

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, CHIMICA, AMBIENTALE E DEI MATERIALI

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E IL TERRITORIO

TESI DI LAUREA

in

Gestione e trattamento acque

**INDAGINI SPERIMENTALI PER LA DETERMINAZIONE DI
MICROPLASTICHE NELLE ACQUE REFLUE E NEI FANGHI DI
DEPURAZIONE**

CANDIDATA:

Isabella Casadei

RELATORE:

Chiar.mo Prof. Maurizio Mancini

CORRELATORI:

Ing. Luigi Petta

Dott.ssa Roberta Guzzinati

Anno Accademico 2020/2021

Sessione I

SOMMARIO

1	INTRODUZIONE	9
2	ECOTOSSICOLOGIA	17
3	CENNI DI NORMATIVA EUROPEA E NAZIONALE	27
3.1	TUTELA DELLA RISORSA IDRICA.....	27
3.1.1	<i>RIUTILIZZO DELL'ACQUA</i>	28
3.1.2	<i>REGOLAMENTO 2020/741</i>	29
3.2	RIUTILIZZO DEI FANGHI DI DEPURAZIONE.....	30
3.3	ALTRE POLITICHE EUROPEE.....	31
3.3.1	<i>COM (2013)0123 LIBRO VERDE: UNA STRATEGIA EUROPEA PER I RIFIUTI DI PLASTICA NELL'AMBIENTE</i>	31
3.3.2	<i>COM (2018)28: STRATEGIA EUROPEA PER LA PLASTICA NELL'ECONOMIA CIRCOLARE</i> ..	31
3.3.3	<i>COM (2020)98: UN NUOVO PIANO D'AZIONE PER L'ECONOMIA CIRCOLARE PER UN'EUROPA PIÙ PULITA E PIÙ COMPETITIVA</i>	32
3.3.4	<i>DIRETTIVA (UE) 2018/851 del 22/05/2018 che modifica la Direttiva 2008/98/CE Direttiva Quadro sui rifiuti:</i>	33
3.3.5	<i>Regolamento REACH 1907/2006</i>	33
3.3.6	<i>Regolamento sull'etichettatura degli pneumatici 1222/2009</i>	34
3.4	POLITICHE ITALIANE.....	34
4	MICROPLASTICHE NEGLI IMPIANTI DI DEPURAZIONE	37
4.1	FUNZIONAMENTO DI UN IMPIANTO DI DEPURAZIONE.....	38
4.2	MP NELLA LINEA ACQUE.....	42
4.2.1	<i>TECNOLOGIE FUNZIONALI ALLA RIMOZIONE DI MP DALLE ACQUE</i>	43
4.2.2	<i>TIPOLOGIE DI MICROPLASTICHE IN USCITA DA DEPURATORI</i>	51
4.3	MICROPLASTICHE NELLA LINEA FANGHI.....	52
4.3.1	<i>MP IN FANGHI PER IL RIUTILIZZO AGRICOLO</i>	54
4.3.2	<i>TECNOLOGIE FUNZIONALI ALLA RIMOZIONE DI MP DAI FANGHI</i>	56
4.4	ALCUNI EFFETTI DELLE MP NEI TRATTAMENTI DI UN DEPURATORE.....	58
5	RICERCA DI MP NEGLI IMPIANTI DI TRATTAMENTO ACQUE REFLUE	61
5.1	METODI DI CAMPIONAMENTO IN ACQUE REFLUE E FANGHI.....	61
5.1.1	<i>CAMPIONAMENTO NELLA LINEA ACQUE</i>	61

5.1.2	CAMPIONAMENTO NELLA LINEA FANGHI	63
5.2	PRETRATTAMENTO DEI CAMPIONI	64
5.3	DETERMINAZIONE ANALITICA.....	66
5.4	ESPRESSIONE DEI RISULTATI.....	69
6	QUADRO DELLE ATTIVITA' SVOLTE.....	71
7	IMPIANTI CAMPIONATI	73
7.1	IMPIANTO 1	73
7.2	IMPIANTO 2	74
8	CAMPIONAMENTO.....	77
8.1	LINEA ACQUE	77
8.2	LINEA FANGHI.....	79
9	CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI DI ACQUE E FANGHI	81
9.1	SOLIDI.....	81
9.1.1	ACQUE.....	81
9.1.2	FANGHI	82
9.2	PRETRATTAMENTO	84
9.2.1	LINEA ACQUE.....	84
9.2.2	LINEA FANGHI	89
10	ANALISI MEDIANTE OSSERVAZIONE ALLO STEREOMICROSCOPIO E ATR-FTIR.....	97
10.1	IMMAGINI ALLO STEREOMICROSCOPIO E SPETTRI-IR	98
11	RISULTATI E DISCUSSIONI.....	101
11.1	CARATTERIZZAZIONE POLIMERICA CON ATR-FTIR	101
11.1.1	IMPIANTO 1.....	101
11.1.2	IMPIANTO 2.....	113
11.1.3	CAMPIONI DI CONTROLLO.....	128
11.2	ELABORAZIONE DEI DATI	130
11.2.1	LINEA ACQUE.....	130
11.2.2	LINEA FANGHI	149
12	CONCLUSIONI.....	157
12.1	SVILUPPI FUTURI.....	162

13 BIBLIOGRAFIA 165

1 INTRODUZIONE

Il termine microplastica comunemente indica ogni tipologia di frammento di materiale plastico con diametro (o il lato lungo) compreso tra 1 μm e 5 mm (Figura 1) (PIETRELLI; S. CIADAMIDARO; F. COLUCCI; V. IANNILLI et al., 2018-2019; XU; MA; JI; PAN et al., 2020). Tuttavia, a causa dell'estrema diversificazione e della mancanza di uniformità nei criteri per la classificazione, una definizione univoca di microplastica non è ancora stata concordata. La definizione che l'ECHA (European Chemicals Agency) ha fornito nel 2019 specifica precisamente il range dimensionale di appartenenza e le definisce come particelle o fibre contenenti polimeri solidi, alle quali possono essere aggiunti additivi o altre sostanze, dove le particelle hanno dimensioni comprese tra 1 nm e 5 mm e le fibre hanno lunghezza compresa tra 3 nm e 15 mm, con rapporto lunghezza/diametro > 3 (MARTELLONE; LUCENTINI; MATTEI; DE VINCENZO *et al.*, 2021).



Figura 1 Microplastiche (HOLLMAN, 2016).

Le MP fanno parte del gruppo dei contaminanti emergenti ampiamente diffusi nell'ambiente. Sono da tempo studiate per i possibili effetti sulla salute umana e animale, ma ancora necessitano di studi approfonditi riguardo la loro origine, diffusione, trasporto di inquinanti, modalità di degradazione e rischi associati (PIETRELLI; S. CIADAMIDARO; F. COLUCCI; V. IANNILLI et al., 2018-2019; XU; MA; JI; PAN et al., 2020).

Le principali fonti di MP che attraversano poi il comparto di trattamento acque possono portare alla contaminazione della nostra catena alimentare (Figura 2).

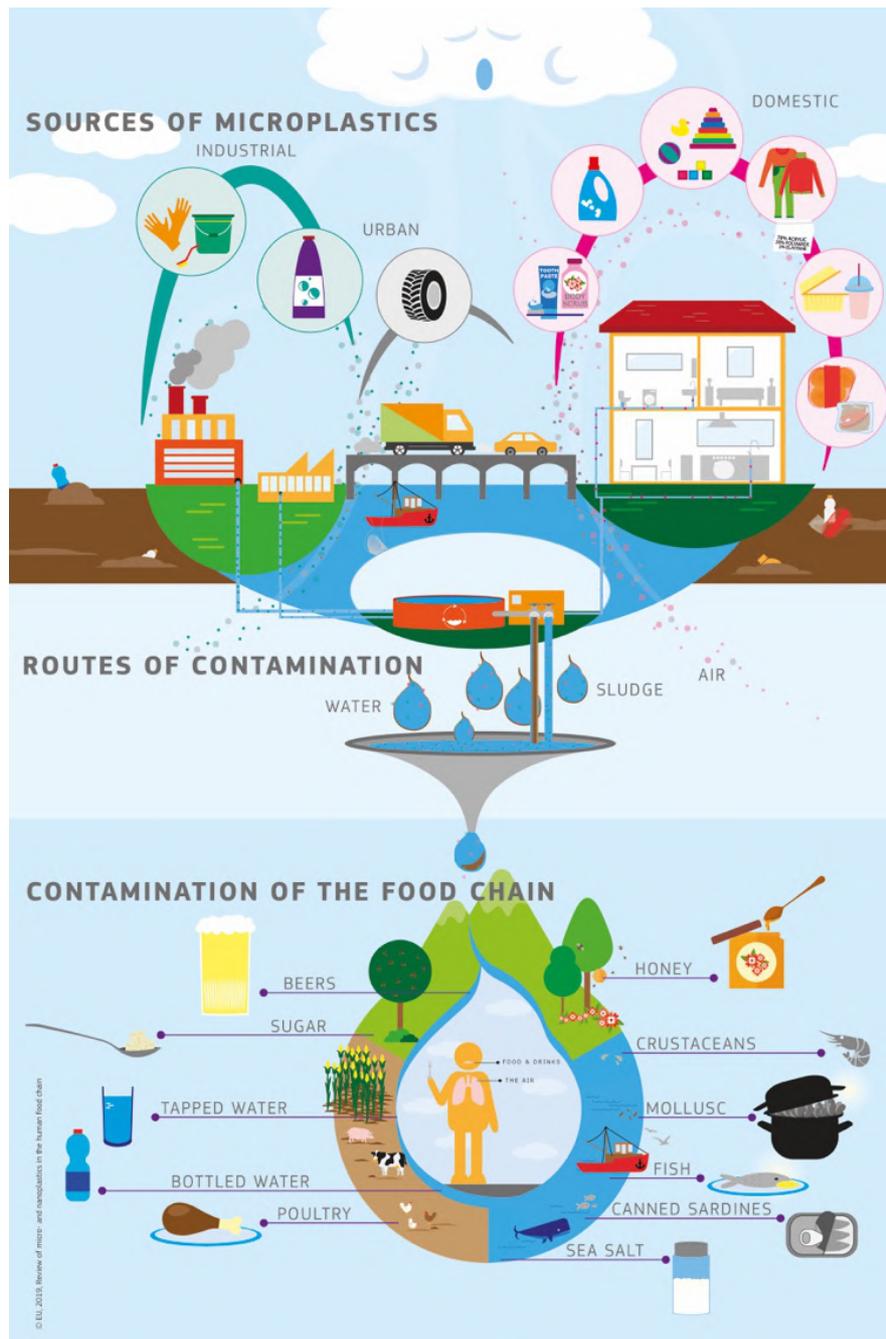


Figura 2 Fonti di microplastiche, vie di trasporto e contaminazione della catena alimentare (EUROPEAN UNION, 2020)

Le microplastiche si suddividono in due categorie: microplastiche primarie e microplastiche secondarie.

Per microplastiche primarie si intende quelle prodotte intenzionalmente di dimensioni microscopiche come le microsferine nei prodotti per la cura personale (creme, scrub esfolianti, dentifrici, cosmetici, ecc.), i pellet utilizzati per la produzione di materie prime e plastica oppure la polvere di plastica utilizzata per lo stampaggio (HIDAYATURRAHMAN; LEE, 2019; XU;

MA; JI; PAN *et al.*, 2020). Fonti di microplastiche di tipo primario possono essere anche industrie tessili e farmaceutiche (XU; MA; JI; PAN *et al.*, 2020).

Le microplastiche secondarie derivano invece dalla degradazione chimica o meccanica di plastiche più grandi come contenitori o imballaggi, reti, pellicole, pneumatici, ecc. Alla base della loro formazione ci sono processi di invecchiamento e l'azione di agenti atmosferici, come ad esempio radiazioni UV, idrolisi, abrasione da onde e vento, degradazione termica e degradazione microbica.

Per riuscire a contrastare il trend in crescita di inquinamento di microplastiche è fondamentale conoscere le fonti principali di immissione in ambiente e i meccanismi di trasporto ad esse associate (Figura 3).

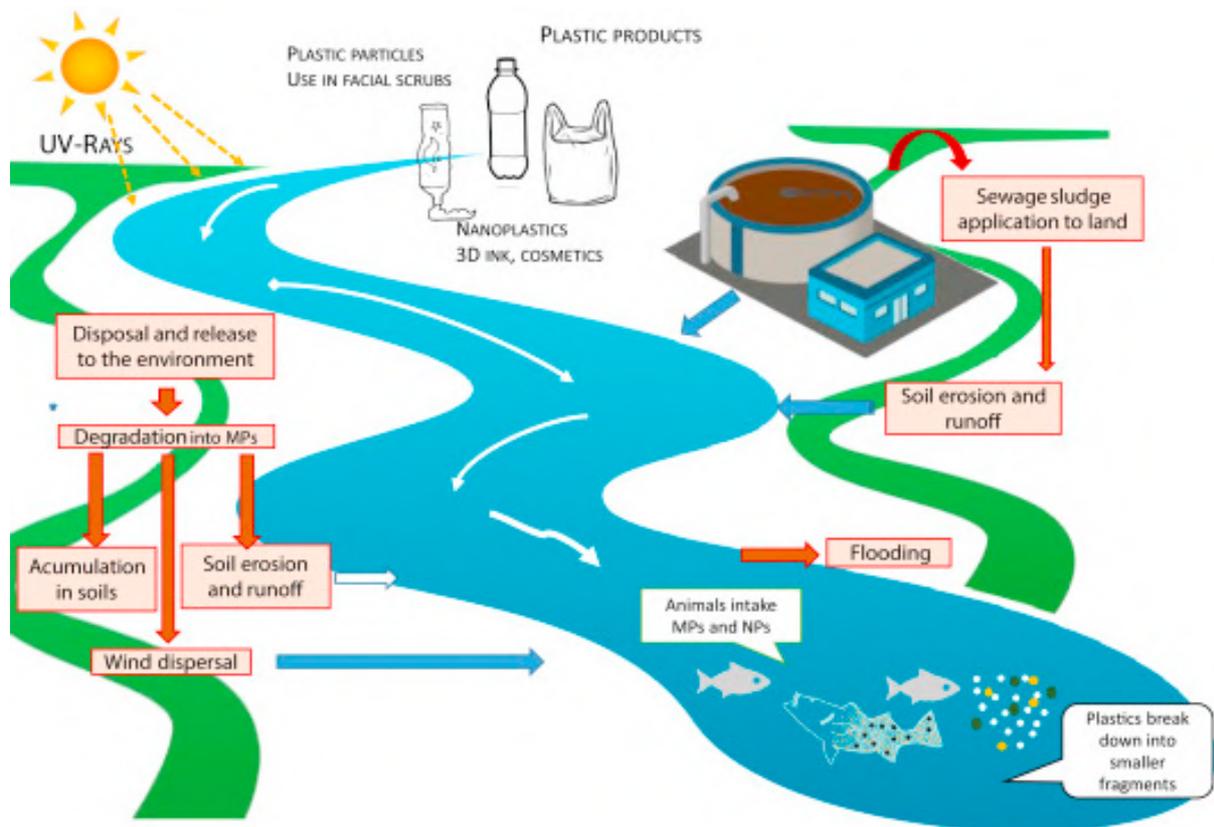


Figura 3 Mappa concettuale dell'origine, del trasporto e del destino delle MP (PICO; ALFARHAN; BARCELO, 2019).

Le MP sono riscontrate in modo ubiquitario in tutte le matrici ambientali. Infatti, dato il loro peso e dimensioni ridotte, possono anche essere facilmente trasportate in aria anche per lunghe distanze (EBERE; WIRNKOR; EVELYN; IBE *et al.*, 2019) (Figura 4).

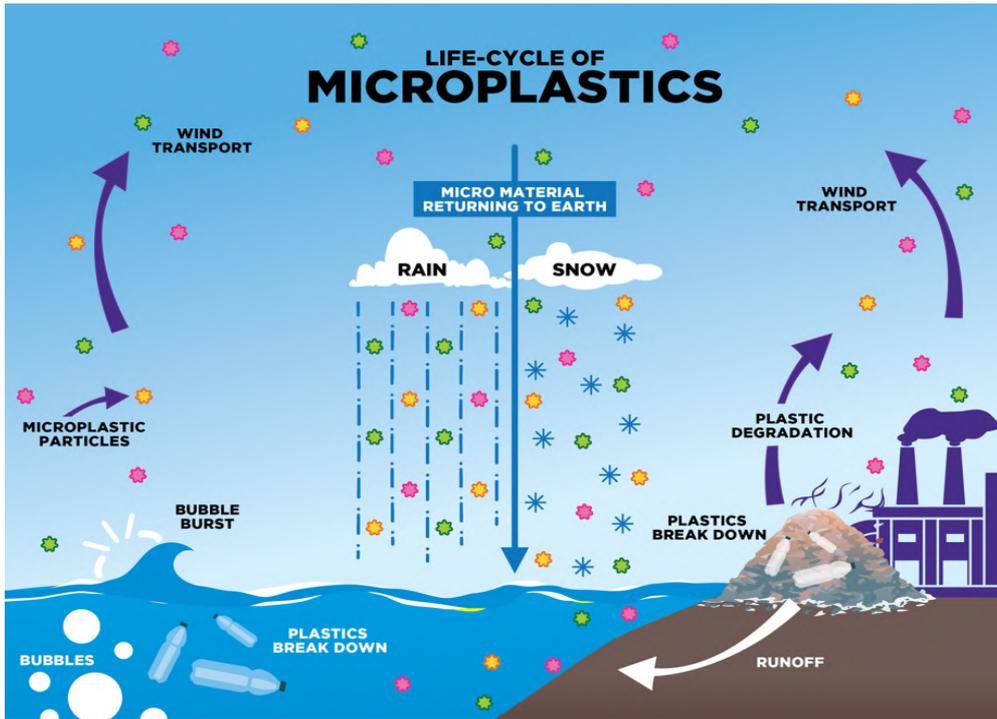


Figura 4 Ciclo delle microplastiche in aria, acqua.e suolo (MALLAVARAPU, 2021).

Una volta raggiunto l'ambiente le microplastiche sia primarie che secondarie, sono sottoposte ad ulteriori processi come decolorazione, modifiche morfologiche e della struttura cristallina, riduzione di dimensione e possono inoltre fungere da substrato permettendo la crescita di un biofilm sulla superficie che ne modifica la densità (GUO; WANG, 2019) (Figura 5).

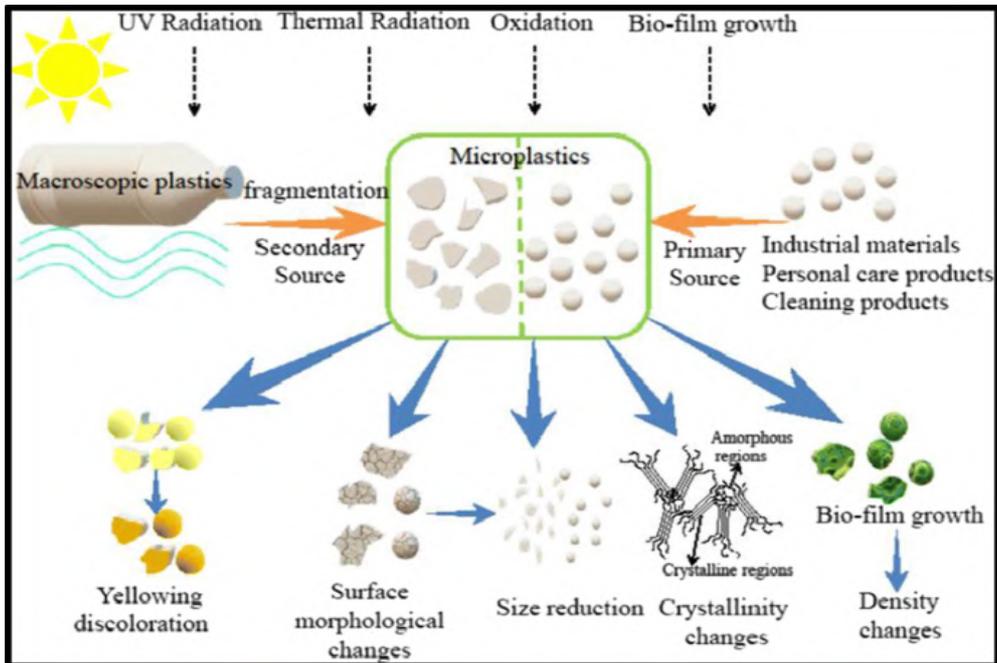


Figura 5 Trasformazioni subite da microplastiche primarie e secondarie una volta immerse nell'ambiente (GUO; WANG, 2019)

Tra le principali fonti di microplastiche in ambiente si possono citare le particelle polimeriche fabbricate per scopi specifici (es. prodotti cosmetici o inchiostro per stampanti 3D) e i frammenti polimerici che si originano in seguito a fotodegradazione UV, azioni meccaniche, idrolisi o degradazione microbica. Tutte queste tipologie di plastiche sono state ritrovate nell'ambiente marino, nei corsi di acqua dolce e negli scarichi degli impianti di trattamento delle acque reflue. In Figura 6 si possono principalmente osservare alcuni meccanismi di immissione di MP nell'ambiente acquatico con focus sui processi legati ai trattamenti acque.

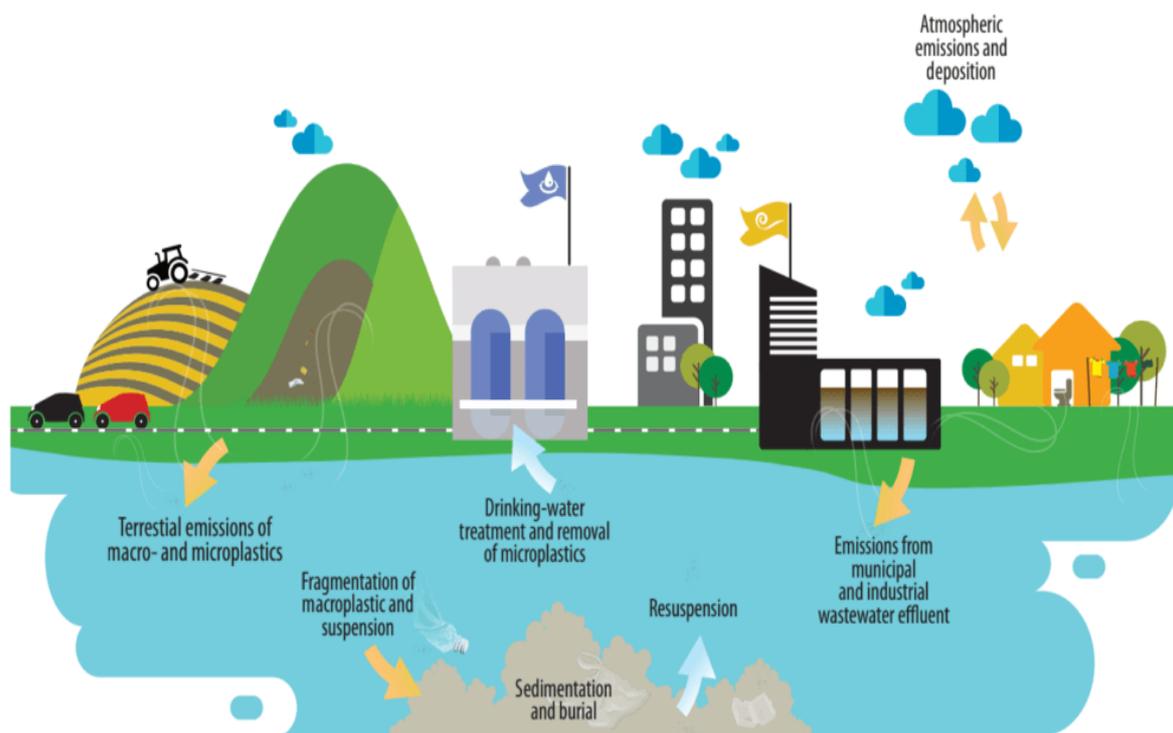


Figura 6 Alcune potenziali fonti e meccanismi di trasporto di materiali di plastica e microplastica in acqua (WHO, 2019)

Dagli studi scientifici pubblicati fino a giugno 2020 del database MEDLINE si ricavano le percentuali di microplastiche presenti in diversi ambienti acquatici (Figura 7). Si può vedere come le acque da impianto di depurazione rappresentino una parte importante della totalità di microplastiche trovate nei diversi comparti acquatici. Inoltre, la presenza di microplastiche nelle acque in bottiglia rappresenta un dato potenzialmente allarmante per quanto riguarda la salute umana e i rischi associati. Tuttavia, ad oggi è opinione comune, data la tipologia prevalente ritrovata nei campioni, che la contaminazione dell'acqua in bottiglia avvenga prevalentemente durante il packaging e l'imbottigliamento.

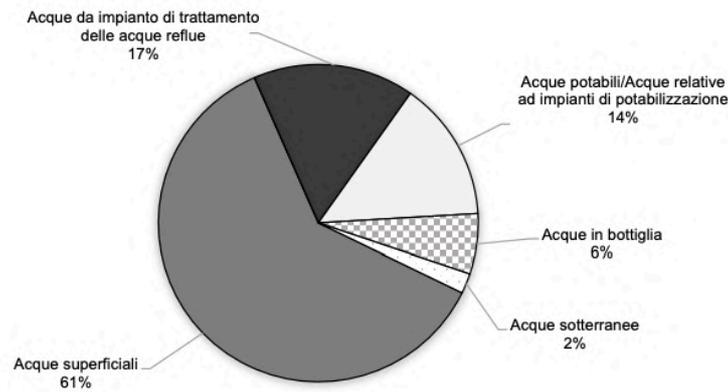


Figura 7 Percentuali di microplastiche presenti in diverse matrici acquose, pubblicazioni nel database MEDLINE (aggiornato a giugno 2020) (MARTELLONE; LUCENTINI; MATTEI; DE VINCENZO et al., 2021).

Si stima che ogni anno vengano rilasciate negli oceani tra le 4 e le 12 milioni di tonnellate di plastica. A questo ritmo si prevede che nel 2050 la quantità di plastica supererà quella di pesce. Questa crescente preoccupazione è parallela all'incremento che ha subito la sua produzione che da 49 milioni di tonnellate in Europa e 322 nel mondo nel 2015, è arrivata a 62 milioni di tonnellate in Europa e 360 milioni di tonnellate nel 2018 (BARCELÓ; PICÓ, 2019; EUROPE, 2019).

In Figura 8 si può vedere il quantitativo di rifiuti in plastica (blu) confrontato a quello delle microplastiche (arancione) rilasciate negli oceani.

Plastic pollution released into the world's oceans

The global release of primary microplastics into oceans is estimated at 1.5 million tons per year

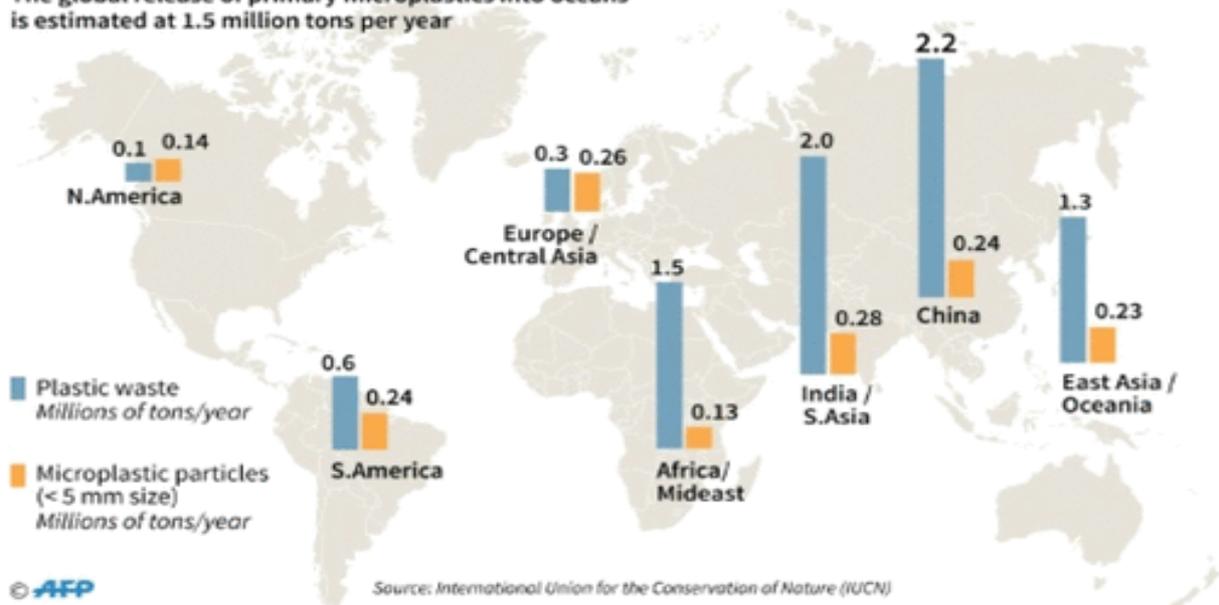


Figura 8 Rilascio globale di microplastiche negli oceani del mondo. Il confronto con la plastica è derivato dalla cattiva gestione dei rifiuti (PICÓ; BARCELÓ, 2019).

Si stimano scarichi giornalieri di microplastiche in un intervallo compreso tra 50.000 e 15 milioni di particelle (PICO; ALFARHAN; BARCELO, 2019).

Si pensi che in media una lavatrice potrebbe rilasciare 700.000 fibre nelle acque reflue dopo aver lavato un carico di 6 kg di bucato (NAPPER; THOMPSON, 2016).

Le microplastiche, una volta raggiunte le acque, possono depositarsi anche a livello dei sedimenti. Nei sedimenti marini, per esempio, si è visto che la portata dell'acqua, la profondità dei sedimenti e la distanza dalla costa influenzano l'abbondanza di microplastiche. Questo è stato dimostrato anche nello studio recente che ha interessato il Mar Giallo e il Mar Cinese Orientale dove l'abbondanza media di microplastiche nei sedimenti risulta correlata positivamente alla profondità di campionamento e l'abbondanza di microplastiche vicino alla costa (210-240 MP/kg di sostanza secca) può essere molto più elevata che nelle acque più lontane dalla costa (60-90 MP/kg di sostanza secca) (ZHANG; ZHOU; CUI; WANG *et al.*, 2019).

Le MP sono state anche ampiamente rilevate nei sistemi di acqua dolce di tutto il mondo, inclusi Asia, Europa, Nord America e Africa (XU; MA; JI; PAN *et al.*, 2020). Per esempio, nel fiume Saigon (Vietnam) è stata rilevata una concentrazione estremamente elevata di microplastiche da 172 a 419 MP/L (LAHENS; STRADY; KIEU-LE; DRIS *et al.*, 2018); nei Grandi Laghi del Nord America è stata riscontrata una concentrazione media di 0,016 MP/L; mentre, la quantità di microplastiche più elevata riscontrata in Europa, come riportato negli studi più recenti, è stata segnalata nel Lago di Ginevra, in Svizzera, raggiungendo 48.146 MP/km² galleggianti sulla superficie (LI; BUSQUETS; CAMPOS, 2020). Si riporta in Figura 9 la distribuzione delle MP per litro di acqua dolce al 2020.

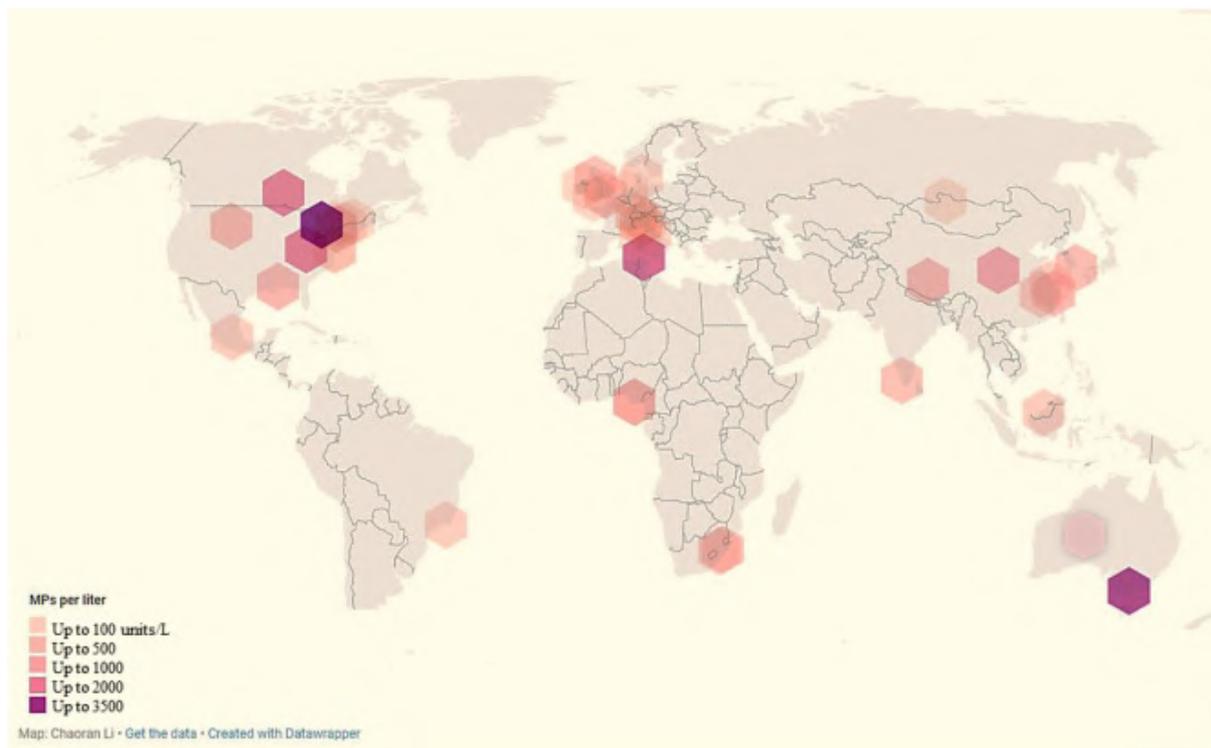


Figura 9 Mappa della distribuzione delle microplastiche nei sistemi di acqua dolce (MP/L) (LI; BUSQUETS; CAMPOS, 2020).

2 ECOTOSSICOLOGIA

La pericolosità delle microplastiche è strettamente legata alla loro lenta biodegradazione e persistenza nell'ambiente. Inoltre, la presenza di additivi come bisfenoli e ftalati e contaminanti adsorbiti sulla loro superficie quali per esempio policlorobifenili, idrocarburi policiclici aromatici, polibromodifenil eteri, le rendono potenzialmente tossiche per l'uomo con particolare riferimento al sistema endocrino (XU; MA; JI; PAN et al., 2020). Nel caso specifico delle sostanze plastificanti, si stima che possano rappresentare fino al 70% del peso totale della plastica mentre gli alchilfenoli endocrinologicamente attivi, come i bisfenoli, e i ritardanti di fiamma, inclusi diversi composti bromurati, costituiscono fino al 3% in peso di alcune materie plastiche.

L'immissione in ambiente di microplastiche rappresenta perciò un problema su scala globale non solo per lo stesso materiale polimerico ma per le sostanze ad esso collegate. Tutto l'ecosistema risente di questo inquinamento, ma in ambiente acquatico è stato identificato come una delle principali minacce (BARCELÓ; PICÓ, 2019). In particolare, il maggior numero di studi ad oggi disponibili riguarda gli ambienti marini, ricettori finali delle sostanze rilasciate negli ecosistemi acquatici, tuttavia stanno emergendo anche delle criticità legate ad ambienti di acqua dolce e terrestre.

A causa delle loro piccole dimensioni, dell'ampia superficie specifica e della non biodegradabilità, le microplastiche sono biodisponibili per un'ampia gamma di organismi acquatici e possono quindi indurre effetti tossici i cui impatti possono diffondersi lungo la catena alimentare, come si può vedere da Figura 10.

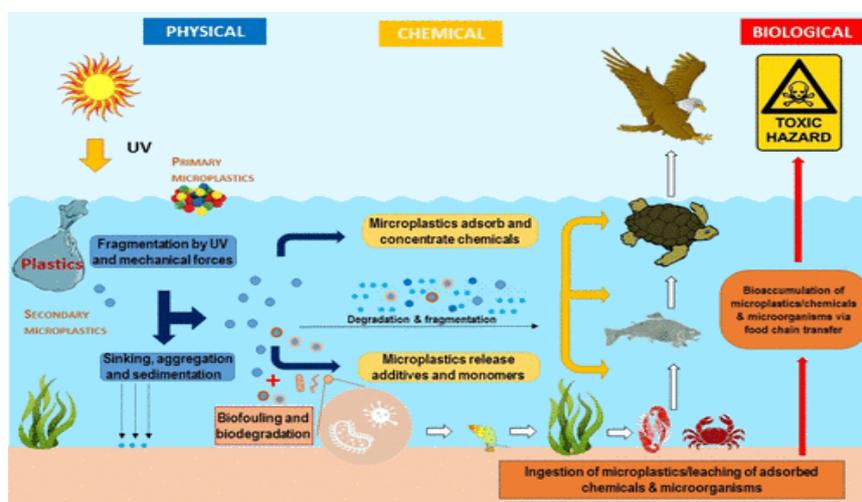


Figura 10 Processi fisici, chimici e biologici che subiscono le MP in ambiente acquatico (PICÓ; BARCELÓ, 2019).

Schematizzati in Figura 11 si trovano in generale i due meccanismi di danno associati alle microplastiche.



Figura 11 Meccanismo di danno associati alle microplastiche (MARTELLONE; LUCENTINI; MATTEI; DE VINCENZO *et al.*, 2021).

- In primo luogo, è stato associato un danno diretto dovuto all'interazione delle particelle di plastica con gli organi e i tessuti animali (danno particellare) che è quindi, associato all'inalazione o all'ingestione di microplastiche tramite l'esposizione ad aria, acqua o fonti di nutrimento contaminate. L'ingestione di MP è uno dei principali meccanismi alla base della loro tossicità (SCHERER; BRENNHOLT; REIFFERSCHIED; WAGNER, 2017). La capacità delle microplastiche di causare un danno diretto dipende principalmente dalle loro dimensioni. Infatti, la capacità meccanica di ingestione da parte dell'organismo è direttamente collegata alle dimensioni del suo apparato boccale, mentre la capacità di assorbimento a livello del sistema digestivo dipende dalle caratteristiche dell'apparato gastrointestinale. Ad esempio, particelle più grandi di 100 μm non possono essere ingerite dagli invertebrati acquatici alla base della rete trofica, inoltre hanno maggiore difficoltà ad essere assorbite nel tratto gastrointestinale umano, motivo per cui effetti sistemici attribuibili a microplastiche di dimensioni maggiori (>100 μm) sembrano da escludersi (come riportato in un rapporto dell'Istituto Superiore di Sanità del 2021) (MARTELLONE; LUCENTINI; MATTEI; DE VINCENZO *et al.*, 2021). Alcuni esempi di organismi acquatici in grado di ingerire microplastiche sono anfipodi, copepodi, arenicole,

cirripedi, mitili, crostacei decapodi, uccelli marini, pesci e tartarughe. (ROCHA-SANTOS; DUARTE, 2017). Gli effetti che sono stati evidenziati a livelli potenzialmente rilevanti includono il blocco del sistema digestivo o delle appendici degli invertebrati, la riduzione dello stimolo di alimentazione, l'abrasione dei tessuti o l'adsorbimento negli stessi, il blocco della produzione di alcuni enzimi, la diluizione dei nutrienti, la riduzione dei livelli di ormoni steroidei, una risposta immunitaria potenziata, una riproduzione alterata e quindi una riduzione del tasso di crescita e della fecondità. Sono inoltre stati riscontrati impatti negativi sulle generazioni successive. L'ingestione di microplastiche a concentrazioni elevate, è stata inoltre associata ad una irritazione e infiammazione intestinale nell'uomo. Sempre in relazione alle loro dimensioni, le microplastiche sarebbero dotate anche della capacità di accumularsi all'interno dei fagociti compromettendo la risposta immunitaria locale. Fenomeni di bioaccumulo e biomagnificazione sono alla base della pericolosità di questo contaminante emergente.

- In secondo luogo, un danno indiretto può essere attribuibile alle caratteristiche intrinseche del polimero particellare, alla capacità di interazione con l'ambiente circostante e alla possibile azione come vettore per altre tipologie di inquinanti (organici o inorganici), nonché per patogeni di varia natura. La natura idrofobica delle MP può inoltre consentire la formazione di un biofilm batterico sulla superficie delle particelle che, oltre ad alterarne la densità originaria, consente il trasporto di microrganismi. Questo può avere un impatto sulla comunità microbica preesistente e causare un potenziale scambio di materiale genetico, contribuendo alla diffusione dell'antibiotico-resistenza. Inoltre, viceversa, diversi tipi di nanoplastiche (1-100 nm) possono aderire alla superficie delle microalghe, causando un effetto shading che inibisce la fotosintesi (HJORTH; SØRENSEN; OLSSON; BAUN *et al.*, 2015). Sono comunque necessari ulteriori studi per comprendere appieno il ruolo delle microplastiche nella diffusione di patogeni e nello sviluppo delle antibiotico-resistenze. In ultima analisi, il rilascio di alcuni monomeri derivati dalla degradazione dei polimeri potrebbe provocare ulteriori effetti tossici, ancora poco studiati e approfonditi (MARTELLONE; LUCENTINI; MATTEI; DE VINCENZO *et al.*, 2021).

È stato quindi dimostrato che le MP causano effetti tossici su crescita, riproduzione e sopravvivenza, oltre che neurotossicità e stress ossidativo in ambiente acquatico (XU; MA; JI; PAN *et al.*, 2020). Tuttavia, riguardo al bioaccumulo e agli effetti biologici delle microplastiche negli ambienti marini e di acqua dolce rimane ancora molto da scoprire (XU; MA; JI; PAN *et al.*, 2020).

Nel 2016 l'EFSA ha individuato la necessità di indagare riguardo ai livelli di microplastiche presenti negli alimenti e sui potenziali effetti sulla salute umana dovuti all'esposizione (Figura 12).

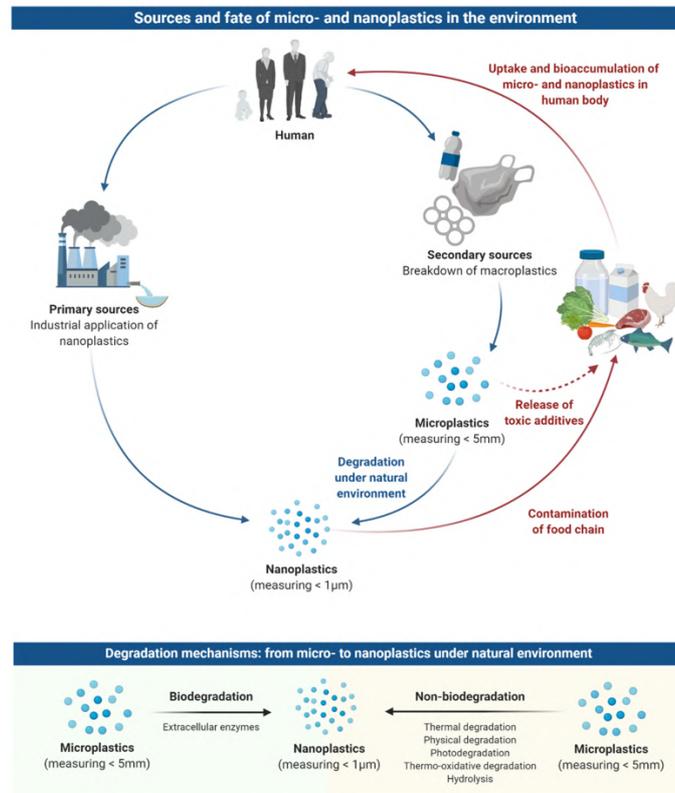


Figura 12 Fonti e destino delle micro e nano plastiche nell'ambiente (YEE; HII; LOOI; LIM et al., 2021)

Di recente sono stati pubblicati rapporti internazionali riguardo microplastiche e nanoplastiche, ma molti degli aspetti concernenti la sicurezza alimentare rimangono tuttora irrisolti. L'Eurobarometro 2019 dell'EFSA sulla sicurezza alimentare nell'Unione Europea ha rilevato che le microplastiche negli alimenti sono un argomento di crescente preoccupazione tra i cittadini dell'UE.

