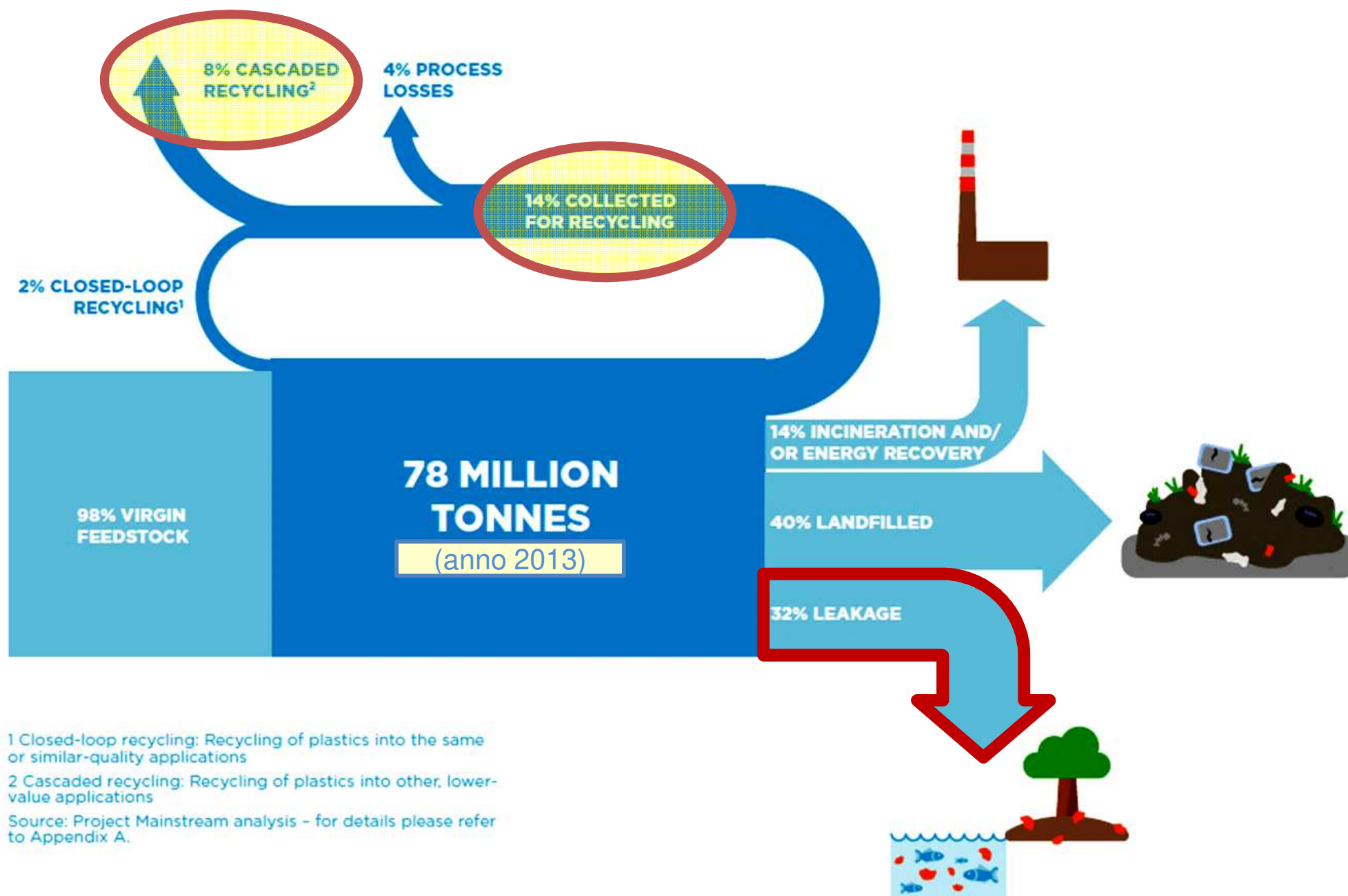
- Discariche
- Dispersione nell'ambiente

MARINE LITTER !

Il ciclo di vita



I flussi delle plastiche per imballaggi e oggetti monouso



PLASTICS IN THE MARINE ENVIRONMENT: WHERE DO THEY COME FROM? WHERE DO THEY GO?

eunomia 

4-12

Mton/anno
plastiche
in mare

≈ 1

Mton /anno
microfibre

LAND BASED - INLAND - 0.50 Mtpa

LAND BASED -
COASTAL
9

Million tonnes
per annum

AT SEA
1.75
Mtpa

FISHING LITTER - 1.15

SHIPPING LITTER - 0.60

BEACHES

2,000kg/ km² (5% of total)

OCEAN
SURFACE

18kg/ km²
(1% of total)*

PRIMARY
MICROPLASTIC - 0.95 Million tonnes per annum

(Thousand
tonnes)
16

35

80

130

190

230

270



MARINE
PAINT



COSMETICS



ROAD
PAINT



BUILDING
PAINTS



TEXTILES



PELLET
SPILLS



VEHICLE
TYRE DUST

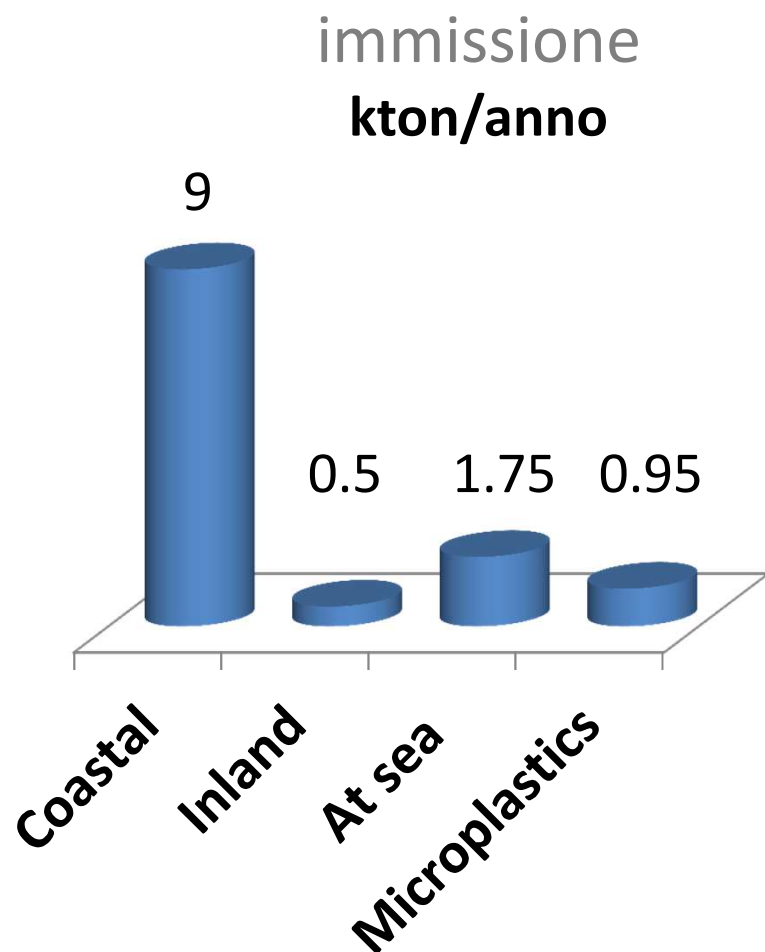
SEA FLOOR

70kg/ km² (94% of total)

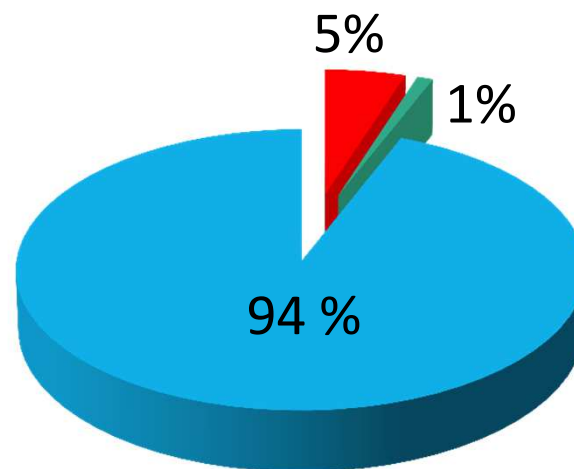
*Peak concentration found in North Pacific gyre. Average
concentration globally is <1kg per km²

Dove vanno a finire ?

Da dove arrivano ?



massa Totale %



■ Spiagge
■ Galleggianti
■ Fondali +
 acque profonde

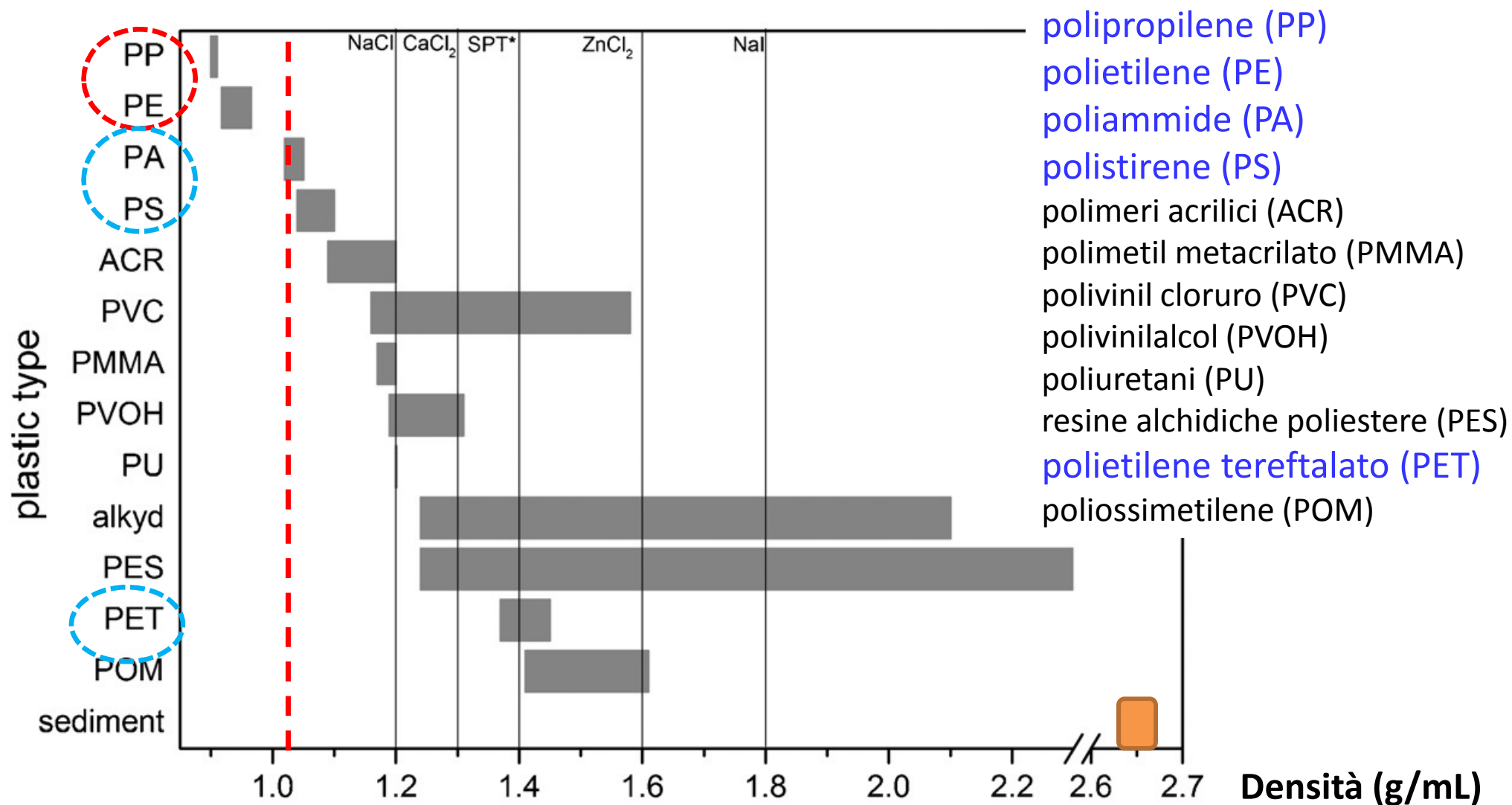
Concentrazione

● 1-18 kg/km²
● 70 kg/km²

2000 kg/km²

Eunomia report 2016 – "Plastics in the Marine Environment"

Trasporto orizzontale e verticale



Densità media dell'acqua di mare a livello della superficie ≈ 1.027 kg/L

Archimede docet

Plastiche con **bassa densità** ($d < 1 \sim 1,04 \text{ g/mL}$)

- esposizione ad un ambiente foto-ossidante
(possono galleggiare anche per anni, o finire sulle spiagge che sono zone di accumulo)



Torrente a Manila, Filippine,

March 01 2009. Photo: Francis R. Malasig

Plastiche con **densità maggiore dell'acqua:**

- deposito sui fondali, dove i processi degradativi sono rallentati



Da dove provengono ?

80 %

delle plastiche nei
mari proviene da
rifiuti prodotti a terra

> 50 %

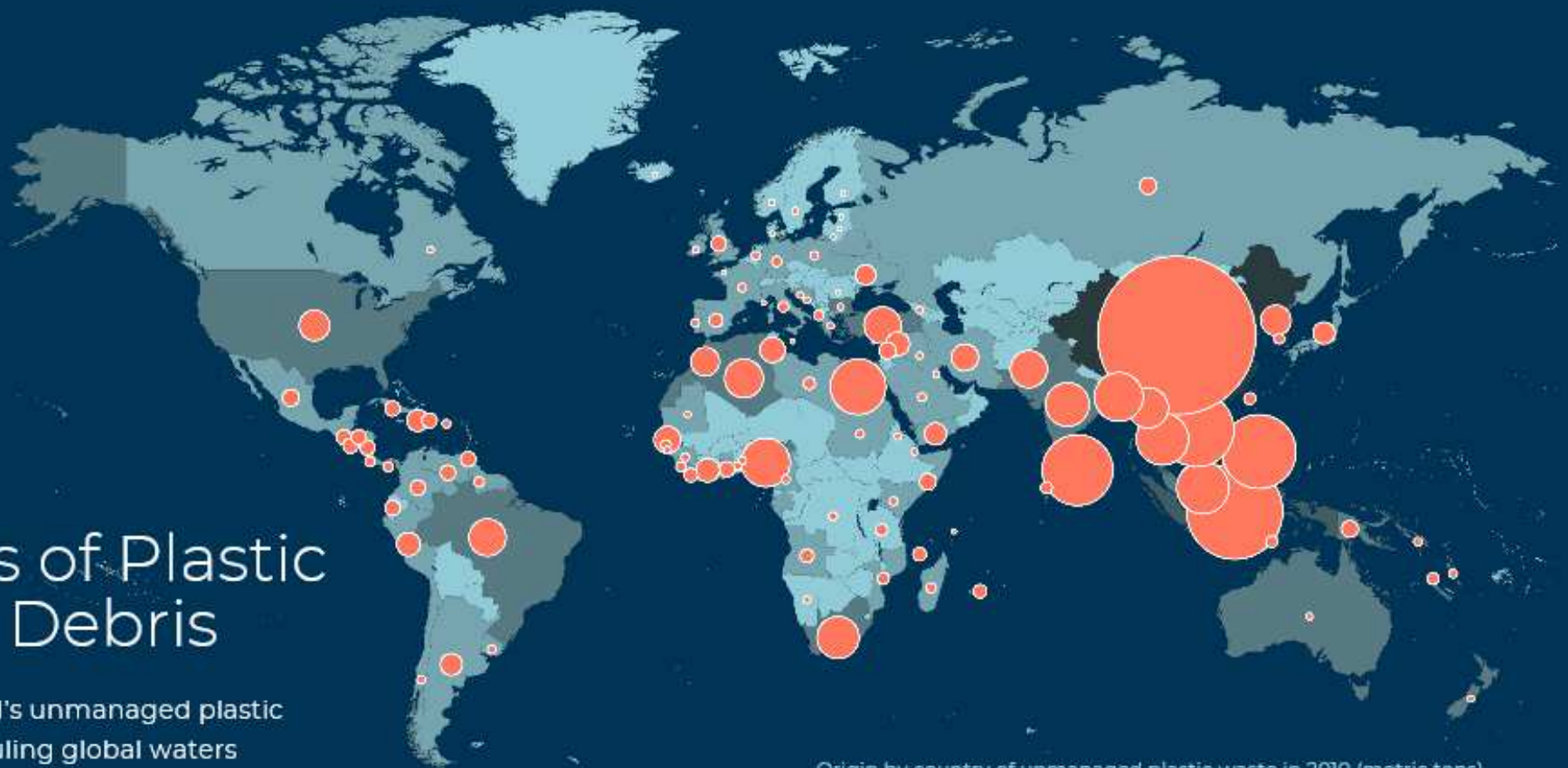
dei rifiuti plastici proviene
da pochi (5) Paesi
(Cina e sud-est asiatico)