Ad esempio, la presenza di microplastiche nelle specie ittiche di interesse commerciale (seafood) rappresenta una potenziale minaccia anche per la salute umana (VAN CAUWENBERGHE; JANSSEN, 2014). È stato dimostrato infatti che un'ampia varietà di queste specie insieme a crostacei e bivalvi sono spesso contaminati da microplastiche, come si vede da Tabella 1 (BOUWMEESTER; HOLLMAN; PETERS, 2015).

Endpoint	Organismo	References
<i>Danno al DNA e differente espressione genica</i>	Echinodermi	(DELLA TORRE; BERGAMI; SALVATI; FALERI <i>et al.</i> , 2014)
<i>Danno al DNA e differente espressione genica</i>	Bivalvi	(AVIO; GORBI; REGOLI, 2015; PAUL-PONT; LACROIX; GONZÁLEZ FERNÁNDEZ; HÉGARET <i>et al.</i> , 2016; SUSSARELLU; SUQUET; THOMAS; LAMBERT <i>et al.</i> , 2016)
<i>Danno al DNA e differente espressione genica</i>	Pesci	(KARAMI; ROMANO; GALLOWAY; HAMZAH, 2016)
<i>Stress cellulare e danni al metabolismo</i>	Policheti	(WRIGHT; THOMPSON; GALLOWAY, 2013)
<i>Stress cellulare e danni al metabolismo</i>	Echinodermi	(DELLA TORRE; BERGAMI; SALVATI; FALERI <i>et al.</i> , 2014)
<i>Stress cellulare e danni al metabolismo</i>	Bivalvi	(AVIO; GORBI; REGOLI, 2015; CANESI; CIACCI; BERGAMI; MONOPOLI <i>et al.</i> , 2015; PAUL-PONT; LACROIX; GONZÁLEZ FERNÁNDEZ; HÉGARET <i>et al.</i> , 2016; SUSSARELLU; SUQUET; THOMAS; LAMBERT <i>et al.</i> , 2016)
<i>Stress cellulare e danni al metabolismo</i>	Pesci	(CEDERVALL; HANSSON; LARD; FROHM <i>et al.</i> , 2012; LU; ZHANG; DENG; JIANG <i>et al.</i> , 2016)
<i>Danni ai tessuti</i>	Pesci	(KARAMI; ROMANO; GALLOWAY; HAMZAH, 2016; LU; ZHANG; DENG; JIANG <i>et al.</i> , 2016; PEDÀ; CACCAMO; FOSSI; GAI <i>et al.</i> , 2016)
<i>Trasferimento nei tessuti</i>	Crostacei	(ROSENKRANZ; CHAUDHRY; STONE; FERNANDES, 2009)
<i>Trasferimento nei tessuti</i>	Mitili	(BROWNE; DISSANAYAKE; GALLOWAY; LOWE <i>et al.</i> , 2008)
<i>Trasferimento nei tessuti</i>	Pesci	(KASHIWADA, 2006)
<i>Danni alla respirazione</i>	Policheti	(GREEN; BOOTS; SIGWART; JIANG <i>et al.</i> , 2016)
<i>Danni alla respirazione</i>	Crostacei	(WATTS; URBINA; GOODHEAD; MOGER <i>et al.</i> , 2016)
<i>Alterazione dell'alimentazione</i>	Policheti	(BESSELING; WEGNER; FOEKEMA; VAN DEN HEUVEL-GREVE <i>et al.</i> , 2013; WRIGHT; THOMPSON; GALLOWAY, 2013)
<i>Alterazione dell'alimentazione</i>	Crostacei	(COLE; LINDEQUE; FILEMAN; HALSBAND <i>et al.</i> , 2015)
<i>Alterazione dell'alimentazione</i>	Bivalvi	(COLE; LINDEQUE; FILEMAN; HALSBAND <i>et al.</i> , 2015)
<i>Alterazione dell'alimentazione</i>	Pesci	(CEDERVALL; HANSSON; LARD; FROHM <i>et al.</i> , 2012)

Endpoint	Organismo	References
<i>Danni allo sviluppo larvale e alla riproduzione</i>	Crostacei	(BESSELING; WANG; LÜRLING; KOELMANS, 2014; COLE; LINDEQUE; FILEMAN; HALSBAND <i>et al.</i> , 2015)
<i>Danni allo sviluppo larvale e alla riproduzione</i>	Bivalvi	(SUSSARELLU; SUQUET; THOMAS; LAMBERT <i>et al.</i> , 2016)
<i>Danni allo sviluppo larvale e alla riproduzione</i>	Pesci	(LÖNNSTEDT; EKLÖV, 2016)
<i>Danni allo sviluppo larvale e alla riproduzione</i>	Collemboli	(ZHU; ZHANG; LI; TAN <i>et al.</i> , 2019)
<i>Diminuzione tasso di crescita e biomassa</i>	Crostacei	(BESSELING; WANG; LÜRLING; KOELMANS, 2014)
<i>Cambiamenti comportamento</i>	Pesci	(CEDERVALL; HANSSON; LARD; FROHM <i>et al.</i> , 2012; LÖNNSTEDT; EKLÖV, 2016)
<i>Aumento mortalità</i>	Crostacei	(OGONOWSKI; SCHÜR; JARSÉN; GOROKHOVA, 2016)
<i>Aumento mortalità</i>	Bivalvi	(BOUR; AVIO; GORBI; REGOLI <i>et al.</i> , 2018)
<i>Aumento mortalità</i>	Pesci	(MAZURAI; ERNANDE; QUAZUGUEL; SEVERE <i>et al.</i> , 2015)

Tabella 1 Principali effetti avversi causati dalle MP su specie di interesse commerciale (PIETRELLI; S. CIADAMIDARO; F. COLUCCI; V. IANNILLI *et al.*, 2018-2019).

Alcuni studi condotti su due bivalvi: *Mytilus edulis* e *Crassostrea gigas*, hanno dimostrato che, al momento del consumo, contenevano rispettivamente circa 0,40 MP/g ($0,36 \pm 0,07$ MP/g (peso umido) e, $0,47 \pm 0,16$ MP/g (peso umido). Di conseguenza è stato calcolato che l'esposizione alimentare annua per i consumatori europei di molluschi, può ammontare a 11.000 microplastiche all'anno (VAN CAUWENBERGHE; JANSSEN, 2014).

Un altro studio ha esaminato in particolare l'effetto della cottura della comune cozza sulla concentrazione di MP al suo interno, in particolare sono stati analizzati individui di *M. Galloprovincialis* provenienti da diversi Mari italiani (Adriatico, Ligure e Tirreno) (RENZI; GUERRANTI; BLAŠKOVIĆ, 2018). I test preliminari hanno mostrato che il processo di cottura ha ridotto in media del 14% le microplastiche all'interno del mollusco, riscontrando di conseguenza la presenza di MP nell'acqua di cottura caratterizzata però da MP di dimensioni inferiori rispetto a quelle presenti nell'animale crudo.

Inoltre, in piccoli gamberetti, come ad esempio il gambero grigio (*Crangon crangon*), anch'esso consumato comunemente, sono state ritrovate microplastiche nel tratto digestivo, nella testa e nelle branchie mentre, non sono state trovate nel tessuto edibile cioè muscolare

addominale. Tuttavia, essendo una specie di gamberetto molto piccolo, non sempre il tratto digerente è rimosso completamente quindi, potrebbe rappresentare comunque una fonte di MP per l'uomo (DEVRIESE; VAN DER MEULEN; MAES; BEKAERT *et al.*; 2015).

Altri studi hanno rilevato la presenza di microplastiche anche in alcune specie di pesci commerciali come la spigola (*Dicentrarchus labrax*), l'orata (*Diplodus vulgaris*) e la passera pianuzza (*Platichthys flesus*). In particolare, dal tratto gastrointestinale di 120 esemplari sono state contate un totale di 157 particelle (96% fibre), di conseguenza una media di $1,67 \pm 0,27$ MP per pesce. Anche se concentrazioni significativamente maggiori sono state ritrovate nell'orata (73%) con una preponderanza di polimeri di poliestere, polipropilene e rayon (fibra semi-sintetica) (BESSA; BARRÍA; NETO; FRIAS *et al.*, 2018).

L'inquinamento da microplastiche è un argomento di crescente preoccupazione non solo per gli oceani e le acque dolci ma anche per il comparto terrestre. Mentre per gli ambienti acquatici i primi studi sugli ecosistemi marini risalgono agli anni '70 la prima pubblicazione che accenna alle microplastiche nei suoli è del 2012 (RILLIG, 2012), e la maggior parte della letteratura è stata pubblicata solo dal 2016, come si può vedere da Figura 13. Entrambi i grafici sono stati prodotti dalle ricerche del 18 febbraio 2019 nel database ISI Web of Science in un intervallo di date compreso tra il 1990 e il 2019 (sebbene il grafico mostri solo dal 2012 al 2018, poiché non sono state trovate carte riguardo le MP nel suolo prima del 2012) (HELMBERGER; TIEMANN; GRIESHOP, 2020).

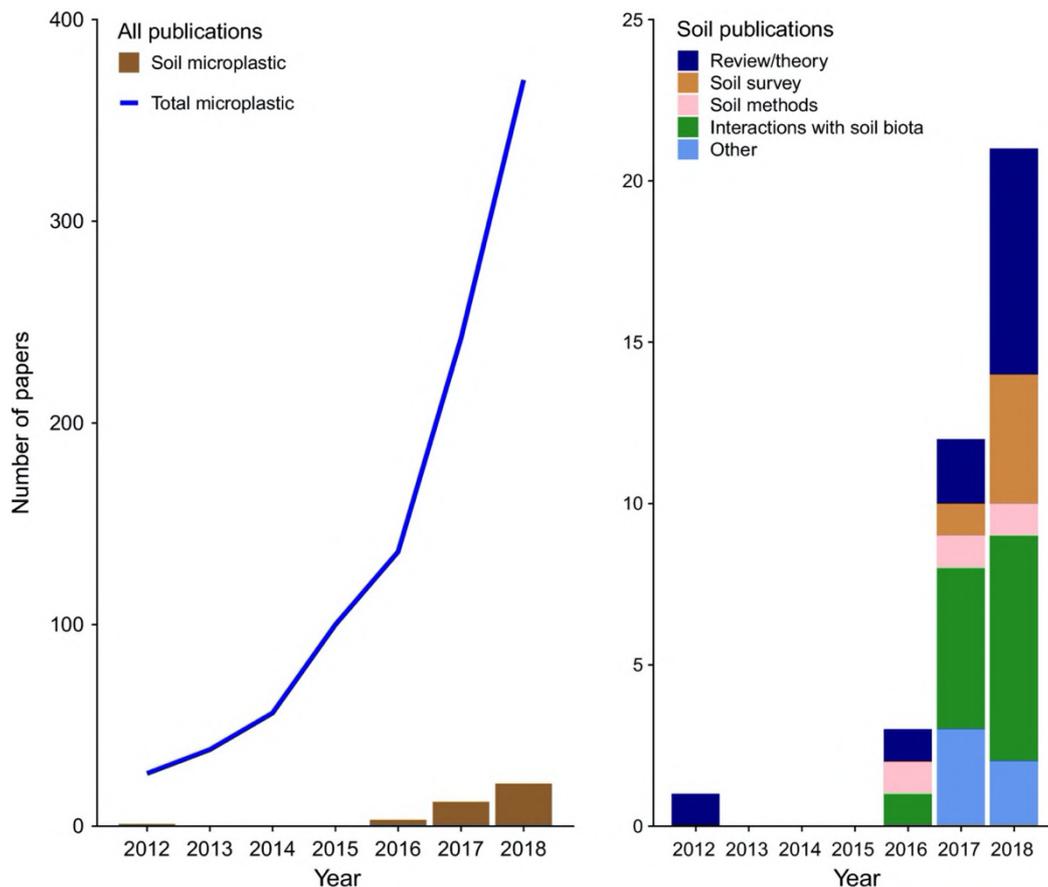


Figura 13 A sinistra: Numero di pubblicazioni riguardo le MP nel suolo dal 2012 al 2018 (barre marroni) rispetto al totale di quelle sulle MP (linea blu). A destra: pubblicazioni riguardo le MP nel suolo per categoria: in blu esaminano lavori passati o propongono nuove ipotesi; in marrone riguardano le MP nei terreni dei campi; in rosa descrivono nuove metodologie per l'estrazione o la quantificazione di MP dal suolo; in verde esaminano gli effetti delle MP e/o le interazioni con gli organismi viventi del suolo (HELMBERGER; TIEMANN; GRIESHP, 2020).

Da questi studi risulta che i suoli potrebbero essere ancora più sottoposti a tale inquinamento rispetto agli oceani, a causa della maggior quantità di MP che vengono rilasciate nei sistemi terrestri (HORTON; WALTON; SPURGEON; LAHIVE *et al.*; 2017). Come per il comparto acquatico gli impatti sugli ecosistemi terrestri possono dipendere sia direttamente dalle stesse MP che essere legati ad alcune sostanze tossiche che possono essere sia rilasciate che accumulate sulla loro superficie.

Come altri inquinanti di origine antropica, le microplastiche ed i composti ad esse associati, possono influenzare negativamente una serie di organismi del suolo attraverso diversi meccanismi spesso dipendenti dalla dimensione delle particelle, dalla forma e dal tipo di polimero portando al manifestarsi di effetti diversificati (HELMBERGER; TIEMANN; GRIESHP, 2020).

Questo fenomeno può essere particolarmente rilevante in terreni dediti all'agricoltura in cui si utilizzano fanghi di depurazione trattati come fertilizzanti. L'apporto di microplastiche e contaminanti a seguito del riutilizzo dei fanghi in agricoltura è un argomento di grande rilevanza a livello comunitario in quanto da letteratura risulta che la concentrazione di microplastiche all'interno dei fanghi può essere anche molto elevata. Questo ingresso di MP potrebbe contribuire ad un potenziale accumulo e ad una maggiore biodisponibilità (BAKIR; O'CONNOR; ROWLAND; HENDRIKS *et al.*; 2016) con conseguenti modifiche delle condizioni ambientali.

Non sono ancora chiari i rischi associati alle microplastiche per il biota terrestre, alcuni studi hanno evidenziato come le microparticelle abbiano un effetto negativo sul *Lumbricus terrestris* (KOYUNCUOĞLU; ERDEN; 2021). È stato riscontrato che microsfele in polistirene possono essere ingerite da nematodi comportando un ingresso di queste MP nella catena alimentare terrestre. Un dato interessante riguarda la movimentazione delle MP nei terreni: le evidenze sperimentali confermano che il trasporto di MP, depositate in superficie, avvenga sia tramite processi fisici che mediante il biota (es. il lombrico muove le particelle, da strati inferiori verso strati superficiali, attraverso l'ingestione).

È stato invece dimostrato che le microplastiche possono penetrare nella cellula vegetale di semi, radici, culmi, foglie e frutti in base alla loro dimensione e tipo. Sono state inoltre identificate e quantificate in vegetali commestibili come carote, lattuga, broccoli, patate e in frutta come mela e pera, confermandone il rischio di contaminazione della catena alimentare anche a livello agricolo (OLIVERI CONTI; FERRANTE; BANNI; FAVARA *et al.*; 2020).

L'impatto ecologico delle MP sui terreni risulta difficile da predire ed è probabile che dipenda non solo dalle proprietà intrinseche della MP, ma anche delle interazioni che si possono instaurare tra i materiali polimerici ed altri contaminanti presenti in ambiente, nonché dalle interazioni con la componente biotica. In tale valutazione non si devono, inoltre, sottovalutare le caratteristiche ambientali che possono incidere sulla biodisponibilità. Anche l'analisi dei rischi e degli impatti potenziali delle MP sulla sostenibilità agricola e sulla salute umana e zootecnica deve essere prioritaria per garantire un riutilizzo sicuro dei rifiuti urbani. In una prospettiva più ampia, queste misure sono fondamentali per salvaguardare gli obiettivi che si pone l'economia circolare, compresi quelli che prevedono che i nutrienti biologici contenuti nei rifiuti possano essere reintrodotti in modo sicuro e sostenibile negli ecosistemi naturali e agricoli.

3 CENNI DI NORMATIVA EUROPEA E NAZIONALE

3.1 TUTELA DELLA RISORSA IDRICA

L'Unione Europea, nel corso degli anni, ha provveduto ad emanare linee guida, regolamenti e direttive per una corretta tutela e gestione della risorsa idrica a livello comunitario. Gli stati membri hanno recepito con decreti e leggi tali disposizioni al fine di tutelare a livello nazionale la risorsa acqua.

Relativamente al tema delle materie plastiche e microplastiche nelle acque, in questi anni sono in corso modifiche sostanziali e predisposizioni di azioni e nuovi regolamenti per far fronte a questo problema che ha assunto negli ultimi decenni una rilevanza globale in tutti i comparti idrici, ma non solo.

Alcune delle azioni dal carattere legislativo e non legislativo intraprese dalla Commissione europea per intervenire in modo specifico sul problema delle materie plastiche (macro e micro) nell'ambiente riguardano:

- obbligo per gli Stati Membri di adottare misure per ridurre il consumo delle borse di plastica e degli imballaggi;
- miglioramento del monitoraggio e della mappatura dei rifiuti marini, comprese le microplastiche, sulla base di metodi armonizzati a livello UE (Marine Strategy - Dir 2008/56/CE);
- esame delle opzioni d'intervento per ridurre il rilascio non intenzionale di microplastica da parte di pneumatici, tessuti e vernici;
- sviluppo di misure volte a ridurre la dispersione dei pellet di plastica (ad esempio, un sistema di certificazione lungo la catena di approvvigionamento della plastica);
- avvio del processo per limitare l'aggiunta intenzionale di microplastica ai prodotti tramite l'applicazione del regolamento REACH;
- stimolare il miglioramento delle conoscenze scientifiche, la mobilitazione dei cittadini e lo sviluppo - da parte di innovatori e scienziati - di soluzioni applicabili in tutto il mondo.

Come si può notare, le azioni per contrastare l'inquinamento ed intervenire sul monitoraggio delle microplastiche nelle acque toccano differenti settori tutti interconnessi tra loro in un'ottica di tutela e gestione circolare della risorsa idrica.

3.1.1 RIUTILIZZO DELL'ACQUA

Una svolta molto importante tocca il settore del riutilizzo delle acque al fine di ridurre lo sfruttamento dei corpi idrici. Esistono già due strumenti dell'Unione che menzionano e incoraggiano il riutilizzo dell'acqua, ma nei quali non è considerato il monitoraggio di microplastiche. Tali strumenti comunitari e i relativi riferimenti nazionali sono:

Direttiva 2000/60/CE (Direttiva Quadro sulle Acque – DQA)

Definisce il quadro giuridico per la protezione delle acque dolci europee; menziona tra le misure supplementari che gli Stati membri possono decidere di applicare, per conseguire gli obiettivi, il riutilizzo dell'acqua, insieme alla promozione dell'uso di tecniche di irrigazione a basso consumo idrico. Tra le acque potenzialmente riutilizzabili rientrano le acque reflue. (Allegato VI, parte B). La 2000/60 CE è stata recepita in Italia con il testo unico Ambientale (d.lgs. 152/06) che contiene, nella parte terza, la normativa in materia di tutela delle acque dall'inquinamento e di gestione delle risorse idriche.

Direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane

Riguarda la raccolta, il trattamento e lo scarico di acque reflue domestiche o di miscele di acque reflue domestiche e/o di acque piovane. La direttiva, all'art.12, dispone inoltre che le acque reflue che siano state sottoposte a trattamento debbano essere riutilizzate ogniqualvolta ciò risulti appropriato. La direttiva è stata recepita nel nostro ordinamento con il decreto legislativo n. 152/99, successivamente abrogato e sostituito dal decreto legislativo n. 152/06. Le norme relative alla direttiva sono contenute nella parte terza "Norme in materia di difesa del suolo e

lotta alla desertificazione, di tutela delle acque dall'inquinamento e di gestione delle risorse idriche” e nel relativo allegato 5 “Limiti di emissione degli scarichi idrici”.

Per quanto riguarda il riutilizzo di reflui in Italia il D.M. 185/03 riporta le norme tecniche per il riutilizzo delle acque reflue domestiche, urbane ed industriali attraverso la regolamentazione delle destinazioni d'uso e dei relativi requisiti di qualità, ponendo ulteriori obiettivi di qualità per i corsi d'acqua che risultano nel complesso più restrittivi di quelli previsti per lo scarico di acque reflue in acque superficiali (d.lgs. 152/06, Parte III, All. 5, Tabb. 1 e 3).

Le destinazioni ammissibili sono: scopo irriguo (alimentare e non, aree verdi, ricreative e sportive), civile (es. lavaggio strade), industriale (es. antincendio).

Da una valutazione della direttiva effettuata negli ultimi anni è emerso che alcuni aspetti devono essere migliorati al fine di un suo allineamento alle nuove azioni in materia di ambiente e clima. La commissione ha quindi avviato una pubblica consultazione in vista della revisione della Direttiva sulle acque reflue urbane (dir. 91/271/CEE) per acquisire pareri e osservazioni su come poterla migliorare anche in luce di come la pandemia da SARS CoC-2 abbia evidenziato il ruolo essenziale del settore acque nella tutela dell'ambiente e protezione della salute umana. I pareri espressi saranno utilizzati nella valutazione d'impatto che costituirà la base di conoscenze e informazioni per qualsiasi modifica della Direttiva.

3.1.2 REGOLAMENTO 2020/741

Sebbene tali direttive e leggi abbiano contribuito al miglioramento della qualità delle acque e degli scarichi nel corso degli anni, non prevedono alcun requisito in termini di quantità di plastica nell'effluente.

In tal senso un importante passo in avanti ha riguardato l'approvazione del regolamento UE 2020/741 recante prescrizioni minime per il riutilizzo dell'acqua, che si applica ogni volta che le acque reflue urbane trattate sono riutilizzate, in conformità dell'art. 12, paragrafo 1, della direttiva 91/271/CEE, a fini irrigui in agricoltura. In esso vengono stabilite *le prescrizioni minime applicabili alla qualità dell'acqua e al relativo monitoraggio, nonché disposizioni sulla gestione dei rischi, e sull'utilizzo sicuro delle acque affinate nel quadro di una gestione integrata delle risorse idriche.*

La parte più innovativa è che in base all'esito della valutazione del rischio, c'è la possibilità di estendere il pannello analitico, se necessario e opportuno per garantire un livello adeguato di protezione dell'ambiente e della salute umana e animale.

Tra le prescrizioni supplementari è incluso anche il monitoraggio di sostanze che destano preoccupazione come contaminanti emergenti e microplastiche.

Il regolamento si applicherà a decorrere dal 26/06/2023, ogni volta che le acque reflue urbane trattate saranno riutilizzate a fini irrigui in agricoltura, in conformità dell'articolo 12, paragrafo 1, della direttiva 91/271/CEE concernente il trattamento delle acque reflue urbane.

Con il nuovo regolamento europeo anche la normativa italiana dovrà aggiornarsi e prevedere un più stringente monitoraggio dei reflui ad uso irriguo.

3.2 RIUTILIZZO DEI FANGHI DI DEPURAZIONE

L'Unione Europea, oltre alle azioni e alle direttive per la tutela delle acque ha fornito importanti linee guida anche per la tutela del suolo. Tra queste, per le finalità legate alla presente tesi, è importante menzionare la direttiva 86/278/CEE concernente la protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura. In particolare, questa direttiva disciplina il corretto impiego dei fanghi di depurazione come fertilizzanti in terreni agricoli fornendo le indicazioni per evitare effetti nocivi sull'ambiente e sulla salute umana. L'utilizzo dei fanghi è effettuato tenendo conto del fabbisogno di sostanze nutritive delle piante senza però compromettere la qualità di suolo e di acque superficiali o sotterranee.

L'utilizzo dei fanghi di depurazione in agricoltura deve quindi essere monitorato in quanto possono essere presenti al loro interno sostanze tossiche in quantità o in concentrazioni tali da presentare un pericolo per la salute dell'uomo e dell'ambiente. Attualmente la direttiva in oggetto stabilisce valori limite di concentrazione solamente per i contaminanti appartenenti alla famiglia dei metalli pesanti.

Nel Piano d'Azione per l'Economia Circolare dell'Unione Europea approvato l'11 marzo 2020 (COM/2020/98), è prevista la possibilità di una revisione di tale direttiva. Secondo le evidenze emerse negli ultimi anni, la Commissione ritiene infatti che tale direttiva non soddisfi più le esigenze e le aspettative di tutela ambientale. Per esempio, ritiene che vada correttamente

regolamentata per quanto riguarda la classe dei contaminanti emergenti tra cui possono essere ricompresi farmaci e anche microplastiche.

Come per la revisione della direttiva sulle acque reflue, la commissione ha aperto una consultazione pubblica per conoscere il punto di vista dei soggetti interessati. Tale consultazione è aperta a tutti i cittadini, operatori ed enti interessati (come le autorità pubbliche a livello locale). Questa nuova iniziativa della Commissione permetterà di raccogliere pareri per la valutazione dell'efficacia della direttiva e anche di analizzare rischi e opportunità legate alla gestione dei fanghi di depurazione in agricoltura.

3.3 ALTRE POLITICHE EUROPEE

La politica per il contenimento di microplastiche tocca anche molti altri campi, si riportano in breve le principali normative di settore:

3.3.1 COM (2013)0123 LIBRO VERDE: UNA STRATEGIA EUROPEA PER I RIFIUTI DI PLASTICA NELL'AMBIENTE.

L'obiettivo del Libro verde è stato quello di avviare un'ampia riflessione su possibili risposte alle sfide politiche pubbliche poste dai rifiuti di plastica. Inoltre, viene sollevata la preoccupazione per i possibili effetti delle microplastiche primarie e secondarie sia sull'ecosistema che sulla salute umana.

3.3.2 COM (2018)28: STRATEGIA EUROPEA PER LA PLASTICA NELL'ECONOMIA CIRCOLARE.

Entrata in vigore il gennaio 2018 prevede specifiche misure per la microplastica deliberatamente aggiunta ai prodotti e per la plastica oxo-degradabile, nonché misure relative alle microplastiche derivanti da altre fonti (es. pneumatici, tessuti e pellet di plastica). In allegato 1 alla COM (2018)28 è riportato l'elenco delle strategie da attuare per la riduzione di rifiuti plastici e per una corretta gestione delle microplastiche.

Nella comunicazione viene inoltre menzionata la necessità di produrre tecnologie per il recupero di microplastiche dall'ambiente specialmente con la finalità che non vengano raggiunti i bacini idrici, in particolare il mare e gli oceani.

Nell'ambito di questa strategia è stato raggiunto un accordo politico provvisorio tra Parlamento europeo e Consiglio dell'Unione europea sulle nuove norme riguardanti la plastica monouso. L'accordo di oggi si basa sulla proposta: "Plastica monouso: nuove norme UE per ridurre i rifiuti marini" presentata a maggio al fine di proteggere i cittadini e l'ambiente dall'inquinamento causato dai rifiuti di plastica e favorire al tempo stesso la crescita e l'innovazione.

Le misure già previste nell'ambito della strategia dell'UE sulla plastica sono state integrate con la proposta COM (2018)340 che è specifica per prevenire e ridurre i rifiuti di macroplastica prodotti da articoli monouso e attrezzi da pesca contenenti plastica, colmando le lacune individuate nella legislazione e nelle azioni esistenti e consolidando ulteriormente l'approccio sistemico dell'UE al problema.

3.3.3 COM (2020)98: UN NUOVO PIANO D'AZIONE PER L'ECONOMIA CIRCOLARE PER UN'EUROPA PIÙ PULITA E PIÙ COMPETITIVA.

Nell'ultimo piano per l'economia circolare si evince come il problema della gestione delle materie plastiche e delle MP sia un tema su cui la UE prevede di operare negli anni sotto diversi fronti. La strategia dell'UE per la plastica nell'economia circolare ha infatti dato il via ad un insieme articolato di iniziative per affrontare un problema che preoccupa seriamente l'opinione pubblica. Tuttavia, poiché si prevede che il consumo di plastica raddoppierà nei prossimi 20 anni, la Commissione adotterà ulteriori misure mirate a risolvere i problemi di sostenibilità creati da questo materiale onnipresente e continuerà a promuovere un approccio concertato per far fronte all'inquinamento da plastica a livello globale. Per incrementare l'utilizzo della plastica riciclata e contribuire all'uso più sostenibile della plastica, la Commissione adotterà disposizioni vincolanti relative al contenuto riciclato e misure per la riduzione dei rifiuti per prodotti fondamentali quali gli imballaggi, i materiali da costruzione e i veicoli, tenendo conto anche delle attività dell'Alleanza per la plastica circolare.

Parallelamente all'adozione delle misure volte a ridurre i rifiuti di plastica, la Commissione affronterà la questione della presenza di microplastiche nell'ambiente:

- limitando le microplastiche aggiunte intenzionalmente e adottando misure relative ai pellet, alla luce del parere dell'Agenzia europea per le sostanze chimiche;
- predisponendo l'etichettatura, la standardizzazione, la certificazione e misure di regolamentazione per quanto concerne il rilascio accidentale di microplastiche, tra cui misure volte ad aumentare la cattura delle microplastiche in tutte le fasi del ciclo di vita dei prodotti;
- sviluppando e armonizzando ulteriormente i metodi per misurare le microplastiche rilasciate in modo non intenzionale, in particolare dagli pneumatici e dai prodotti tessili, e fornendo dati armonizzati sulle concentrazioni di microplastiche nel mare;
- colmando le lacune nelle conoscenze scientifiche relative al rischio e alla presenza delle microplastiche nell'ambiente, nell'acqua potabile e negli alimenti.

3.3.4 DIRETTIVA (UE) 2018/851 del 22/05/2018 che modifica la Direttiva 2008/98/CE Direttiva Quadro sui rifiuti:

Stabilisce un obiettivo di riciclaggio generale per i rifiuti domestici che si applica anche ai rifiuti di plastica. Rimane, ad ogni modo, un grande divario tra gli obblighi normativi e le attuali pratiche nella gestione dei rifiuti. Le misure intese a contrastare la dispersione dei rifiuti previste nella direttiva 2008/98/CE dovrebbero pertanto essere coordinate con le misure previste dalla direttiva 2008/56/CE e dalla direttiva 2000/60/CE del Parlamento europeo e del Consiglio. Ad oggi solo la direttiva 94/62/CE sugli imballaggi ha stabilito un obiettivo di riciclaggio specifico per gli imballaggi di plastica.

3.3.5 Regolamento REACH 1907/2006

Per quanto riguarda le microplastiche fa riferimento ai monomeri ed additivi plastici. In linea con le procedure REACH la Commissione ha avviato una procedura per limitare l'uso della microplastica aggiunta intenzionalmente e ha richiesto all'Agenzia europea per le sostanze chimiche di riesaminare la base scientifica per l'adozione di misure normative. Negli Stati Uniti e in Canada sono stati introdotti divieti di utilizzo della microplastica in specifici prodotti per la cura personale; diversi Stati membri dell'UE hanno inoltre notificato alla Commissione progetti di legge per vietare la microplastica in determinati prodotti cosmetici. Il Consiglio ha

invitato la Commissione ad adottare misure per vietare le MP, soprattutto quelle nei cosmetici e nei detergenti.

3.3.6 Regolamento sull'etichettatura degli pneumatici 1222/2009

Contribuisce a quanto richiesto nella comunicazione della Commissione «Strategia europea sulla plastica in un'economia circolare» riguardo alla necessità di studiare metodi per ridurre il rilascio non intenzionale di microplastica da parte degli pneumatici.

3.4 POLITICHE ITALIANE

Per quanto riguarda l'Italia, con particolare riferimento alla Strategia europea per la plastica nell'economia circolare, questa ha trovato una prima attuazione in Italia con l'art.1, comma 802, della legge 30 dicembre 2018 n.145 (Legge di bilancio 2019) che ha introdotto: l'art._226-quater nel d.lgs. n.152/2006 ("Plastiche monouso").

Il nuovo art.226-quater del codice dell'ambiente si preoccupa di prevenire la produzione di rifiuti da prodotti di plastica monouso e di quella dei materiali di origine fossile, di prevenire l'abbandono e di favorire la loro raccolta differenziata e il relativo riciclaggio, nonché di facilitare e promuovere l'utilizzo di beni di consumo ecocompatibili coerentemente con gli obiettivi indicati dalla Commissione europea nella "Strategia europea per la plastica nell'economia circolare".

A tal fine lo stesso articolo stabilisce che i produttori, su base volontaria e in via sperimentale, dal 1° gennaio 2019 fino al 31 dicembre 2023: a) adottano modelli di raccolta differenziata e di riciclo di stoviglie in plastica da fonte fossile con percentuali crescenti di reintroduzione delle materie prime seconde nel ciclo produttivo; b) producono, impiegano e avviano a compostaggio stoviglie fabbricate con bio-polimeri di origine vegetale; c) utilizzano entro il 31 dicembre 2023 biopolimeri, con particolare attenzione alle fonti di approvvigionamento nazionale, in modo massivo e in alternativa alle plastiche di fonte fossile per la produzione di stoviglie monouso.

Inoltre, il secondo comma dello stesso art.226-quater, prevede che, per le finalità e gli obiettivi di cui al comma 1, i produttori promuovono: a) la raccolta delle informazioni necessarie alla messa a punto di materie prime, processi e prodotti ecocompatibili e la raccolta dei dati per la costruzione di Life Cycle Assessment certificabili; b) l'elaborazione di standard qualitativi per

la determinazione delle caratteristiche qualitative delle materie prime e degli additivi impiegabili in fase di produzione e la determinazione delle prestazioni minime del prodotto durante le fasi di impiego, compreso il trasporto, lo stoccaggio e l'utilizzo; c) lo sviluppo di tecnologie innovative per il riciclo dei prodotti in plastica monouso; d) l'informazione sui sistemi di restituzione dei prodotti in plastica monouso usati da parte del consumatore.

Il successivo terzo comma dello stesso art.226-quater, dispone che le informazioni di cui alla lettera d) del comma 2 riguardano, in particolare: i sistemi di restituzione, di raccolta e di recupero disponibili; il ruolo degli utenti di prodotti di plastica monouso e dei consumatori nel processo di riutilizzo, di recupero e di riciclaggio dei prodotti di plastica monouso e dei rifiuti di imballaggio; ed il significato dei marchi apposti sui prodotti di plastica monouso.

Un passo importante in Italia sul tema delle MP è stato fatto anche con la Legge 205 27/12/2017. In base all'art. 1, comma 546 della legge 205 del 27 dicembre 2017, è vietato dal 1° gennaio 2020 mettere in commercio prodotti cosmetici da risciacquo ad azione esfoliante o detergente contenenti microplastiche. Si specifica che per microplastiche si intendono le particelle solide in plastica, insolubili in acqua, di misura uguale o inferiore a 5 millimetri, intenzionalmente aggiunte nei prodotti cosmetici di cui al comma 546; mentre per plastica ci si riferisce a polimeri modellati, estrusi o fisicamente manipolati in diverse forme solide, che, durante l'uso e nel successivo smaltimento, mantengono le forme definite nelle applicazioni previste.

4 MICROPLASTICHE NEGLI IMPIANTI DI DEPURAZIONE

L'attenzione della comunità scientifica relativamente alla presenza di microplastiche in ambiente è cresciuta esponenzialmente negli ultimi anni. Come mostrato in Figura 14 il numero di pubblicazioni scientifiche che correlano le microplastiche all'ambiente è cresciuto esponenzialmente.

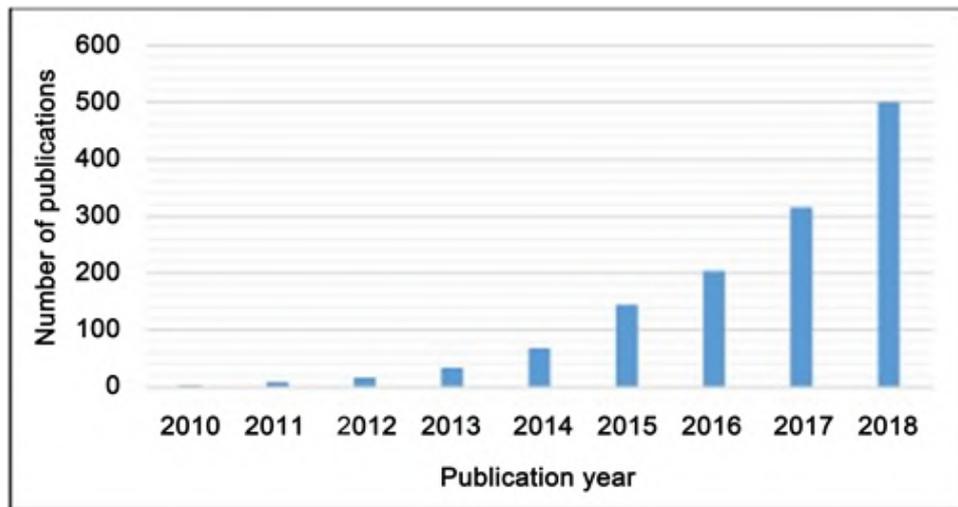


Figura 14 Pubblicazioni trovate con le parole chiave “microplastiche” E “ambiente” utilizzando il database Web of Science (Clarivate Analytics®) (HABIB; THIEMANN; KENDI, 2020).

Anche se la presenza delle microplastiche e il loro impatto sull'ambiente sono stati ampiamente studiati, le pubblicazioni in cui gli impianti di trattamento delle acque reflue possono essere considerati anche fonti puntuali di rilascio di microplastiche nell'ambiente hanno subito un forte incremento solo negli ultimi anni, non solo all'interno della comunità scientifica, ma anche nelle stesse agenzie governative (HABIB; THIEMANN; KENDI, 2020).

Dall'analisi delle informazioni raccolte da varie ricerche internazionali risulta che gli impianti di trattamento delle acque reflue sono una via importante per l'ingresso delle microplastiche nell'ecosistema. Queste possono raggiungere i comparti acqua e suolo sia attraverso l'effluente che attraverso il riutilizzo dei fanghi. Tuttavia, dalle attuali conoscenze non si può affermare precisamente a quanto ammonti la loro quota di immissione rispetto ad altre fonti come ad esempio trattamento rifiuti, usura del manto stradale o degli pneumatici e runoff.

I processi chiave che avvengono all'interno degli impianti di depurazione sono ottimizzati per l'abbattimento della sostanza organica e dei nutrienti, di conseguenza non sempre sono sufficienti a degradare altri contaminanti sebbene consistano in processi primari, secondari e a

volte terziari con tecnologie avanzate (HIDAYATURRAHMAN; LEE, 2019). Gli impianti di trattamento delle acque reflue, grazie alla presenza di queste tecniche convenzionali e innovative, riescono comunque a rimuovere molte delle microplastiche che ricevono mediante gli influenti. Tuttavia, non consentendone una rimozione totale, sono da considerarsi una delle principali fonti di input di microplastiche nell'ambiente, soprattutto a causa delle portate elevate di effluenti scaricate costantemente all'uscita. Il settore della depurazione delle acque deve quindi, affrontare in questi anni nuove sfide per la produzione di tecnologie affidabili ed economicamente vantaggiose per ottimizzare l'abbattimento di diversi contaminanti emergenti tra cui appunto ricomprese le microplastiche. (PICÓ; BARCELÓ, 2019).

Nei paragrafi che seguono si riporta una breve descrizione del funzionamento generale di un impianto di depurazione (4.1) e i risultati di un'attenta ricerca bibliografica sulle MP nella Linea Acque (4.2) e Linea Fanghi (4.3). I dati raccolti in questa ricerca hanno costituito la base e il termine di paragone per l'attuazione delle prove sperimentali oggetto di tesi.

4.1 FUNZIONAMENTO DI UN IMPIANTO DI DEPURAZIONE

Un impianto di trattamento delle acque reflue è costituito da una serie di manufatti (in genere in calcestruzzo armato) e apparecchiature, ognuno con specifiche funzioni con lo scopo finale di depurare l'acqua reflua grezza, urbana o industriale, da sostanze indesiderate che vengono concentrate sotto forma di fanghi. L'acqua trattata all'uscita dell'impianto viene poi trasferita ad un corpo recettore (fiume, lago, mare). Nello schema generico di un impianto di depurazione convenzionale a fanghi attivi, si possono distinguere due linee di trattamento: linea acque e linea fanghi (Figure 15 e 16).

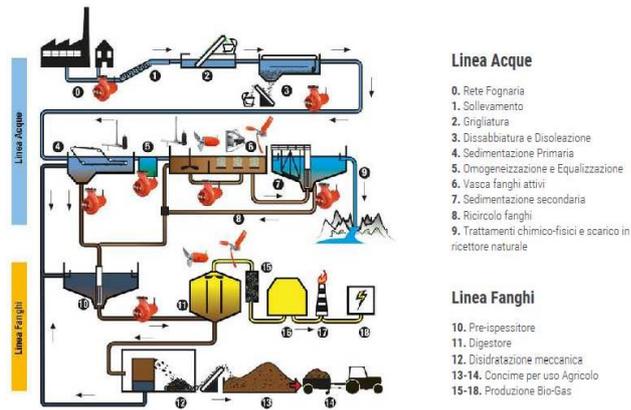


Figura 15 Schema di un impianto di depurazione convenzionale a fanghi attivi (ROMANO, 2017).