90 %

dei rifiuti plastici che
giungono al mare
proviene da 10 fiumi

Sources of Plastic Marine Debris

Much of the world's unmanaged plastic
waste ends up fouling global waters



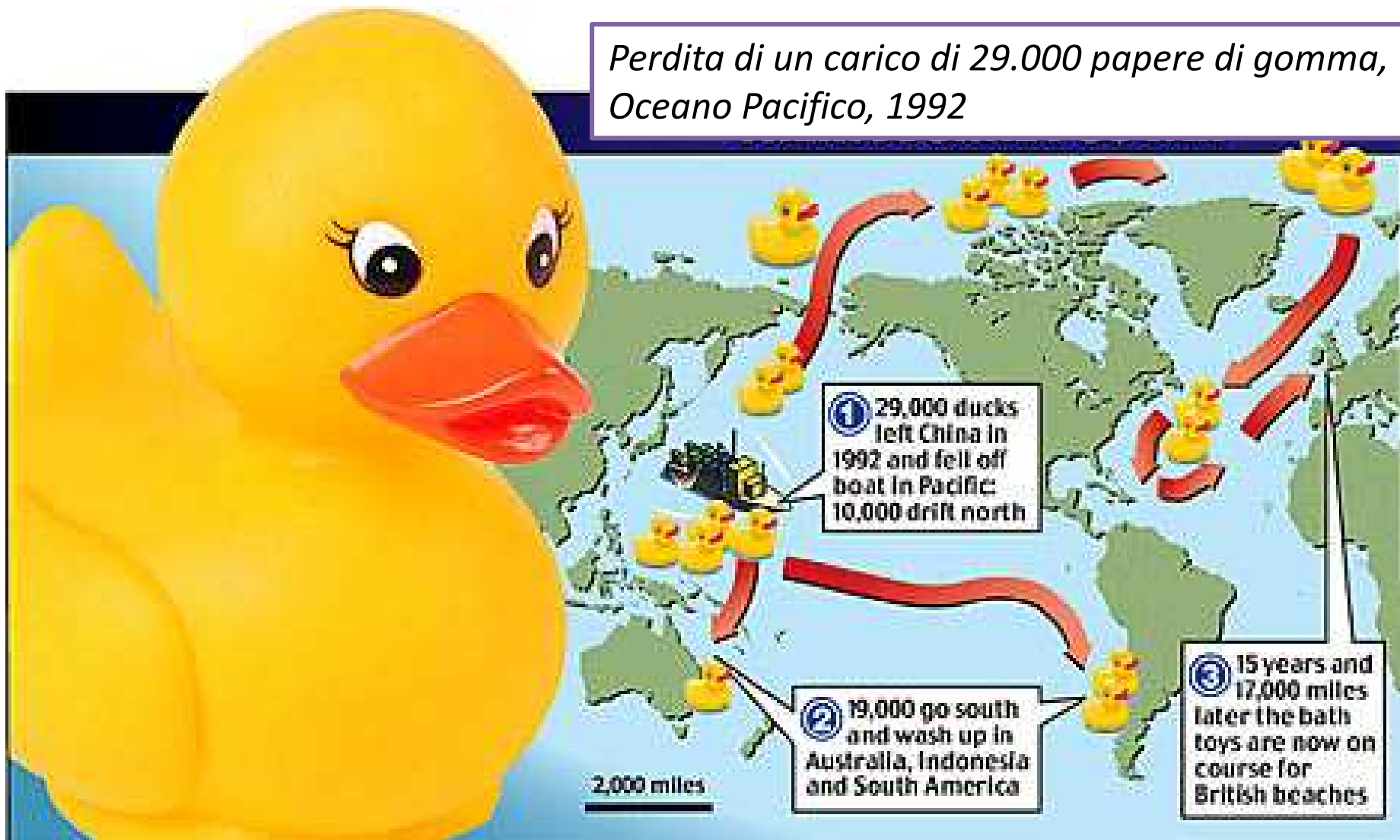
Origin by country of unmanaged plastic waste in 2010 (metric tons)

Sources: Science; University of Georgia; University of California; Sea Education Association

I rifiuti plastici, migranti del mare

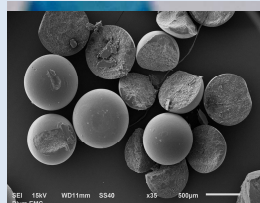
ovvero

è un problema che **NON** riguarda solo chi inquina !



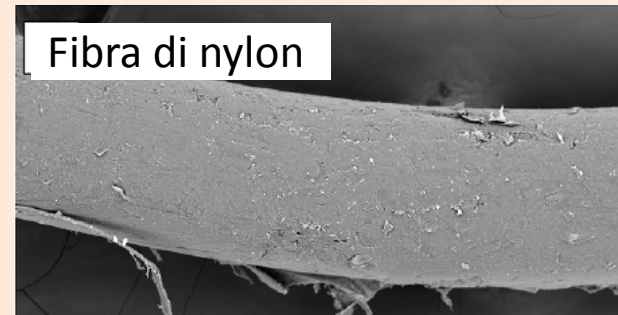
MACRO-, MICRO- e NANOplastiche

primarie

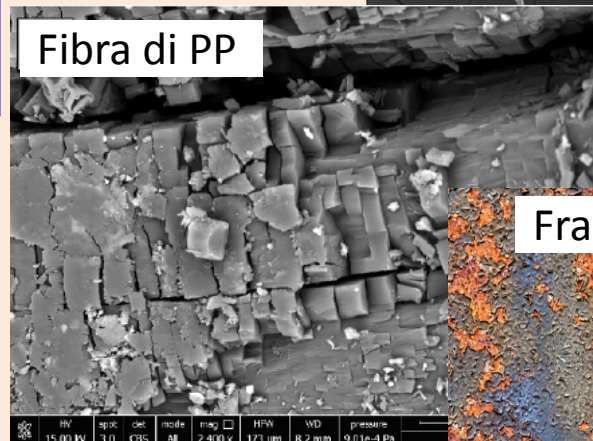


secondarie

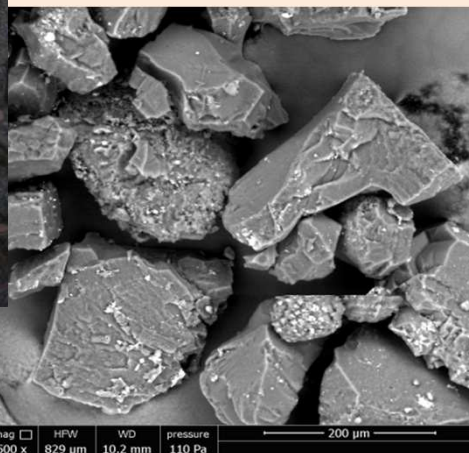
Fibra di nylon



Fibra di PP

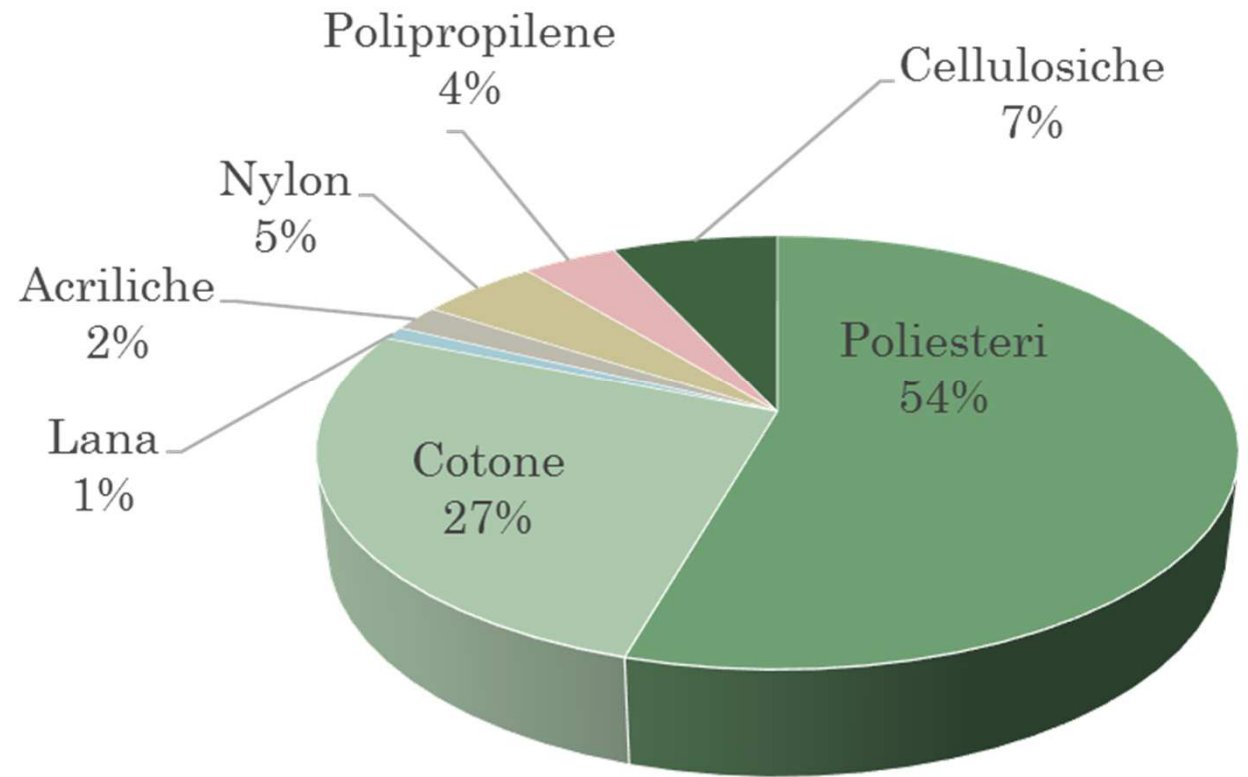


Frammenti di vernici



Le microplastiche primarie: fibre sintetiche, microsfere in cosmetici ecc.