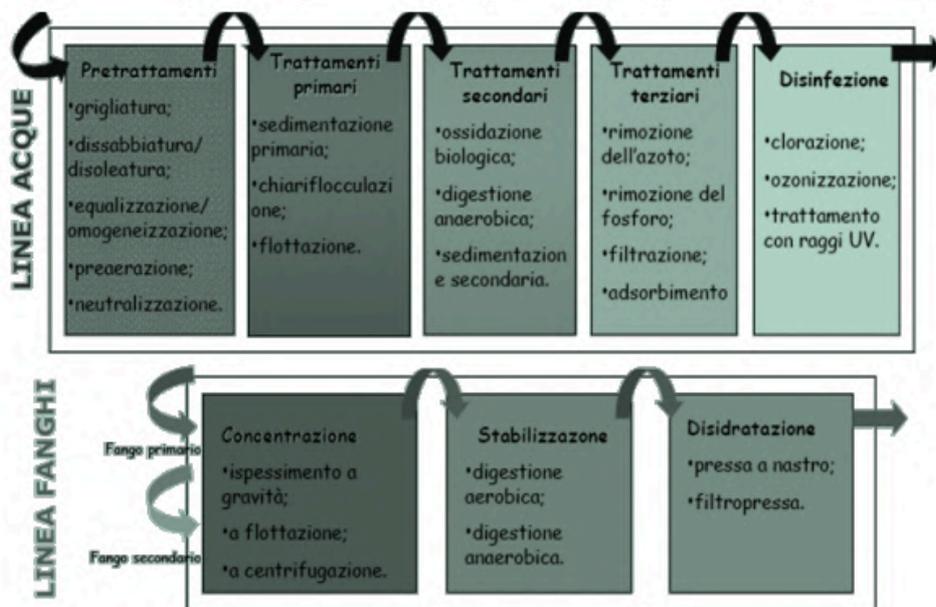


Figura 16 Trattamenti di un impianto di depurazione (TROTTA, 2015)

Nella linea acque di un impianto di depurazione a fanghi attivi si possono distinguere cinque trattamenti principali:

1. Pretrattamenti hanno lo scopo di proteggere le apparecchiature da ostruzione e danni mediante la rimozione di sostanze indesiderate galleggianti e sospese di grossa pezzatura (grigliatura); l'allontanamento di sabbie più grossolane facilmente sedimentabili con diametro efficace $> 0,20$ mm (dissabbiatura) e la rimozione di oli e grassi (disoleatura).
2. Trattamenti primari sono volti alla rimozione della frazione di solidi sospesi totali (SST) prevalentemente di natura organica cioè le particelle solide sedimentabili (SSS) che sedimentano per gravità (sedimentazione primaria).
3. Trattamenti secondari mirano all'abbattimento della sostanza organica biodegradabile e alla rimozione dei solidi di natura colloidale: le sostanze organiche e l'ossigeno disciolto presenti nella vasca di ossidazione a fanghi attivi vengono utilizzate dalla biomassa per crescere e riprodursi; in seguito, fiocchi di questa biomassa caricata di sostanza organica vengono rimossi nel sedimentatore secondario; parte del fango in uscita viene fatto ricircolare all'interno della vasca di ossidazione per aumentarne il rendimento, mentre il fango di supero viene inviato a smaltimento in linea fanghi.
4. Trattamenti terziari sono finalizzati ad un ulteriore affinamento dell'effluente principalmente in termini di nutrienti (azoto e fosforo), sono richiesti soprattutto nei casi di riutilizzo dei reflui (ad es. irriguo).
5. Disinfezione utile alla riduzione della carica batterica, che può avvenire con trattamenti chimici (aggiunta di disinfettante), fisici (radiazione UV), biologici (fitodepurazione) o in modo combinato (AOP, Advanced Oxidation Processes).

Il fango originato dalle fasi di trattamento di un impianto di depurazione convenzionale a fanghi attivi consiste in una sospensione liquida con un basso contenuto di solidi dove la fase prevalente è infatti l'acqua (DE FEO; DE GISI; GALASSO, 2013). Prima di essere correttamente smaltiti come rifiuti oppure riutilizzati (se rispettano determinati requisiti) i fanghi di supero di un impianto di depurazione possono seguire uno schema generico di trattamento costituito dalle seguenti operazioni, come da Figura 16:

1. Concentrazione (o ispessimento o addensamento): La prima fase di ispessimento è finalizzata all'aumento del contenuto di solidi del fango per ridurre i volumi necessari al suo trattamento. Questa riduzione di volumi consente conseguentemente sia di agevolare

il trasporto, sia di contenere le dimensioni delle opere per i trattamenti successivi a favore di un risparmio notevole nei costi di investimento e dei costi di gestione dell'impianto nel caso di condizionamento chimico (dosi di additivo inferiori) e nel caso di digestione anaerobica (riduzione del combustibile esterno) o digestione aerobica (risparmio di energia elettrica necessaria). L'ispessimento a gravità con vasca dedicata rappresenta il sistema più diffuso d'ispessimento fanghi, presso impianti sia di piccole sia di grandi dimensioni. Possiede un funzionamento concettualmente simile al processo di sedimentazione. Nell'ispessimento a gravità il fango sedimenta all'interno di vasche che consentono la separazione del fango ispessito sul fondo e del surnatante in superficie, il quale è ricco di sostanza organica e viene quindi prelevato e rimandato in testa alla vasca di ossidazione come fango di ricircolo. Nell'ispessimento dinamico invece il fango viene condizionato con una soluzione di polielettroliti che facilita la flocculazione. In questo modo i fiocchi di grandi dimensioni sono facilmente filtrati per gravità tramite una tela drenante, l'acqua filtra attraverso la tela mentre il fango addensato rimane su di essa. Gli ispessitori dinamici possono essere di due tipologie:

- Ispessitori a tavola piana
- Ispessitori a tamburo rotante

Il contenuto di solidi all'uscita di un ispessitore dinamico di solito varia dal 5 al 7%. Nell'ispessitore a tamburo rotante il fango viene miscelato e ispessito tramite la rotazione continua del tamburo stesso. Nella tavola piana, invece il fango viene ribaltato tramite rostri fissati sopra la tela drenante. La maggior efficienza della miscelazione continua rispetto all'azione dei rostri fa sì che si possa ottenere generalmente una migliore concentrazione del fango ispessito con tamburo rotante, anche se ispessitori a tavola piana sono più adatti a trattare portate maggiori di 80 m³/h.

2. Stabilizzazione: l'obiettivo è mineralizzare parte della sostanza organica putrescibile ed eliminare batteri patogeni e parassiti. Può avvenire per via chimica (aggiunta di calce e cloro), oppure per via biologica (digestione aerobica o anaerobica) Tramite una stabilizzazione biologica si ottiene anche una riduzione importante del contenuto di solidi sospesi.

3. Disidratazione: prima dello smaltimento si procede ad un'ulteriore riduzione del contenuto d'acqua per ridurre i volumi e quindi anche i costi di smaltimento. Si ottiene quindi un fango palabile, ossia con tenore di secco intorno al 25 %. Generalmente il fango digerito, ancora ricco di sostanze colloidali che sfavoriscono la disidratazione, viene condizionato con polielettroliti organici che favoriscono la separazione dell'acqua dal fango. L'acqua ottenuta in questa fase viene recuperata e rimandata in testa all'impianto (PENAZZI, 2009-2010).

4.2 MP NELLA LINEA ACQUE

I reflui che arrivano agli impianti di trattamento subiscono una serie di processi volti al rilascio in ambiente di un effluente depurato che rispetti i parametri previsti dalla normativa vigente. Ciononostante, la presenza di sostanze in traccia e di contaminanti emergenti, ancora non normati, negli effluenti è sempre più evidenziata dalla comunità scientifica. Tra queste emergono le microplastiche.

La prima evidenza riscontrata dall'analisi dei dati di letteratura risulta la grande variabilità del numero di frammenti microplastici conteggiati nei diversi studi. Infatti, le concentrazioni di microplastiche nelle acque reflue grezze (influenti) sono molto variabili: possono andare da meno di 1 MP/L fino a 18.285 MP/L (BLAIR; WALDRON; GAUCHOTTE-LINDSAY, 2019). Mentre, le concentrazioni all'uscita da un depuratore si stima possano rientrare in un range che va da 0,5 a 51 MP/L (AKARSU; KUMBUR; GÖKDAĞ; KIDEYŞ et al., 2020; HIDAYATURRAHMAN; LEE, 2019; LONG; PAN; WANG; REN et al., 2019).

Una possibile spiegazione a questa grande variabilità può essere associata, oltre che alle tecnologie presenti in ciascun impianto, anche ai differenti metodi di campionamento, di pretrattamento e di analisi impiegati sui campioni.

Per quanto riguarda l'efficacia dei diversi trattamenti, si è appreso che i trattamenti primari e secondari si sono mostrati utili a rimuovere la maggior parte delle MP con efficienze comprese tra il 75% e il 91,9% (HIDAYATURRAHMAN; LEE, 2019).

I volumi rilasciati in ambiente dai depuratori sono comunque molto elevati e, seppur l'abbattimento sia notevole, un cospicuo numero di particelle raggiunge il comparto idrico. È

quindi necessario aumentare l'efficienza di abbattimento mediante l'utilizzo di trattamenti aggiuntivi o più avanzati che riducano la quantità di MP rilasciate quotidianamente in ambiente tramite l'effluente.

4.2.1 TECNOLOGIE FUNZIONALI ALLA RIMOZIONE DI MP DALLE ACQUE

Si riportano in seguito alcuni dettagli su tecnologie individuate in bibliografia che attualmente sono in corso di sperimentazione o in uso e si sono rivelate funzionali per implementare la rimozione delle microplastiche dagli influenti.

- Il bioreattore a membrana (MBR): la combinazione di un processo a membrana come la microfiltrazione o l'ultrafiltrazione con un trattamento biologico a fanghi attivi, è uno dei più promettenti. Questa tecnica ha mostrato una efficienza di rimozione delle MP (99,4%) maggiore rispetto al processo convenzionale a fanghi attivi (98,3%). L'efficienza di un impianto con sistema MBR è stata infatti paragonata a quelle di due impianti: uno con trattamento secondario convenzionale a fanghi attivi e l'altro con, oltre a quest'ultimo, anche un trattamento terziario di filtrazione granulare a sabbia. Come si vede dalla Figura 17, il sistema MBR ha fornito il più alto tasso di rimozione scaricando in uscita 0,5 MP/L (PICÓ; BARCELÓ, 2019).

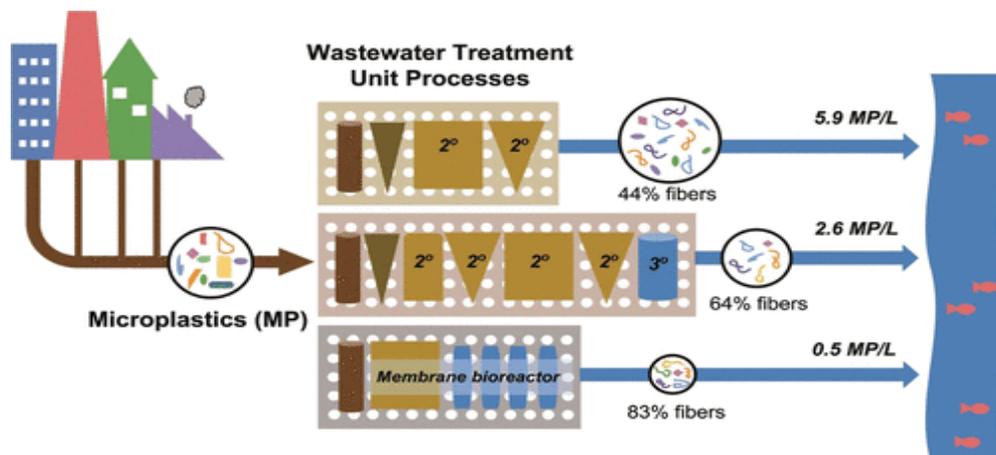


Figura 17 Confronto le concentrazioni di MP all'uscita in tre impianti: in alto trattamento fanghi attivi convenzionale, in mezzo trattamento fanghi attivi con trattamento di filtrazione granulare a sabbia e in basso trattamento MBR (PICÓ; BARCELÓ, 2019).

- Impiego di biopolimeri a base di microalghe (EPS): una soluzione alternativa riguarda la possibilità di sostituire ai bioflocculanti sintetici pericolosi, utilizzati nel trattamento delle acque reflue, dei biopolimeri. La sostanza polimerica extracellulare (EPS) prodotta dalla

microalga *Cyanothece sp.*, oltre ad essere biodegradabile e a mostrare un'elevata attività biofloculante a basse concentrazioni di MP, mostra la capacità di aggregare la frazione di microplastiche < 300 µm, frazione che i metodi di rimozione convenzionali nel trattamento delle acque reflue sono difficilmente in grado di rimuovere.

L'EPS, come mostrato in Figura 18, è in grado di aggregare micro e nano plastiche di differenti dimensioni e morfologicamente irregolari, dimostrando di rappresentare una potenziale soluzione multiuso e biocompatibile per l'inquinamento da nano e microplastiche.

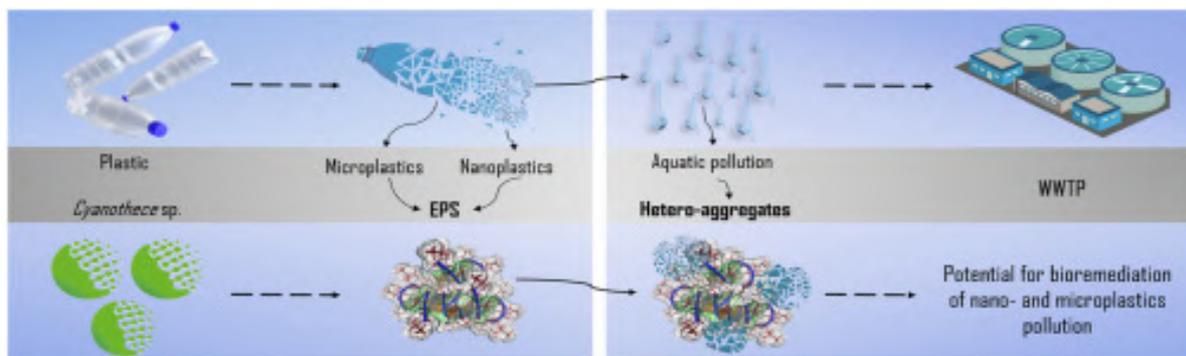


Figura 18 EPS come biofloculante (CUNHA; SILVA; PAULO; FARIA et al., 2020).

D'altro canto, gli EPS sono già utilizzati nelle industrie principalmente come agenti gelificanti e addensanti, sospendendo o stabilizzando la fase acquosa. Inoltre, i biofloculanti sono considerati sicuri e biodegradabili, con una minore generazione di fanghi e nessuna produzione di tossine secondarie.

Infine, si evidenzia come la microalga d'acqua dolce *Cyanothece sp.* sia utilizzata nei processi di biorisanamento di effluenti industriali grazie alla sua attività di biofloculazione e alla sua capacità di secernere biopolimeri costituiti principalmente da eso-eteropolisaccaridi specie-specifici e in particolare nel processo di phytoremediation in cui sfrutta le sue capacità per la rimozione di azoto e metalli (CUNHA; SILVA; PAULO; FARIA et al., 2020).

- Ozonizzazione: Un buon rendimento è stato dimostrato anche dal processo terziario mediante ozono (99,2%). Questo processo è stato comparato con un processo che prevede l'utilizzo di un filtro a disco a membrana (99,1%) e con un processo di filtrazione granulare a sabbia (98,9%) (Tabella 2).

Fase di trattamento	WWTP-A	WWTP-B	WWTP-C
Tattamento primario	62.7%	56.8%	64.4%
Tattamento secondario	83.1%	75.0%	91.9%
Terziario			
Coagulazione	92.2%	95.4%	95.7%
Ozono	99.2%		
Disco-filtro a membrana		99.1%	
Rapida filtrazione a sabbia			98.9%

Tabella 2 Percentuali complessive di rimozione delle microplastiche in ogni fase del trattamento. (HIDAYATURRAHMAN; LEE, 2019)

Questi processi sono stato applicati su tre impianti con stesso refluo e medesime tecnologie di trattamento primario e secondario convenzionali, come riportato in Figura 19 (HIDAYATURRAHMAN; LEE, 2019).

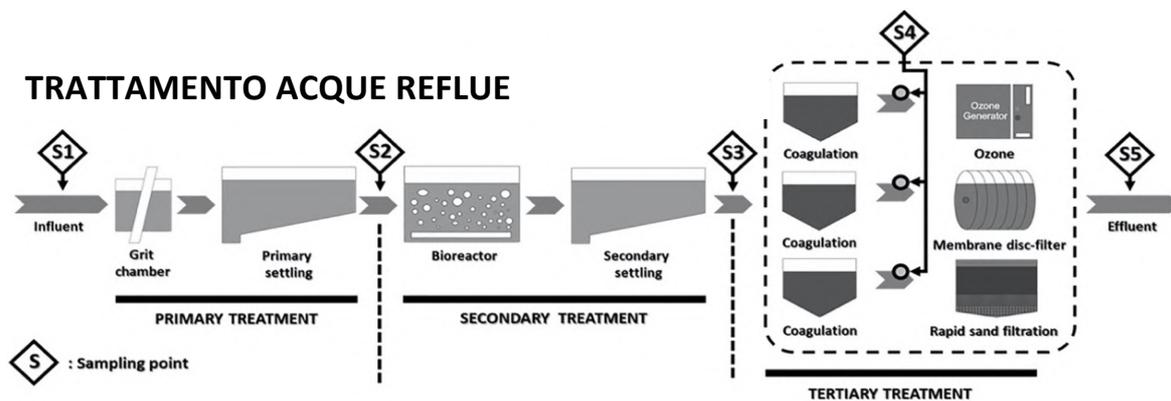


Figura 19 Schema di funzionamento e punti di campionamento dei tre impianti (HIDAYATURRAHMAN; LEE, 2019).

In Tabella 3 si possono vedere le concentrazioni di microplastiche totali e per tipologia in corrispondenza degli stessi punti.

Type of MPs	WWTP - A					WWTP - B					WWTP - C				
	Number of MPs (MP/L)					Number of MPs (MP/L)					Number of MPs (MP/L)				
	S1	S2	S3	S4	S5	S1	S2	S3	S4	S5	S1	S2	S3	S4	S5
Microbead	760	668	570	114	26	22,100	11,880	7748	1332	277	1380	370	198	100	37
Fiber	1960	280	60	26	4	4600	390	80	90	17	1080	260	63	35	15
Sheet	160	56	15	4	1	1300	70	15	12	2	260	70	10	0	0
Fragment	1320	564	65	20	2	3400	240	20	10	2	3120	1380	203	80	14
Total	4200	1568	710	164	33	31,400	12,580	7863	1444	297	5840	2080	433	215	66

Tabella 3 Concentrazioni microplastiche in ogni sito campionato (HIDAYATURRAHMAN; LEE, 2019).

Si può notare da Tabella 3 che la concentrazione di microplastiche totali all'ingresso all'impianto-B è molto elevata (31.000 MP/L), ciò probabilmente ha portato ad un'efficienza di rimozione inferiore. Il gran numero di microplastiche all'ingresso può aver intasato la membrana del filtro a disco e quindi obbligato ad una frequenza di controlavaggio accelerata; durante il controlavaggio ad alta pressione è quindi possibile che alcune microplastiche siano state in grado di passare attraverso la membrana ed entrare nell'effluente, riducendo così l'efficienza di rimozione.

Il processo di filtrazione rapida a sabbia (RSF) (impianto-C) presenta l'efficienza minore. Infatti, contiene sabbie con granulometria di 0,8-1,2 mm mentre vede in ingresso microplastiche con diametro medio $< 65 \mu\text{m}$: le microplastiche con dimensioni inferiori al diametro delle sabbie hanno la capacità di passare attraverso i pori.

L'efficienza di rimozione maggiore è stata dimostrata dal processo di ozonizzazione (impianto-A) perché la reazione dell'ozono con i polimeri generalmente determina la formazione di gruppi funzionali contenenti ossigeno e la degradazione delle catene polimeriche. L'esposizione all'ozono di polimeri quali PE, PP e PET causa un considerevole incremento di tensione superficiale, di idrofilia e delle proprietà di adesione. Inoltre, produce cambiamenti nelle loro proprietà fisiche tra cui una riduzione del punto di fusione, un calo della viscosità intrinseca e un incremento nella solubilità; mentre fa variare le proprietà meccaniche di film in PS e PE (HIDAYATURRAHMAN; LEE, 2019).

- Impiego di altri coagulanti: sempre riferendosi allo studio sopramenzionato, utilizzando il cloruro di polialluminio (PAC) come coagulante nel processo di coagulazione di tutti e tre gli impianti di trattamento, si è riuscito ulteriormente a ridurre il numero di microplastiche nelle acque trattate. Si nota che più alto è il numero di microplastiche, maggiore è l'efficienza di rimozione. Tuttavia, è stata osservata una bassa efficienza di rimozione con un dosaggio eccessivo di coagulante poiché non si sono formati fiocchi di microplastica (HIDAYATURRAHMAN; LEE, 2019).
- Fitodepurazione: per ridurre la concentrazione delle MP negli effluenti secondari si sono rivelate efficienti anche le zone umide costruite a flusso sotterraneo orizzontale (CW) come processo terziario. Il caso studio analizzato riguarda un impianto per il trattamento di acque reflue dimensionato su 450 abitanti equivalenti che aveva come unità principali un

sedimentatore primario, due biodischi in serie (CBR), un sedimentatore secondario e una CW sotterranea orizzontale di 500 m² riempita di ghiaia: 2,4 mm < 50% < 5,6 mm, 5,6 mm < 50% < 8,0 mm e piantata con canna comune, come trattamento terziario.

La sua efficienza globale per la rimozione delle microplastiche è stata del 98%, mentre la percentuale di rimozione nel trattamento combinato primario e secondario era in media dell'87% e l'efficienza di rimozione di MP da parte della CW è stata in media dell'88%. La presenza della CW ha portato ad una significativa riduzione della concentrazione di MP da 6,45 a 0,77 MP/L, come si vede dalla Figura 20.

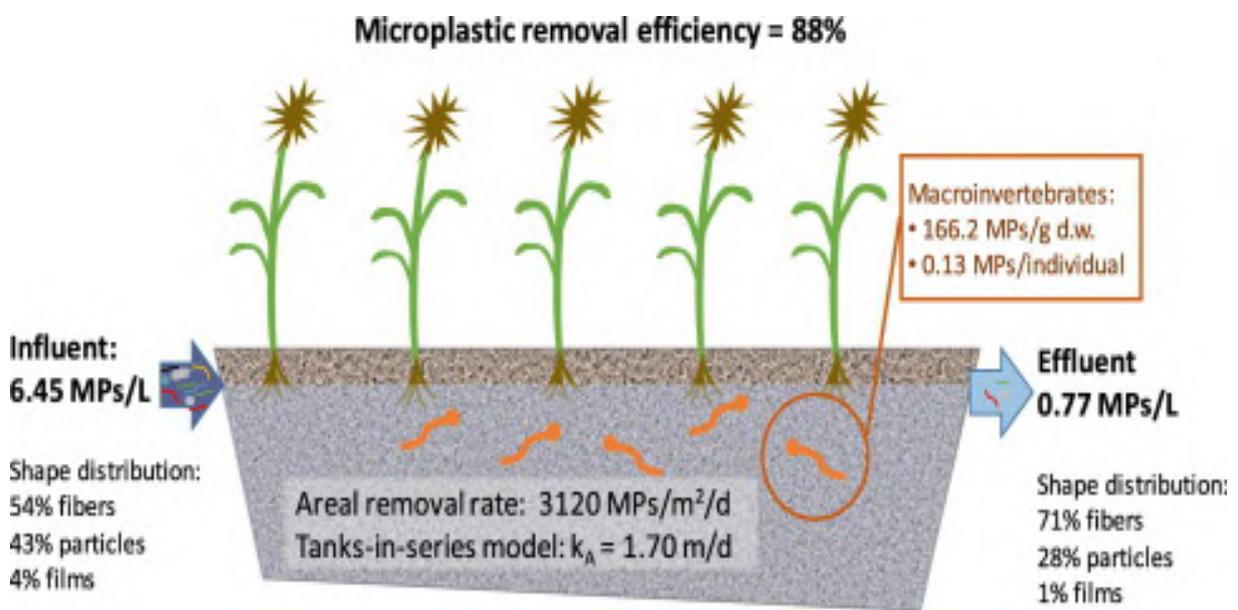


Figura 20 Zona umida costruita a flusso sotterraneo orizzontale come trattamento terziario per rimuovere MP (WANG; HERNÁNDEZ-CRESPO; SANTONI; VAN HULLE *et al.*, 2020).

Le concentrazioni di MP raggiunte in uscita, in questo studio, sono paragonabili ad altri trattamenti terziari o avanzati, come il trattamento con bioreattore a membrana.

Tuttavia, l'efficienza non rimane la stessa al variare della tipologia di microplastica che attraversa la zona umida. Per quanto concerne la fibra, che era la forma più abbondante nell'influyente all'impianto (75%), nell'influyente alla CW (54%), nell'effluente (71%) e anche nei macro-invertebrati (89%) raccolti dalla CW, l'efficienza media di rimozione è stata dell'81%. Le altre MP, invece, sono state ridotte con una maggiore efficienza, intorno al 95%. Anche altri autori (AKARSU; KUMBUR; GÖKDAĞ; KIDEYŞ *et al.*, 2020) hanno notato una minore efficienza di rimozione delle fibre, osservando che le fibre più sottili e più lunghe possono passare longitudinalmente non solo in sistemi di depurazione naturali ma anche,

per esempio, attraverso membrane ad alta pressione, come quelle applicate nei reattori a membrana (WANG; HERNÁNDEZ-CRESPO; SANTONI; VAN HULLE *et al.*, 2020).

In tale progetto, inoltre, è stata trovata una significativa relazione lineare tra le MP e i solidi sospesi totali, quindi i SST potrebbero essere utilizzati come indicatore del probabile livello di MP nelle acque reflue. Argomento che necessita sicuramente di approfondimenti.

Inoltre, sembra lecito pensare che quando la CW filtra adeguatamente i solidi sospesi, sia anche in grado di produrre un effluente con una concentrazione di MP molto bassa (WANG; HERNÁNDEZ-CRESPO; SANTONI; VAN HULLE *et al.*, 2020).

- Filtri a disco: la tecnologia del filtro a disco, come fase finale di un trattamento acque reflue convenzionale, ha trattenuto l'89,7% delle particelle microplastiche e il 75,6% della loro massa. Come riportato in Figura 21 la concentrazione di MP passa da 29 MP/L a 3 MP/L nell'effluente e la concentrazione in massa si riduce da 1,27 $\mu\text{g/L}$ a 0,31 $\mu\text{g/L}$

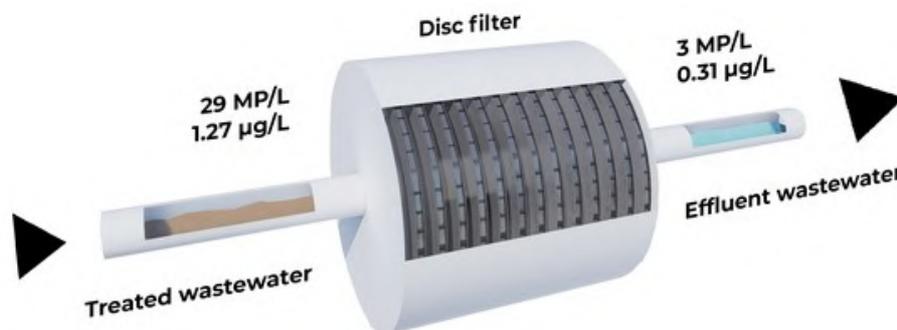


Figura 21 Filtro a disco (SIMON; VIANELLO; VOLLERTSEN, 2019).

Tuttavia, è stata riscontrata la presenza di un numero inaspettatamente alto di MP la cui dimensione superava sostanzialmente la dimensione dei pori del filtro a disco (13 dischi con maglia 18 μm). Questo suggerisce che le particelle potrebbero bypassare o passare attraverso la maglia del filtro, oppure che la rete del filtro potrebbe essere danneggiata a causa delle continue sollecitazioni meccaniche a cui è soggetta; il tessuto potrebbe infatti essere consumato e presentare delle rotture che consentirebbero il passaggio di particelle più grandi (SIMON; VIANELLO; VOLLERTSEN, 2019). L'efficienza di rimozione risulta infatti relativamente ridotta (89,7%).

Al contrario altri studi hanno dimostrato che i filtri a disco con maglie di dimensioni simili possono raggiungere efficienze di rimozione fino al 99% delle particelle MP (MAGNUSSON; NORÉN, 2014; TALVITIE; MIKOLA; KOISTINEN; SETÄLÄ, 2017)

In Figura 22 si può osservare la differenza di distribuzione dei polimeri dall'ingresso (BF) all'uscita (AF) del filtro a disco secondo il numero di particelle (A) e la massa di particelle (B).

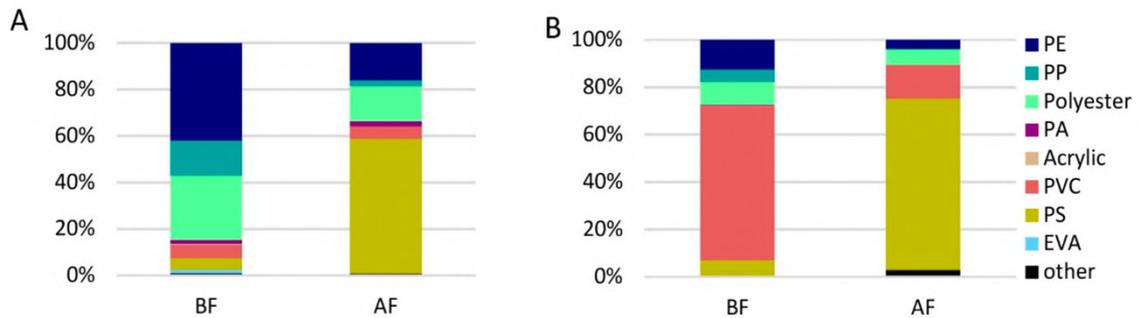


Figura 22 La distribuzione dei polimeri in base al numero di particelle (A) e alla massa di particelle (B) nelle acque reflue prima (BF) e dopo il trattamento con filtro a disco (AF). Il gruppo di polimeri "altro" denota collettivamente policarbonato, poliuretano, ABS, resina epossidica, resina fenossidica, acetato di cellulosa e acrilato (SIMON; VIANELLO; VOLLERTSEN, 2019).

In Tabella 4 si riporta l'efficienza di rimozione delle MP da parte di alcuni impianti di trattamento acque nel mondo con i relativi trattamenti di cui dispongono. In generale, gli impianti che presentano anche un trattamento terziario mostrano un'efficienza di rimozione più elevata rispetto a quelli che utilizzano solo trattamento primario e secondario. Inoltre, gli impianti che utilizzano bioreattori a membrana (MBR), tecnologie di filtrazione rapida a sabbia e di osmosi inversa mostrano la più alta efficienza di rimozione, raggiungendo percentuali superiori al 90%. Questo fenomeno può essere dovuto al fatto che MBR, filtrazione rapida a sabbia e processi di osmosi inversa sono ampiamente utilizzati come processi di trattamento terziario, riducendo notevolmente lo scarico di MP nei corpi idrici attraverso la filtrazione. Pertanto, è necessaria una comprensione approfondita dell'effetto e del meccanismo di rimozione delle MP in ogni fase dell'impianto di depurazione per ridurre efficacemente lo scarico di MP (XU; BAI; YE, 2021).

Posizione	Portata [m ³ /g]	Tecnologie	Rimozione MP [%]	Metodo di campionamento	Metodo analitico	Influente [MP/L]	Effluente [MP/L]
Parigi, Francia	2,4×10 ⁵	Sedimentazione, biofiltro	88,1	Campionatore automatico	Visivo	260–320	14-50
Los Angeles, Stati Uniti	6,81×10 ⁶	Aerazione, fanghi attivi	99,9	Setacciatura	Visivo/ FTIR	1	8,8 × 10 ⁻⁴
Glasgow Scozia, Regno Unito	2,6 × 10 ⁵	Vagliatura grossolana, desabbatura, sedimentazione, aerazione	98,41	Secchio d'acciaio	Visivo/ FTIR	10.47-20.93	0,21–0,29
Detroit, Stati Uniti	2,5 × 10 ⁶	Vagliatura, dissabbatura, fanghi attivi	95,6	Contenitore di plastica	Visivo	133	5.9
Olanda		Bioreattore a membrana	25,0	Barattolo di vetro	Visivo/ FTIR	68	51
Mikkeli, Finlandia	1,0 × 10 ⁴	Dissabbatura, fanghi attivi, bioreattore a membrana	99,3	Secchio d'acciaio	Visivo/ FTIR/ Raman	45,2-70,0	0,3–0,5
Sydney, Australia		Osmosi inversa	98,25	Setacciatura	Visivo/ FTIR/ Raman	12	0.28
Pechino, Cina		Dissabbatura, A ² /O, sedimentazione	58,8	Bottiglie di vetro	Visivo/ FTIR	12.03	4.95
Charleston Harbour, Stati Uniti	1,4–13,6 × 10 ⁷	Fanghi attivi	74,8-98,1	Secchio d'acciaio	Visivo/ FTIR		1–30
Nord Italia	4,0 × 10 ⁶	Sedimentazione, filtro a sabbia e disinfezione	84	Secchio d'acciaio	Visivo/ ATR-FTIR	2,5	0,4
Finlandia	2,7 × 10 ⁶	Processo a fanghi attivi, biofiltro	99,9	Pompa	Visivo/ FTIR	597,9–675,5	0,4–1,6
Seyhan, Adana		Aerazione	73	Campionatore	Visivo/ Raman	26,55	6,99
Spagna sudorientale	1.2 × 10 ⁴	Bioreattore a membrana	79.01	Bottiglie di vetro	Visivo/ FTIR	4.40 ± 1,01	0,92 ± 0,21
	1,8 × 10 ³	Filtrazione rapida a sabbia	75.49	Bottiglie di vetro	Visivo/ FTIR	4,40 ± 1,01	1,08 ± 0,28
Nuovo Galles del Sud, Australia	4,8 × 10 ⁶	Fanghi attivi	76.61	Secchi di plastica	Visivo/ FTIR	11,80 ± 1,10	2,76 ± 0,11

Tabella 4 Concentrazioni di MP in influente ed effluente ed efficienza di rimozione di diversi impianti di trattamento acque nel mondo che applicano diverse tecnologie di trattamento (XU; BAI; YE, 2021)

4.2.2 TIPOLOGIE DI MICROPLASTICHE IN USCITA DA DEPURATORI

Dati contrastanti risultano anche dall'analisi della composizione delle microplastiche in uscita da un depuratore, mentre in alcuni studi le fibre o microfibre rappresentano la frazione più abbondante delle microplastiche totali rilevate all'effluente finale (AKARSU; KUMBUR; GÖKDAĞ; KIDEYŞ *et al.*, 2020), in altri la forma dominante è costituita da granuli (41,1%) seguiti da frammenti (31,3%), fibre (23,7%) e pellet (3,9%) (LONG; PAN; WANG; REN *et al.*, 2019); mentre in altri ancora dominano le microsfele (HIDAYATURRAHMAN; LEE, 2019).

Come si può notare i dati raccolti dai diversi studi non portano a considerazioni univoche ma servono come base per ottimizzare i processi di campionamento e analisi.

4.3 MICROPLASTICHE NELLA LINEA FANGHI

L'ultima fase funzionale di un trattamento di depurazione è il trattamento dei fanghi. I fanghi di supero generati dalla linea acque di un impianto di depurazione devono seguire un percorso di trattamento prima del loro smaltimento o riutilizzo in determinati settori.

Negli impianti di trattamento delle acque reflue, una buona parte delle MP si concentra nei fanghi. In molti studi è confermato che lo smaltimento dei fanghi di depurazione è una delle principali fonti di inquinamento da microplastiche per l'ecosistema (PRIYANKA; SARAVANAKUMAR, 2019) proprio a causa del loro riutilizzo in agricoltura.

Come per la linea acque, anche i dati raccolti in letteratura relativamente alle MP nella linea fanghi sono molto eterogenei, si riportano in seguito gli studi ritenuti più significativi.

In Tabella 5 si confrontano i dati relativi alla concentrazione di MP rilevata nei fanghi di depurazione in 12 paesi. Dall'analisi di questi dati si riscontra che i Paesi Bassi mostrano la concentrazione più bassa pari a 450 ± 200 MP/kg, mentre l'Italia ha riportato la più alta con un dato di 113.000 ± 57.000 MP/kg (ROLSKY; KELKAR; DRIVER; HALDEN, 2020).

Nazione	Popolazione [milioni]	Fanghi prodotti [MMT / anno]	MP medie [MP / kg]	Numero di impianti campionati
Italia	60	1	113.000	1
Germania	80	2	40.100 ± 24.000	6
Finlandia	5	0.1	27.300	1
Svezia	10	0.2	17.000	1
Canada	37	0.7	9.650 ± 5200	2
Irlanda	4	0.004	8.500 ± 1600	8
Cina	1400	35	8.030 ± 8000	29
Stati Uniti	332	6	2.500 ± 1500	2
Corea	77	4	2.200 ± 300	3
Scozia	5	0.1	1.000	1
Norvegia	5	0.1	800 ± 400	10
Paesi Bassi	17	0.6	450 ± 200	3

Tabella 5 Concentrazione media di microplastiche per grammo di fango (peso secco) su dodici paesi, MMT (milioni di tonnellate) (ROLSKY; KELKAR; DRIVER; HALDEN, 2020).

Un ulteriore dato deriva da uno studio che ha analizzato il fango in uscita dall'impianto di Vellore, Tamil Nadu, in India, che ha riscontrato una concentrazione media di MP pari a 3.193 MP/kg s.s. (PRIYANKA; SARAVANAKUMAR, 2019).

In un altro studio sono stati analizzati 65 campioni di fanghi di depurazione raccolti da diversi impianti di trattamento delle acque reflue negli Stati Uniti per la ricerca di MP in polietilene tereftalato (PET) e policarbonato (PC) utilizzando, per la determinazione analitica, la depolimerizzazione termica assistita da alcali e la cromatografia liquida accoppiata a spettrometria di massa tandem. PET e PC sono stati rilevati in tutti i campioni di fanghi a concentrazioni rispettivamente in intervalli di 28-12.000 g/kg s.s. (mediana di 370 g/kg s.s.) e 0,70-8.400 g/kg s.s. (mediana di 5,9 g/kg s.s.). I risultati evidenziato come le concentrazioni di PET e PC variavano a seconda della capacità di trattamento degli impianti. L'emissione ambientale annuale di MP attraverso lo smaltimento dei fanghi è stata stimata a 3.700.000 kg/anno per PET e 310.000 kg/anno per PC (ZHANG; WANG; HALDEN; KANNAN, 2019).

È interessante notare come la microfibra sia la forma riscontrata in quantità dominante nella maggior parte degli studi (CORRADINI; MEZA; EGUILUZ; CASADO *et al.*, 2019), anche se sono stati rilevati anche pellet, frammenti, sfere e pellicole (XU; GAO; XU; SHI *et al.*, 2020).

È evidente, perciò come gli studi sulla quantificazione e l'identificazione delle microplastiche nei fanghi di depurazione restituiscano valori molto variabili. Come precedentemente evidenziato per linea acque, questa grande disparità nei risultati suggerisce la necessità stabilire dei protocolli standardizzati per tutte le varie fasi: campionamento, pretrattamento, tecniche analitiche di identificazione ed espressione dei risultati.

Fermo restando che un peso rilevante va associato alla variabilità sia giornaliera che stagionale dell'influenza al depuratore, oltre che ai trattamenti impiegati sia lungo la linea acque che lungo la linea fanghi.

4.3.1 MP IN FANGHI PER IL RIUTILIZZO AGRICOLO

I fanghi di depurazione trattati possono essere utilizzati per ammendare e/o concimare il suolo offrendo anche vantaggi economici non trascurabili. Questa situazione crea, però, un percorso di ingresso per le microplastiche nell'ecosistema del suolo che ha conseguenze ancora non del tutto certe (KOYUNCUOĞLU; ERDEN; 2021).

Tale problematica non può quindi essere ignorata, in quanto l'utilizzo ripetuto di fanghi può anche originare problemi di accumulo di microplastiche nel terreno (VAN DEN BERG; HUERTA-LWANGA; CORRADINI; GEISSEN, 2020). Nei diversi studi che hanno condotto l'analisi di campioni di fanghi e di terreno, si è riscontrato infatti come la concentrazione delle microplastiche nei terreni agricoli cresca ad ogni applicazione di fanghi (CORRADINI; MEZA; EGUILUZ; CASADO *et al.*, 2019). La concentrazione nei terreni dipende, quindi, da quante applicazioni di fanghi ha subito e a grandi linee può spaziare da 3.500 a 5.190 MP/kg di terreno secco. (VAN DEN BERG; HUERTA-LWANGA; CORRADINI; GEISSEN, 2020).

Ad esempio, le Figure 23 e 24 mostrano i risultati di due studi sulla presenza di MP in suoli destinati ad uso agricolo: a sinistra in alto si vedono le principali fonti di microplastiche individuate (fibre) mentre sulla destra in entrambe le figure i grafici mostrano come la concentrazione di microplastiche aumenti nel tempo al susseguirsi delle applicazioni di fanghi.

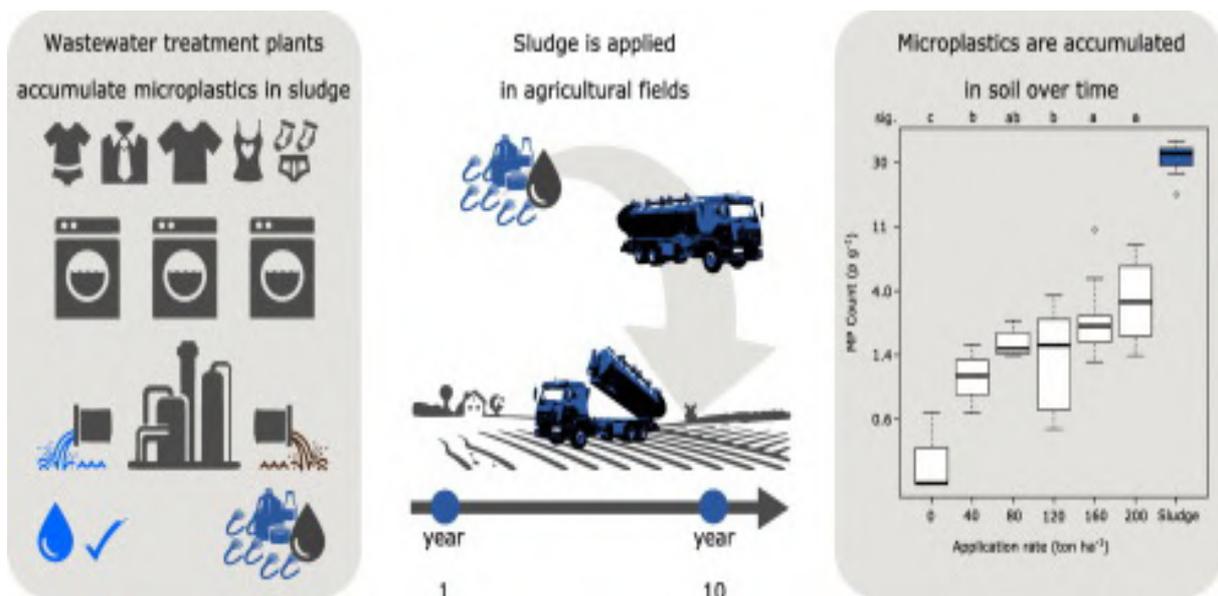


Figura 23 Sequenza di contaminazione dei fanghi e dei terreni da MP è accumulo di MP in seguito ad applicazioni ripetute di fanghi (CORRADINI; MEZA; EGUILUZ; CASADO *et al.*, 2019)..