Nel 2021 sono state prodotte
113 milioni di ton di fibre
di cui
oltre 70 Mton sintetiche



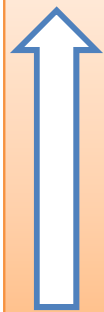
Da ogni lavaggio da 5 kg di TESSUTI SINTETICI vengono rilasciate

6-17 milioni di MICROFIBRE

(\bar{L} = 350-500 μm e \bar{d} = 15-20 μm)

Effetti della degradazione ambientale

(principalmente per foto-ossidazione)

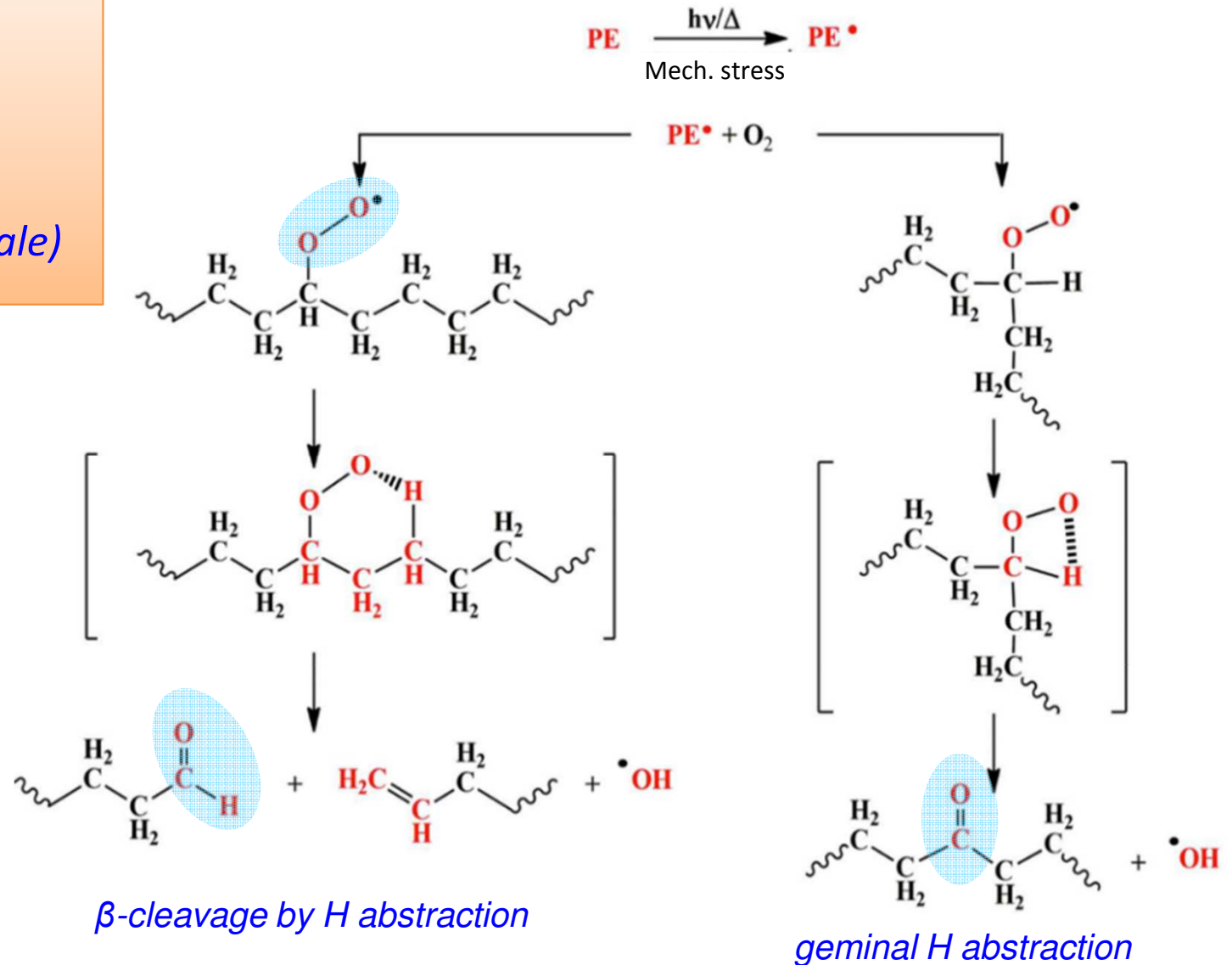
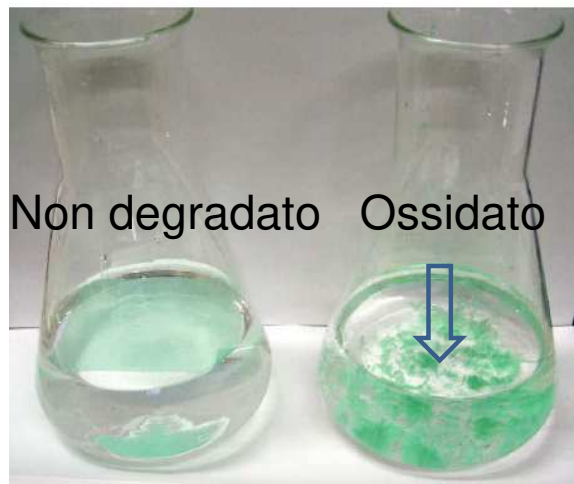


Densità

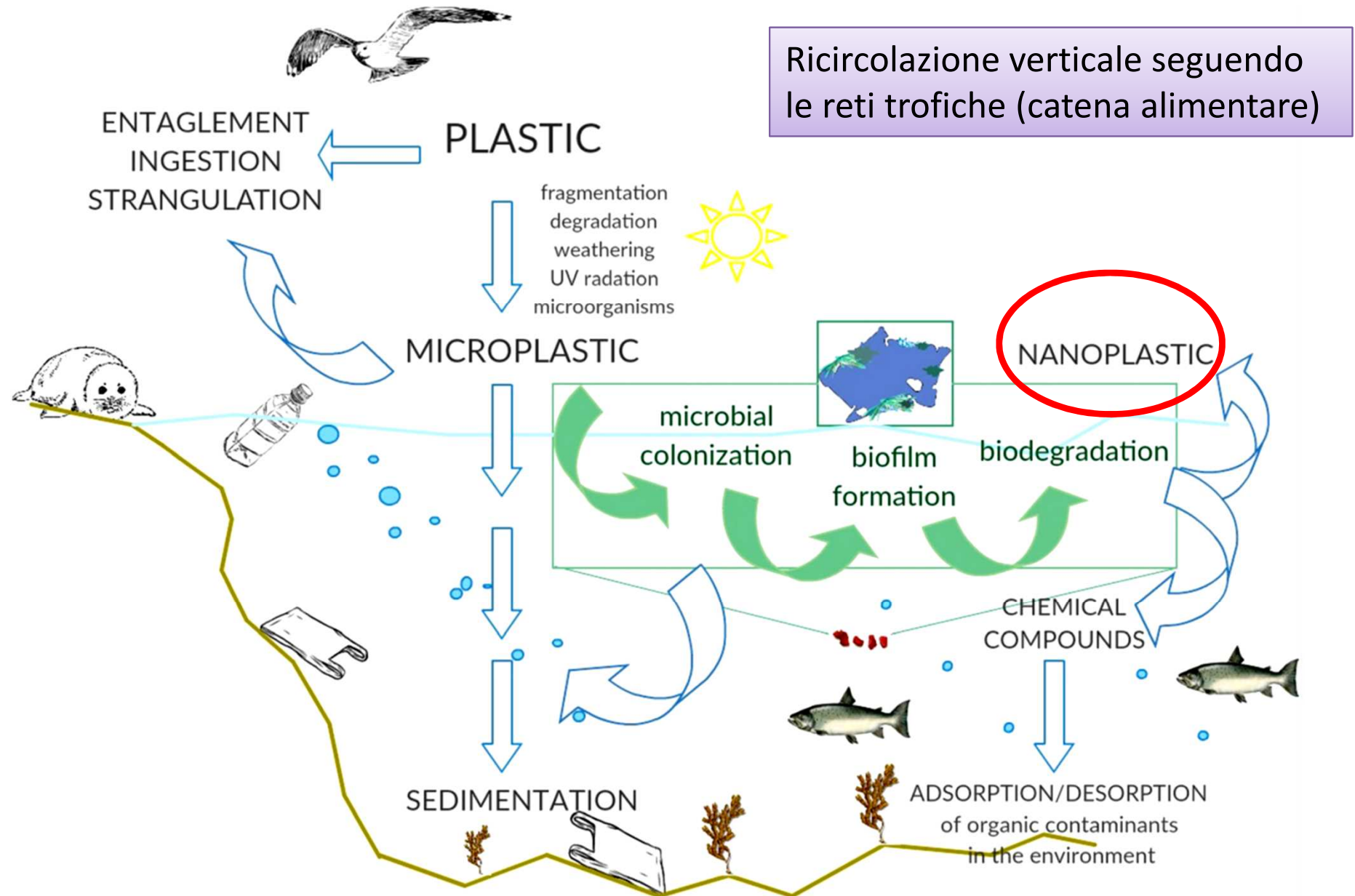
Idrofilia

Reattività (*superficiale*)

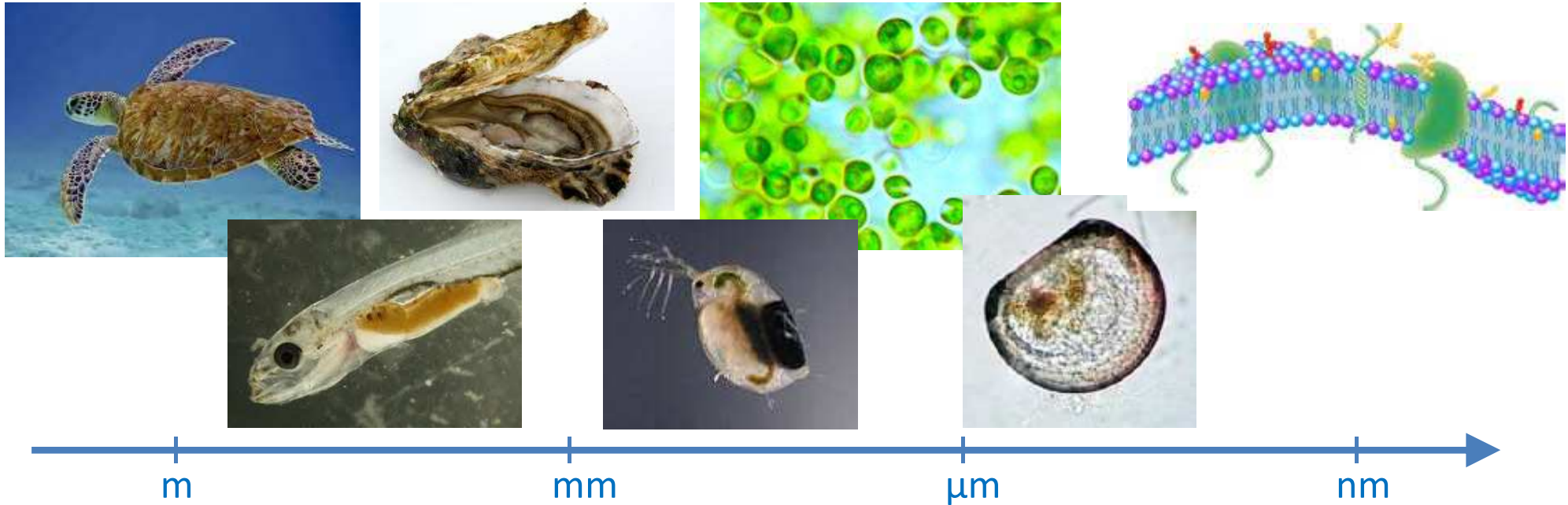
LDPE



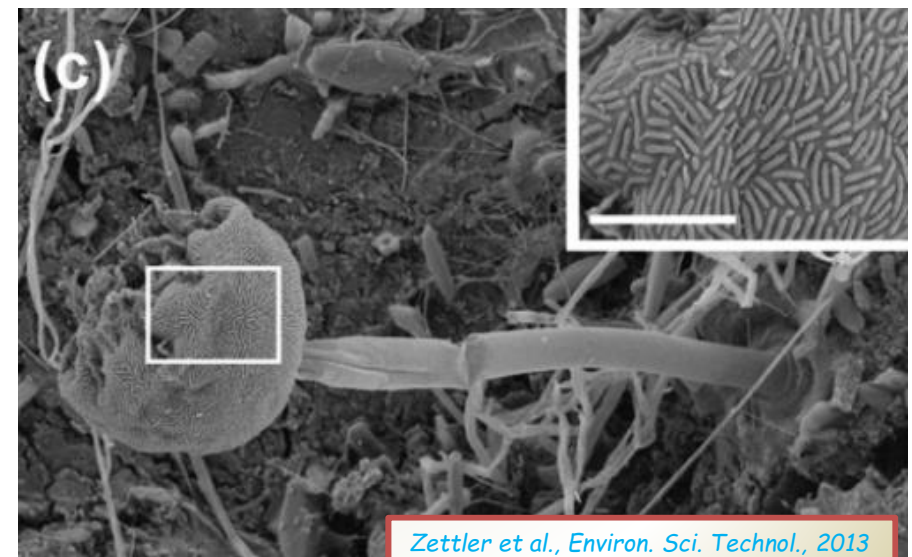
Dove finiscono e come si trasformano ?



MACRO-, MICRO- e NANOplastiche

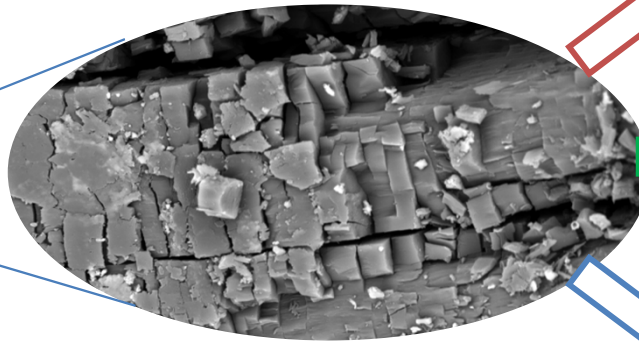


- Interazione/ingestione/colonizzazione da parte di organismi viventi (animali, piante)
- Impatti diretti (interazione con le particelle MICRO- e NANOPLASTICHE) e indiretti (rilascio di sostanze nocive) su nutrizione, mobilità, riproduzione, crescita, ecc.

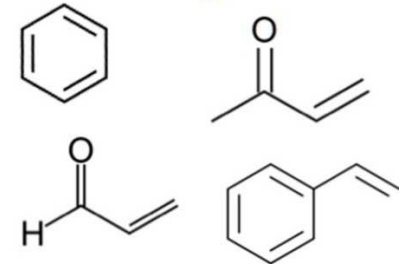


Zettler et al., Environ. Sci. Technol., 2013

La degradazione parte dalla superficie



Piccole molecole (volatili, estraibili, spesso nocive)

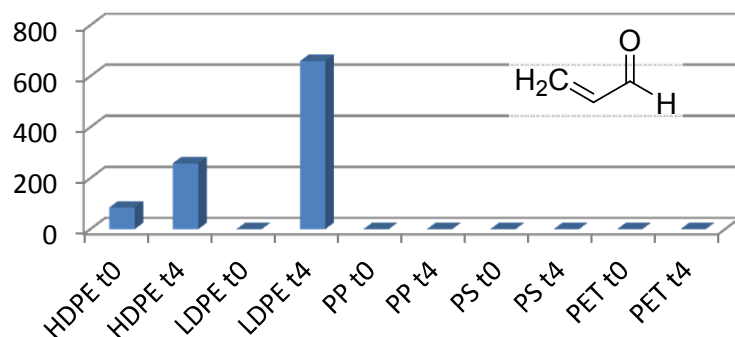


Frammentazione e rilascio di particelle più piccole nelle acque, nei suoli, nell'aria

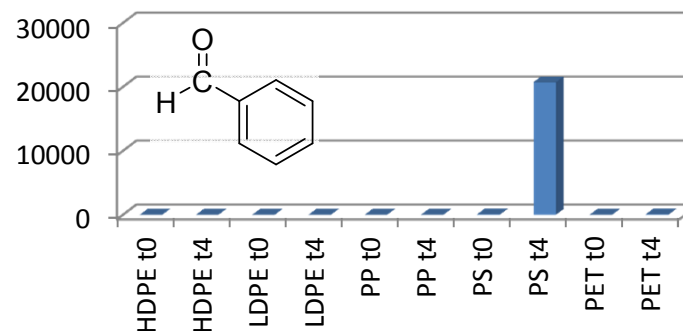
Aumento di **densità** (ossidazione), **rapporto superficie/massa** (interazioni), **reattività** e velocità di degradazione

Alcuni VOCs rilasciati dalle microplastiche

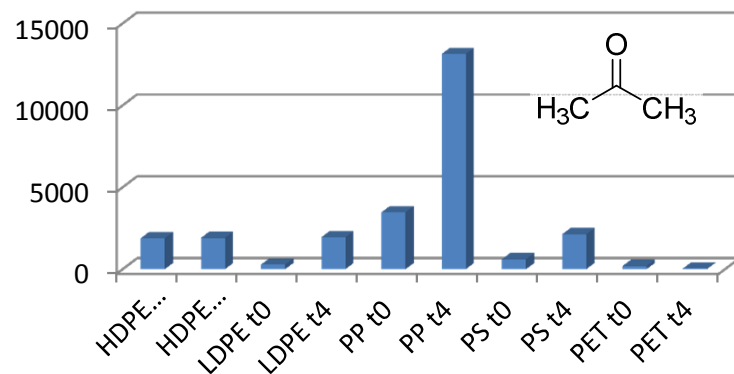
acroleina (ng/g)