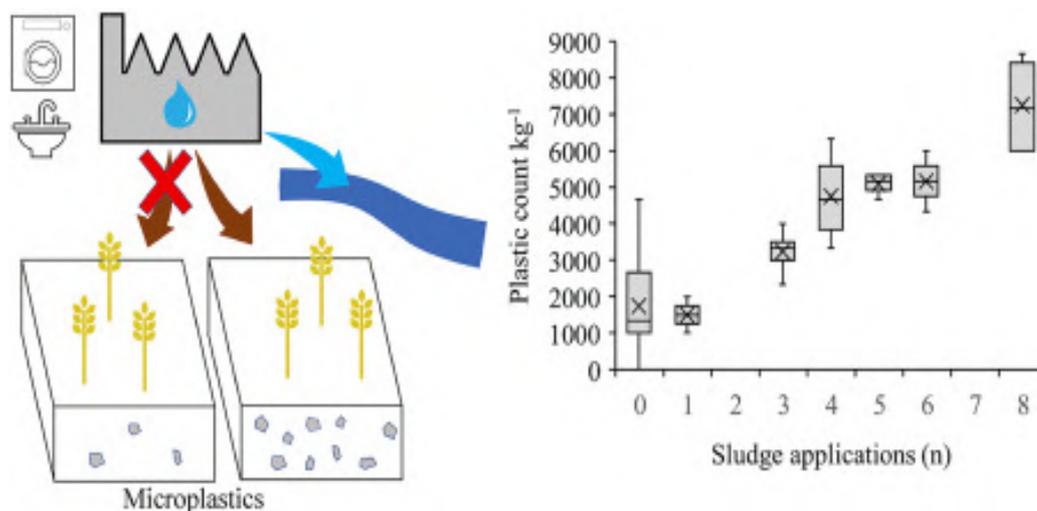


Figura 24 Contaminazione dei terreni da MP causata da fanghi di depurazione e concentrazione di MP nei terreni crescente col numero di applicazioni (VAN DEN BERG; HUERTA-LWANGA; CORRADINI; GEISSEN, 2020).

- Il primo studio (Figura 23) ha, infatti, analizzato campioni di suolo provenienti da 31 terreni agricoli con diversi registri di applicazione dei fanghi e condizioni edafoclimatiche simili. I registri di applicazione dei fanghi sul campo coprivano un periodo di dieci anni. Tutti i campi hanno utilizzato la stessa quantità di fango (40 ton/ha in peso secco) proveniente dallo stesso impianto di trattamento delle acque reflue che è stato stabilizzato prima di ogni applicazione mediante essiccazione solare o centrifugazione. L'estrazione delle microplastiche è stata effettuata mediante flottazione e le particelle sono state quindi contate e classificate con l'aiuto di un microscopio. Con cinque applicazioni di fanghi, la mediana della concentrazione nei terreni dalla prima all'ultima applicazione è risultata rispettivamente 1.100, 1.600, 1.700, 2.300 e 3.500 MP/kg s.s. Mentre il contenuto di microplastiche nei fanghi variava da 18.000 a 41.000 MP/kg, con una mediana di 34.000 MP/kg.

La maggior parte delle microplastiche osservate erano fibre (90% nei fanghi e 97% nel suolo) (CORRADINI; MEZA; EGUILUZ; CASADO *et al.*, 2019).

- Nel secondo studio (Figura 22) sono stati campionati i fanghi in uscita da quattro impianti di trattamento acque reflue e i terreni di sedici campi agricoli (0–8 applicazioni di fanghi di depurazione di 20–22 ton/ha per applicazione), situati nella parte orientale della Spagna. Le microplastiche sono state estratte utilizzando un metodo di flottazione e filtrazione, facendo una distinzione tra microplastiche a bassa densità ($\rho < 1 \text{ g/cm}^3$) e microplastiche ad alta densità ($\rho > 1 \text{ g/cm}^3$).

I fanghi di depurazione, in media, avevano una concentrazione di microplastica a bassa densità di 18.000 ± 15.940 MP/kg e una concentrazione di microplastica ad alta densità di 32.070 ± 19.080 MP/kg. In totale quindi una concentrazione di microplastiche pari a 50.070 MP/kg.

I terreni senza l'aggiunta di fanghi di depurazione avevano una concentrazione media di microplastiche a bassa densità di 930 ± 740 MP/kg e una concentrazione di MP ad alta densità di 1.100 ± 570 MP/kg, la cui somma restituisce un totale di 2.030 MP/kg.

I terreni con aggiunta di fanghi di depurazione avevano una concentrazione media di microplastiche a bassa densità di 2.130 ± 950 MP/kg e una concentrazione di MP ad alta densità di 3.060 ± 1.680 MP/kg per un totale di 5.190 MP/kg.

In media, le concentrazioni di microplastiche nel suolo sono aumentate di 280 MP a bassa densità/kg e 430 MP ad alta densità/kg con ogni successiva applicazione di fanghi di depurazione quindi di 710 MP (VAN DEN BERG; HUERTA-LWANGA; CORRADINI; GEISSEN, 2020).

4.3.2 TECNOLOGIE FUNZIONALI ALLA RIMOZIONE DI MP DAI FANGHI

I trattamenti convenzionali per la linea fanghi sono generalmente valutati inefficienti nella rimozione di MP.

Alcuni studi hanno dimostrato inoltre che, a determinate concentrazioni, alcune MP (es. PE) causano problemi durante la fase di digestione anaerobica innescando un calo nella produzione di metano (ZHANG; CHEN, 2020). Altri studi, invece, hanno dimostrato che alcune MP possono essere degradate e produrre metano nei digestori anaerobici (TALVITIE; MIKOLA; KOISTINEN; SETÄLÄ, 2017). La possibile biodegradazione delle MP dipende da molti fattori, come la struttura chimica, il peso molecolare e la presenza di additivi plastici. Tuttavia, dato che le microplastiche sono polimeri, il loro percorso di degradazione può essere ricavato sulla base di quello dei polimeri noti corrispondenti. Il meccanismo di degradazione anaerobica per le MP è mostrato in Figura 25: la catena polimerica principale viene scissa, in questo modo si riduce il peso molecolare del polimero e la resistenza meccanica della microplastica diminuisce. Quindi, per opera di successive forze meccaniche esterne come pompaggio e miscelazione è probabile che la MP si frantumi generando MP secondarie (XU; BAI; YE, 2021).

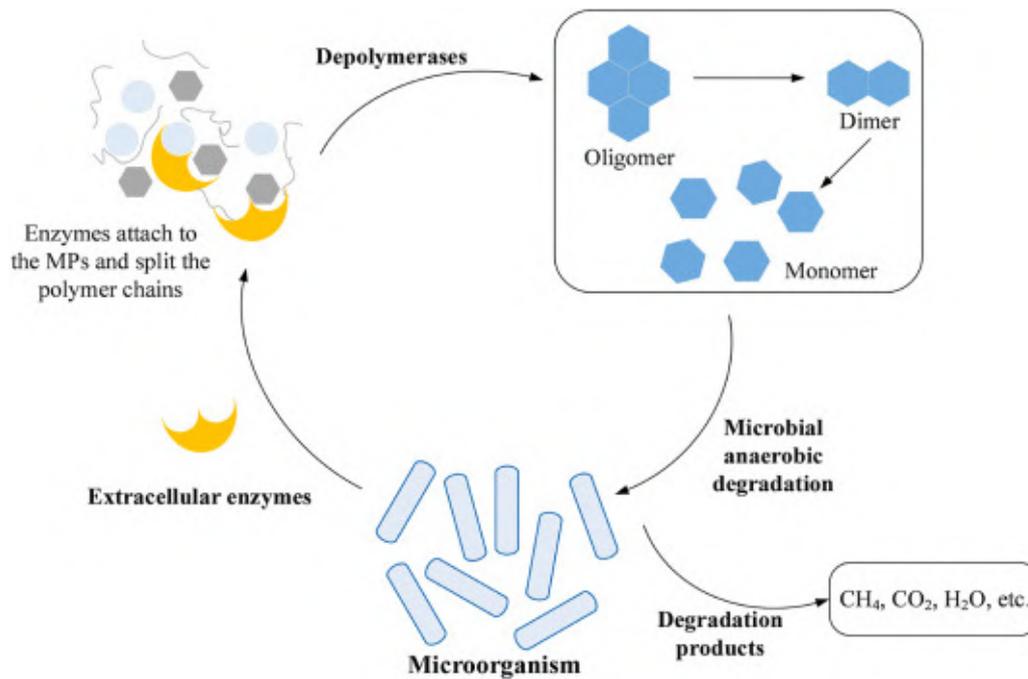


Figura 25 Degradazione microbica anaerobica delle MP (XU; BAI; YE, 2021)

Per evitare che le MP influenzino il processo di digestione, possono essere rimosse mediante tecnologie di pirolisi come la pirolisi termica, la pirolisi assistita da microonde e la pirolisi catalitica nella fase di pretrattamento (ZHANG; CHEN, 2020).

Un'alternativa può essere la tecnologia di compostaggio ipertermofilo (*hTC*), dimostrata su scala reale per la biodegradazione in situ delle MP (CHEN; ZHAO; XING; XIE *et al.*, 2020). Infatti, i fanghi che vengono stoccati per lungo periodo possono subire reazioni di compostaggio, facilitando la fragilità, la frammentazione e la decomposizione delle MP per ossidazione biologica. Lo studio condotto da (CHEN; ZHAO; XING; XIE *et al.*, 2020) ha mostrato che dopo 45 giorni di compostaggio ipertermofilo, il contenuto di MP nei fanghi è stato ridotto del 43,7%, qui i batteri ipertermofili hanno accelerato la biodegradazione mediante bioossidazione.

In generale, le MP possono essere degradate da alcuni microrganismi attraverso reazioni di idrolisi enzimatica e ossidazione (XU; BAI; YE, 2021). Tuttavia, nei trattamenti biologici degli impianti di depurazione, non sono ancora stati valutati con perizia i fattori di influenza, i meccanismi di interazione tra microrganismi e MP e gli effetti sulle proprietà fisico-chimiche delle MP.

Poiché si ritiene che all'interno della digestione anaerobica le MP possano essere degradate, studi futuri dovrebbero concentrarsi sugli equilibri di questa fase per evitare che le MP nei fanghi entrino poi nel suolo. (ZHANG; CHEN, 2020).

4.4 ALCUNI EFFETTI DELLE MP NEI TRATTAMENTI DI UN DEPURATORE

La presenza di MP essere dannosa all'interno dello stesso impianto di trattamento, infatti può alterare i delicati equilibri dei trattamenti biologici, oltre che causare l'intasamento di griglie e sistemi filtranti come le membrane e i filtri a sabbia.

Per quanto riguarda la linea acque, per esempio, può portare a dover aumentare il dosaggio necessario di alcuni reagenti nei processi di flocculazione e di coagulazione (WU; TANG; WU; LIU *et al.*, 2021).

È stato dimostrato che alcune microplastiche possono ridurre l'abbondanza di microrganismi funzionali. Per esempio, le microsfele utilizzate nei cosmetici o negli scrub contengono composti antimicrobici, che quindi inibiscono l'attività batterica e all'interno dei trattamenti depurativi possono ridurre notevolmente la presenza di microrganismi delle famiglie *Rhizobiaceae*, *Xanthobacteraceae* e *Isosphaeraceae*, a cui appartengono anche i microrganismi fondamentali per la decomposizione della sostanza organica e per il ciclo dell'azoto.

La presenza di microplastiche può inibire anche il trattamento di denitrificazione, con conseguente accumulo di ammonio nell'acqua di scarico. In sostanza le microplastiche alterano le reazioni batteriche che controllano la conversione di ammonio in azoto molecolare (nitrificazione e denitrificazione).

Effetti meno marcati si manifestano sui processi di rimozione del fosforo: se infatti la presenza di MP è stata correlata positivamente con la biotrasformazione dell'azoto, mostra invece una debole correlazione negativa con la rimozione del fosforo. Una spiegazione plausibile si potrebbe trovare nel fatto che i batteri associati alla rimozione dell'azoto sono più sensibili rispetto a quelli che accumulano fosforo.

Inoltre, è stato dimostrato che BOD, DO, TN e TP sono correlati positivamente con la concentrazione di microplastiche. L'inibizione causata dalla singola microplastica è fortemente dipendente dalla sua carica superficiale. È possibile che le microplastiche di polietilene (PE) abbiano un'elevata affinità con i fanghi attivi, con carica negativa, proprio a causa della loro carica positiva (ZHANG; CHEN, 2020).

Per quanto riguarda la digestione anaerobica, la presenza di microplastiche nei fanghi attivi di supero incide negativamente sull'idrolisi di proteine e polisaccaridi, e quindi si riduce la disponibilità di substrati acidificati, di conseguenza si produce meno biogas.

È stato evidenziato da uno studio che la produzione cumulativa di metano è stata ridotta del $27,5\% \pm 0,1\%$ a seguito dell'introduzione di microplastiche di polietilene (PE) in concentrazione pari a 200 MP/g s.s. (ZHANG; CHEN, 2020).

5 RICERCA DI MP NEGLI IMPIANTI DI TRATTAMENTO ACQUE REFLUE

5.1 METODI DI CAMPIONAMENTO IN ACQUE REFLUE E FANGHI

Non esiste ad oggi un metodo di campionamento standardizzato per le microplastiche negli impianti di depurazione e questo porta ad avere dati non facilmente confrontabili tra di loro.

In seguito, si riportano, in funzione della letteratura analizzata, le principali tecniche di campionamento utilizzate per la linea acque e per la linea fanghi.

5.1.1 CAMPIONAMENTO NELLA LINEA ACQUE

La determinazione delle MP nei campioni di acqua prevede 5 passaggi: campionamento, separazione, pulizia, identificazione e conferma (Figura 26) (PICÓ; BARCELÓ, 2019).

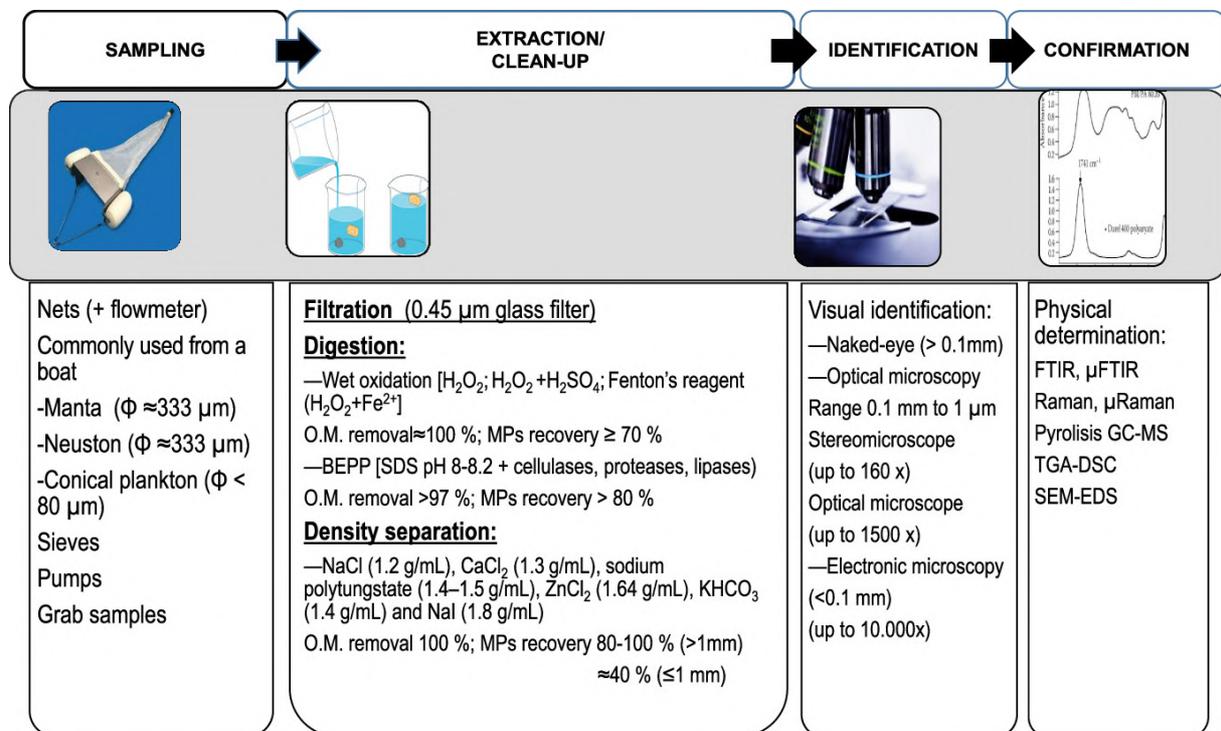


Figura 26 Principali metodologie di campionamento e analisi di MP nell'acqua (PICÓ; BARCELÓ, 2019).

La scelta delle modalità di campionamento è fondamentale per ottenere dati rappresentativi.

Le MP, infatti, non sono distribuite in modo omogeneo nella colonna d'acqua, ma la distribuzione dipende dalle loro caratteristiche chimico-fisiche (densità, forma, dimensioni, ecc..) e dalle variabili ambientali (PICÓ; BARCELÓ, 2019).

Dall'analisi delle informazioni raccolte con la ricerca bibliografica condotta, risulta che i metodi di campionamento più utilizzati negli impianti di depurazione sono:

- Prelievo diretto mediante secchio (PARK; OH; KIM; KIM *et al.*, 2020);
- Prelievo mediante pompa ad immersione (LONG; PAN; WANG; REN *et al.*, 2019).

Entrambi i campioni prelevati possono essere:

- 1) raccolti Tal Quali (TQ) in bottiglie possibilmente in materiale non plastico;
- 2) sottoposti a filtrazione in situ (PARK; OH; KIM; KIM *et al.*, 2020) (Figura 27).

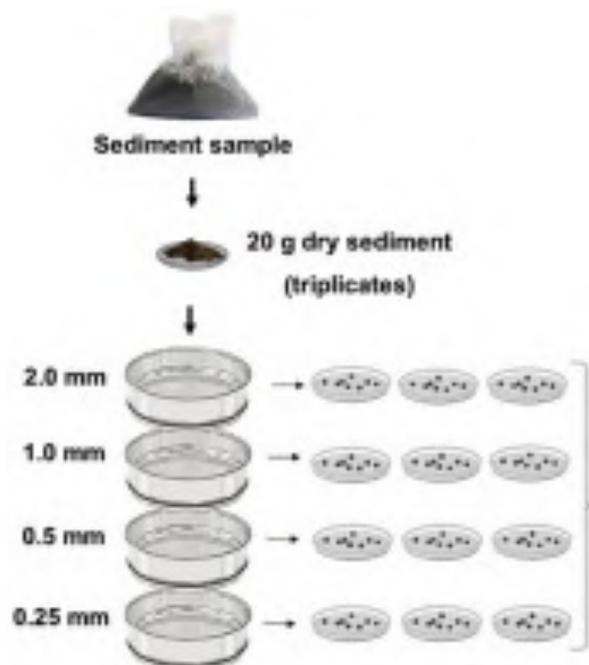


Figura 27 Campionamento mediante setacci (graphical abstract) (GIMILIANI; FORNARI; REDÍGOLO; WILLIAN VEGA BUSTILLOS *et al.*, 2020).

5.1.2 CAMPIONAMENTO NELLA LINEA FANGHI

Il campionamento del fango prevede essenzialmente il recupero di volumi noti di fango, prelevati in differenti punti della linea fanghi, che poi verranno sottoposti a pretrattamenti in laboratorio al fine di separare o ossidare l'elevato contenuto di sostanza organica. Il prelievo può avvenire con diverse modalità a seconda del punto di campionamento: tramite rubinetto se dallo strato inferiore del serbatoio di raccolta fanghi oppure tramite pala in metallo se dallo strato superiore o dopo le fasi di disidratazione o addensamento. (ALAVIAN PETROODY; HASHEMI; VAN GESTEL, 2021; CAMPO; HOLMES; COULON, 2019)

Sono fondamentali la scelta del punto di prelievo, e del volume da campionare. I campioni a differenza delle acque, non possono essere filtrati direttamente a causa dell'elevata viscosità, pertanto il metodo più comune è la raccolta di piccole quantità di fango (5-20 g) direttamente dalle unità di trattamento. Un'ulteriore variabile associata al campionamento è rappresentata dal fattore temporale, la variabilità giornaliera e stagionale dell'influente può condizionare in maniera non trascurabile la concentrazione di MP, per questo motivo sarebbe opportuno effettuare più campionamenti per permettere il monitoraggio delle concentrazioni nel tempo. Ancora mancano a riguardo dei protocolli standardizzati.

5.2 PRETRATTAMENTO DEI CAMPIONI

Nel seguente paragrafo vengono trattati i principali metodi utilizzati per il pretrattamento di campioni prelevati dalla linea acque e dalla linea fanghi. Una volta effettuato il campionamento presso i depuratori, i campioni spesso non sono analizzabili tal quali ma necessitano di un pretrattamento. Questo dipende fondamentalmente dalla presenza di materiale solido (per la maggior parte di origine organica) che può essere anche molto abbondante in caso di campioni prelevati a valle del trattamento primario o secondario, o se prelevati dalla linea fanghi.

Il pretrattamento permette di separare le MP dalla frazione organica. I campioni così ottenuti possono essere sottoposti alle medesime tipologie di analisi. Uno schema sintetico che riassume campionamento pretrattamento e analisi è mostrato in Figura 28.

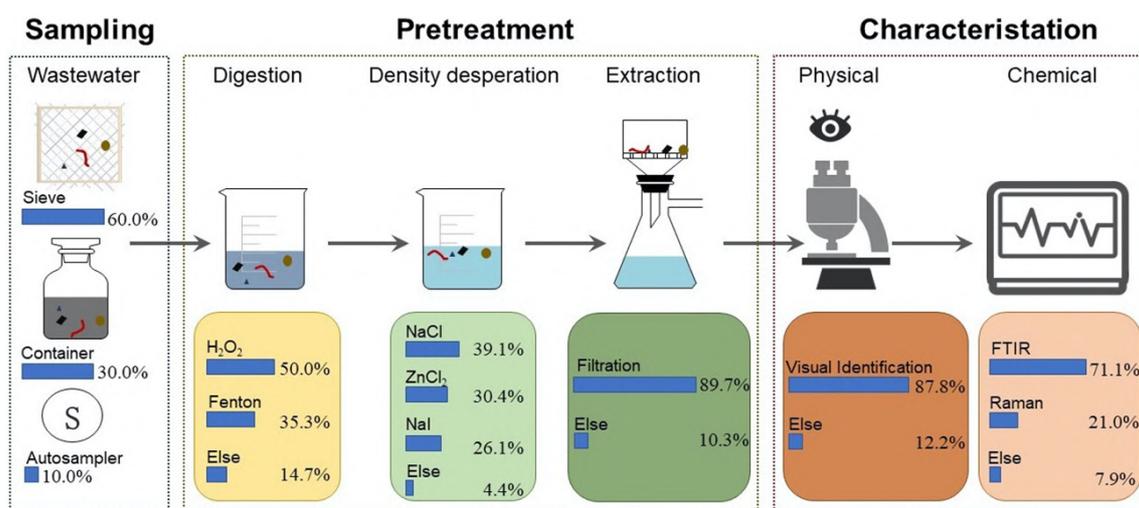


Figura 28 Diagramma di flusso che riassume campionamento pretrattamento e caratterizzazione (KANG; JI; ZHAO; WEI, 2020).

La fase del pretrattamento è una fase particolarmente delicata perché permette da un lato il recupero della frazione di interesse, ma dall'altro può portare alla perdita di parte del materiale e alla sottostima del dato. Ecco perché in alcuni casi vengono effettuate delle stime di recupero mediante l'aggiunta al campione reale di quantità note di microplastiche, che subiscono le stesse fasi di pretrattamento del campione reale permettendo di valutarne l'efficacia. I metodi di pretrattamento principalmente utilizzati sono:

- Separazione per densità: la separazione dalla matrice, essendo le microplastiche composte da polimeri con densità comprese generalmente tra 0,8 e 1,4 g/cm³, avviene

tipicamente per flottazione in soluzioni acquose saline concentrate di NaCl, ZnCl₂, o NaI (MARCHETTO; LATELLA; POJANA, 2017);

- Ossidazione della sostanza organica mediante trattamento tipo WPO: in questi trattamenti il campione viene sottoposto a trattamenti che prevedono l'ossidazione della sostanza organica mediante H₂O₂ al 10-30% v.v. o perossido miscelato con acidi minerali come l'acido solforico (MASURA; BAKER; FOSTER; ARTHUR *et al.*, 2015).

Bisogna tener presente che il fango rappresenta un campione più impegnativo rispetto al sedimento trattenuto dai setacci perché è costituito da una matrice viscosa di materia organica, microrganismi e particelle inorganiche legate da biopolimeri, con un'elevata affinità per la maggior parte delle superfici polimeriche. Attualmente, i metodi di estrazione delle MP dai fanghi richiedono molto tempo, grandi quantità di reagente ossidante per rimuovere la materia organica e reagenti costosi per la separazione per densità (ZHANG; CHEN, 2020). La stragrande maggioranza di questi metodi si basa infatti sulle suddette tecniche di separazione per densità, che sfruttano la differenza di densità tra fanghi e microplastiche per separarli. Una volta miscelati i campioni con una soluzione salina ad alta densità, passato un certo lasso di tempo, le plastiche tenderebbero a portarsi in corrispondenza del surnatante e quindi “galleggiare”, mentre i materiali più densi, “fangosi” sedimentano sul fondo. Per migliorare il recupero delle microplastiche possono essere utilizzati sali ad alta densità come ZnCl₂ e NaI. Successivamente si procede con la filtrazione del surnatante su filtro generalmente in policarbonato. Le operazioni sopra descritte possono essere ripetute più volte per migliorare l'efficienza di estrazione (ZHANG; CHEN, 2020).

Alcuni studi effettuano una pre-ossidazione del campione con reagenti come H₂O₂ al 35% v.v. (LI; WU; ZHAO; GU *et al.*, 2019) per migliorare l'efficienza della successiva separazione per densità: in questo modo le fibre o le particelle più piccole “intrappolate” all'interno della materia organica possono essere liberate e correttamente separate nella fase successiva secondo la loro reale densità. Il biofilm formato sulla superficie della MP ne aumenta infatti la densità impedendo il galleggiamento nella miscela di soluzione salina, in questo modo si andrebbero a perdere molte delle MP presenti nei fanghi, causando un errore nel dato finale anche non trascurabile.

5.3 DETERMINAZIONE ANALITICA

Una volta ottenuto un campione “pulito” si può procedere alla caratterizzazione dei frammenti di MP. Anche in questo caso le metodiche utilizzate sono differenti e spesso complementari l’una all’altra. Alcune infatti svolgono un’identificazione quantitativa, altre qualitativa.

Le principali metodiche analitiche attualmente utilizzate sono schematicamente le seguenti:

- Identificazione e quantificazione delle microplastiche mediante tecniche stereoscopiche:

In questo caso l’analisi avviene mediante un microscopio (Stereomicroscopio). Questo tipo di analisi permette di identificare visivamente la tipologia di MP e di effettuare un conteggio approssimato fino a MP di 500 μm . La tecnica permette la distinzione delle MP in funzione della forma (es frammenti, filamenti, fogli, palline di polistirolo e pellet) e del colore.

Le informazioni sulla forma forniscono importanti indicazioni sulla possibile natura delle MP permettendo di formulare delle ipotesi sulla loro origine. Ad esempio, i frammenti hanno soprattutto origine secondaria, provenendo con molta probabilità dalla disgregazione dei rifiuti di maggiori dimensioni. I filamenti, oltre ad avere un’origine secondaria, potrebbero essere fibre tessili sintetiche, dunque rilasciate dai vestiti durante il lavaggio. Le palline di polistirolo si potrebbero originare dagli imballaggi, sia a livello domestico che a livello industriale. I pellet sono più probabilmente di origine primaria perché costituiscono una materia prima per la produzione di oggetti in plastica.

Spesso è difficile confermare che una particella di interesse sia plastica usando solo un microscopio. Possono infatti essere presenti nel campione, per esempio, fibre naturali come quelle di cotone che potrebbero essere scambiate per fibre sintetiche portando ad una sovrastima dei frammenti conteggiati. L’ausilio di coloranti fluorescenti che si legano principalmente alle materie plastiche ne permettono l’individuazione mediante microscopia a fluorescenza (ERNI-CASSOLA; GIBSON; THOMPSON; CHRISTIE-OLEZA, 2017; MAES; JESSOP; WELLNER; HAUPT *et al.*, 2017; MASON; WELCH; NERATKO, 2018; SHIM; SONG; HONG; JANG, 2016; TAMMINGA; HENGSTMANN; FISCHER, 2017). Per questi coloranti (ad es. il rosso nilo) sono ancora necessari ulteriori studi per mettere a punto le metodiche di preparazione del campione.

- Identificazione e quantificazione delle microplastiche mediante tecniche spettroscopiche:

Alla metodologia sopracitata si abbinano alcune tecniche che permettono di identificare la composizione polimerica del materiale analizzato, in modo da verificare che si tratti effettivamente di una sostanza di origine sintetica.

Se il conteggio viene effettuato solo visivamente è facile sovrastimare il numero di particelle poiché nel campione possono essere presenti sostanze di origine naturale, come per esempio microfibre di cotone, che possono essere confuse con fibre di sintesi.

Attualmente, le tecniche spettroscopiche di elezione nello studio delle microplastiche sono due: FT-IR (Fourier-transform infrared spectroscopy) e Raman (spettroscopia Raman) (WOLFF; KERPEN; PREDIGER; BARKMANN *et al.*, 2019). Entrambe hanno il vantaggio di essere tecniche non distruttive e di offrire elevate prestazioni.

Quando accoppiate con un microscopio, permettono di distinguere facilmente particelle al di sotto dei 100 μm . Si parla in questo caso di Micro-FTIR ($\mu\text{-FTIR}$) e di Micro-Raman ($\mu\text{-Raman}$). Entrambi questi sistemi offrono vari livelli di automazione per facilitare l'operatore nello svolgimento delle analisi.

- Altre tecniche impiegate:

In letteratura si ritrovano degli studi in cui le MP vengono caratterizzate mediante pirolisi e termogravimetria accoppiate a gascromatografia-spettrometria di massa (Py-GC-MS, TGA-GC-MS), le quali consentono di identificare sia il polimero che gli eventuali additivi contenuti (ERIKSEN; MASON; WILSON; BOX *et al.*, 2013; FRIES; DEKIFF; WILLMEYER; NUELLE *et al.*, 2013). Queste tecniche, a differenza di quelle sopracitate, sono distruttive non permettendo quindi il recupero del materiale analizzato.

In Tabella 6 si riportano schematicamente le principali metodiche analitiche con i relativi vantaggi e svantaggi.

Metodica Analitica	Vantaggi	Svantaggi
<p>Microscopia Ottica</p> <p><u>Stereomicroscopio</u></p>	<p>Semplice, veloce e facile</p> <p>Suddivisione delle particelle per dimensione, forma colore</p> <p>Fornisce un conteggio di MP (microparticelle/m³ di acqua campionata)</p>	<p>Falsi positivi</p> <p>Nessuna conferma chimica</p> <p>Possibilità di non identificare le plastiche trasparenti o frammenti < 500 µm</p> <p>Nessun dato sulla composizione polimerica</p>
<p>Spettroscopia Infrarossa</p> <p><u>ATR-FTIR</u></p>	<p>No falsi positivi</p> <p>Riduzione di falsi negativi</p> <p>Non distruttiva</p> <p>Fornisce informazioni sugli specifici legami chimici delle particelle</p> <p>Rapida: Lo strumento può raccogliere dati spettrali ad alta risoluzione contemporaneamente su un ampio intervallo spettrale (MP > 500 µm)</p>	<p>Costo elevato</p> <p>Limite di identificazione dimensione < 300-200 µm</p>
<p>Spettroscopia Infrarossa</p> <p><u>µ-FTIR</u></p>	<p>Non distruttiva</p> <p>Identificazione e conferma di tutte le principali tipologie di plastiche e composizione polimerica</p> <p>Identificazione di forma, taglia e numero di particelle > 20 µm</p>	<p>Tempi di misura lunghi</p> <p>Possibilità di falsi positivi</p> <p>Possibilità di non vedere i pezzi più piccoli</p> <p>Fornisce solo una stima della massa</p>
<p>Analisi Termica</p> <p><u>Tecniche termoanalitiche</u></p> <p>(le proprietà fisico-chimiche delle MP sono correlate alla loro stabilità termica e misurate in funzione del tempo o della temperatura in presenza di un gas inerte)</p> <p><u>Pyro-GC/MS</u></p> <p>(pirolisi accoppiata con gas cromatografia e spettrometria di massa)</p>	<p>Analisi simultanea di polimeri e additivi chimici</p> <p>Veloce</p> <p>Identificazione dei polimeri e delle concentrazioni (in massa)</p>	<p>Analisi distruttiva</p> <p>Identificazione di un numero limitato di polimeri</p> <p>Complessità di elaborazione dei dati ottenuti</p> <p>Nessuna informazione sul numero di particelle e sulla dimensione e forma</p>

Tabella 6 Principali metodiche analitiche con i relativi vantaggi e svantaggi.

5.4 ESPRESSIONE DEI RISULTATI

L'espressione dei risultati per quanto riguarda la quantificazione delle microplastiche è estremamente differenziata e questo dipende da molti fattori che vanno dalla tipologia di impianto, ai punti di campionamento, alla metodica utilizzata, fino ai pretrattamenti e all'esecuzione dell'analisi. Un esempio di questa eterogeneità è riportato in Tabella 7.

Posizione	Metodo di campionamento	Gamma di dimensioni MP campionate (μm)	Metodo di identificazione	Principali tipi di MP rilevate	Concentrazione microplastica influente (MP/L)	Concentrazione microplastica effluente (MP/L)	Scarico giornaliero di MP (MP/d)
Russia	Dispositivo di filtrazione	20–300	Osservazione visiva	Fibre, particelle sintetiche	467, 160	16, 7	N / A
Svezia	Filtrazione	> 300	Osservazione visiva e spettroscopia FT-IR	Fibre, e frammenti	15	8.3	$3,6 \times 10^4$
Francia	Campionatore automatico	N / A	Osservazione visiva	Fibre	260–320	14–50	$8,4 \times 10^9$
Finlandia	Dispositivo di filtrazione	20–200	Osservazione visiva	Particella sintetica, fibre tessili	430, 180	9, 5	$3,7 \times 10^9$
Stati Uniti d'America	Setacciatura	20–400	Osservazione visiva e spettroscopia FT-IR	Fibre e (polietilene)	1	~0,0007	$9,3 \times 10^5$
Scozia	Benna in acciaio e setaccio in acciaio	> 65	Osservazione visiva e spettroscopia FT-IR	Fibre e (poliestere, poliammide, acrilico)	16	0.3	$6,5 \times 10^7$
Olanda	Bottiglia di vetro	10–5000	Osservazione visiva e spettroscopia FT-IR	Fibre	68–910	52	$7,5 \times 10^8$ - $4,3 \times 10^{10}$
Germania	Dispositivo di filtrazione	50–100	Osservazione visiva e imaging micro-FT-IR basato su FPA	Fibre (polietilene)	ND	ND	$4,2 \times 10^4$ - $1,2 \times 10^7$
Finlandia	Dispositivo di filtrazione	N / A	Osservazione visiva e spettroscopia FT-IR	Fibre	7	0,01	$1,3 \times 10^6$ - $6,6 \times 10^7$
Australia	Dispositivo di campionamento	25–500	Osservazione visiva e spettroscopia FT-IR	Fibre e (polietilene)	2 ^a	0,3, 0,2	$3,6 \times 10^6$ - $1,0 \times 10^7$
Canada	Barattolo di vetro	1–65	Osservazione visiva e spettroscopia FT-IR	Fibre, e frammenti	14	1	$10,6 \times 10^9$ - $19,9 \times 10^9$
Turchia	Dispositivo di campionamento	1000–5000	Osservazione visiva e spettroscopia μ -Raman	Fibre e (poliestere)	$4,8 \times 10^6$ MP al giorno; $2,0 \times 10^6$ MP al giorno; 10^6 MP al giorno	$1,2 \times 10^6$ MP al giorno; $0,35 \times 10^6$ MP al giorno	$2,2 \times 10^5$ - $1,5 \times 10^6$
Finlandia	Benna in acciaio	250–5000	Osservazione visiva, spettroscopia FT-IR e μ -Raman	Fibre (poliesteri, polietilene, poliammide)	57.6	1, 0.4	$1,0 \times 10^7$

Posizione	Metodo di campionamento	di Gamma dimensioni MP campionate (μm)	Metodo di identificazione	di Principali tipi di MP rilevate	Concentrazione microplastica influente (MP/L)	Concentrazione microplastica effluente (MP/L)	Scarico giornaliero di MP (MP/d)
Corea del Sud	N / A	106–300	Osservazione visiva e spettroscopia FT-IR	Fibra, e frammenti	30, 17, 14	0,4, 0,1, 0,3	N / A
Danimarca	Dispositivo di campionamento	10–500	Osservazione visiva e imaging FT-IR su FPA	Particella sintetica, fibre	7216	54	N / A
Polonia	Contenitori in plastica	109–> 300	Osservazione visiva	Fibre	19–552	0,028–0,96	N / A
Stati Uniti d'America	Barattolo di vetro	N / A	Osservazione visiva e spettroscopia $\mu\text{FT-IR}$	Fibre e	ND	ND	$5,0 \times 10^8$ - $1,0 \times 10^9$
Cina	Benna in acciaio	20–4200	Osservazione visiva e spettroscopia $\mu\text{-Raman}$	Fibre, e frammenti	80	28	N / A
Cina	Dispositivo di campionamento	43–5000	Osservazione visiva e spettroscopia FT-IR	Fibre e	6.6	0.6	$6,5 \times 10^8$
Cina	Dispositivo di campionamento	25–> 500	Osservazione visiva e spettroscopia FT-IR	Frammenti, e fibre	4	0,1, 0,1	$6,5 \times 10^6$, $3,5 \times 10^6$
Italia	Benna in acciaio e setaccio in acciaio	10–5000	Osservazione visiva e spettroscopia $\mu\text{FT-IR}$	Fibre e (poliesteri, poliammide)	3	0.4	$1,6 \times 10^8$

Tabella 7 Tecniche utilizzate e concentrazioni microplastiche influenti / effluenti in studi selezionati (IYARE; OUKI; BOND, 2020).

Si può comunque evincere che, per quanto riguarda la linea acque, l'unità di misura che viene usata più di frequente per quantificare le MP sembra essere la concentrazione in MP/L, quantificando il numero di particelle su litro o metro cubo, mentre la concentrazione in peso (kg/L) non viene utilizzata di frequente. Questo può, in parte dipendere anche dall'utilizzo di tecniche analitiche principalmente qualitative.

Nella linea fanghi la concentrazione viene espressa in modo simile ma generalmente considerando i kg di fango su sostanza secca (MP/kg s.s. o MP/g s.s.); la concentrazione in peso è riportata meno di frequente (es. $\mu\text{g/g}$).

È necessario, sulla base dei precedenti studi, cercare di creare metodiche di campionamento e analisi per quanto più possibile standardizzate al fine di poter individuare correttamente le MP presenti nel campione e per individuare l'effettiva efficacia di alcuni trattamenti che possono così essere applicati o implementati.

6 QUADRO DELLE ATTIVITA' SVOLTE

Il tirocinio per tesi è stato svolto presso il Laboratorio ENEA SSPT-USER-T4W - Tecnologie per l'uso e gestione efficiente di acqua e reflui, nel Centro Ricerche ENEA di Bologna.

Le attività condotte nel tirocinio sono inquadrare nell'ambito del progetto VALUE CE-IN (Valorizzazione di acque reflue e fanghi in ottica di economia Circolare e simbiosi Industriale), progetto di ricerca industriale finanziato dalla Regione Emilia-Romagna mediante il Programma POR-FESR 2014-2020, in linea con la Strategia di specializzazione intelligente (S3) ambito Energia e Sviluppo Sostenibile.

Il progetto VALUE CE-IN si pone come obiettivo generale l'ottimizzazione dell'intera catena del valore del trattamento depurativo dei reflui municipali ed industriali in ottica di economia circolare, proponendo soluzioni e tecnologie (KET) per la chiusura dei cicli di beni primari come: la risorsa idrica, i nutrienti (azoto e fosforo) e i fanghi di depurazione. Il progetto prevede inoltre la valutazione di tecnologie e processi in grado di migliorare sia la sostenibilità che l'efficienza di rimozione degli inquinanti nelle linee di trattamento di impianti di depurazione.

In particolare, nell'ambito del progetto VALUE CE-IN è prevista la caratterizzazione di alcuni contaminanti emergenti di particolare rilevanza, tra cui le microplastiche. Le attività condotte nel corso del tirocinio contribuiscono all'approfondimento di questa tematica di notevole interesse scientifico dal momento che non sono ancora state definite metodiche ufficiali per la loro determinazione in acque reflue e fanghi di depurazione.

Con il presente tirocinio per tesi sono stati approfonditi i concetti teorici assimilati durante il precedente tirocinio curriculare. In particolare, è proseguita la raccolta e la catalogazione di articoli scientifici riguardanti la problematica della presenza e della determinazione analitica delle microplastiche nella linea acque dei depuratori, approfondendo anche il tema del monitoraggio (campionamento, pretrattamento, analisi) delle microplastiche nei fanghi di depurazione. I risultati delle ricerche effettuate nelle banche dati e nei cataloghi online sono stati opportunamente archiviati mediante il programma EndNote Web che permette di gestire bibliografie personali importando fino a 10.000 citazioni bibliografiche, con cui è stata creata una banca dati condivisa a supporto della redazione della bibliografia della presente tesi.

Le informazioni scientifiche così raccolte hanno inoltre costituito la base per lo studio delle procedure e delle tecniche per il campionamento e l'analisi di microplastiche negli impianti di trattamento delle acque reflue, a supporto della corretta predisposizione di piani di monitoraggio.

Nel corso del tirocinio è stata altresì approfondita la normativa nazionale ed internazionale relativa alla problematica del rilascio di microplastiche in ambiente, prendendo in esame le revisioni attualmente in corso della direttiva europea fanghi (*Sludge Directive*, 86/278/CEE), della direttiva acque reflue urbane (*Urban Wastewater Treatment Directive*, 91/271/CEE) e del nuovo Regolamento Europeo per il riutilizzo delle acque depurate in campo agricolo (Reg. EU 2020/741) che prevede, tra le azioni supplementari, il monitoraggio di contaminanti emergenti e microplastiche nelle acque destinate al riutilizzo.

Per quanto riguarda le competenze sperimentali, durante il tirocinio sono state acquisite capacità di lavoro sul campo mediante la partecipazione a campagne di campionamento presso impianti di depurazione con differenti sistemi di trattamento. In tale contesto sono state testate in campo le principali tecniche per il campionamento di microplastiche in acque reflue e fanghi adottate dal personale del laboratorio T4W. L'attività sperimentale di laboratorio ha invece riguardato l'ottimizzazione delle fasi di pretrattamento e di analisi dei campioni della linea acque e ha permesso di effettuare le prime indagini sperimentali anche sui fanghi di depurazione, testando differenti metodiche per l'ottimizzazione del recupero del materiale polimerico.

A causa della pandemia da COVID-19, le attività del tirocinio sono state svolte in parte in presenza e in parte da remoto per rispettare le disposizioni dell'Ente ospitante.

Nel seguito si riporta una descrizione delle principali attività sperimentali seguite durante il tirocinio.

7 IMPIANTI CAMPIONATI

Il campionamento della linea acque e della linea fanghi è stato effettuato nel periodo primaverile presso due impianti emiliano-romagnoli in piena scala denominati in seguito: impianto 1 e impianto 2.

7.1 IMPIANTO 1

Si tratta di un impianto di piccole dimensioni con potenzialità di progetto di 9.500 AE, tratta attualmente acque reflue di origine civile con carico organico e volumetrico di circa 8.000 AE.