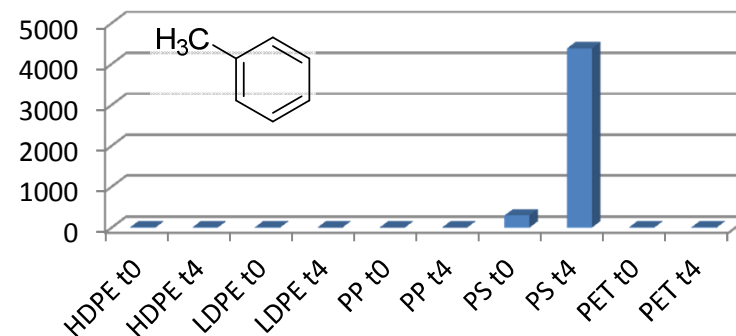
benzaldehyde (ng/g)



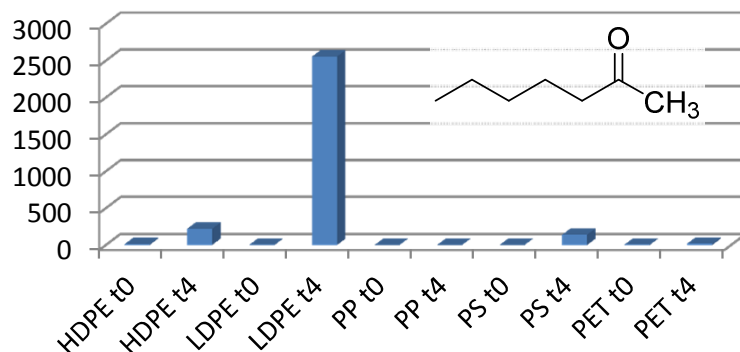
acetone (ng/g)



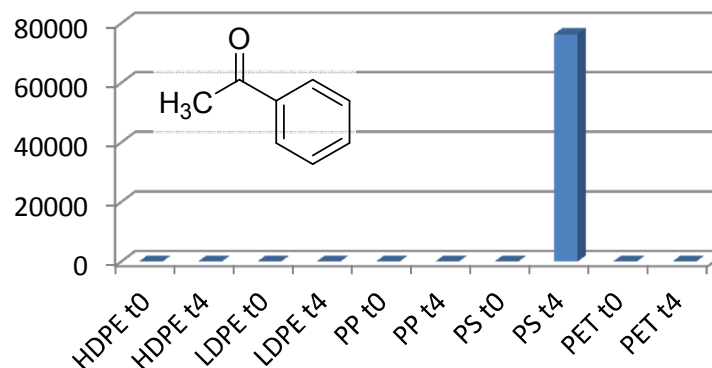
toluene (ng/g)



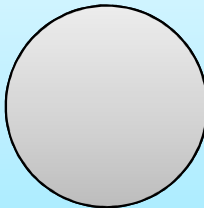
2-octanone (ng/g)

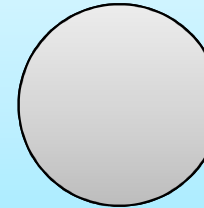



acetophenone (ng/g)



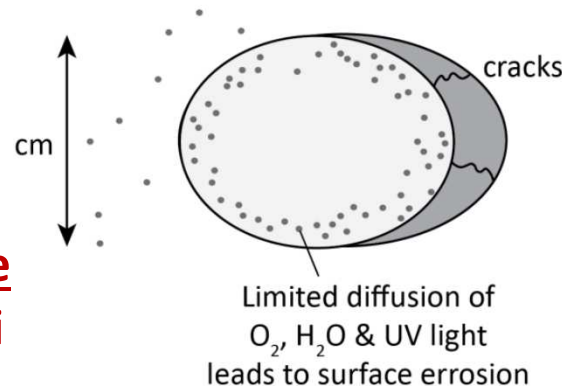
Massa totale o numero di particelle ?

1 mg di  = $1.5 \cdot 10^7$ particelle !

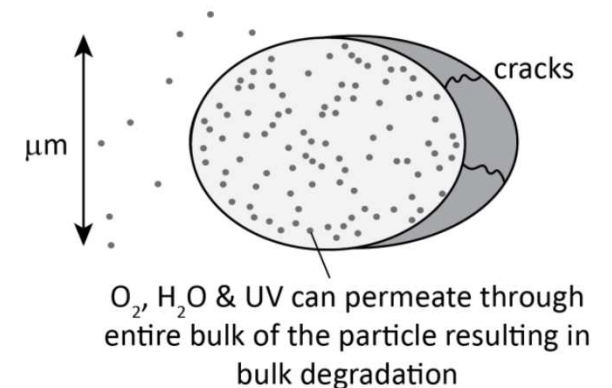
1 particella  → 125.000 
(2500 x area superf. tot.)

Frammentazione superficiale
→ rilascio di microplastiche
→ aumento dell'area superficiale
→ accelerazione della fotoossidazione
→ aumento dei rischi potenziali per gli organismi viventi

Macroplastics
Degrade from the surface inwards

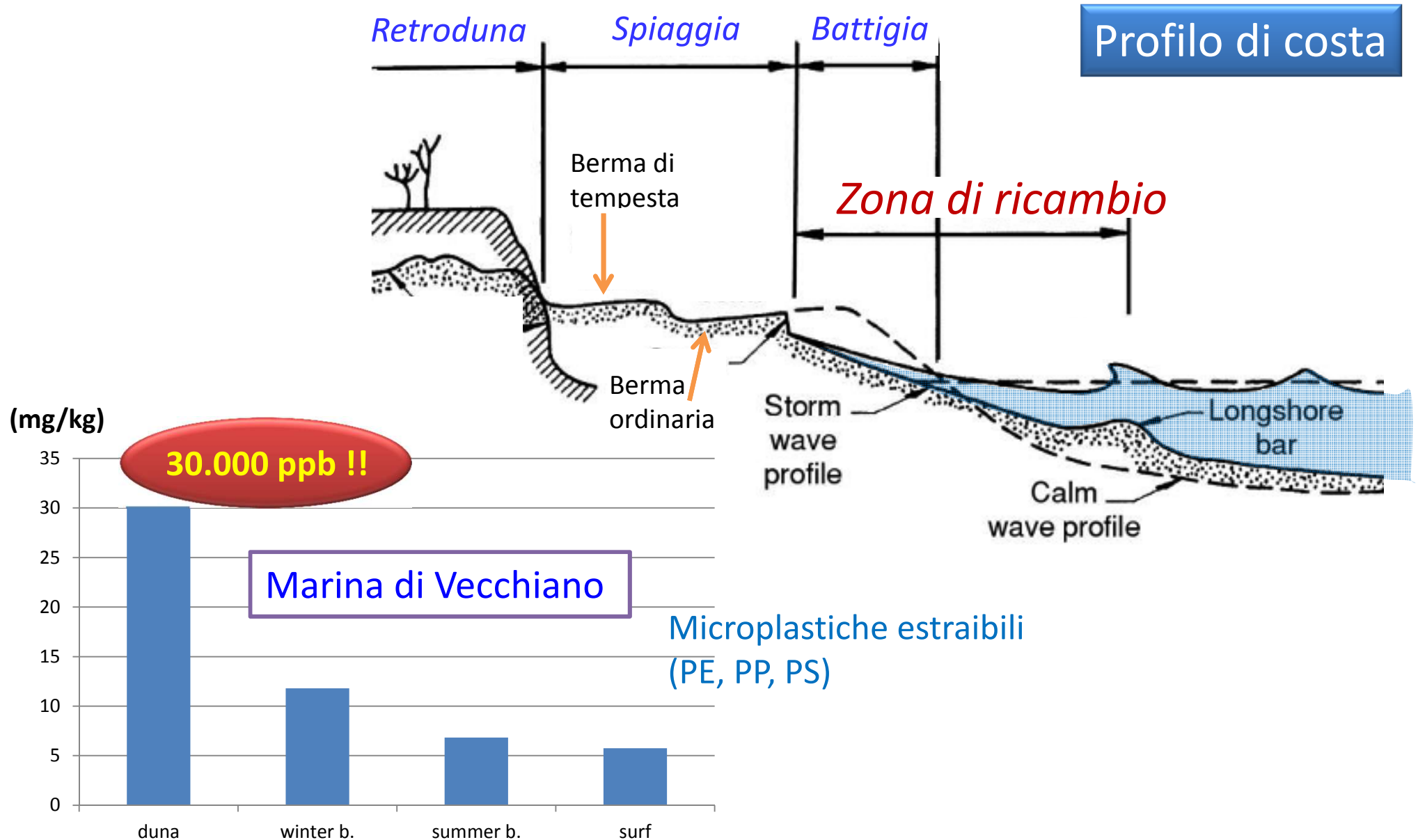


Microplastics
Bulk degradation



Le microplastiche nelle spiagge

Zona di accumulo



Quante microplastiche nelle spiagge italiane ?