L'impianto 1 tratta una fognatura di tipo misto ed è caratterizzato da una linea di trattamento convenzionale con trattamento secondario: le acque vengono pretrattate mediante grigliatura e dissabbiatura a cui segue il trattamento di sedimentazione primaria. Il trattamento secondario è costituito da due linee in parallelo di differenti potenzialità. Un apposito ripartitore suddivide quindi la portata in ingresso al biologico destinandone il 35% alla linea 2 con potenzialità di 3325 A.E. ed il 65% alla linea 3 di potenzialità pari a 6175 A.E. Entrambe le linee prevedono uno stadio di pre-denitrificazione, di ossidazione ad aerazione prolungata e di sedimentazione secondaria. Le acque reflue trattate vengono poi rilasciate in un corso d'acqua superficiale.

La portata media trattata in tempo di secco è di 2280 m³/d.

La linea fanghi prevede un ricircolo in testa alle linee biologiche, mentre i fanghi di supero vengono raccolti in vasca di ispessimento e inviati a trattamento presso altri impianti.

Settimanalmente vengono allontanati 45 m³ di fango ispessito.

7.2 IMPIANTO 2

L'impianto 2 ha una capacità di progetto di 100.000 A.E. Il refluo in ingresso deriva dalla città e comprende anche contributi industriali, inoltre d'estate si allaccia alla rete anche una località turistica della costa limitrofa. L'impianto riceve anche bottini per un quantitativo di 70-80 m³/g con tenore di secco 2,3-2,4%.

Il sistema fognario è ibrido, cioè costituito in parte da reti fognarie separate (nere) ed in parte da reti fognarie miste (nere e bianche), quest'ultime intercettate e collettate in regime di magra al depuratore mediante manufatti scolmatori.

Il processo di depurazione avviene con sistema tradizionale a fanghi attivi. Le fasi di pretrattamento sono costituite da grigliatura meccanica fine e dissabbiatura, successivamente il refluo passa a due vasche coperte di sedimentazione primaria dove il fango di supero viene trasferito a digestione anaerobica mentre il refluo prosegue venendo ripartito a trattamenti biologici distinti in Linea Nuova (LN) e Linea Vecchia (LV). La Linea Nuova si suddivide in LN5000 ed LN11500 secondo la volumetria complessiva delle vasche dedicate. Le stesse sono distinte in setti posti in successione con differenti tenori di ossigeno, in modo da effettuare cicli successivi di denitrificazione e di ossidazione e nitrificazione. In LN le vasche dedicate al trattamento biologico sono poi seguite da due sedimentatori secondari. Dalla parte superiore quanto prelevato dalle pompe costituisce il fango di ricircolo che va in testa al biologico. Dal fondo vi sono coclee che invece estraggono un fango al 9% di secco che va in linea fanghi all'equalizzatore.

In LV il trattamento biologico è gestito con logica di cicli alternati. Anche qui il fango è convogliato in due sedimentatori secondari con pompe sul fondo dai quali si estraggono fango di ricircolo e fango di supero che viene mandato in digestione anaerobica.

Il refluo, dopo i sedimentatori secondari sia di LN che di LV, va in una vasca e poi in un labirinto. Tuttavia, nelle ore diurne, per 12 ore è attivo anche un filtro a sabbia con disinfezione con acido peracetico. Il refluo subisce quindi un ulteriore abbattimento di solidi sospesi e disinfezione. Il controlavaggio dei filtri è eseguito una volta al giorno e l'acqua di controlavaggio viene rimandata in testa impianto. Tenendo in conto che il trattamento UV è stato attivato solo da due anni a questa parte, tra le migliorie apportate recentemente all'impianto vi è una modifica funzionale della vasca di disinfezione a UV al fine di rendere più efficace l'irradiazione delle lampade su tutta la massa di acqua in transito.

La portata trattata in ingresso al sedimentatore primario è 19.422,50 m³/d.

Lo scarico al corpo recettore si attesta intorno a 19.478,83 m³/d.

La linea fanghi prevede, invece, una vasca di equalizzazione a cui arrivano oltre ai fanghi di supero anche i bottini. Segue una fase di pre-ispessimento costituita da tavola piana e addensamento dinamico (funzionamento in alternanza). Si ha poi digestione anaerobica che raccoglie quindi fanghi di supero primari e quelli da equalizzazione e pre-ispessimento. A valle della digestione i fanghi sono raccolti in un post-ispessitore a cui segue la disidratazione tramite due nastropresse che producono fanghi con tenore di secco al 25%.

Il trattamento dei fanghi prevede quindi digestione anaerobica e conseguente stoccaggio di biogas per la produzione di energia elettrica con cogeneratore da 330 kW.

La portata all'uscita dell'addensatore è intorno a 63,35 m³/d, mentre in uscita dalla linea fanghi la portata arriva a 15-16 m³/d.

È presente, inoltre, un impianto di trattamento odori dei trattamenti primari e linea fanghi attraverso biofiltri vegetali.

8 CAMPIONAMENTO

8.1 LINEA ACQUE

Il campionamento in entrambi i depuratori è stato effettuato mediante secchi graduati in acciaio da 10 L (Figura 29). L'acqua è stata filtrata in campo attraverso una pila di cinque setacci di maglia 2,8 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,2 mm e 0,106 mm; come si vede da Figura 30.



Figura 29 Campionamento Impianto 2 all'ingresso del terziario mediante secchio d'acciaio da 10 L.



Figura 30 Metodica di campionamento mediante recupero con secchi in acciaio e filtrazione attraverso setacci

I setacci sono stati preventivamente fissati a tenuta al di sopra di una tanica di acciaio da 30 L. Per agevolare la filtrazione, altrimenti impedita in caso di campione molto sporco, è stata collegata alla tanica una pompa a vuoto.

Inoltre, per evitare che un eventuale ingresso d'acqua nel sistema di tubazioni compromettesse il funzionamento della pompa, è stata interposta una beuta tra tanica e pompa affinché raccogliesse l'acqua eventualmente aspirata dalla pompa (vedi Figura 31).



Figura 31 Apparato di campionamento: tanica di acciaio collegata alla pompa a vuoto tramite una beuta.

Parte dell'acqua filtrata nella tanica è stata recuperata per ulteriori analisi sui contaminanti emergenti sempre nell'ambito del progetto VALUE CE-IN. Per ogni punto di campionamento è stato recuperato anche un campione di acqua tal quale per la caratterizzazione chimica e microbiologica del campione.

I setacci, contenenti il filtrato, sono stati lavati sul posto con una soluzione di ipoclorito di sodio e acqua per una prima disinfezione e poi trasportati al laboratorio e ivi conservati in frigorifero a 4°C per alcuni giorni fino ai pretrattamenti.

Il campionamento lungo la linea acque dell'impianto 1 è stato effettuato in corrispondenza dell'ingresso e dell'uscita e precisamente sono stati raccolti 47 L in ingresso e 151 L in uscita, mentre per l'impianto 2 il campionamento ha interessato l'ingresso e l'uscita del trattamento terziario, setacciando 150 L.

8.2 LINEA FANGHI

I campioni di fango sono stati reperiti in punti e con metodologie diverse a seconda del depuratore.

Per quanto riguarda l'impianto 1 sono stati recuperati dalla vasca di ispessimento mediante un apposito punto di presa campioni, mentre dall'impianto 2 è stato prelevato un fango misto addensato con aggiunta di bottino.

Per ciascun punto di campionamento sono stati prelevati 2 L di fango in bottiglie a collo largo in vetro scuro della capacità di 0,5 L.

Tutti i campioni di fango sono stati conservati in contenitori refrigerati e, una volta giunti in laboratorio, conservati in parte a 4°C e in parte a -22°C per le successive analisi.

9 CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI DI ACQUE E FANGHI

Inizialmente si caratterizzano i campioni di acqua e fanghi raccolti tal quali per determinare il contenuto dei solidi: solidi sospesi totali SST e solidi sospesi volatili SSV per le acque; solidi totali ST e solidi volatili SV per i fanghi. Il contenuto di solidi totali ST della matrice fangosa è informazione necessaria per determinare la concentrazione di MP nei fanghi espressa come numero di microplastiche per kg di sostanza secca.

Successivamente si riportano i pretrattamenti tipicamente eseguiti in letteratura per separare le MP dalla matrice ed in seguito il pretrattamento scelto, eseguito sul materiale trattenuto dai setacci e sui campioni di fango tal quali.

9.1 SOLIDI

Per la caratterizzazione delle acque e dei fanghi, i campioni tal quali sono stati trattati secondo il manuale CNR-IRSA “Metodi Analitici per le Acque” seguendo la metodica analitica n.2090 per quanto concerne le acque, mentre per i fanghi la metodica di riferimento è quella riportata nel quaderno 64 CNR-IRSA. In questo modo è stato anche possibile riferire i risultati ottenuti ai kg di sostanza secca per i fanghi.

9.1.1 ACQUE

Per la determinazione della concentrazione dei solidi sospesi totali (SST) e dei solidi sospesi volatili (SSV) è stata utilizzato il manuale CNR-IRSA” Metodi Analitici per le Acque” seguendo la metodica analitica n.2090. Tale metodica prevede, dopo opportuno condizionamento dei filtri in GFC, la filtrazione sotto vuoto di un’aliquota di campione di acqua tal quale.

Il filtro con il suo contenuto viene posto in stufa alla temperatura di 105°C. Dopo 1 ora viene posto in essiccatore e lasciato raffreddare per circa 30 minuti prima di essere pesato per ottenere i SST.

La determinazione dei solidi sospesi volatili (SSV), invece, fornisce una stima molto grossolana della frazione di sostanza organica contenuta nei solidi sospesi (SST). La determinazione del contenuto di solidi sospesi volatili (SSV) è effettuata ponendo il filtro, essiccato a 105°C, in muffola alla temperatura di 550°C per un'ora, pesate le ceneri che rappresentano la porzione non volatile dei solidi sospesi (SSNV) si ottiene per differenza il valore dei SSV.

Per l'impianto 1 sono stati ottenuti valori di solidi sospesi totali SST e solidi sospesi volatili SSV (Tabella 8).

<i>Id Campione</i>	<i>SST</i>	<i>SSV</i>	<i>SST media</i>	<i>SST dev.STD</i>	<i>SSV media</i>	<i>SSV dev.STD</i>
	<i>mg/L</i>	<i>mg/L</i>	<i>mg/L</i>	<i>mg/L</i>	<i>mg/L</i>	<i>mg/L</i>
<i>IN1</i>	<i>178,00</i>	<i>162,00</i>	<i>179,00</i>	<i>1,41</i>	<i>158,00</i>	<i>5,66</i>
<i>IN2</i>	<i>180,00</i>	<i>154,00</i>				
<i>OUT2</i>	<i>14,00</i>	<i>9,00</i>	<i>10,00</i>	<i>5,66</i>	<i>6,30</i>	<i>3,82</i>
<i>OUT3</i>	<i>6,00</i>	<i>3,60</i>				

Tabella 8 SST e SSV dell'acqua in ingresso e in uscita dall'impianto 1.

Per l'impianto 2: SST = 10,00 mg/L all'uscita del trattamento secondario mentre SST < 5,00 mg/L in uscita dal terziario.

9.1.2 FANGHI

Dopo la raccolta, i campioni sono stati conservati a -22°C fino all'effettuazione dell'analisi. Prima dell'analisi i fanghi sono stati refrigerati a 4°C e posti a temperatura ambiente un paio d'ore prima dei trattamenti.

In primo luogo, sono state condotte le prove di caratterizzazione dei campioni per determinare il contenuto di solidi totali (ST) e di solidi volatili (SV) secondo le metodiche riportate nel quaderno 64 CNR-IRSA relativa all'analisi dei fanghi.

Il contenuto dei solidi totali (ST) dei campioni di fango è stato determinato dopo l'essiccazione dei campioni a 105°C per 24+24 ore, mentre il contenuto di solidi volatili (SV) è stato misurato dopo calcinazione del campione a 550°C per 1 ora in muffola. Entrambe le pesate sono state effettuate a temperatura ambiente dopo il passaggio in essiccatore.

Si riporta in Tabella 9 un esempio per il fango di supero prelevato dall'impianto 1 relativo alla determinazione dei ST e dei SV.

<i>Id Campione</i>	<i>P1 (Tara)</i>	<i>P2 (Lordo)</i>	<i>P3 (Lordo 105°C)</i>	<i>P4 (Lordo 550°)</i>	<i>NETTO (g)</i>	<i>SECCO (g)</i>	<i>CENERI (g)</i>
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
<i>1a</i>	50,07	58,83	50,12	50,08	8,76	0,05	0,02
<i>1b</i>	48,61	59,58	48,68	48,63	10,96	0,07	0,02

Tabella 9 Misura del peso del secco e delle ceneri dopo trattamenti in stufa a 105° e in muffola a 550°

$$ST = \frac{SECCO}{NETTO} \times 1000 \left[\frac{g}{kg} \right]$$

$$SV = \frac{SECCO - CENERI}{NETTO} \times 1000 \left[\frac{g}{kg} \right]$$

<i>Id Campione</i>	<i>ST</i>	<i>SV</i>	<i>ST</i>	<i>ST media</i>	<i>ST dev.STD</i>	<i>SV</i>	<i>SV media</i>	<i>SV dev.STD</i>	<i>ST</i>
	<i>g/kg</i>	<i>g/kg</i>	<i>%</i>	<i>%</i>	<i>%</i>	<i>%ST</i>	<i>%ST</i>	<i>%ST</i>	<i>(g/L)</i>
<i>1a</i>	6,22	4,44	0,62	0,61	0,01	71,38	72,90	2,16	6,31
<i>1b</i>	6,03	4,49	0,60			74,43			

Tabella 10 ST e SV del fango dell'impianto 1.

Come si può vedere in Tabella 10 il fango ha un tenore di secco pari al 0,61%, valore all'interno del range comune per un fango biologico di supero ispessito, mentre i solidi volatili si attestano intorno al 72,90% dei solidi totali.

Per il fango dell'impianto 2 che si classifica come miscela di fango primario e secondario addensata con bottino, si può vedere invece da Tabella 11 che presenta un tenore di secco del 4,9% pari a 49,75 g/L mentre ha un contenuto di SV pari all'80,14% dei solidi totali

<i>Id Campione</i>	<i>ST</i>	<i>SV</i>	<i>ST</i>	<i>SV</i>	<i>Densità</i>	<i>ST</i>
	<i>g/kg</i>	<i>g/kg</i>	<i>%</i>	<i>%ST</i>	<i>kg/L</i>	<i>g/L</i>
<i>2</i>	49,07	39,32	4,91	80,14	1,01	49,75

Tabella 11 ST e SV del fango dell'impianto 2

9.2 PRETRATTAMENTO

9.2.1 LINEA ACQUE

Il materiale solido, organico/inorganico, naturale/sintetico, presente nell'acqua è stato recuperato manualmente tramite lavaggio di ciascun setaccio con acqua distillata.

Il lavaggio di ciascun setaccio è stato effettuato manualmente sotto cappa chimica avendo cura di rimuovere dalle maglie tutta la sostanza solida presente, prima con acqua distillata poi con acqua ossigenata H₂O₂ al 17,5% v.v. per una disinfezione del campione. In alcuni setacci da cui risultava particolarmente complicata la rimozione di tutto il materiale, è stata utilizzata anche aria compressa per facilitare il distacco e il recupero dei solidi (Figura 32). Il materiale è stato raccolto in una bacinella in acciaio e successivamente trasferito in un becher graduato di classe A. Per una prima stima dei consumi in termini di acqua distillata vengono segnati i volumi di acqua utilizzati per il recupero del materiale dai setacci.

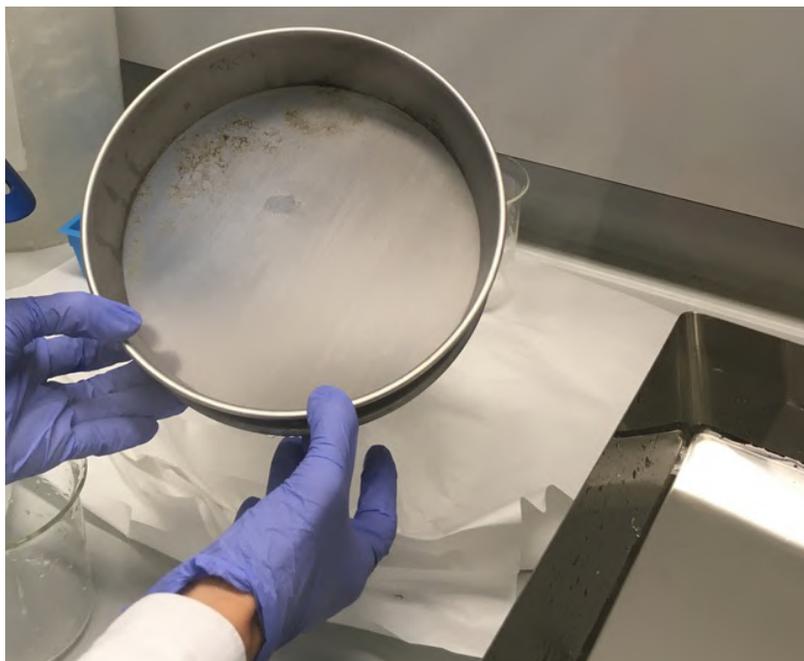


Figura 32 Setaccio dove la rimozione di materiale risulta difficoltosa solo con acqua distillata

Alla fase di recupero del campione segue la fase di filtrazione della soluzione recuperata mediante filtrazione a vuoto. A tal scopo sono stati preventivamente condizionati e pesati dei filtri in policarbonato di 47 mm di diametro con porosità di 0,45 μm . La scelta di questa tipologia di filtri trova spiegazione nel fatto che il filtro in policarbonato, come riportato in letteratura, risulta tra i più idonei in caso si voglia procedere alla colorazione del materiale sintetico recuperato.

In Figura 33 si riporta il sistema di filtrazione utilizzato in laboratorio: il materiale viene sottoposto a filtrazione mediante un sistema di microfiltrazione a vuoto in cui l'apparato filtrante è collegato ad una pompa a vuoto che permette la filtrazione del campione e il recupero del materiale sul sopra citato filtro in polycarbonato.



Figura 33 Sistema di microfiltrazione utilizzato per il recupero dei solidi sospesi: beuta caudata e pompa a vuoto.

Per ciascun setaccio è stato necessario utilizzare più filtri in funzione del contenuto di solidi del campione. Maggiore è il contenuto di solidi, più lentamente avviene la microfiltrazione e più velocemente il filtro si intasa e va sostituito con uno nuovo.

I filtri sono stati posizionati in piastre Petri in vetro (vedi Figura 34), collocate in stufa a 50°C. Passate circa 48 ore, i filtri sono riposti in essiccatore e, raggiunta la temperatura ambiente viene effettuata la pesata mediante bilancia analitica Sartorius.

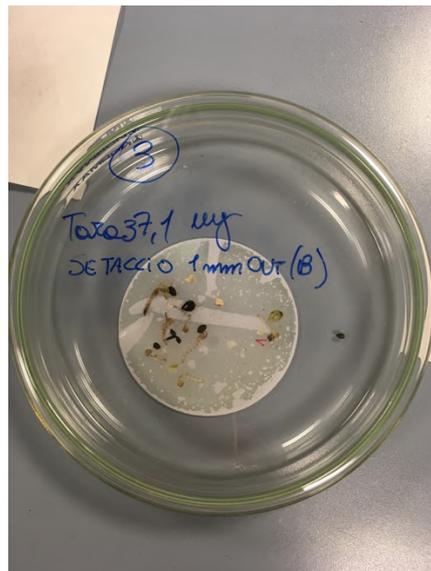


Figura 34 Filtro contenente parte dei solidi sospesi relativi al setaccio 1mm da una prima microfiltrazione del campione tal quale.

L'analisi gravimetrica ha permesso di stimare il peso secco presente in ogni setaccio tramite il calcolo della differenza tra peso lordo e tara del filtro. Tutti i dati sono stati registrati in tabelle predisposte per le successive elaborazioni dei risultati.

Si riporta, a titolo di esempio, la Tabella 12 relativa al campione prelevato all'uscita dell'impianto 1. La massa della sostanza solida, dopo trattamento a 50°C, è riportata nella colonna di destra (alla voce Peso Netto Tot.), i valori sono suddivisi per ciascun setaccio.

PRIMA del trattamento con H2O2 al 35%					
MESH SETACCIO (mm)	ID FILTRO	TARA FILTRO (mg)	<i>Peso post-Essiccazione stufa a 50°C per 48h</i>		
			LORDO (mg)	NETTO (mg)	PESO NETTO TOT. (mg)
2,8	1	38,4	40,3	1,9	1,9
1	2	36,7	37,7	1,0	12,6
	3	37,1	48,7	11,6	
0,5	4	37,3	39,2	1,9	1,9
0,2	5	39,3	40,6	1,3	5,2
	6	36,9	40,8	3,9	
0,106	7	40,8	42,3	1,5	14,5
	8	35,7	37,7	2,0	
	9	36,9	40,9	4,0	
	10	37	44,0	7,0	

Tabella 12 Calcolo del peso secco a 50° per ciascun mesh all'uscita dell'impianto 1, prima del trattamento con perossido di idrogeno

Per l'eliminazione dell'acqua si è scelta un'essiccazione in stufa a 50°C per evitare che temperature superiori potessero danneggiare le microplastiche presenti. Ove necessario si è anche prolungato il tempo di essiccazione per assicurarsi che tutta l'acqua presente fosse evaporata. Per assicurarsi che il campione fosse secco si è proceduto a pesarlo in giorni successivi fino alla verifica del mantenimento di un peso costante del filtro.

I filtri sono successivamente stati sottoposti al trattamento ossidativo mediante perossido di idrogeno al 35% v.v. (H_2O_2) per effettuare la digestione della sostanza organica presente. I filtri appartenenti allo stesso setaccio sono stati trattati assieme in un unico becher (Figura 35). I volumi di H_2O_2 sono stati scelti in base al peso secco presente in ciascun setaccio. il rapporto utilizzato è stato di 4:1 (4 mL di H_2O_2 al 35%: 1 mg di peso secco). È stato comunque fissato a 10 mL il volume minimo utile per ricoprire i filtri. Inoltre, quando peso secco risultava troppo elevato comportando un uso eccessivo di acqua ossigenata, il rapporto è stato rivisto cercando di ridurre la quantità di ossidante utilizzato ritenuto comunque sufficiente per rimuovere la sostanza organica presente.

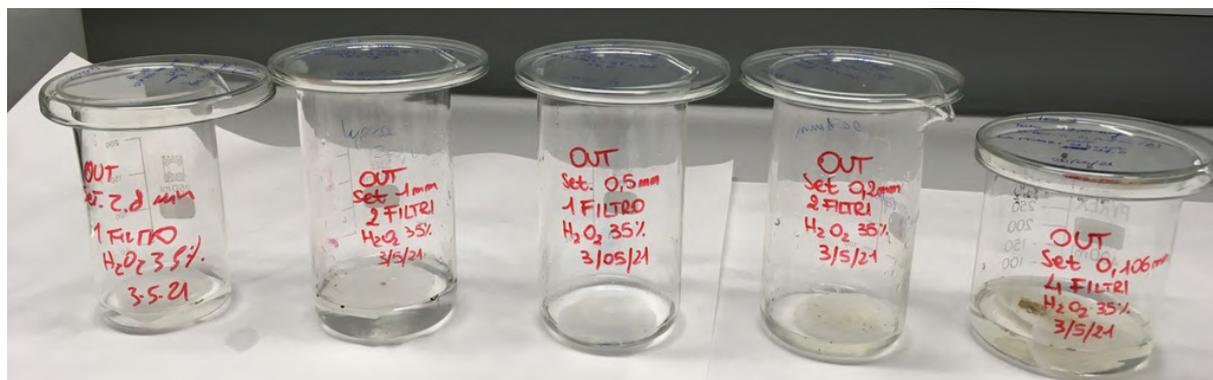


Figura 35 Ossidazione della sostanza organica dei filtri relativi all'uscita dell'impianto 1 (H_2O_2 al 35% v.v.).

I filtri sono stati lasciati in acqua ossigenata per 24-48 h per far sì che tutta la sostanza organica potesse essere degradata, successivamente, estratti i filtri dal becher, si è filtrata la soluzione tramite lo stesso apparato filtrante utilizzato precedentemente ottenendo quindi un recupero del materiale residuo su filtri in polycarbonato. La pesata dei filtri è stata effettuata dopo essiccazione in stufa per 24-48 h a $50^{\circ}C$.

Per i filtri relativi all'ingresso dell'impianto 1 è stato necessario un ulteriore trattamento con acido solforico H_2SO_4 al 96% in rapporto 1:1 v/v con acqua distillata per degradare il materiale residuo celluloso che impediva la lettura del filtro allo stereomicroscopio (Figure 36, 37 e 38).



Figura 36 Filtrazione di campione in ingresso dell'impianto 1 con residui di cellulosa.

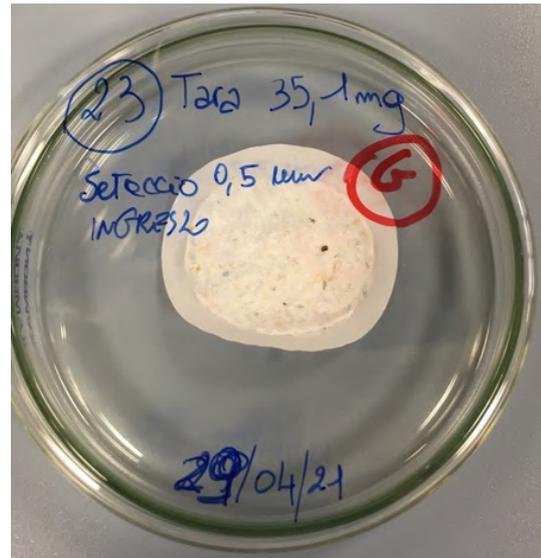


Figura 37 Filtro relativo all'ingresso dell'impianto 1 con strato di cellulosa.



Figura 38 Impianto 1: Filtro relativo all'ingresso dove l'osservazione è impedita da uno strato di cellulosa.

Si è scelto di utilizzare l' H_2SO_4 perché è l'acido che, su campioni simulati, aveva dato i migliori risultati in termini di degradazione delle fibre di cellulosa. È stata quindi preparata una soluzione di H_2SO_4 al 96% e H_2O distillata in rapporto 1:1 v/v utilizzata per ciascun gruppo di filtri appartenenti allo stesso setaccio. I filtri sono stati lasciati in soluzione acida per 30 minuti e rimossi avendo cura di recuperare tutto il materiale dalla superficie. Per i becher contenenti il materiale recuperato dai setacci con maglia superiore a 0,106 mm la soluzione è stata filtrata su filtri in acciaio da 0,160 mm per eliminare gli eventuali residui di cellulosa che avrebbero causato i medesimi problemi riscontrati dai filtri precedenti. In seguito, per poter separare al meglio il materiale eventualmente intrappolato tra le maglie del filtro si è provveduto a sonicare il filtro di acciaio in acqua distillata per 5 minuti. Estratto il filtro in acciaio ormai pulito dal materiale residuo, la soluzione è stata filtrata su filtro in PC da 0,45 μm secondo le modalità di

filtrazione a vuoto precedenti. In questo modo si è ottenuta un campione più pulito che ha permesso l'osservazione e il conteggio delle microplastiche allo stereomicroscopio.

Per ottenere dati confrontabili in sede conteggio e di elaborazione dei risultati è stato effettuato il medesimo trattamento con acido anche per i filtri relativi all'uscita dell'impianto 1, anche se non presentavano problemi nella lettura allo stereomicroscopio.

In tutte le fasi di filtrazione sono stati eseguiti dei campioni di bianco per stimare l'eventuale contaminazione ambientale e dei reagenti nel corso delle sperimentazioni.

9.2.2 LINEA FANGHI

La parte sperimentale relativa alla ricerca delle microplastiche nei fanghi è risultata la più impegnativa. A seguito, infatti di una meticolosa ricerca bibliografica è stata eseguita un'analisi delle metodiche per decidere quale meglio si adattasse alla nostra tipologia di campioni. Dopo un'attenta valutazione, la metodica ritenuta più idonea è stata quella riportata nella pubblicazione di Li, Qinglan, et al. "Separation and identification of microplastics from soil and sewage sludge." *Environmental Pollution* 254 (2019) (LI; WU; ZHAO; GU *et al.*, 2019).

In Figura 39 si riporta lo schema generale utilizzato.

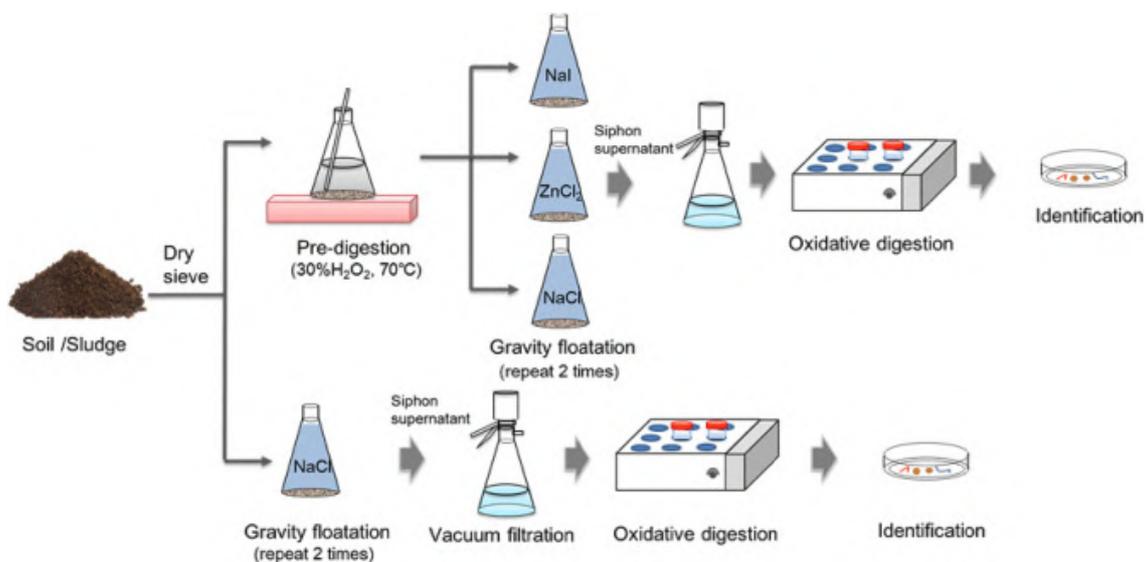


Figura 39 Schema di pretrattamento del fango utilizzato da Li et al. 2019 (LI; WU; ZHAO; GU *et al.*, 2019).

Sono state intraprese sostanzialmente tre strade per stabilire quale fosse la sequenza di trattamento più efficace che quindi restituisse il campione più rappresentativo e pulito e di conseguenza più facilmente osservabile per la stima del numero di microplastiche allo stereomicroscopio. Vengono in seguito descritte le attività sperimentali sui diversi impianti.

9.2.2.1 IMPIANTO 1

Come da indicazione dello studio sopracitato il fango dell'impianto 1 è stato preventivamente essiccato. Sono stati preparati due campioni. I campioni t.q. sono stati preventivamente filtrati tramite filtri carta su imbuto di vetro (Figure 40 e 41) per eliminare l'eccesso di acqua. I filtri carta contenenti i campioni sono stati essiccati in stufa a 50°C per alcuni giorni fino a completa essiccazione, successivamente sono stati pesati i due campioni di fango secco su cui sono state eseguite le prove.



Figura 40 Fango da impianto 1: Filtrazione su filtro carta.

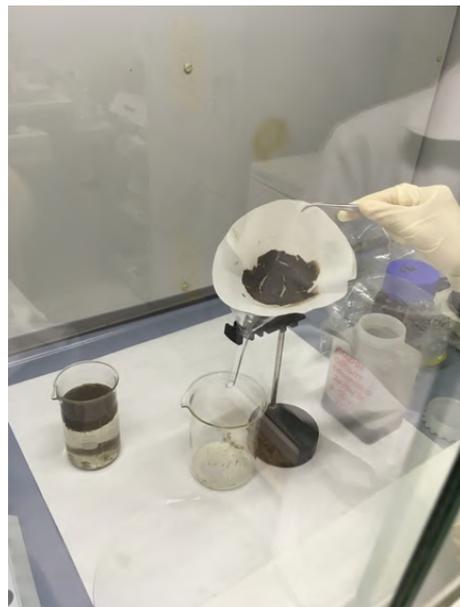


Figura 41 Fango da impianto 1 filtrato su filtro carta.

- Campione A per l'impianto 1: 1,31 mg
- Campione B per l'impianto 1: 1,54 mg

Sul campione A è stata eseguita la pre-digestione con H₂O₂ al 35% (10 mL). Una volta degradata la materia organica (Figura 42), è stata eseguita la separazione per densità con soluzione satura di NaCl (solubilità 358 g/L), ripetuta due volte. I surnatanti sono stati filtrati su due filtri in PC da 0,45 µm mentre il sedimentato non è stato ulteriormente trattato.

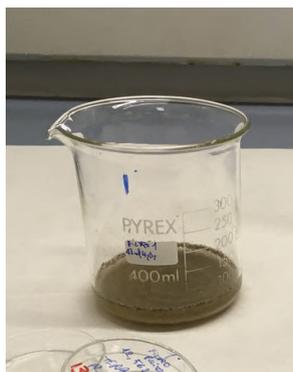


Figura 42 Fango A da impianto 1: post pre-digestione con H₂O₂ al 35%

Al campione B è stata aggiunta da subito la soluzione satura di NaCl ed è stato posto in agitazione per alcuni giorni (Figura 43).

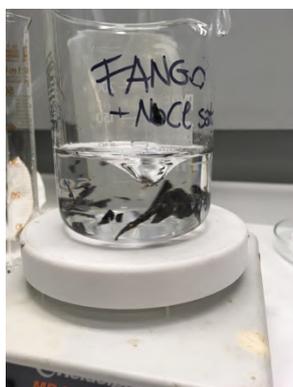


Figura 43 Fango B dell'impianto 1 in soluzione satura di NaCl

Tuttavia, dato che il fango secco non si è disgregato, non è stato possibile eseguire la prova di separazione per densità. Dall'esperienza maturata con l'aliquota B, per le prove future il fango dovrà essere preventivamente sottoposto a una leggera macinatura che favorisca la dissoluzione della matrice in soluzione salina satura.

In ogni modo, le difficoltà sperimentali riscontrate con il campione B hanno permesso l'ottimizzazione del metodo per i campioni di fango dell'impianto 2, campionato successivamente.

9.2.2.2 IMPIANTO 2

Per l'impianto 2 inizialmente sono stati ricavati due campioni dal fango prelevato in sito. Ciascun campione ha seguito passaggi differenti per testare i diversi pretrattamenti.

- Il campione A di 20,01 g è stato sottoposto ad una pre-digestione (ossidazione con H₂O₂ al 35% v.v.); successivamente è stato diviso in due aliquote A1 e A2 di egual volume che sono state sottoposte ciascuno a separazione per densità ripetuta due volte effettuata con l'ausilio di due diverse soluzioni saline sature: NaCl per A1 e NaI per A2.
- Il campione B di 10,23 g è stato sottoposto subito a separazione per densità con NaCl in soluzione satura.

Al fine di stimare l'efficienza dei due metodi seguiti, prima dei pretrattamenti sono state inserite 3 diverse tipologie di MP note nei campioni, come nello studio di Lares et al. 2019 (LARES; NCIBI; SILLANPÄÄ; SILLANPÄÄ, 2019). Le plastiche di controllo aggiunte sono: PET di bottiglia, PP di busta alimentare e PE derivante da una rete per la copertura degli alberi da frutto (Figura 44).

Sono stati aggiunti 5 frammenti per tipologia per ogni 10 g di campione. Prima di essere aggiunte al campione reale le particelle di plastica di controllo sono state osservate e fotografate allo stereomicroscopio. È stato inoltre effettuata l'analisi all'ATR-FTIR per la caratterizzazione polimerica.

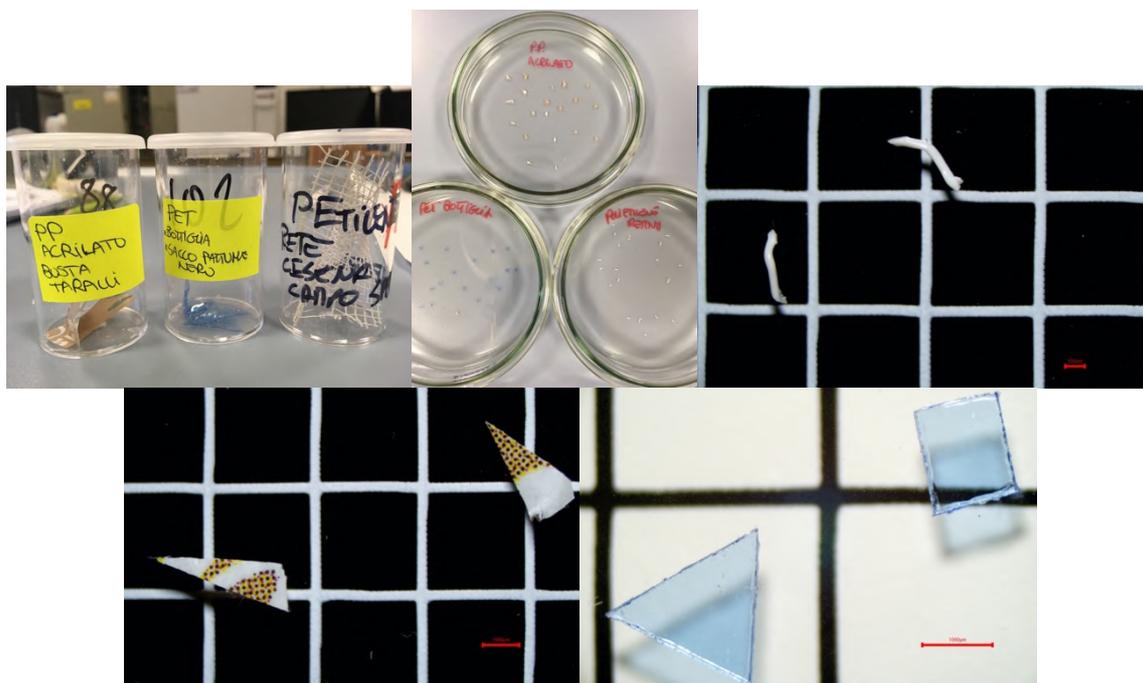


Figura 44: Plastiche di controllo aggiunte ai fanghi A e B dell'impianto 2

In particolare, il campione A (20,01 g di fango tal quale) è stato trattato con 80 mL di H₂O₂ al 35% aggiunta in incrementi di 20 mL ogni ora (Figura 45) per poi essere scaldato a 50°C a bagnomaria fino a degradazione della materia organica ed essiccazione, come riportato in letteratura (Figura 46).

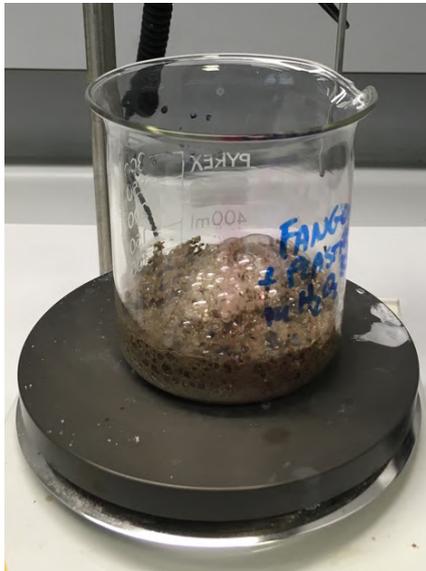


Figura 45 Pre-digestione fango A, fasi iniziali



Figura 46 Pre-digestione fango A, fase finale a 50°C

Per agevolare l'essiccazione del campione è stato successivamente posto in stufa a 50°C, tuttavia il contenuto di acqua ancora elevato impediva l'essiccazione del campione. Perciò per eliminare l'acqua in eccesso che avrebbe diluito la soluzione salina nel trattamento successivo, il campione è stato centrifugato in due provette da 50 mL a 3000 rpm per 5 minuti (Figura 47 e 48).



Figura 47 Centrifugazione dei campioni di fango



Figura 48 Campione di fango A1 centrifugato

I surnatanti di entrambe le provette sono stati filtrati su filtri in PC da 0,45 μm per recuperare eventuali particelle in sospensione. I sedimenti sono stati raccolti in due becher a cui è stato aggiunto anche il materiale recuperato dalla filtrazione del surnatante. Ai due campioni è stata poi aggiunta la soluzione salina satura corrispondente per la separazione per densità mediante cono Imhoff (Figure 49, 50 e 51). Le soluzioni saline utilizzate hanno densità diversa l'NaCl ha una densità di 1,2 g/mL mentre l'NaI di 1,82 g/mL. Essendo le microplastiche composte da polimeri con densità comprese generalmente tra 0,8 e 1,4 g/cm³ le MP tenderebbero a galleggiare nel surnatante. L'utilizzo di diverse soluzioni saline concentrate permette di avere una prima stima della densità delle MP presenti. In particolare:

- Campione A1: è stato sottoposto a separazione per densità con l'aggiunta di 40 mL di soluzione satura NaCl (solubilità 358 g/L)
- Campione A2: è stato sottoposto a separazione per densità con l'aggiunta di 40 mL di soluzione satura NaI (solubilità 1793 g/L)



Figura 49 Campioni A1 e A2 Linea Fanghi Impianto 2- sedimento post centrifugazione in soluzione satura di NaCl in agitazione.



Figura 50 Fanghi A1 e A2 Impianto 2- separazione per densità tramite cono Imhoff, inizio..



Figura 51 Fanghi A1 e A2 Impianto 2- separazione per densità tramite cono Imhoff dopo 14 ore.

Le soluzioni sono state lasciate a sedimentare per 24 h. Il surnatante è stato poi filtrato su filtri in PC da 0,45 μm mentre il sedimento è stato sottoposto ad una seconda separazione per densità con il sale corrispondente.

Una volta filtrato anche il secondo surnatante, il sedimento rimasto sul fondo del cono Imhoff è stato invece filtrato con filtri in acciaio da 160 μm (Figure 52 e 53) per poi essere recuperato in un becher avendo cura di lavare ogni residuo dalle maglie del filtro. Successivamente anche questa soluzione è stata filtrata in filtri in PC da 0,45 μm per le successive analisi allo stereomicroscopio.



Figura 52 Filtrazione sedimento fango A2 (NaI) su filtro in acciaio 160 μm .

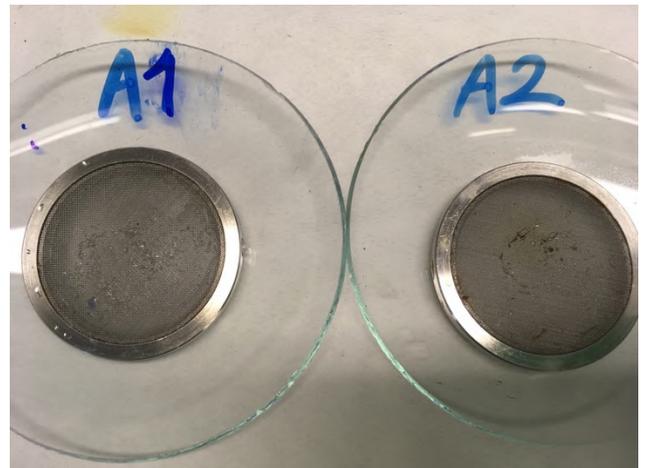


Figura 53 Filtri in acciaio su cui sono recuperati i sedimenti dei fanghi A1 e A2.

Tutti i filtri in PC sono stati poi riposti in stufa a 50°C per 48h fino ad essiccazione.

Il campione B (10,23 g di fango tal quale) è stato miscelato con 40 mL di una soluzione satura di NaCl e posto in agitazione (Figura 54) per la separazione gravimetrica che poi è stata ripetuta due volte in cono Imhoff (Figura 55). I due surnatanti sono stati filtrati in filtri di polycarbonato da 0,45 μm e poi osservati allo stereomicroscopio. I filtri dopo l'essiccazione in stufa a 50°C si presentavano abbastanza puliti da evitare una post digestione.

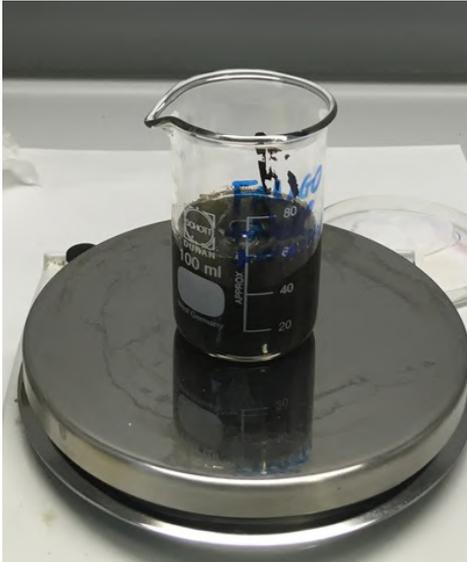


Figura 54 Fango B: Fango t.q. in soluzione satura di NaCl.



Figura 55 Fango B Linea Fanghi Impianto 2-separazione per densità tramite cono Imhoff.

Per eliminare la frazione più fine, il sedimento, invece, è stato filtrato con filtri in acciaio da 160 μm . Il filtro e il materiale recuperato sono stati posti in 50 mL di H_2O_2 al 35%. Per aiutare il distacco della sostanza organica dalle maglie del filtro, si è provveduto a sonicare il campione per 5 minuti. Rimosso il filtro in acciaio, la miscela è stata scaldata a bagnomaria a 50°C in H_2O_2 al 35% per la degradazione della sostanza organica.

Successivamente il tutto è stato filtrato con filtri in PC da 0,45 μm poi riposti in stufa a 50°C per 48 h.

A differenza di quanto riportato nell'articolo di Li et al. 2019, la post digestione dei campioni non si è ritenuta necessaria né per il fango A né per il fango B dato che i filtri si presentavano ben puliti e facilmente osservabili allo stereomicroscopio.

10 ANALISI MEDIANTE OSSERVAZIONE ALLO STEREOMICROSCOPIO e ATR-FTIR

Al fine di determinare la concentrazione di MP in corrispondenza di ciascun punto di campionamento è stato stimato il numero di MP tramite osservazione e conta allo stereomicroscopio. I dati derivati dal conteggio sono stati registrati ed espressi in MP/L per la linea acque e MP/kg s.s. per la linea fanghi. L'ausilio dello stereomicroscopio ha permesso l'identificazione e la stima del numero di microplastiche permettendo anche la distinzione in due principali categorie: microparticelle e microfibre. In questo modo si è potuto stimare il contributo attribuibile a ciascuna categoria in ciascun campione analizzato. L'identificazione allo stereomicroscopio è un'analisi non distruttiva che permette di raccogliere molte informazioni relativamente al numero, alla forma e al colore delle microplastiche. Lo svantaggio principale di tale tecnica è quello di non poter discriminare tra materiali sintetici o naturali senza opportune colorazioni. Questo può portare ad una sovrastima del numero di microplastiche presenti nel campione. Per ovviare a questa problematica si è associata all'identificazione mediante stereomicroscopio la caratterizzazione mediante spettroscopia IR.

Per alcuni frammenti facilmente recuperabili dal filtro con pinzetta, è stata quindi effettuata l'identificazione della struttura polimerica mediante spettroscopia infrarossa in riflettanza totale attenuata (FTIR-ATR). Lo strumento restituisce lo spettro infrarosso della molecola analizzata che viene confrontato con spettri di riferimento di molecole note presenti in libreria, riuscendo a determinare, con una certa percentuale di match, la molecola di cui è costituito il frammento/fibra. Si riporta a titolo esemplificativo lo spettro IR di una fibra blu prelevata da un'etichetta posta sul camice di laboratorio in Figura 56. In alto si può vedere lo spettro del campione mentre in basso è riportato lo spettro con la più alta percentuale di corrispondenza, in questo caso la fibra del camice ha un match del 95,7% con lo spettro in libreria del poliestere.

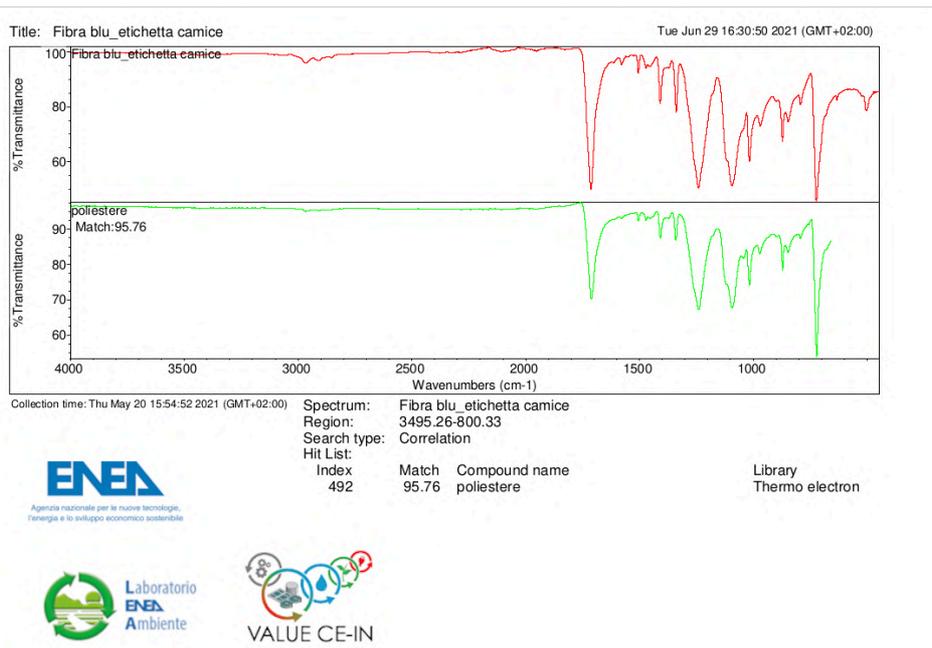


Figura 56 Spettro IR - Fibra blu da etichetta del camice – poliestere.

10.1 IMMAGINI ALLO STEREO-MICROSCOPIO E SPETTRI-IR

Dunque, durante l'osservazione dei filtri e il conteggio allo stereomicroscopio si sono selezionati alcuni frammenti o fibre su cui effettuare la caratterizzazione polimerica mediante ATR-FTIR. L'indagine si è resa particolarmente utile nel caso di microparticelle o fibre di dubbia composizione. L'analisi della composizione polimerica ha reso le operazioni di conteggio più accurate e meticolose e ha permesso di ridurre il numero di falsi positivi che avrebbe portato ad una sovrastima delle microplastiche presenti. La caratterizzazione qualitativa è stata molto utile specialmente per migliorare il conteggio di fibre o frammenti di aspetto simile e riscontrate in grandi quantità su ogni filtro. Nei casi in cui l'appartenenza alla categoria delle microplastiche non è stata di fatto confermata mediante IR, tutte le microparticelle o microfibre aventi la medesima forma e caratteristiche non sono state considerate nel computo delle MP. Un esempio rilevante, specialmente per quanto riguarda gli impianti di depurazione, è quello relativo alla presenza di molte fibre bianche. Queste erano presenti in grandi quantità soprattutto nei filtri relativi all'ingresso dell'impianto 1 (Figura 57). In tali campioni erano talmente abbondanti da rendere difficoltoso il conteggio delle altre

particelle presenti. Le fibre, allo stereomicroscopio, si presentavano bianche o in alcuni casi bianco sporco tendenti al giallo.

Per verificare la composizione chimica e, per verificare se si trattasse di MP si sono analizzate allo FTIR diverse fibre bianche. Lo spettro IR (Figura 58) ha identificato le diverse fibre come cellulosa con una percentuale di corrispondenza elevata, quindi si è provveduto ad escludere tutte le fibre bianche dai conteggi già effettuati, ma anche nel conteggio dei successivi campioni.



Figura 57 Impianto 1: OUT, Setaccio 0,2 mm, presenza marcata di fibre bianche

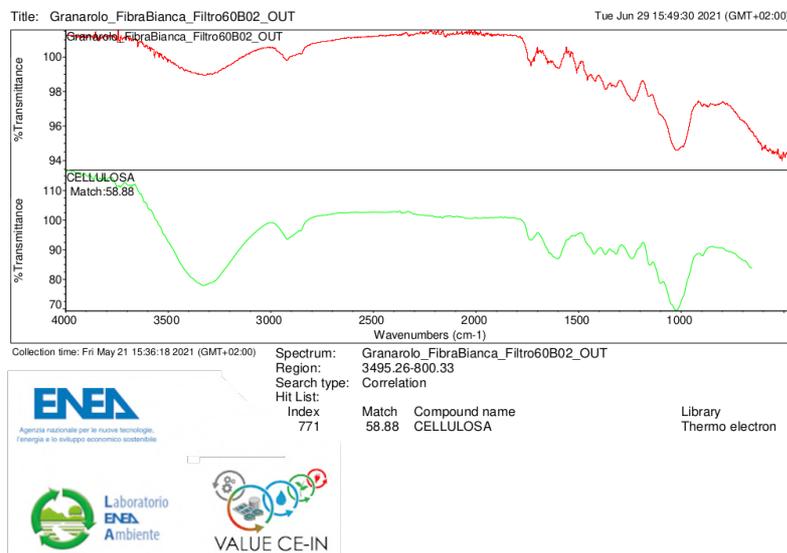


Figura 58 Spettro IR- Impianto 1: OUT, Setaccio 0,2 mm, Fibra bianca (Cellulosa).

11 RISULTATI E DISCUSSIONI

11.1 CARATTERIZZAZIONE POLIMERICA CON ATR-FTIR

Tramite l'impiego di metodiche di analisi complementari (stereomicroscopio e ATR-FTIR) sono state possibili una prima quantificazione e una concomitante identificazione della tipologia del polimero componente le microplastiche.

11.1.1 IMPIANTO 1

11.1.1.1 INGRESSO

Dalle osservazioni allo stereomicroscopio è stata riscontrata frequentemente la presenza di una microparticella plastica di colore giallo (Figure da 59 a 62). Tale particella è stata ritrovata nella maggior parte dei filtri relativi all'ingresso e anche nei filtri relativi ai fanghi di entrambi gli impianti (Figure da 63 a 67).

Interessante è notare che i filtri relativi all'ingresso dell'impianto 1 che hanno subito in ultimo un attacco con acido solforico, hanno evidenziato una modifica nella colorazione dal giallo all'arancio (Figura 59 a sinistra).

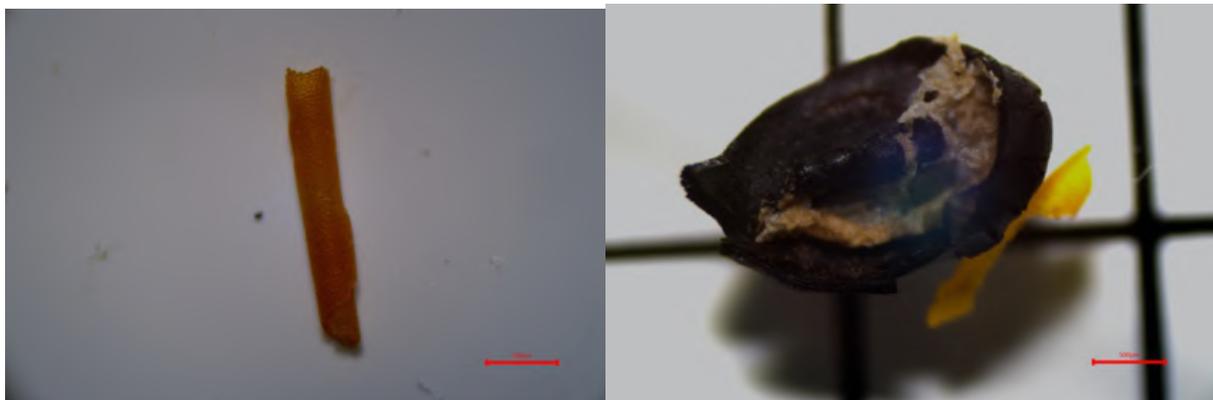


Figura 59 Impianto 1: IN, Setaccio 2,8 mm

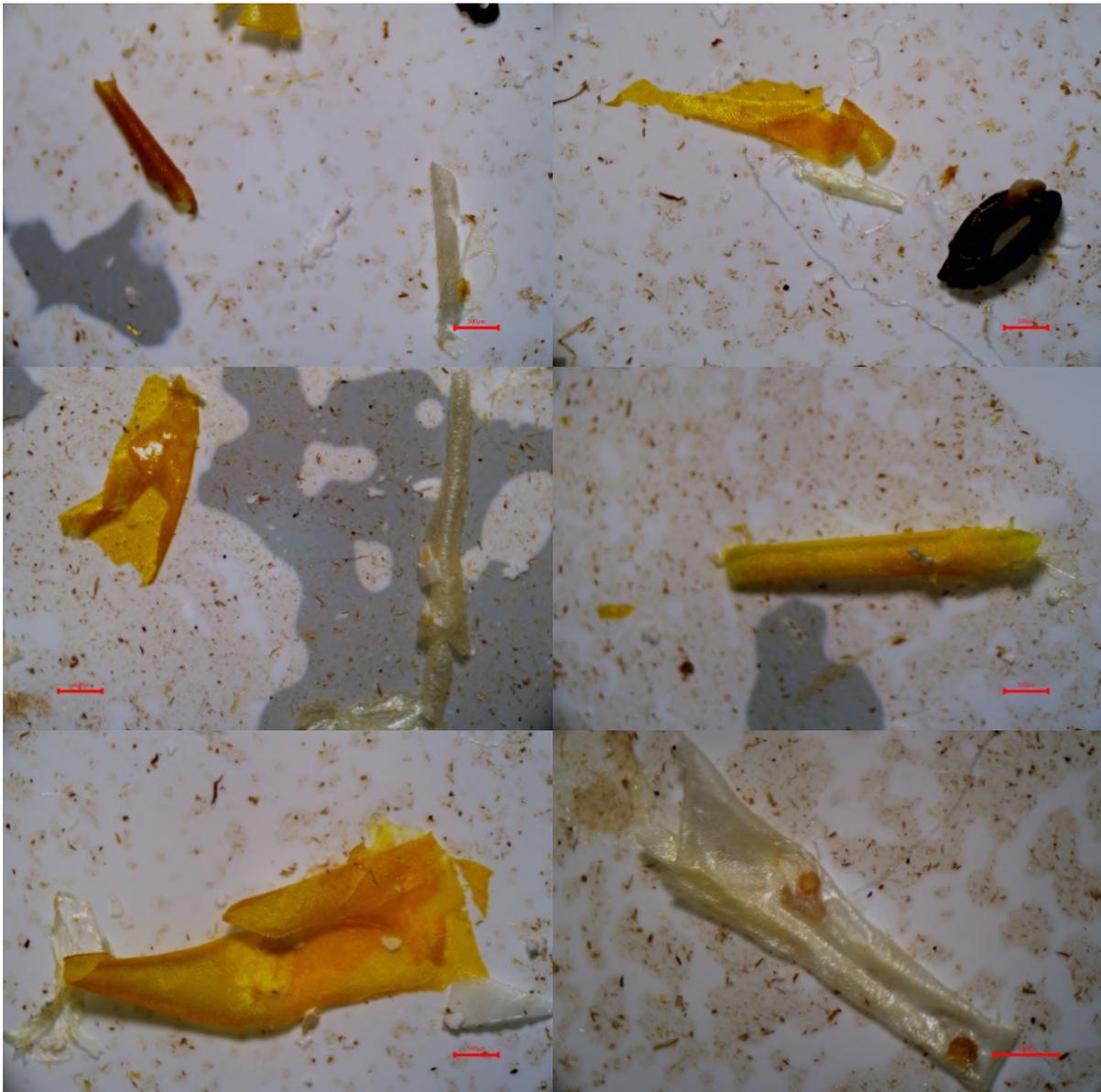


Figura 60 Impianto 1 IN Imm.



Figura 61 Impianto 1: IN, Setaccio 0,5 mm.



Figura 62 Impianto 1: IN, Setaccio 0,2 mm.



Figura 63 Impianto 1: Fango, II surnatante post NaCl post H₂O₂.

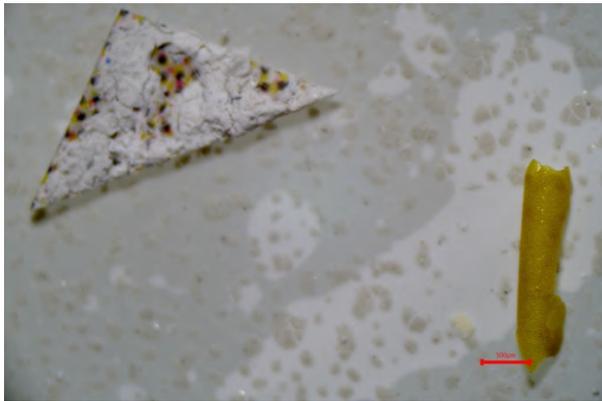


Figura 64 Impianto 2, Fango A1, I surnatante.



Figura 65 Impianto 2, Fango A1, II surnatante.

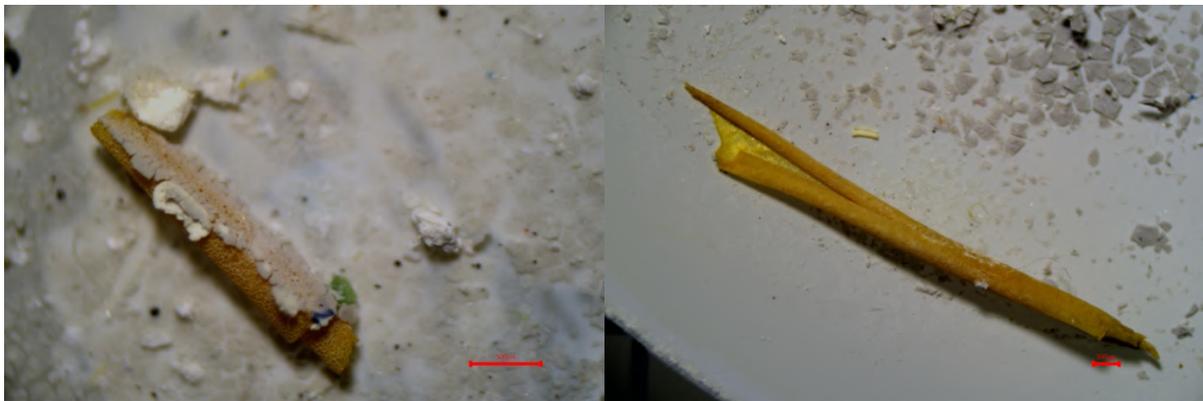


Figura 66 Impianto 2, Fango A2, I surnatante.

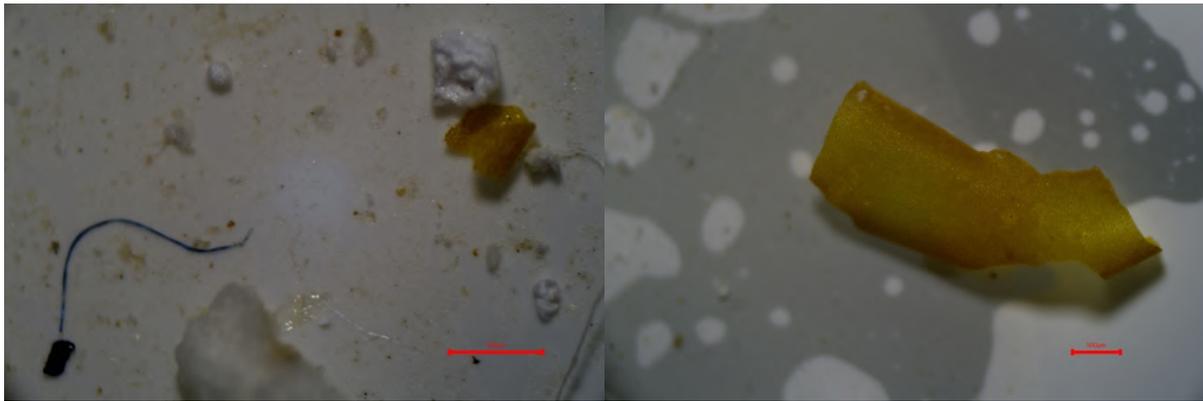


Figura 67 Impianto 2, Fango B, I surnatante.

Gli spettri IR sia in linea acque che in linea fanghi hanno evidenziato una buona percentuale di match con il polimero polilaurilacrilato (Figure 68 e 69), appartenente alla categoria delle sostanze adesive e plasticizzanti.

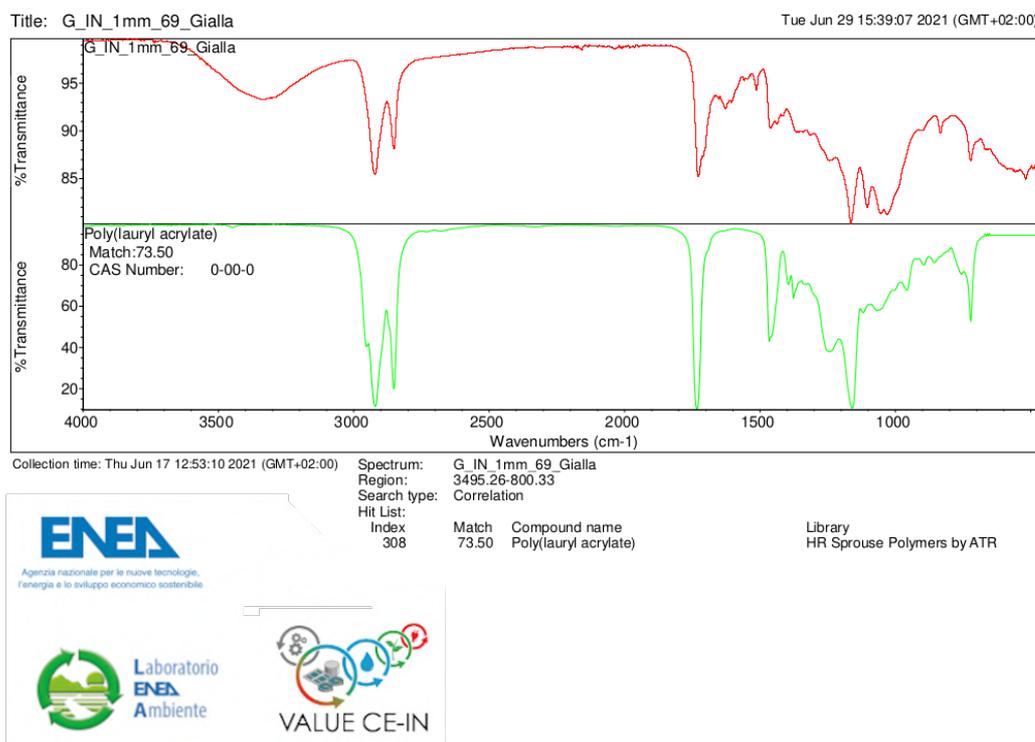


Figura 68 Impianto 1: Spettro IR – Frammento di plastica gialla recuperato da filtro relativo all'ingresso al setaccio 1 mm.

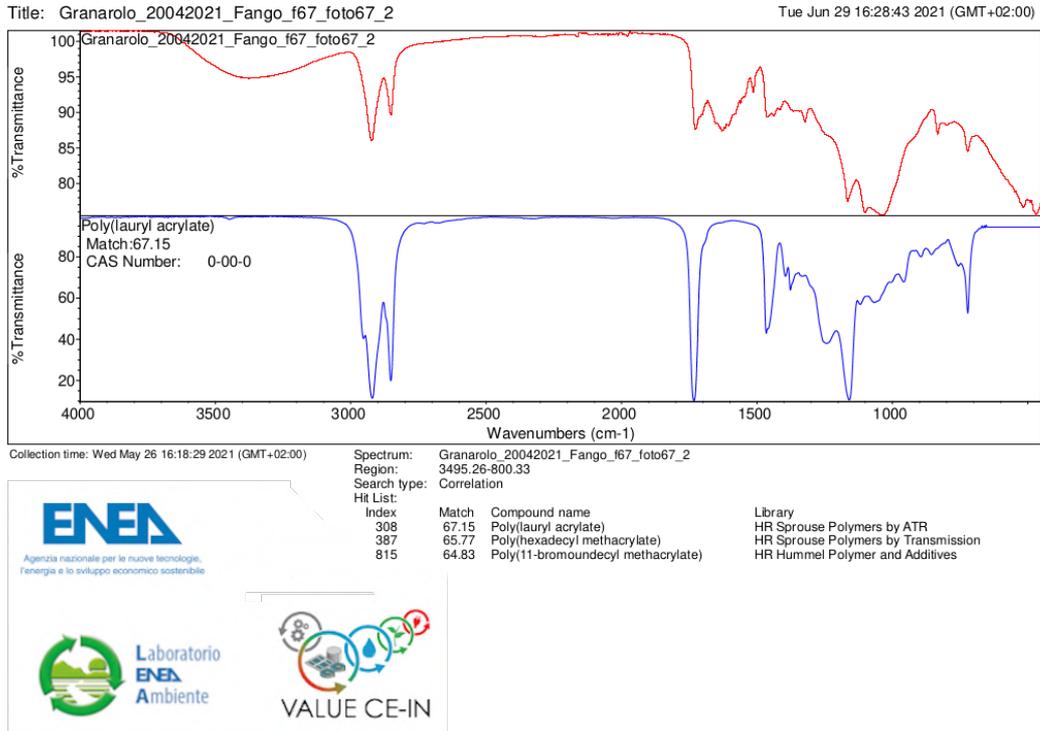


Figura 69 Impianto 1: Spettro IR – Frammento di plastica gialla recuperato da filtro relativo al fango, Il surnatante post NaCl e post H₂O₂.

Di seguito si riportano foto allo stereomicroscopio dei filtri in ingresso all'impianto 1 in cui si possono vedere diverse tipologie di microplastiche sottoforma di fibre e frammenti (Figure 70, 71, 72 e 73). Di queste particelle o fibre non è stata possibile la caratterizzazione qualitativa, in quanto di dimensioni troppo ridotte per essere prelevate e sistemate correttamente sul cristallo dell'ATR-FTIR. Il pretrattamento del campione ha permesso di ottenere un filtro pulito e libero da sostanza organica rendendo possibile il conteggio delle particelle.

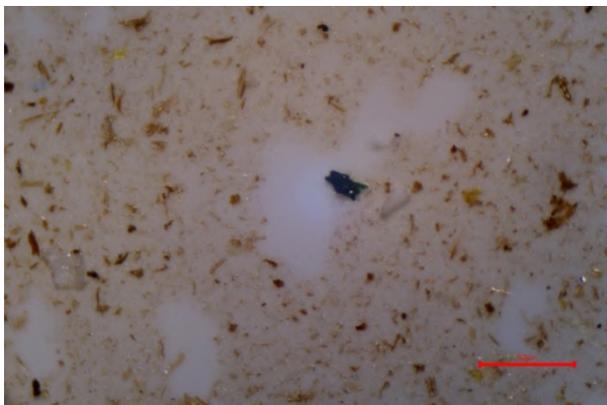


Figura 70 Impianto 1: IN, Setaccio 1 mm



Figura 71 Impianto 1: IN, Setaccio 0,5 mm

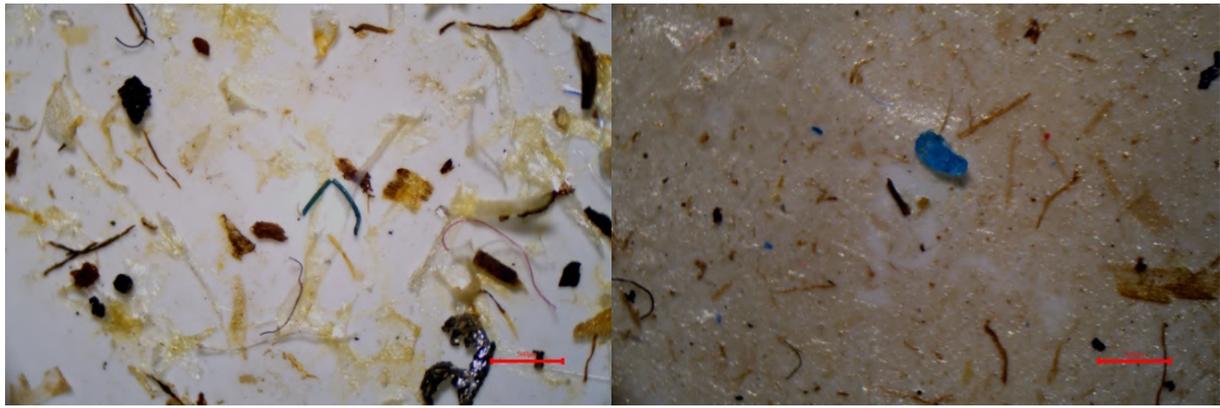


Figura 72 Impianto 1: IN, Setaccio 0,2 mm.

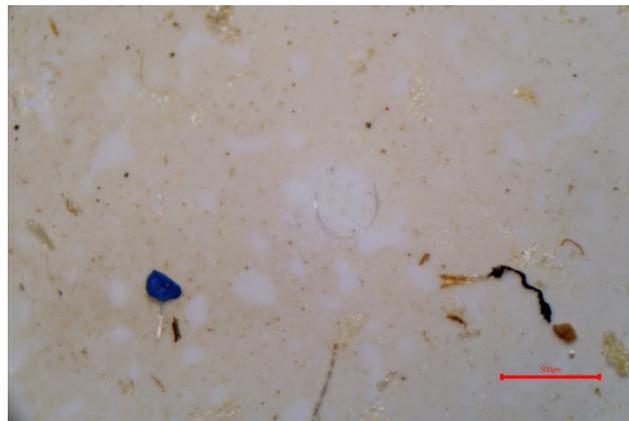


Figura 73 Impianto 1: IN, Setaccio 0,106 mm.

11.1.1.2 USCITA

In un filtro relativo all'uscita dell'impianto 1 è stato ritrovato un frammento di plastica rossa (Figure 74 e 75). L'identificazione a polietilene è evidente dall'analisi qualitativa (Figure 75, 76). Questa MP è stata sottoposta ad analisi mediante ATR-FTIR sia prima che dopo il trattamento con perossido di idrogeno e acido solforico per verificare che non si fosse danneggiata o alterata la struttura polimerica.



Figura 74 Impianto 1: OUT, Filtro relativo al setaccio 1 mm, Plastica rossa

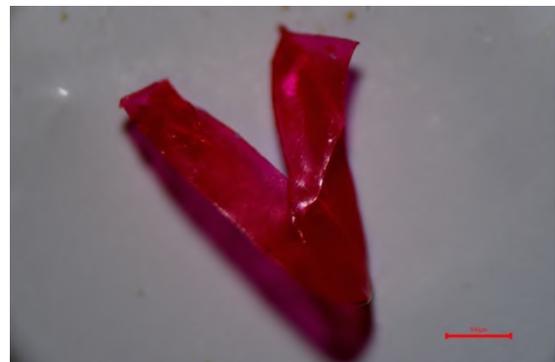


Figura 75 Impianto 1: OUT, Setaccio 1 mm, Frammento rosso di polietilene

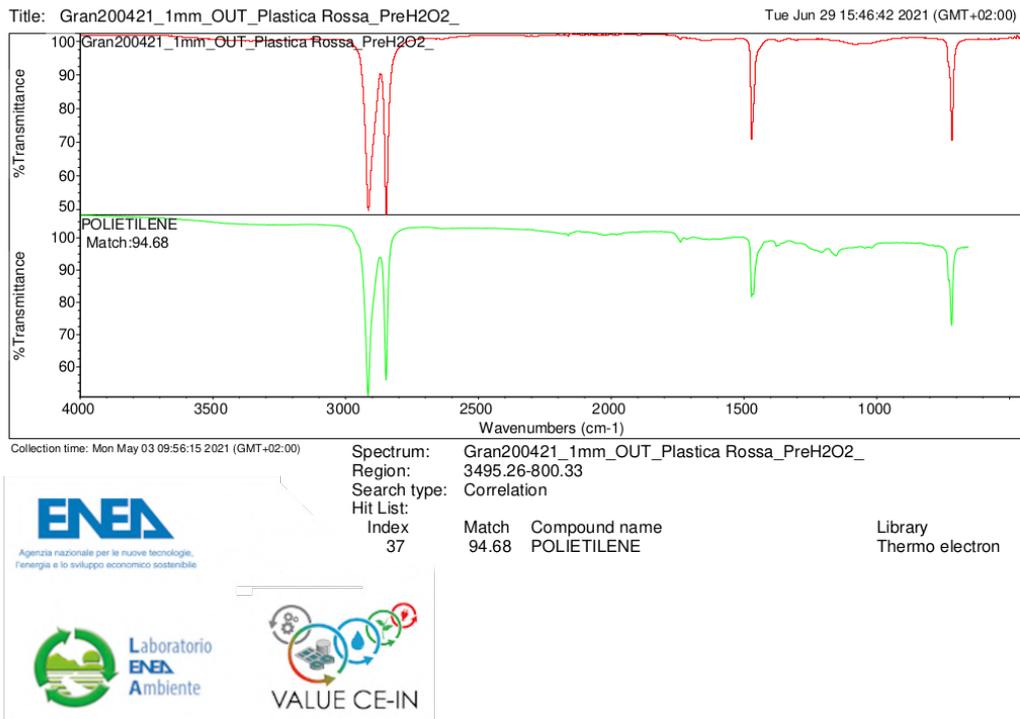


Figura 76 Impianto 1: Spettro IR – Frammento di plastica rossa (Polietilene) recuperato da filtro relativo all'uscita del setaccio 1 mm pre ossidazione.

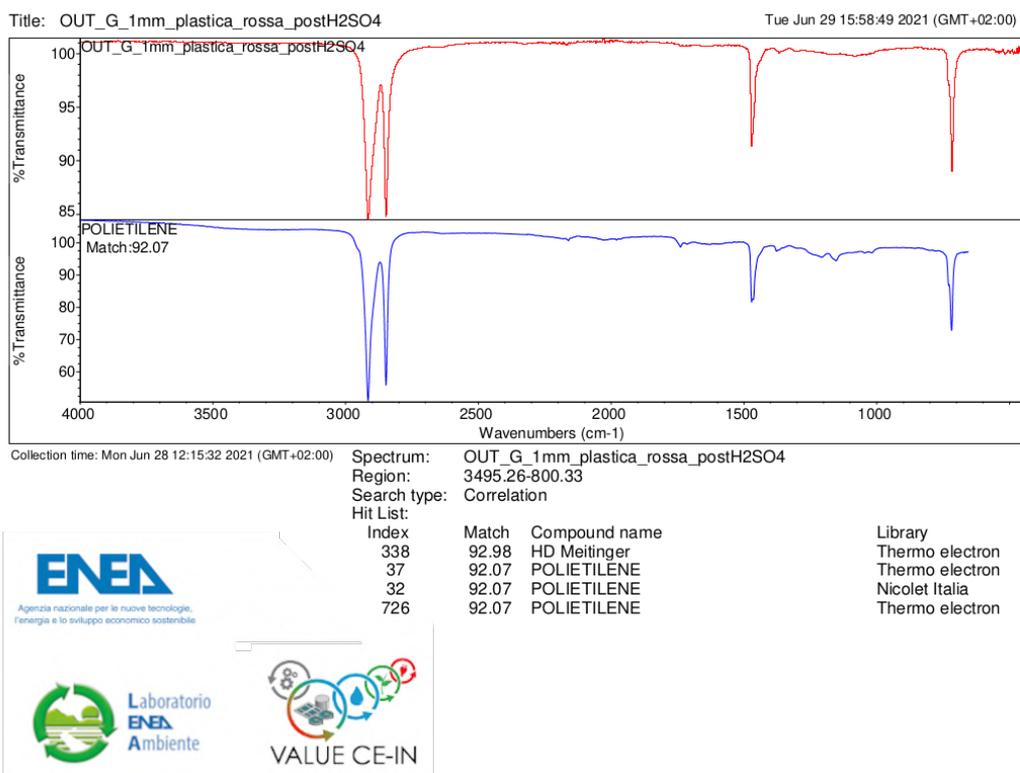


Figura 77 Impianto 1: Spettro IR – Frammento di plastica rossa (Polietilene) recuperato da filtro relativo all'uscita del setaccio 1 mm post H₂SO₄.

Un altro frammento ritrovato sempre di granulometria compresa tra 1 mm e 2,8 mm all'uscita dell'impianto 1 è stato quello in Figura 78 che ha restituito uno spettro IR corrispondente alla gomma EPDM non vulcanizzata. (Figura 79).



Figura 78 Impianto 1: OUT, Setaccio 1 mm, frammento spugnoso.

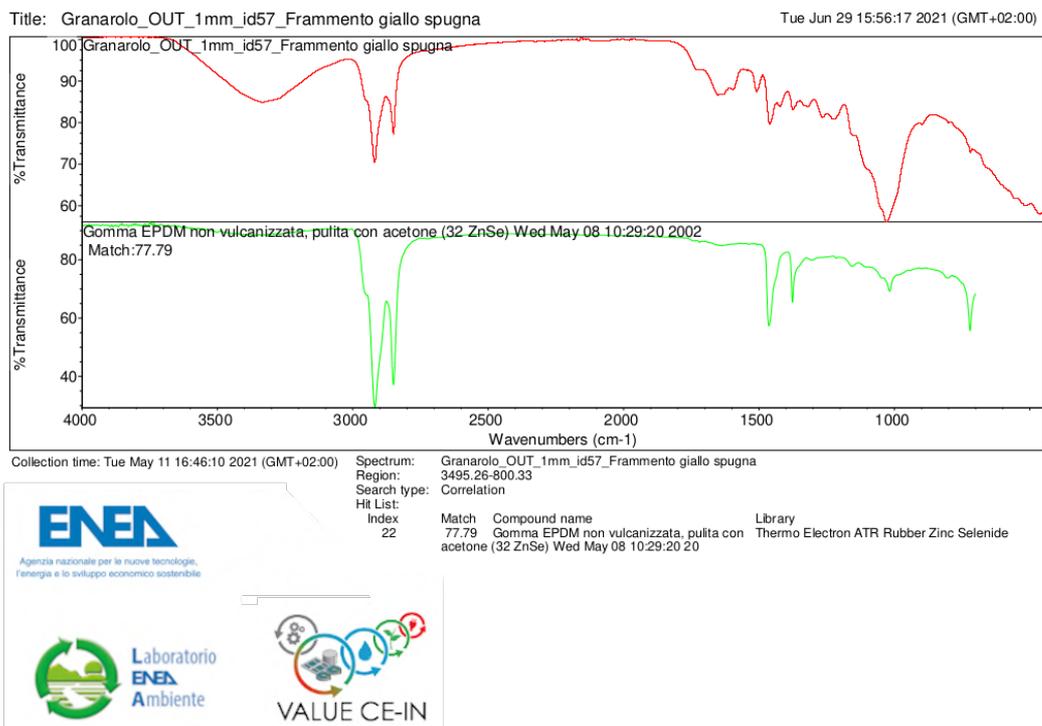


Figura 79 Impianto 1: Spettro IR – Frammento di plastica spugnosa (Gomma) recuperato da filtro relativo all'uscita al setaccio 1 mm.

In uscita i filtri si presentavano decisamente più puliti anche grazie al trattamento aggiuntivo con acido solforico e con filtro d'acciaio di 0,160 mm. Alcune immagini più significative dei filtri con relative fibre o frammenti si possono vedere da Figura 80 a Figura 83. Alcuni residui vegetali non sono stati degradati dai pretrattamenti eseguiti sui campioni (es. semi in foto).



Figura 80 Impianto 1: OUT, Setaccio 1 mm

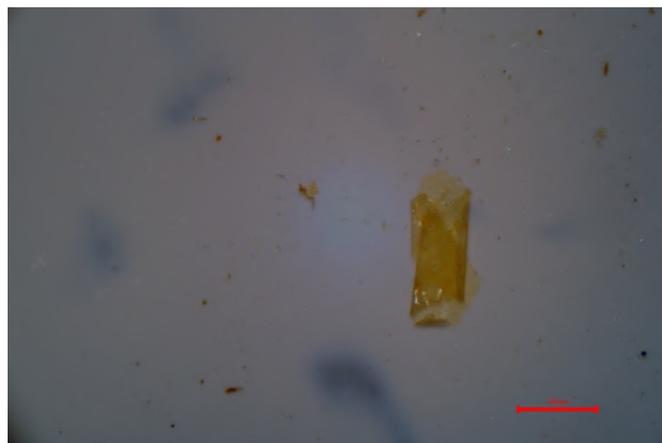


Figura 81 Impianto 1: OUT, Setaccio 0,5 mm

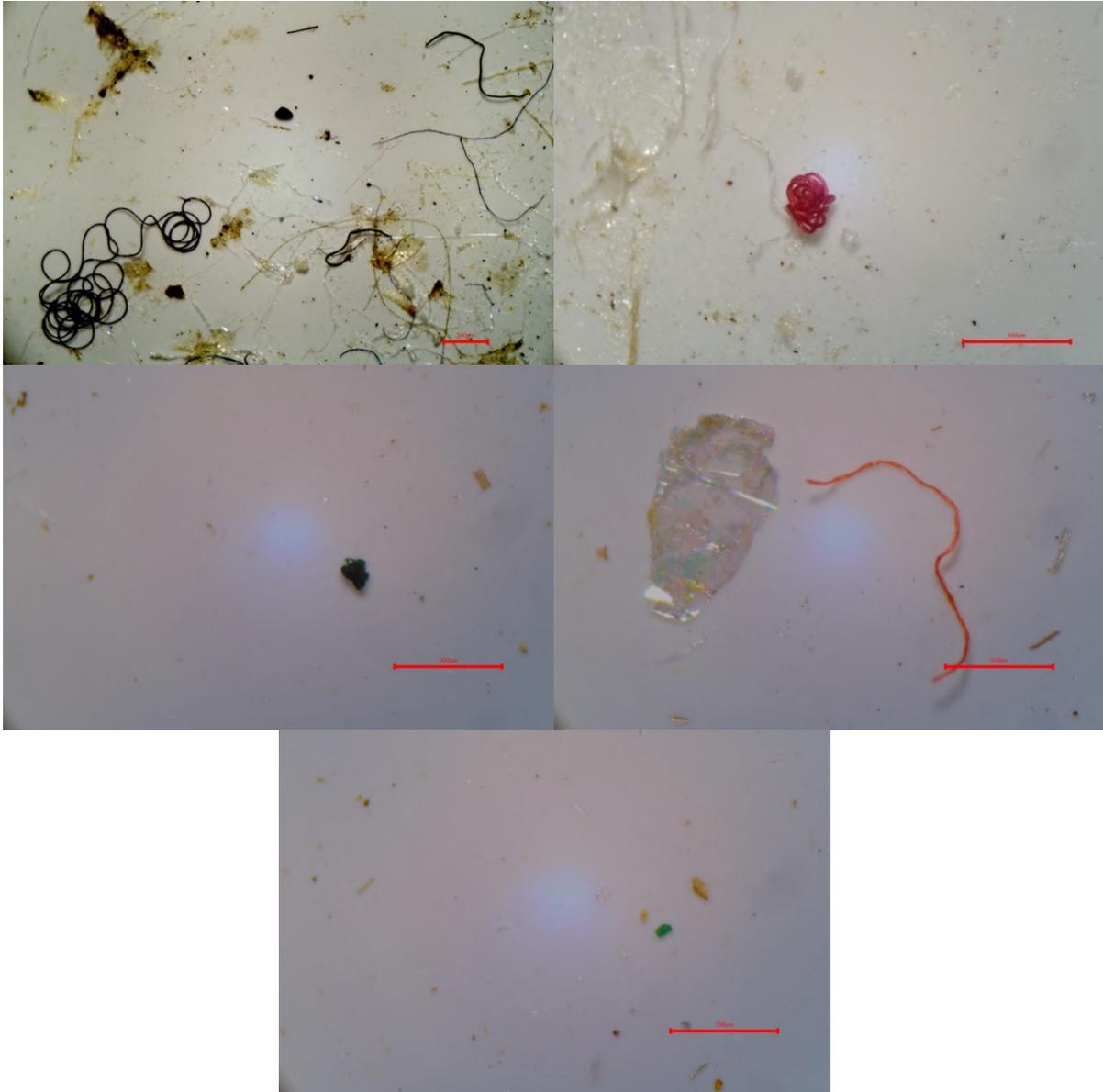


Figura 82 Impianto 1: OUT, Setaccio 0,2 mm.