Microplastiche HC totali: 600 ~ 2000 ton

Se le microplastiche principali (HC= idrocarburiche: polietilene, polipropilene, polistirene) presenti in tutte le spiagge italiane fossero impiegate per produrre una pellicola (20 μm di spessore), si potrebbero rivestire

120,000 ~ 600,000 km²

o

fino a 2 volte l'intera superficie dell'Italia !

Microfibre di poliestere (PET) : 8 ~ 10 ton

Considerando un diametro medio **d=20 μm** , se tutte le microfibre presenti fossero allineate in singola fibra, si estenderebbero per

19-23 milioni di km

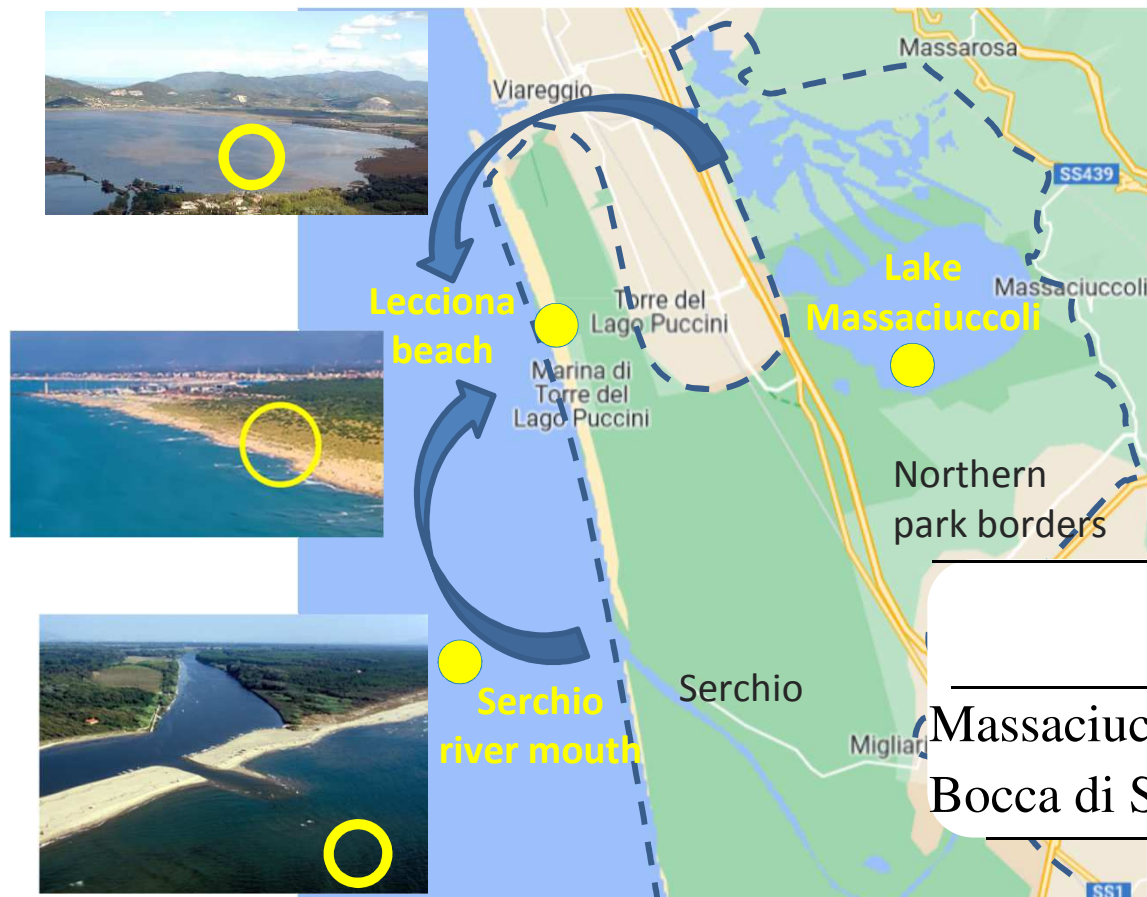
or

50-60 volte la distanza Terra – Luna !

Criteri di calcolo:

- a) Totale delle spiagge sabbiose in Italia : 120 km²
- b) Microplastiche distribuite uniformemente in 10 cm superficiali
- c) Densità della sabbia asciutta: 1,82 g/cm³

Una **estrapolazione** sulla base di analisi su campioni di sabbia prelevati nelle spiagge di Marina di Vecchiano e del lago di Bracciano



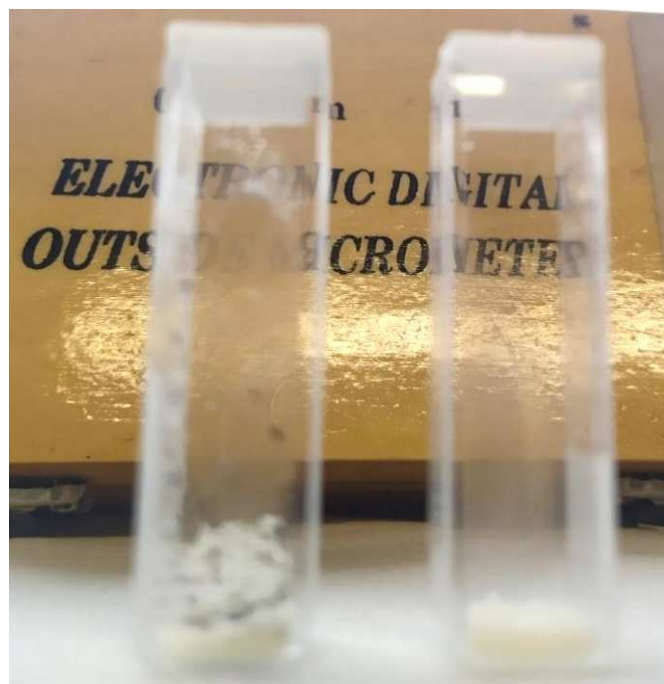
	PET ($\mu\text{g/kg}$)	Nylon 6 ($\mu\text{g/kg}$)	Nylon 6,6 ($\mu\text{g/kg}$)
Massaciuccoli	770	1.8 (a)	29.9
Bocca di Serchio	690	1.5 (a)	28.6

Pollutants	Foreshore ($\mu\text{g/kg}$)	Summer Berm ($\mu\text{g/kg}$)	Winter Berm ($\mu\text{g/kg}$)	Dunes ($\mu\text{g/kg}$)
HDPE	(a)	0-202	(a)	0-864
PP	(a)	0-58	(a)	29-720
PS	0-7	0-40	(a)	0-1139
PVC	0-82	0-159	0-20	0-12
PC	0-73	0-14	0-28	0-12

30-2500 ppb
!!

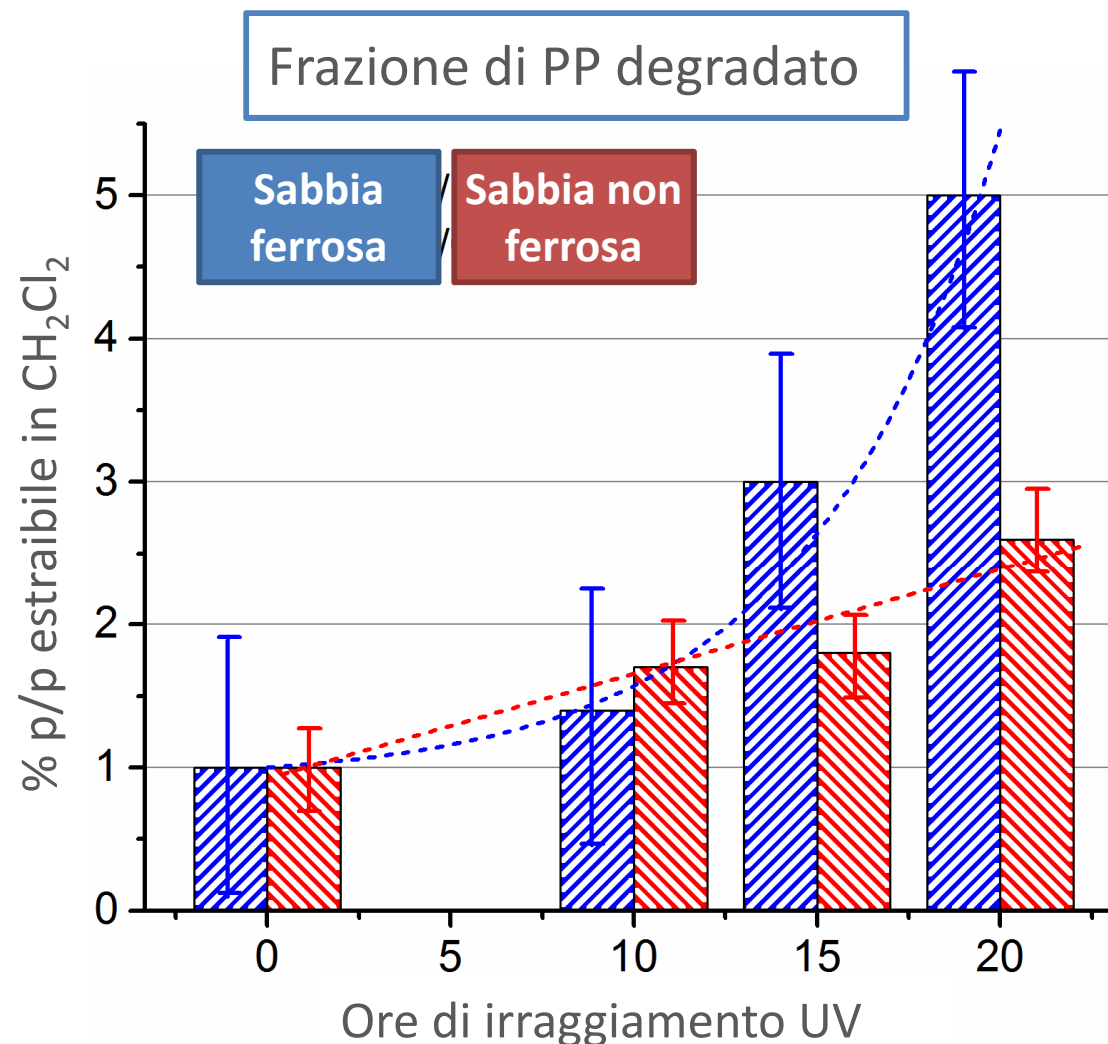
L'ambiente naturale è resiliente ?