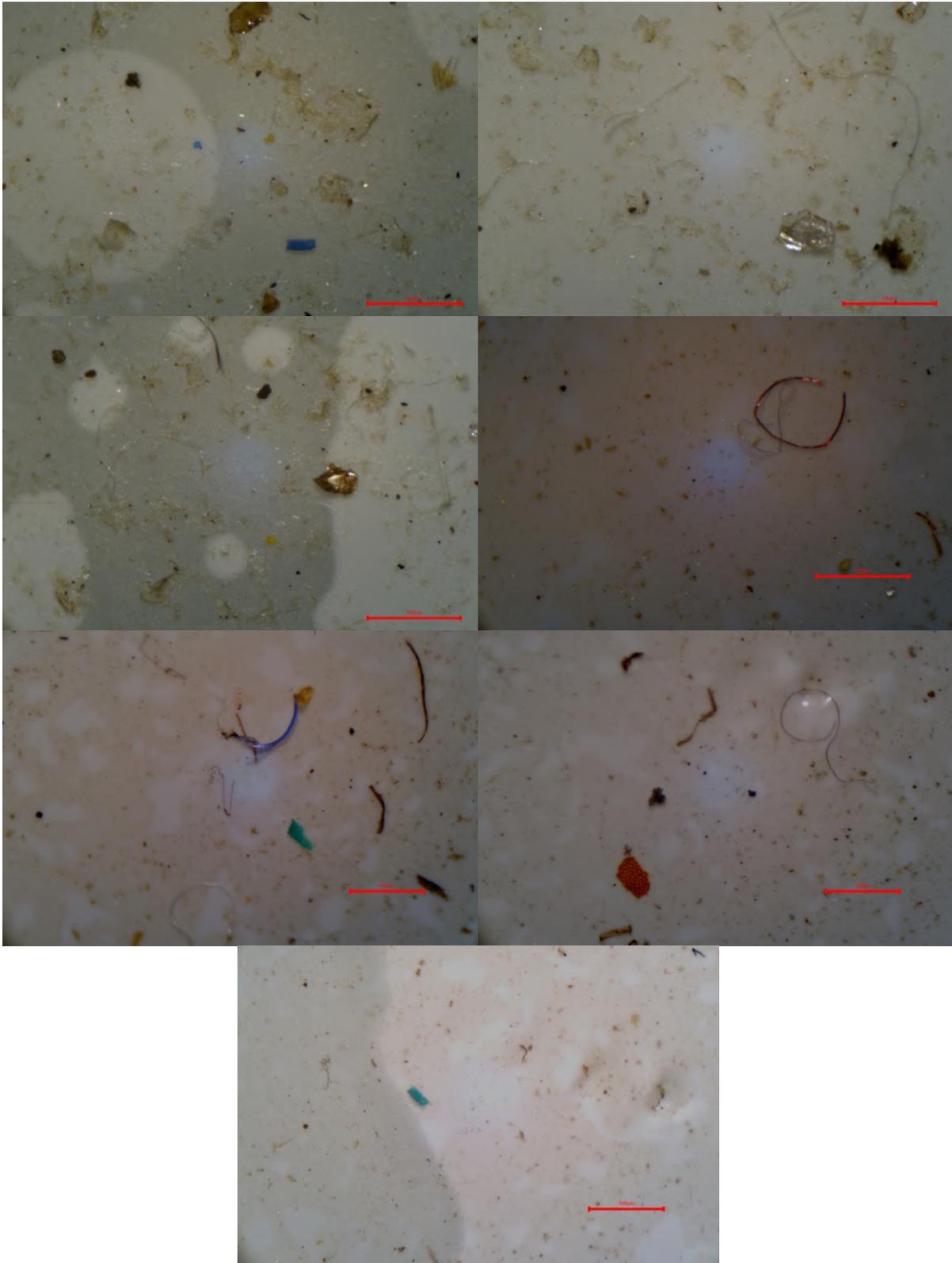


Figura 83 Impianto 1, OUT, Setaccio 0,106 mm.

11.1.1.3 FANGHI IMPIANTO 1

Sui campioni analizzati sono stati ritrovati numerosi frammenti e fibre.

Ad esempio, oltre al frammento di plastica gialla registrata come polilaurilacrilato, un altro frammento bianco presente è quello di Figura 84. Anch'esso ha restituito uno spettro corrispondente al polilaurilacrilato (Figura 85) con un buon match.



Figura 84 Frammento su filtro da II surnatante post separazione per densità con NaCl del campione A.

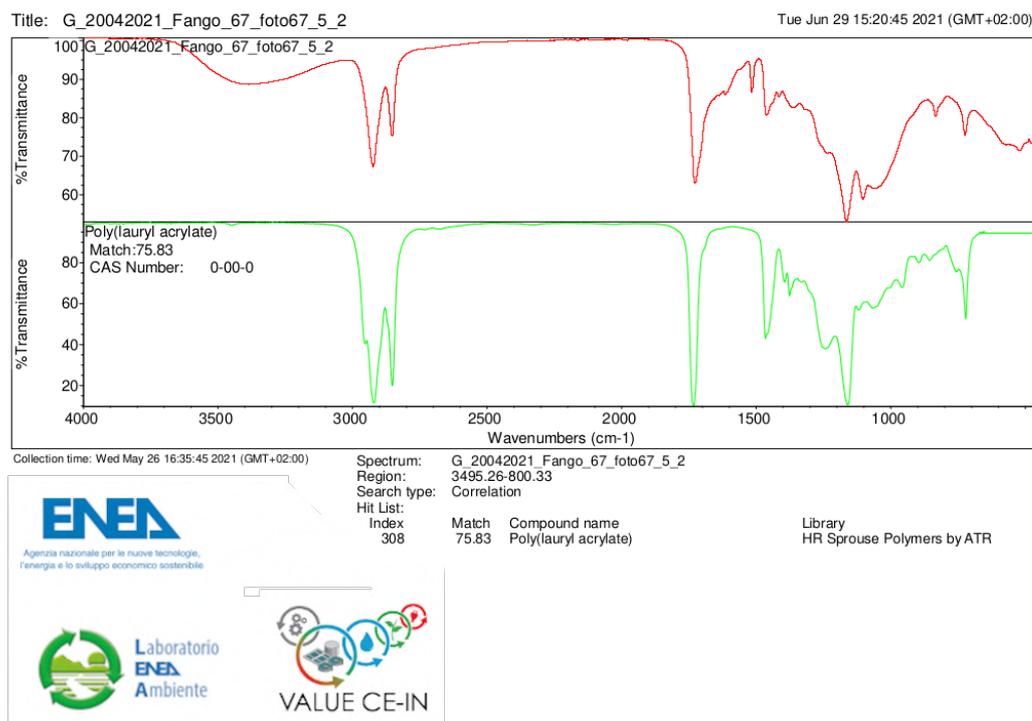


Figura 85 Impianto 1: Spettro IR – Frammento (polylauryl acrilato) recuperato da filtro relativo al II surnatante post separazione per densità con NaCl del campione A.

11.1.2 IMPIANTO 2

11.1.2.1 INGRESSO TERZIARIO

Anche all'ingresso del trattamento terziario sono state ritrovate numerose fibre e frammenti. In seguito, si riportano alcune foto (Figura 86). Anche in questo caso si nota la presenza di una componente vegetale, in modo particolare residui di *Lemna sp.*

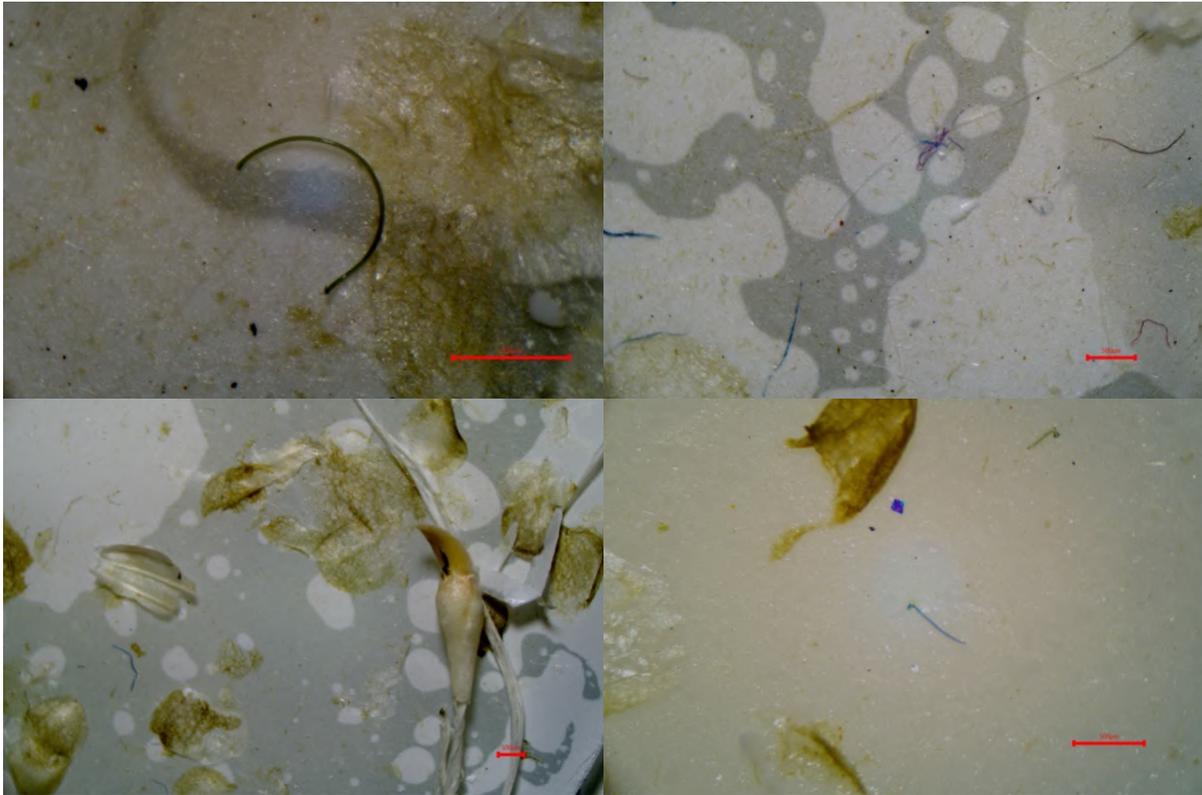


Figura 86 Impianto 2: IN II, Setaccio 2,8 mm.

Al setaccio di mesh 1 mm è stato selezionato un frammento bianco analizzato all'ATR-FTIR che ha restituito uno spettro IR corrispondente a quello del polistirene (Figure 87 e 88).



Figura 87 Impianto 2, IN II, Setaccio 1 mm, frammento di polistirene (PS)

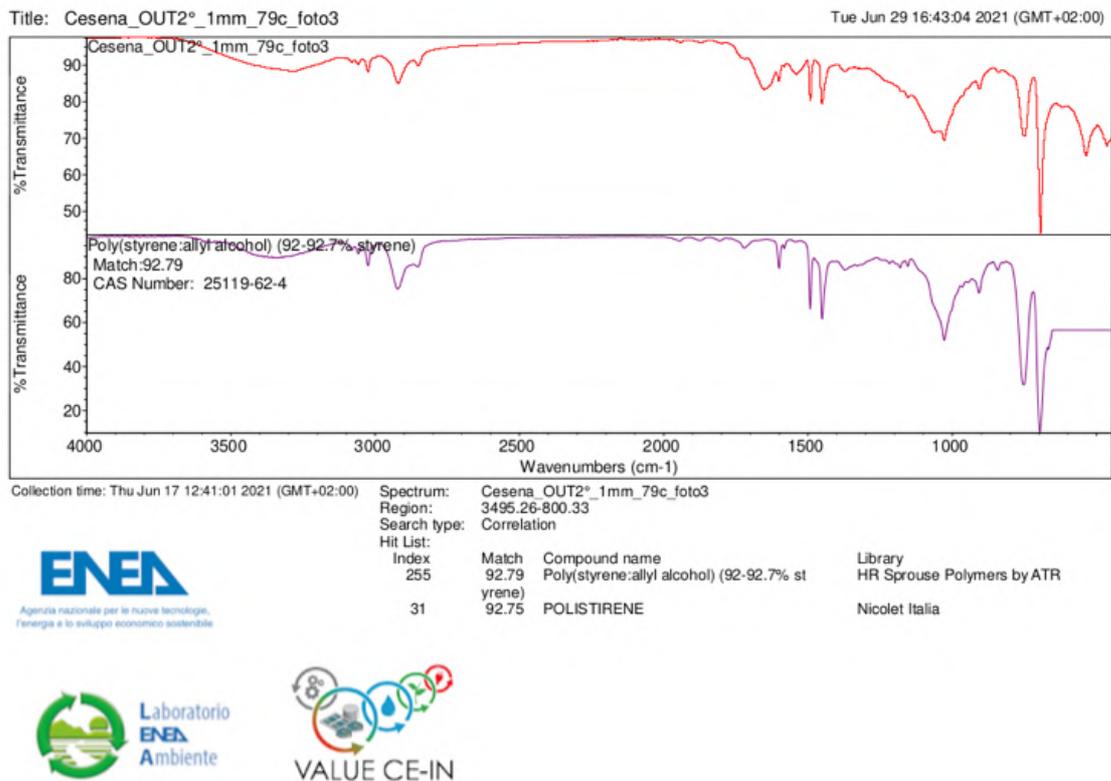


Figura 88 Spettro IR - Impianto 2, IN II, Setaccio 1 mm, frammento di polistirene (PS).

MP della stessa morfologia e colore presenti al setaccio di 1 mm sono riscontrate anche su filtri relativi a granulometrie inferiori (Figura 89).

È possibile che il trattamento terziario abbia contribuito alla frammentazione di MP di dimensioni maggiori.

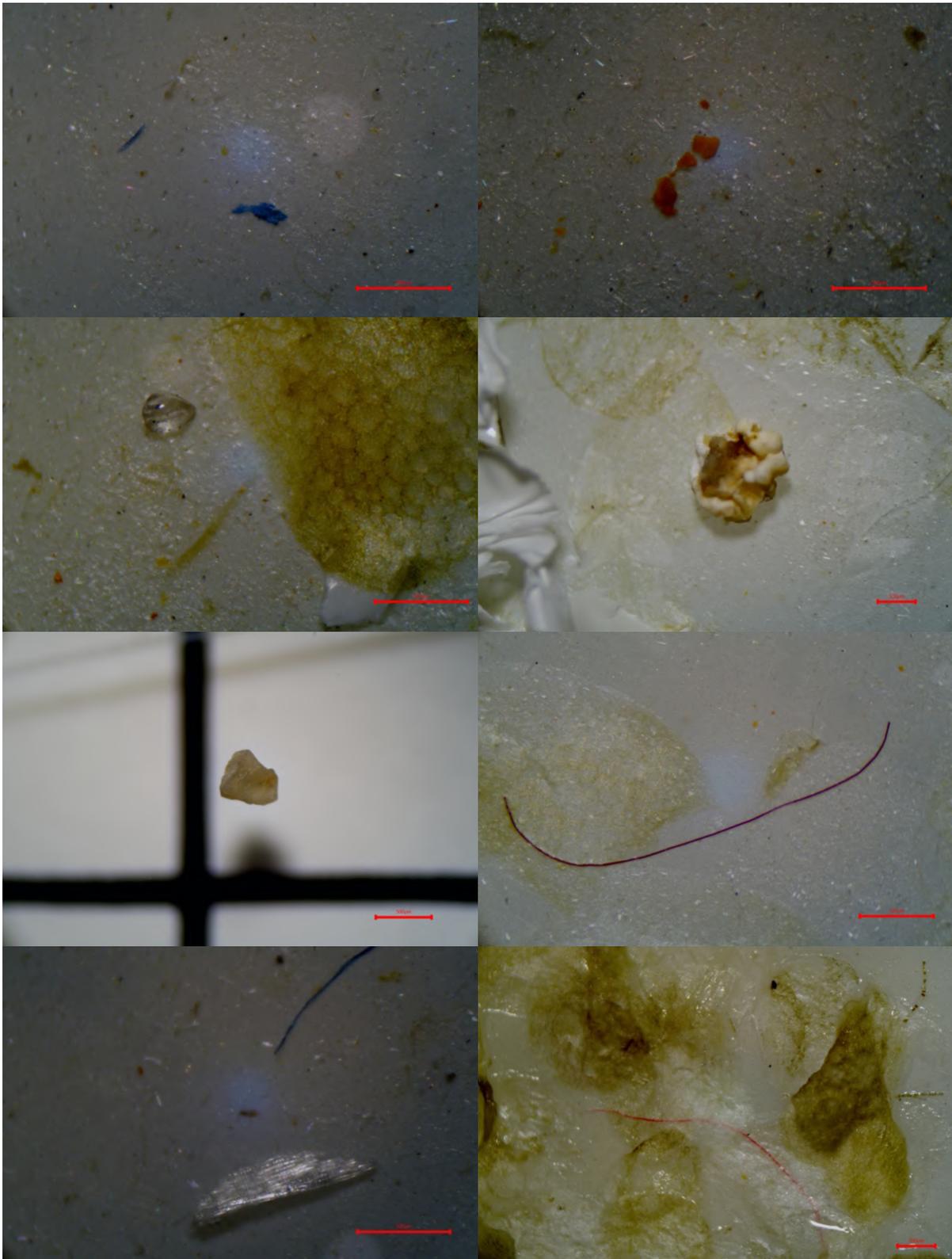


Figura 89 Impianto 2, IN II, Setaccio 1 mm.

Al setaccio 0,5 mm è stato analizzato un frammento di colore bianco risultato essere polistirene (PS) come si vede da Figure 90 e 91.



Figura 90 Impianto 2, OUT II, Setaccio 0,5 mm, frammento di polistirene.

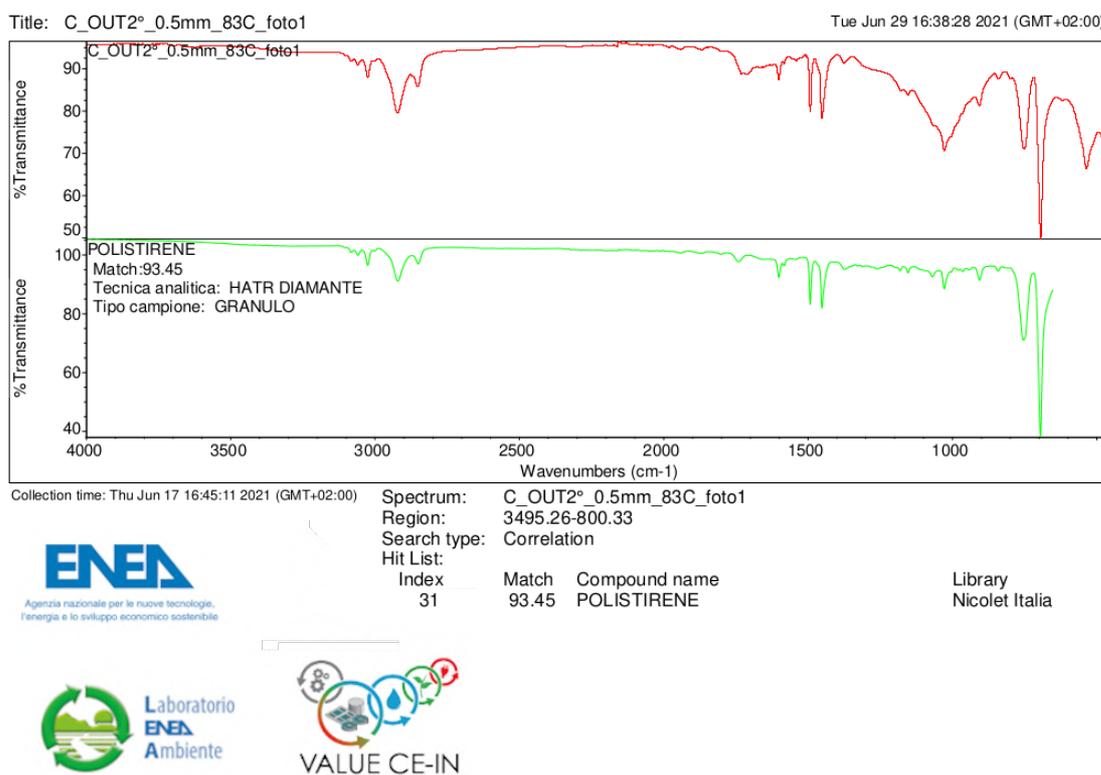


Figura 91 Spettro IR - Impianto 2, OUT II, Setaccio 0,5 mm, frammento di polistirene

Inoltre, sono stati ritrovati altri due frammenti facilmente prelevabili per l'analisi qualitativa. Tali frammenti sono risultati corrispondere al polipropilene (Figure 92, 93,94 e 95).



Figura 92 Impianto 2, OUT II, Setaccio 0,5 mm, frammento di polipropilene (PP).

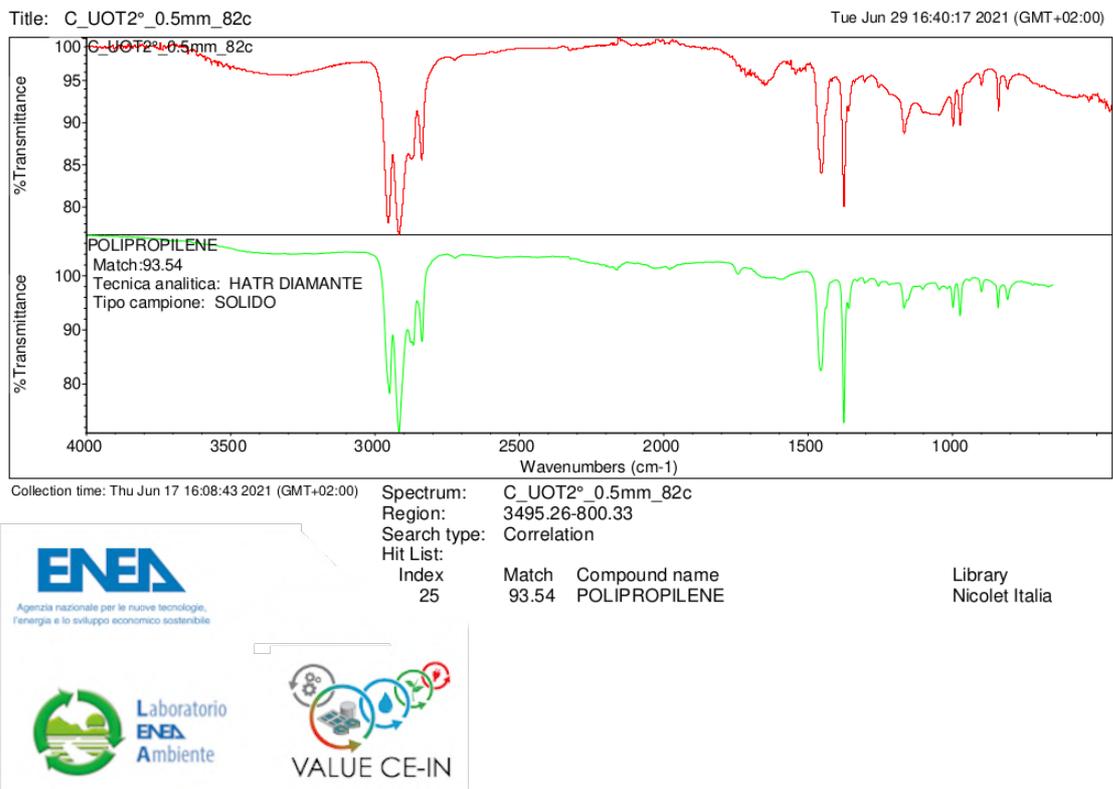


Figura 93 Spettro IR - Impianto 2, OUT II, Setaccio 0,5 mm, frammento di polipropilene (PP).



Figura 94 Impianto 2, OUT II, Setaccio 0,5 mm, frammento di polipropilene (PP).

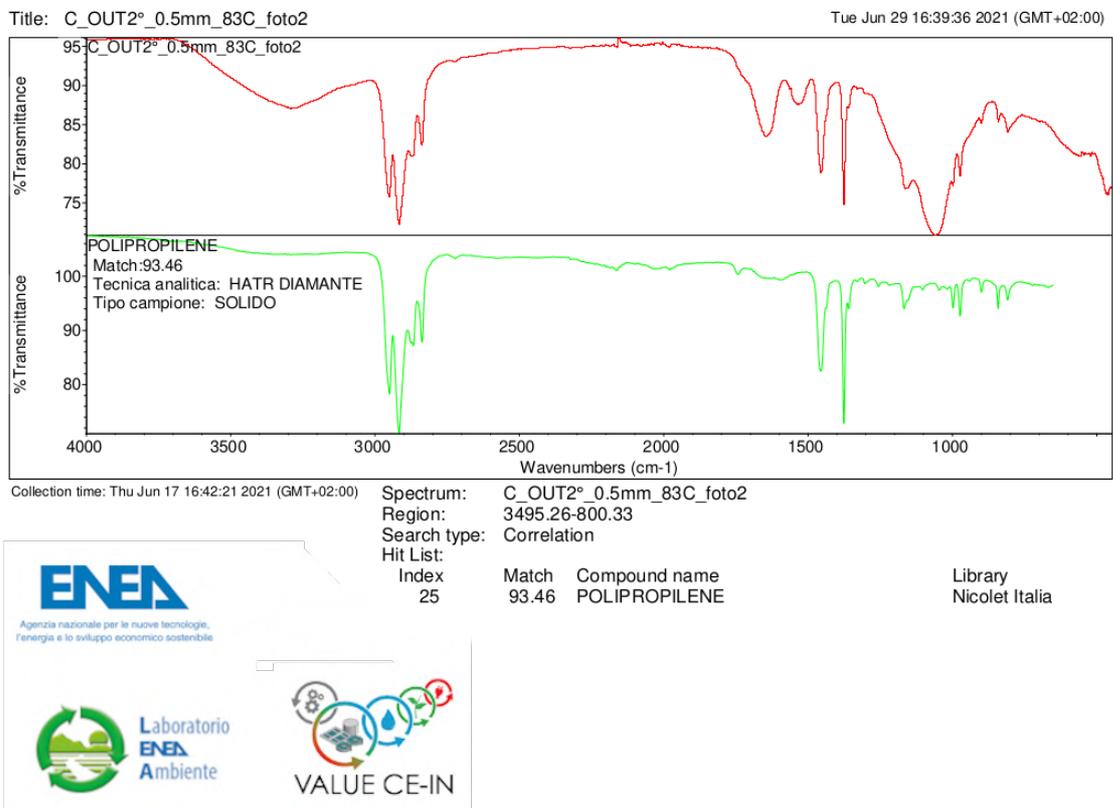


Figura 95 Spettro IR - Impianto 2, OUT II, Setaccio 0,5 mm, frammento di polipropilene (PP).

Al setaccio 0,2 mm è stato identificato un frammento azzurro riscontrato frequentemente anche negli altri setacci. L'analisi allo FTIR l'ha caratterizzato come polietilene (Figure 96 e 97)

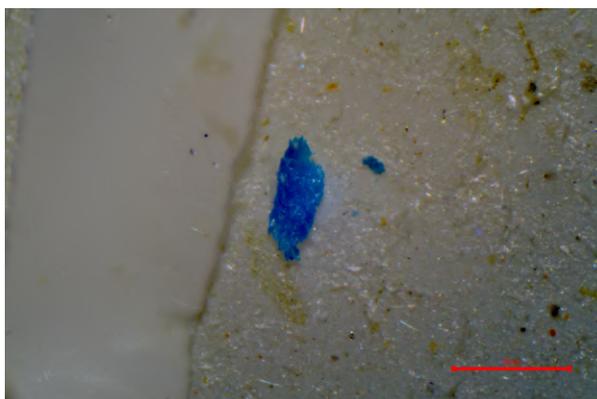


Figura 96 Impianto 2, OUT II, Setaccio 0,2 mm, frammento di polietilene.

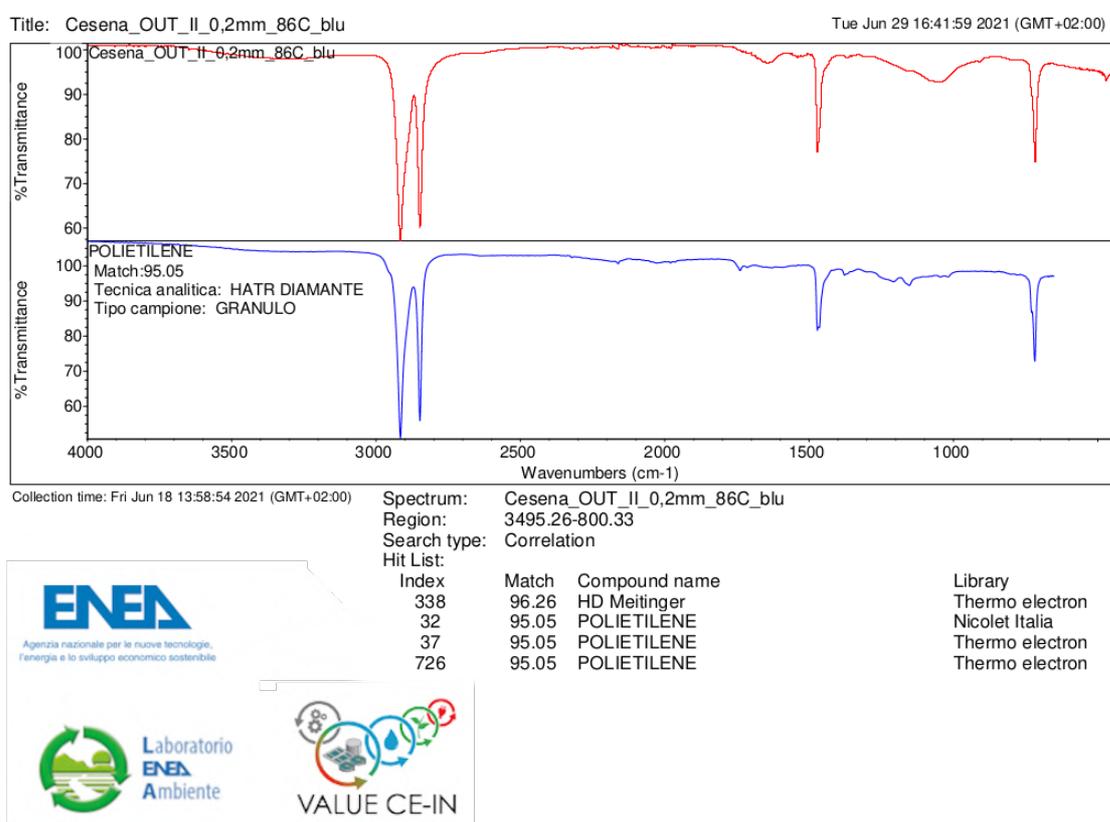


Figura 97 Spettro IR - Impianto 2, OUT II, Setaccio 0,2 mm, frammento di polietilene.

Al setaccio 0,106 mm le dimensioni delle particelle o fibre erano troppo ridotte per poterle prelevare con pinzetta, alcune foto dei filtri sono riportate in Figura 98.



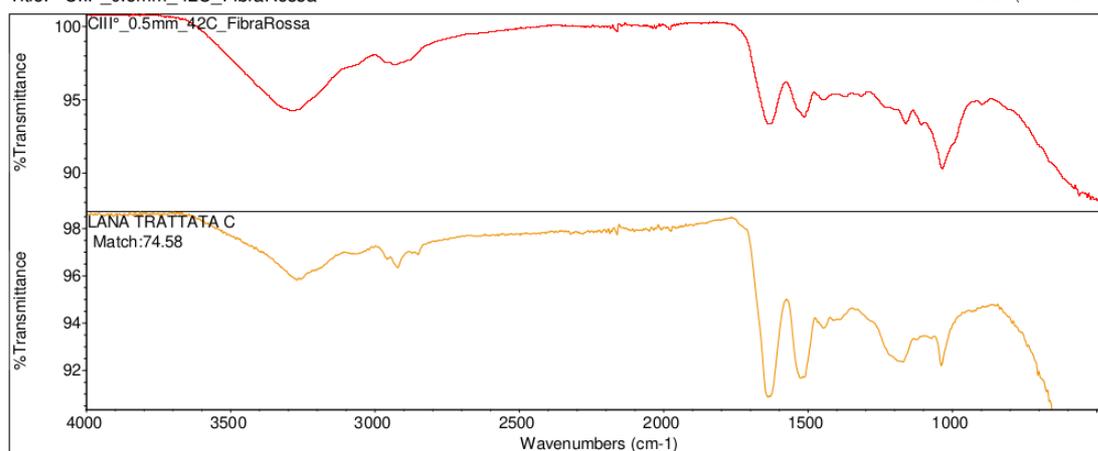
Figura 98 Impianto 2, OUT II, Setaccio 0,106 mm.

11.1.2.2 USCITA

Non tutte le particelle analizzate sono risultate essere di origine sintetica. Un esempio è quello di una fibra rossa all'uscita del terziario che caratterizzata allo FTIR è risultata corrispondere a lana trattata (Figure 99 e 100).



Figura 99 Impianto 2, OUT III, Setaccio 0,5 mm, fibra di lana trattata.



Collection time: Wed Jul 07 16:41:54 2021 (GMT+02:00)

Spectrum: CIII°_0.5mm_42C_FibraRossa
 Region: 3495.26-800.33
 Search type: Correlation

Hit List:

Index	Match	Compound name	Library
323	74.58	LANA TRATTATA C	Thermo electron
321	72.00	LANA TRATTATA C TINTA + AMMORBIDENTE	Thermo electron
325	70.22	LANA GREGGIA C TINTA	Thermo electron
322	69.53	LANA TRATTATA C TINTA	Thermo electron



Figura 100 Spettro IR - Impianto 2, OUT III, Setaccio 0,5 mm, fibra di lana trattata.

11.1.2.3 FANGHI IMPIANTO 2

Per i filtri relativi ai fanghi dell'impianto 2 è stata riscontrata la presenza di elevate quantità di stearato di calcio come si vede da Figure da 101 a 104, si tratta di materiale ceroso con bassa solubilità in acqua, utilizzato anche come componente di alcuni agenti antischiuma, stabilizzante per PVC e lubrificante per varie lavorazioni della plastica.



Figura 101 Impianto 2, Fango B, I surnatante NaCl, frammento di stearato di calcio.

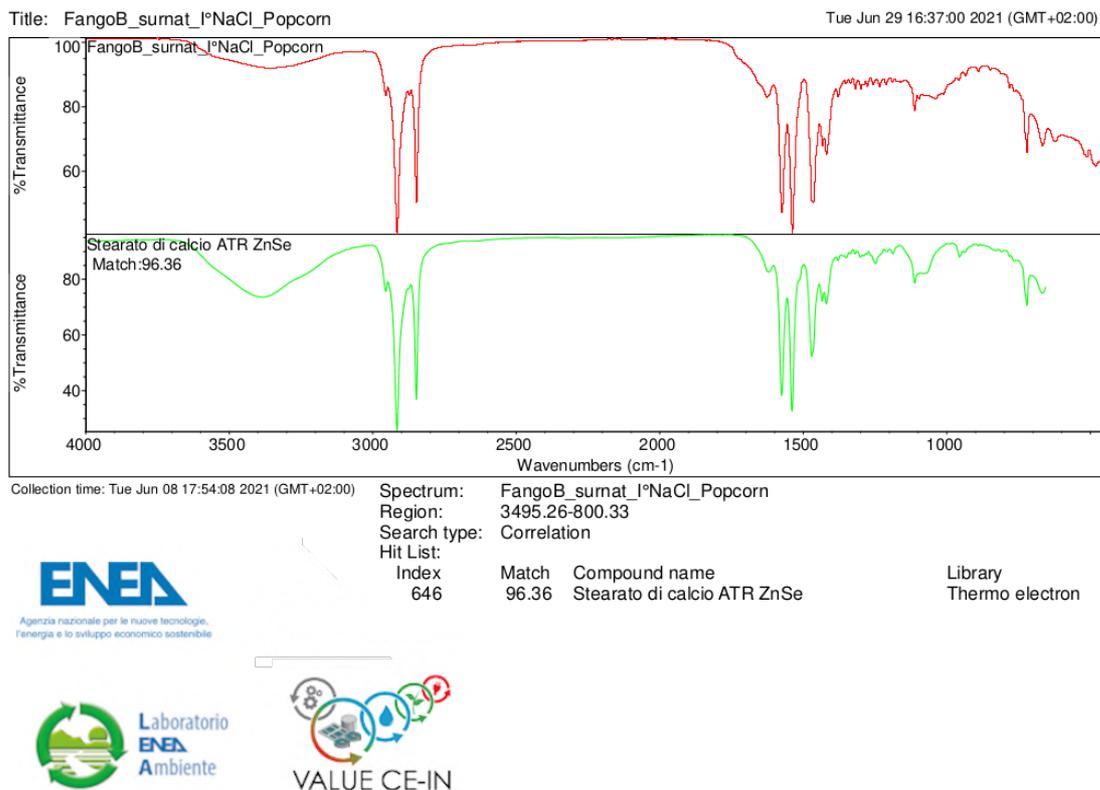


Figura 102 Spettro IR - Impianto 2, Fango B, I surnatante NaCl, frammento di stearato di calcio.

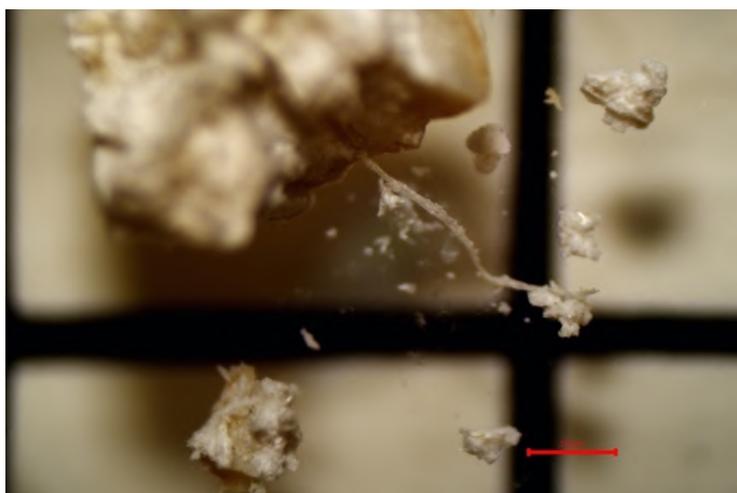
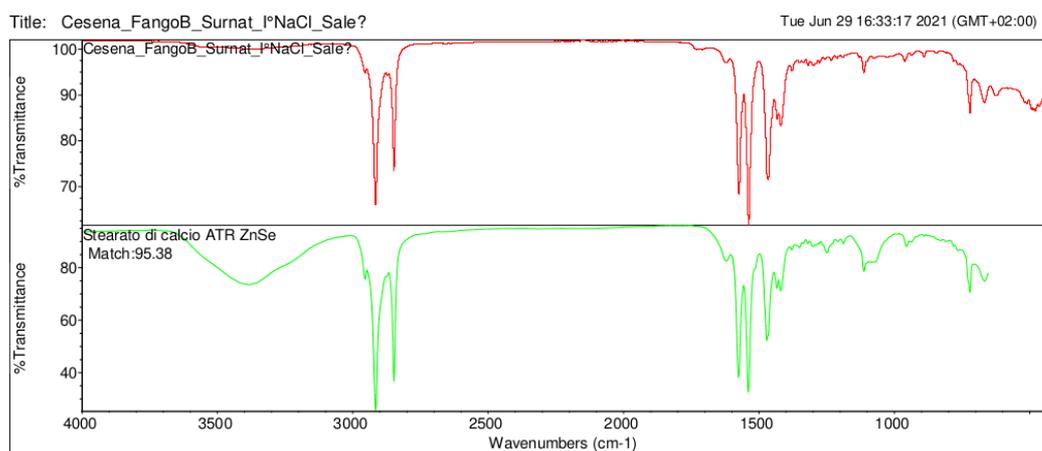


Figura 103 Impianto 2, Fango B, I surnatante NaCl, frammento di stearato di calcio con all'interno una fibra.



Collection time: Tue Jun 08 15:44:01 2021 (GMT+02:00)

Spectrum: Cesena_FangoB_Surnat_I°NaCl_Sale?
 Region: 3495.26-800.33
 Search type: Correlation
 Hit List:
 Index 6 Match 95.38 Compound name Stearato di calcio ATR ZnSe

Library Thermo Electron ATR Zinc Selenide



Figura 104 Spettro IR - Impianto 2, Fango B, I surnatante NaCl, frammento di stearato di calcio

Sui filtri relativi al fango B, è stato analizzato anche un frammento di materiale plastico appartenente alla categoria degli additivi e plasticizzanti (Figure 105 e 106)



Figura 105 Impianto 2, Fango B, I surnatante post NaCl, pellicola di materiale plastico additivo/plasticizzante..