Invecchiamento foto-ossidativo (UV) di polipropilene
in matrici sabbiose differenti



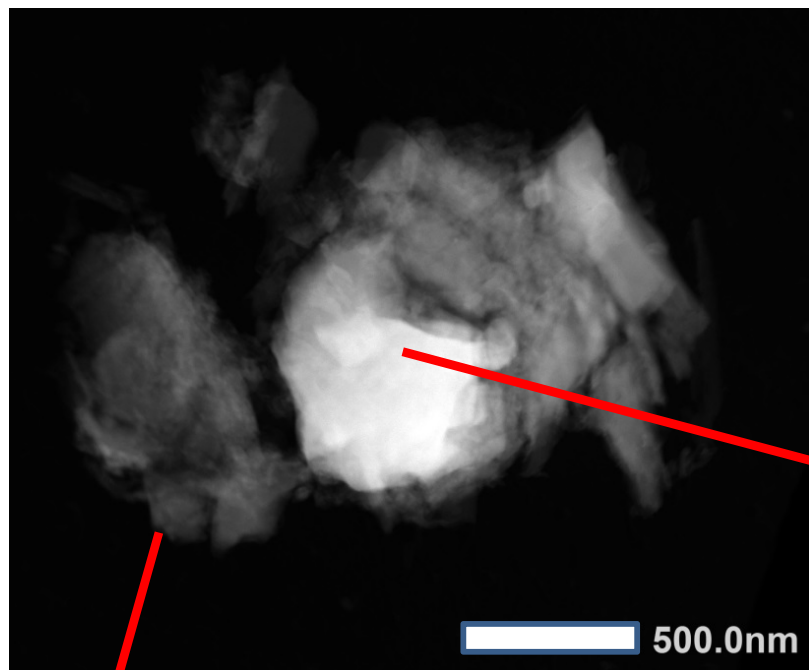
PP in
sabbia ferrosa

PP in
sabbia NON ferrosa



La plastica non è immortale ! (e l'ambiente è resiliente)

Sabbia della spiaggia della *Lecciona*
(Torre del Lago – area compresa nel Parco di San Rossore)



Fe = 0,89 %

Frazione separata
con un magnete (!)

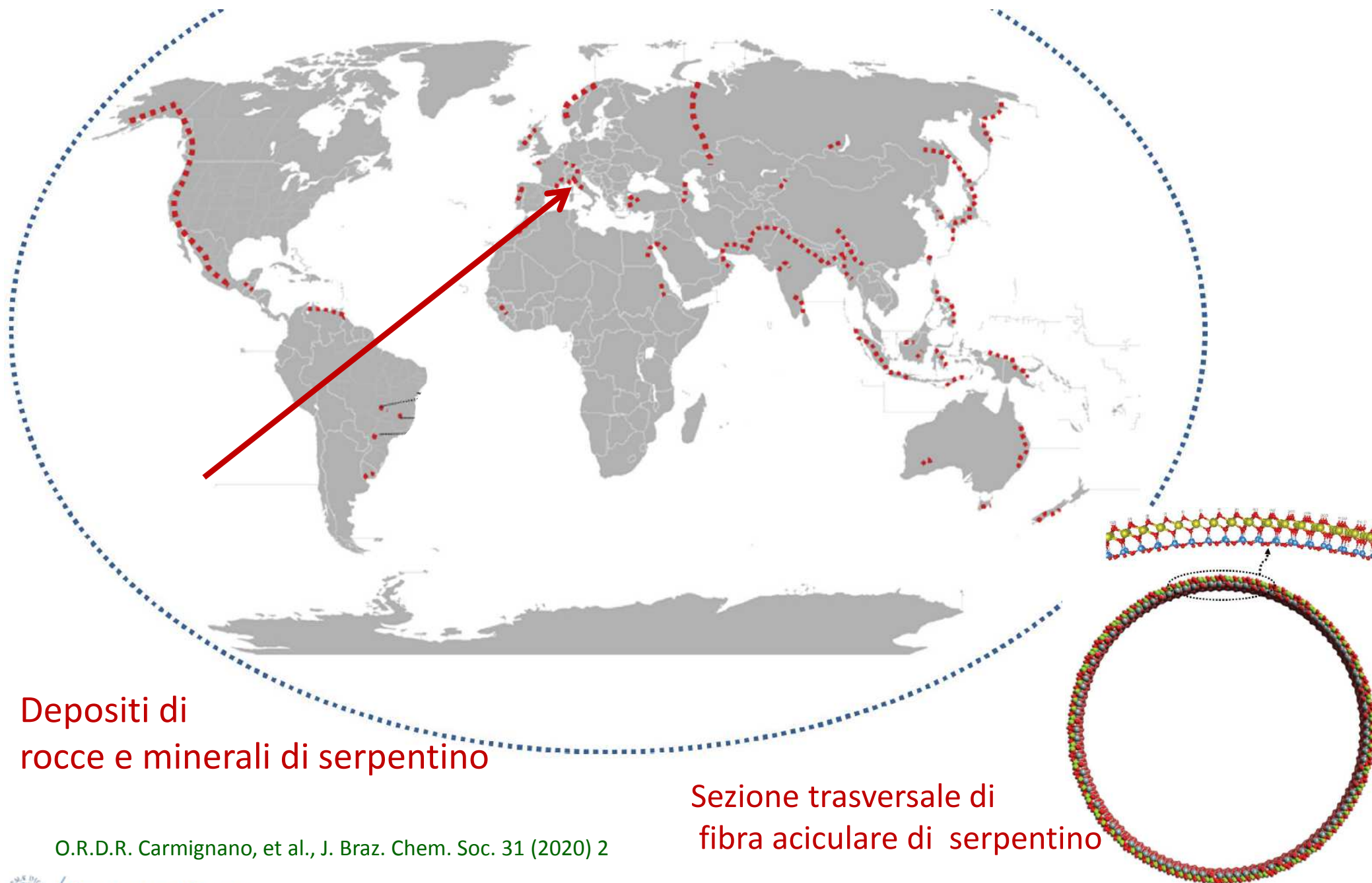
Magnetite
 Fe_3O_4

Fe = 2,5-13,5 %

Fe^{2+} (paramagnetico) e Fe^{3+}
sostituenti isomorfi di Mg^{2+}

Serpentino $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
(antigorite, crisotilo e lizardite,
polimorfi di un filosilicato idrato di magnesio)

L'ambiente è in grado di auto-depurarsi ?



Depositi di
rocce e minerali di serpentino

Sezione trasversale di
fibra aciculare di serpentino

O.R.D.R. Carmignano, et al., J. Braz. Chem. Soc. 31 (2020) 2

Ricapitolando ...

- ✓ La plastica è un materiale fondamentale per la qualità della vita e consente di ridurre consumi energetici emissioni di CO₂

ma è necessario

- ❖ saperla usare correttamente e solo dove è vantaggiosa e sostenibile
- ❖ NON disperderla nell'ambiente (e possibilmente NON inviarla in discarica)
- ❖ **STUDIARE** gli effetti delle micro- e nano-plastiche sugli organismi viventi

ricordando che

- ❖ raccogliere **ANCHE** un solo tappo di plastica da una spiaggia può prevenire la formazione di MILIARDI di microplastiche
- ❖ **l'ambiente naturale è resiliente (se non si esagera)**