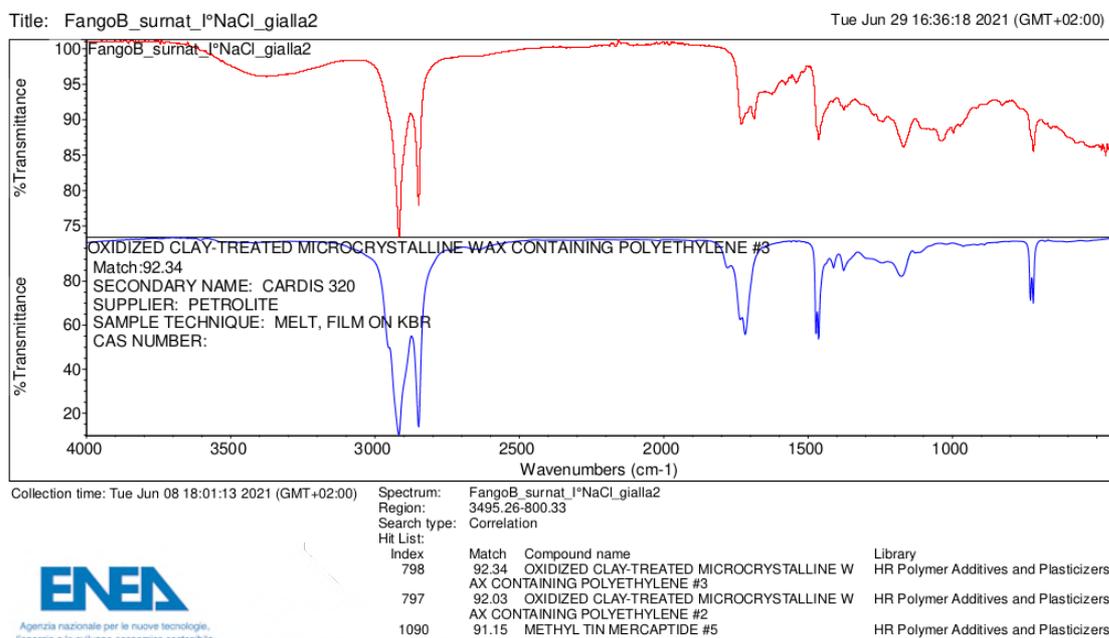


Figura 106 Spettro IR - Impianto 2, Fango B, I surnatante post NaCl, pellicola di materiale plastico additivo/plasticizzante.

In seguito, vengono riportate alcune foto scattate allo stereomicroscopio, relative alle varie fasi di trattamento dei campioni di fango A1, A2 e B (Figure 107, 108 e 109).

Si può vedere che i sedimenti relativi alle tre tipologie di campione si presentano relativamente simili. Per il sedimento del fango A1 si può vedere nella Figura 107 a destra la presenza di una plastica di controllo in PET che ha subito frammentazione durante i pretrattamenti avvenuta probabilmente durante l'agitazione con ancoretta magnetica nella fase di ossidazione con perossido di idrogeno a 50°C.

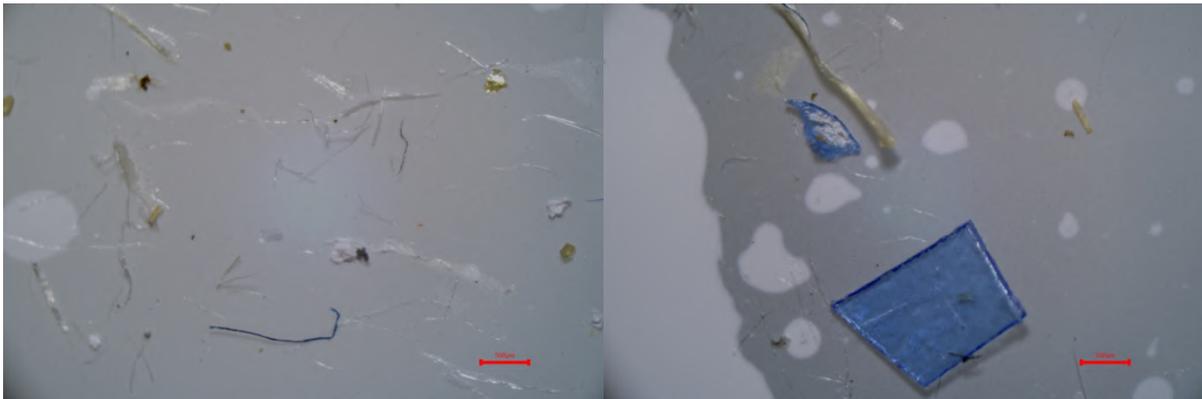


Figura 107 Impianto 2: Fango A1, Sedimento, a destra PET di controllo

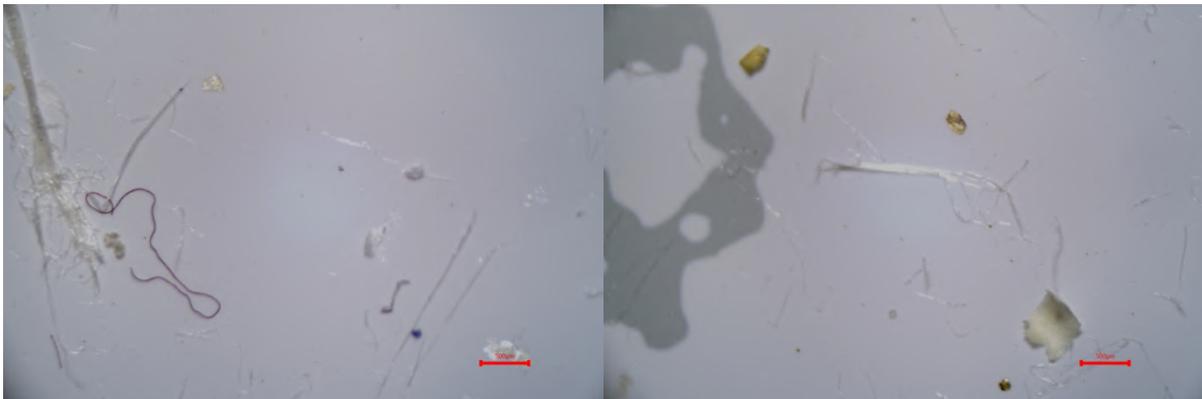


Figura 108 Impianto 2: Fango A2, Sedimento



Figura 109 Impianto 2: Fango B, Sedimento, a sinistra PET di controllo.

Si riportano in seguito alcune immagini relative ai primi surnatanti dei campioni A1, A2 e B. Si nota come i filtri presentino residui di sale e stearato di calcio (Figure 110, 111 e 112)

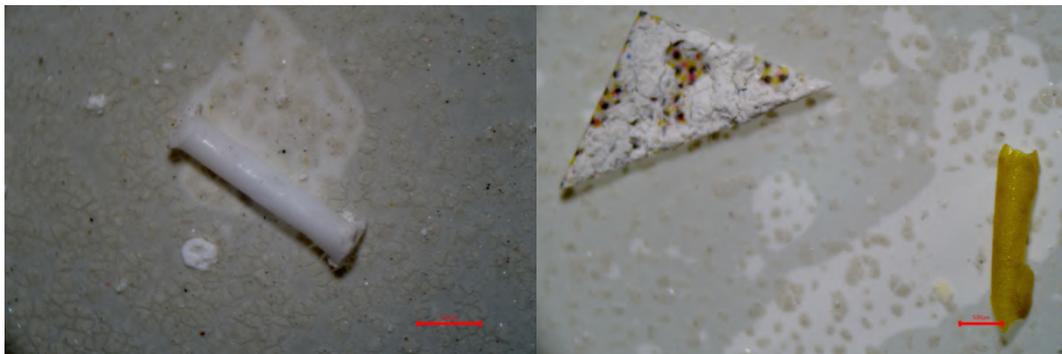


Figura 110 Impianto 2: Campione A1, Surnatante I, con plastiche di controllo: PE a sinistra e PP a destra.



Figura 111 Impianto 2: Campione A2, Surnatante I



Figura 112 Impianto 2: Campione B, Surnatante I

Il secondo surnatante, in modo simile al primo, presenta lo stesso problema di sale residuo (Figure 113, 114 e 115).

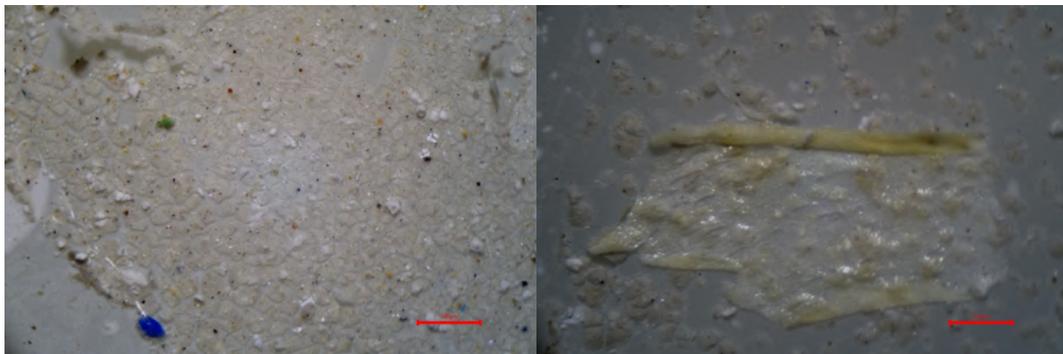


Figura 113 Impianto 2: Campione A1, Surnatante II.



Figura 114 Impianto 2: Campione A2, Surnatante II

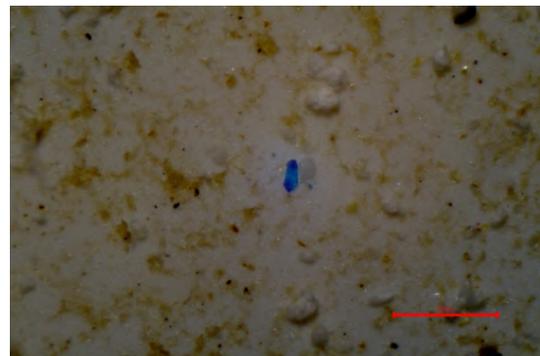


Figura 115 Impianto 2: Campione B, Surnatante II.

11.1.3 CAMPIONI DI CONTROLLO

La contaminazione ambientale è stata monitorata tramite l'analisi di svariati campioni di bianco, eseguiti prima e dopo le diverse fasi di filtrazione.

I campioni si presentavano puliti allo stereomicroscopio, sia per la linea acque che per la linea fanghi, fatta eccezione per qualche fibra blu e bianca probabilmente risalente all'etichetta in poliestere apposta sul camice di laboratorio. Le fibre sono infatti dotate di elevata volatilità, inoltre la tendenza del filtro in policarbonato a caricarsi ne può facilitare l'attrazione. A conferma sono state prelevate delle fibre sia dall'etichetta, sia dai filtri e analizzate all'ATR-FTIR per confrontare i relativi spettri IR: è stata riscontrata una corrispondenza per entrambe le fibre con poliestere come si vede dalle Figure 116 e 117.

Scoperta la contaminazione nelle prime analisi, si è provveduto a coprire l'etichetta apposta sul camice in modo che le fibre non potessero contaminare i successivi campioni.

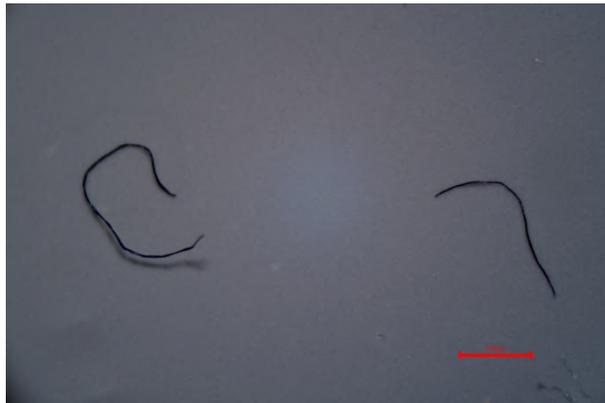
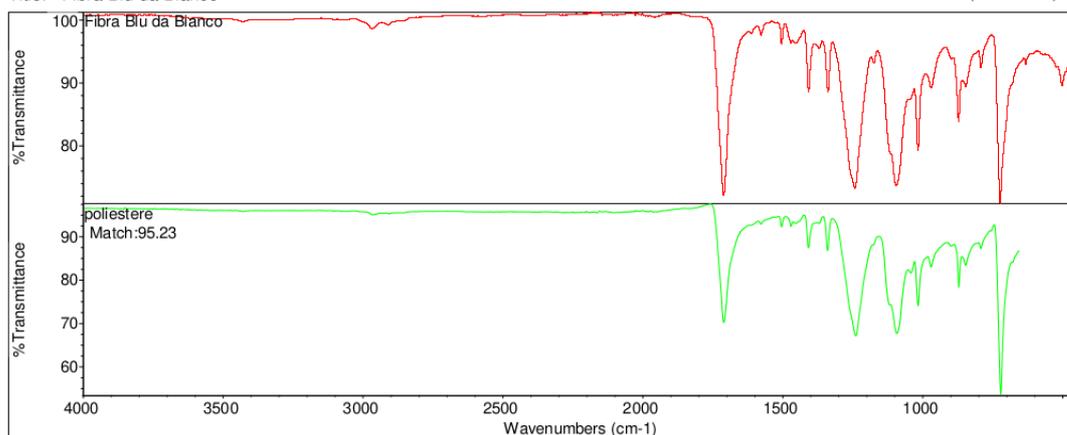


Figura 116 Fibra blu da bianco

Title: Fibra Blu da Bianco Fri Jul 09 13:03:25 2021 (GMT+02:00)



Collection time: Fri Jul 09 12:56:34 2021 (GMT+02:00)

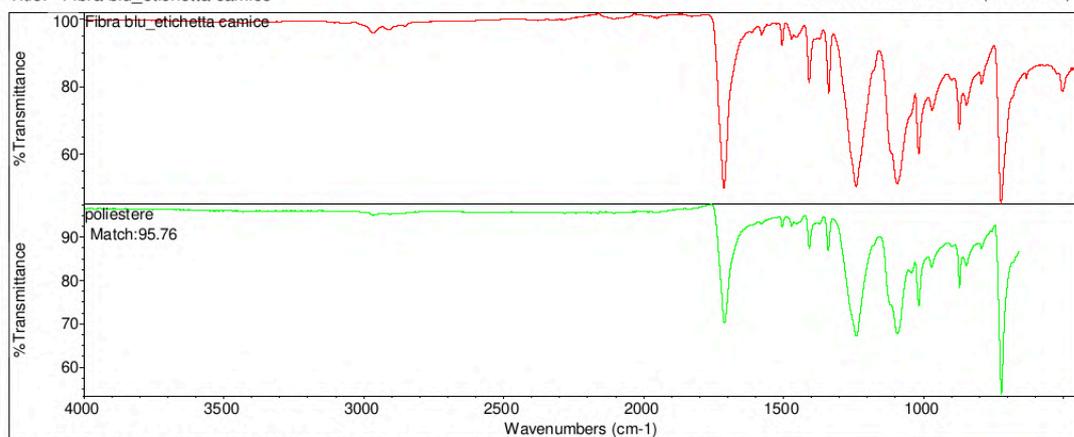
Spectrum: Fibra Blu da Bianco
Region: 3495.26-800.33
Search type: Correlation
Hit List:
Index — Match Compound name
492 95.23 poliestere

Library
Thermo electron



Figura 117 Fibra blu da bianco – poliestere.

Title: Fibra blu_etichetta camice Tue Jun 29 16:30:50 2021 (GMT+02:00)



Collection time: Thu May 20 15:54:52 2021 (GMT+02:00)

Spectrum: Fibra blu_etichetta camice
Region: 3495.26-800.33
Search type: Correlation
Hit List:
Index — Match Compound name
492 95.76 poliestere

Library
Thermo electron



Figura 118 Fibra blu da etichetta camice – poliestere.

11.2 ELABORAZIONE DEI DATI

Nel presente capitolo si riportano i primi risultati relativi a due campagne di campionamento su due impianti di trattamento acque di differenti dimensioni e tecnologie.

L'elaborazione dei dati relativi alle concentrazioni delle MP nei punti di campionamento dei due impianti studiati permette di ottenere una prima stima dell'efficienza di rimozione da parte dei trattamenti lungo la linea acque e dei carichi di MP in uscita, con gli effluenti e coi fanghi. Le elaborazioni riguardano le prime stime sul comportamento delle MP che quindi andranno verificate ed approfondite con successivi studi.

11.2.1 LINEA ACQUE

Per la linea acque la concentrazione è stata espressa sia in numero di particelle su volume (MP/L) sia in peso su volume (mg/L). La prima è ricavata da conteggio sommario allo stereomicroscopio ed analisi con ATR-FTIR, la seconda è ricavata dalle operazioni di pesata dei filtri post trattamento.

In seguito, si sono calcolate le efficienze di rimozione per l'intero impianto 1 e per il solo trattamento terziario dell'impianto 2.

Grazie all'osservazione delle MP allo stereomicroscopio è stato possibile classificare le MP in base alla forma in due categorie principali: microparticelle e microfibre. Anche di queste due sottoclassi sono state ricavate le relative concentrazioni e le efficienze di rimozione.

I dati sopracitati sono riportati anche in funzione della classe granulometrica di appartenenza, così da ottenere una prima indicazione del range dimensionale prevalente all'ingresso e all'uscita di ciascun trattamento e la dipendenza dell'efficienza di rimozione dalla dimensione delle MP.

11.2.1.1 IMPIANTO 1

Suddivise le microplastiche in due categorie: microparticelle e microfibre, tramite osservazione allo stereomicroscopio è stato possibile stimare le concentrazioni di ciascuna tipologia all'ingresso del sedimentatore primario e all'uscita dell'impianto e le contestuali efficienze di rimozione, come si può vedere dalla Tabella 13 e dalle Figure 119 e 120.

Per l'impianto 1 la concentrazione di microplastiche in ingresso al sedimentatore primario, pari a 29,74 MP/L, è passata a 1,97 MP/L all'uscita del depuratore, mostrando un'efficienza totale di rimozione di MP pari a 93,37 %.

Se invece si considera la concentrazione in peso ottenuta dall'analisi gravimetrica si vede che dall'ingresso pari a 2,77 mg/L, è passata all'uscita a 0,07 mg/L, con un'efficienza globale di rimozione pari a 97,37 %. (Tabella 14, Figure 121 e 122).

IMPIANTO 1	INGRESSO	USCITA	EFFICIENZA DI RIMOZIONE
	MP/L	MP/L	%
Microparticelle	16,13	1,03	93,64
Microfibre	13,62	0,95	93,05
MP totali	29,74	1,97	93,37

Tabella 13 Impianto1: Concentrazioni di MP per tipologia all'ingresso e all'uscita dall'impianto e relative efficienze di rimozione - in numero.

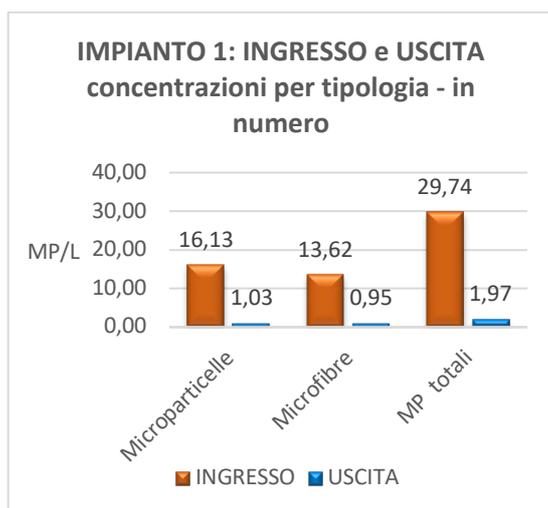


Figura 119 Impianto 1: Concentrazioni di MP per tipologia all'ingresso e all'uscita dell'impianto – in numero.

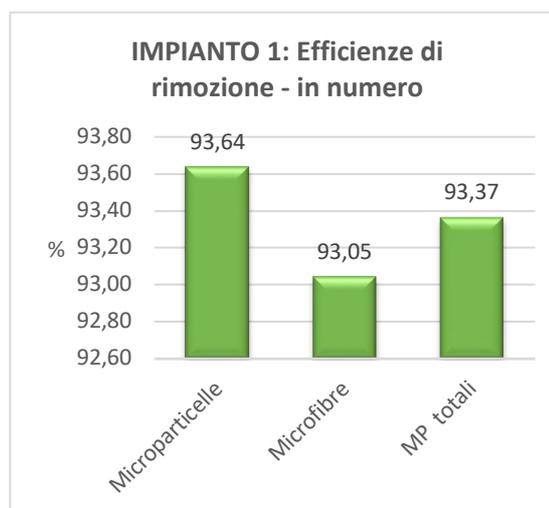


Figura 120 Impianto 1: Efficienza di rimozione di MP per tipologia per l'impianto – in numero

IMPIANTO 1	INGRESSO	USCITA	EFFICIENZA DI RIMOZIONE
	mg/L	mg/L	%
MP totali	2,77	0,07	97,37

Tabella 14 Impianto1: Concentrazioni di MP per tipologia all'ingresso e all'uscita dall'impianto e relative efficienze di rimozione - in peso.

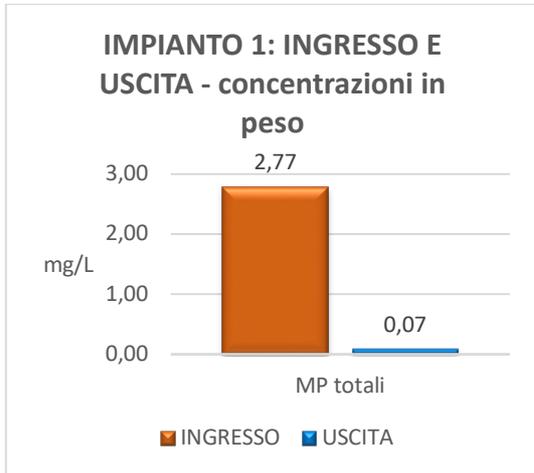


Figura 121 Figura 107 Impianto1: Concentrazioni di MP all'ingresso e all'uscita dall'impianto.



Figura 122 Figura 107 Impianto1: Efficienza di rimozione – in peso.

Si nota come l'efficienza di rimozione totale dell'impianto, sia elevata e presenti valori confrontabili anche con dati di letteratura.

Considerando la portata di acqua trattata in uscita dall'impianto 1 si può stimare il carico di MP in uscita dal depuratore che si immette nel corpo recettore. In Tabella 15 si riportano le stime dei carichi giornalieri, mensili e annuali di microparticelle, microfibre e microplastiche totali espressi in milioni di microplastiche.

CARICHI IN USCITA			
IMPIANTO 1	Giorno	Mese	Anno
2.280,00 m ³ /d	Milioni MP/d	Milioni MP/mese	Milioni MP/anno
Microparticelle	2,34	70,21	854,25
Microfibre	2,16	64,78	788,11
MP totali	4,50	134,99	1.642,35

Tabella 15 Impianto 1: Carichi di MP in uscita

Analizzando ora i dati delle concentrazioni in funzione della dimensione e delle due tipologie di MP (Figure 123 e 124), si nota come la quantità di microfibre e microparticelle generalmente si eguagli. In alcuni campioni invece prevalgono le microparticelle. Questo è valido in particolar modo per i campioni di range granulometrico 1-2,8 mm in ingresso e > 2,8 mm in uscita con concentrazioni di microparticelle e microfibre rispettivamente di 4,34 MP/L e 0,40 MP/L e di 0,17 MP/L e 0,07 MP/L. È invece più elevato il contenuto di microfibre nel range 0,5 – 1 mm in ingresso.

Si può intuire dai grafici di Figura 123 e 124 che le concentrazioni di MP totali aumentano man mano che diminuisce il mesh dei setacci, sia in ingresso che in uscita. In particolare, la maggior concentrazione sia di microparticelle che di microfibre si ritrova in ingresso e in uscita al setaccio di maglie inferiori.

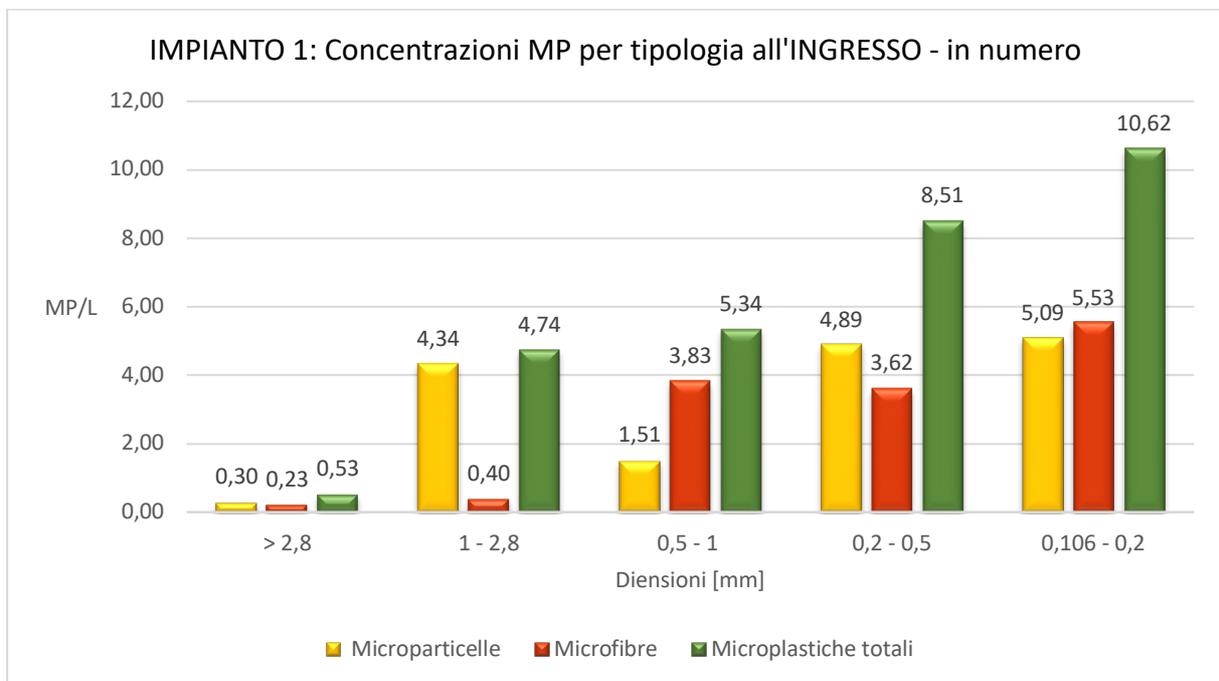


Figura 123 Impianto 1: Concentrazioni in Ingresso suddivise per tipologia e per range dimensionale - in numero.

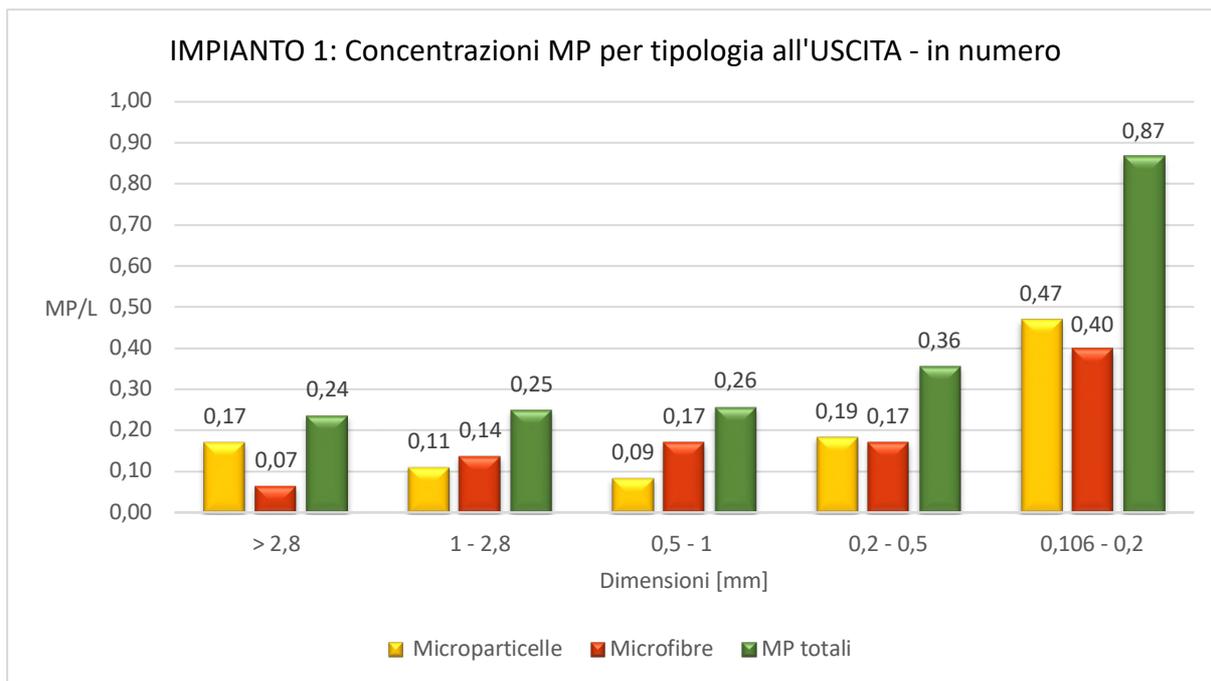


Figura 124 Impianto 1: Concentrazioni in Uscita di MP per tipologia per range dimensionale.

Considerando infatti sempre le concentrazioni di MP per dimensione, ma espresse in percentuale, si nota dal grafico di Figura 125 un trend crescente verso MP più piccole, sia all'ingresso che all'uscita. In particolare, le MP comprese tra 0,106-0,2 mm del campione in uscita rappresentano addirittura il 44% delle MP totali, ciò suggerisce che all'interno del depuratore le MP subiscano ulteriori frammentazioni in MP più piccole.

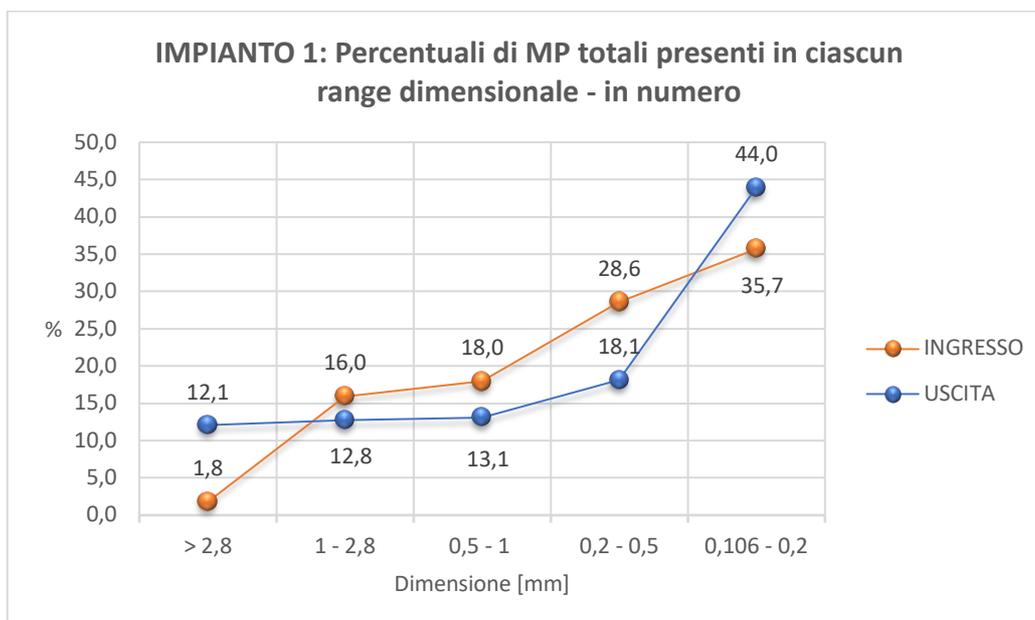


Figura 125 Percentuali di MP presenti in ciascuna range dimensionale.

Se si osservano infatti le percentuali riportate nei grafici sottostanti (Figura 126) si vede come sia all'ingresso che all'uscita la maggior parte delle MP sia di dimensioni comprese tra 0,106 mm e 2 mm, questo è valido per entrambe le tipologie: microparticelle e microfibre. Le percentuali generalmente diminuiscono man mano che le dimensioni aumentano. Questo può suggerire che microplastiche più grandi all'inizio del percorso verso l'impianto vengano via via frammentate lungo la linea, tramite ad esempio le giranti delle pompe nel sollevamento, e così facendo il numero di MP più piccole aumenti mentre il numero di MP più grandi diminuisca.

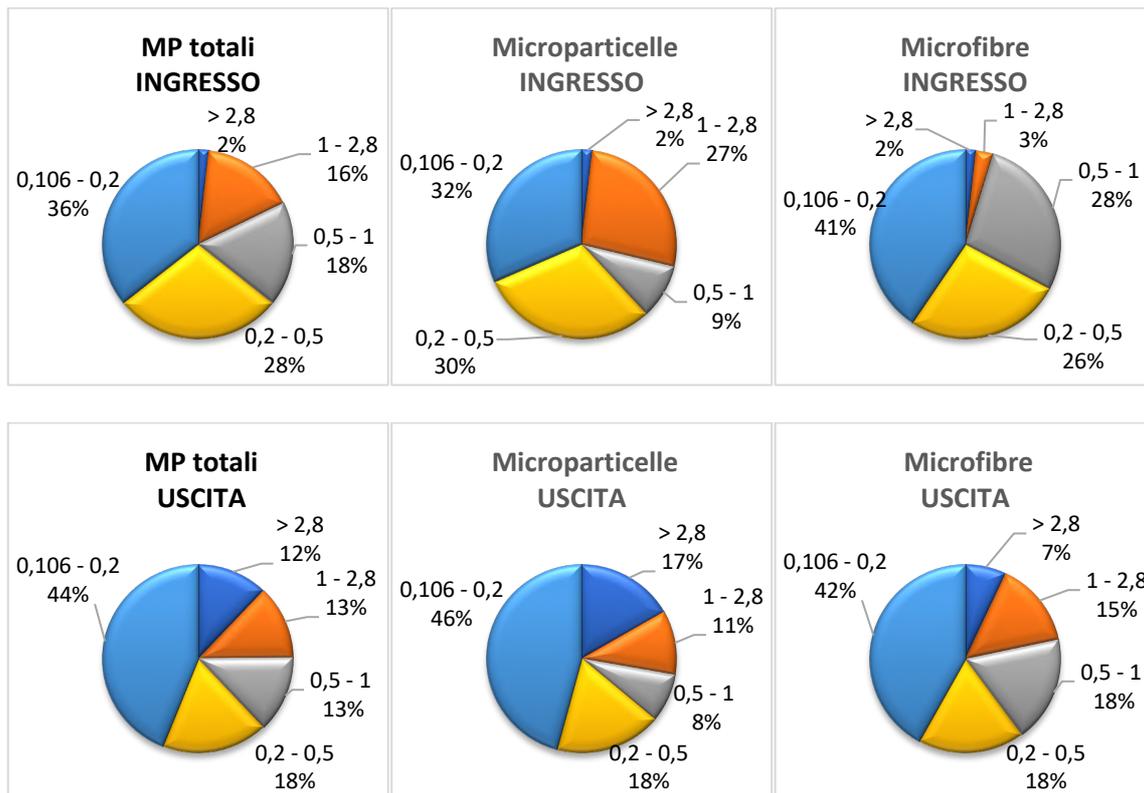


Figura 126 Impianto 1: Percentuali di MP per dimensione

Se si osservano le efficienze di rimozione relative a ciascun range dimensionale e si differenziano in base alla tipologia, si può vedere come non ci sia un particolare sbilanciamento nelle efficienze in base al range dimensionale se non per le MP > 2,8 mm nelle efficienze stimate sul numero di elementi (Figura 127). Possibile spiegazione è che essendo più grandi siano più tendenti al galleggiamento e quindi meno inclini a precipitare con i fanghi durante i trattamenti, inoltre come visto da letteratura più le particelle hanno dimensioni ridotte, più possono essere in grado di interagire con la sostanza organica all'interno dei trattamenti e quindi probabilmente aggregarsi e sedimentare coi fanghi.

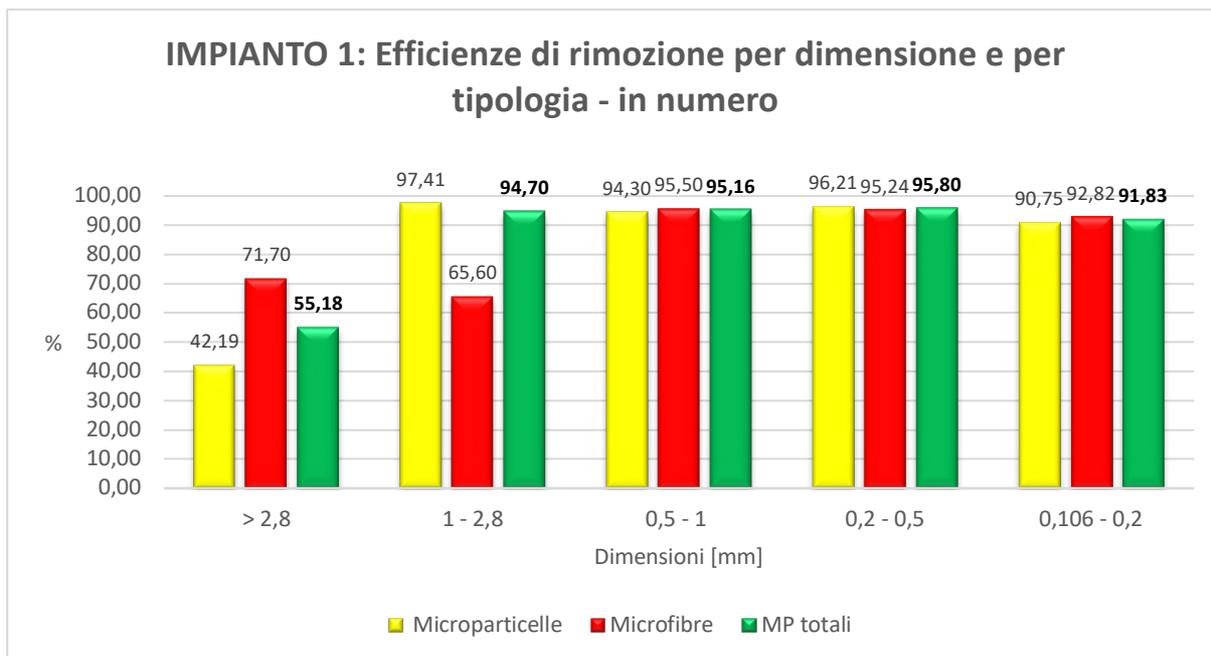


Figura 127 Impianto 1: Efficienze di rimozione per dimensione e tipologia- in numero.

Le efficienze di rimozione calcolate sulla concentrazione in peso non sembra subiscano grandi variazioni in base alle dimensioni. Inoltre, non presentano significative differenze neanche con le efficienze calcolate sulla concentrazione in numero (Figura 128). Ciò suggerisce una validità del metodo seguito che quindi può essere implementato e testato su ulteriori campioni.

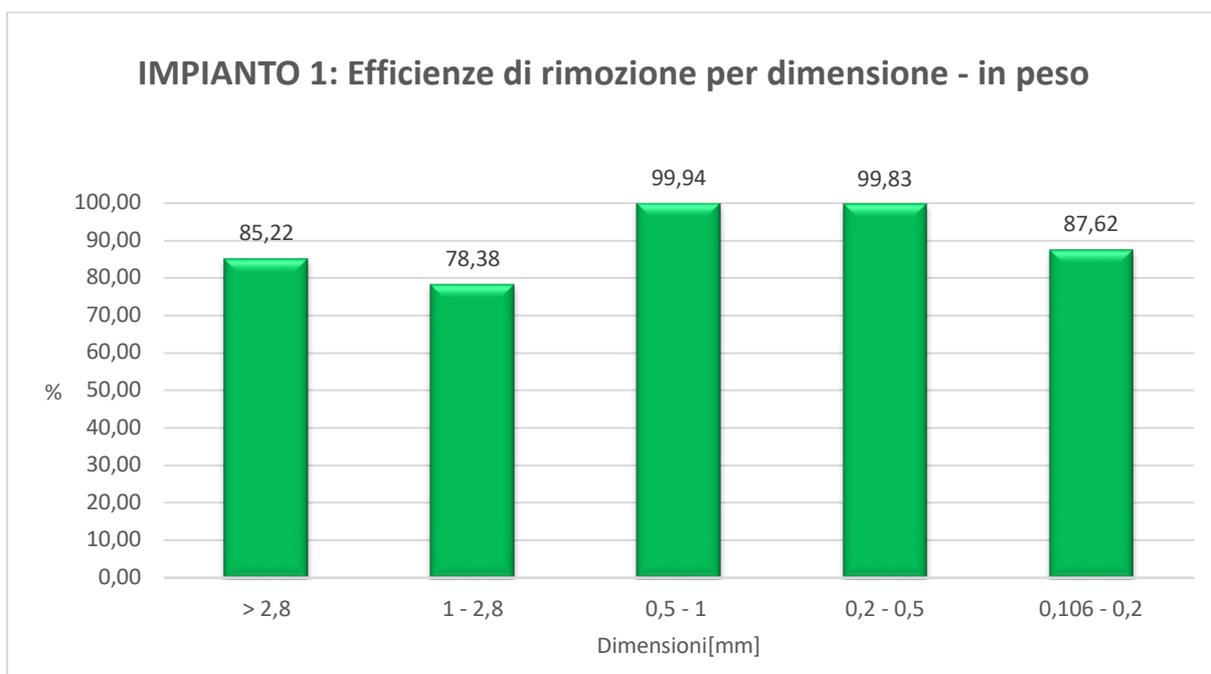


Figura 128 Impianto 1: Efficienze di rimozione per dimensione e tipologia – in peso.

Contrariamente a quanto ritrovato in letteratura, le microfibre non rappresentano la parte predominante di microplastiche totali, rappresentando circa il 46% della totalità delle microplastiche all'ingresso e il 48% all'uscita (Figure 129 e 130).

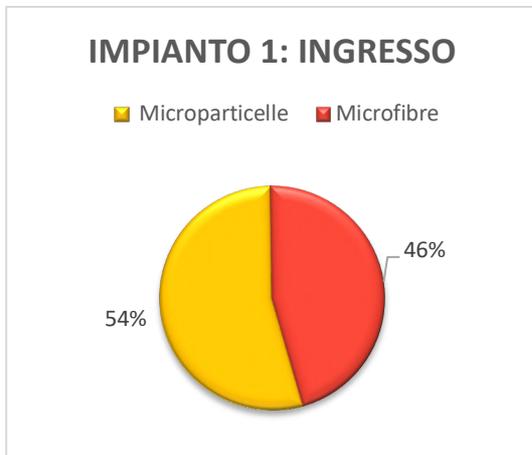


Figura 129 Impianto 1: Tipologia di MP in percentuale in ingresso

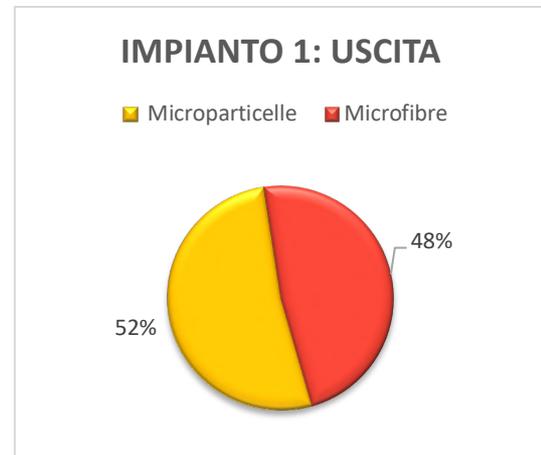


Figura 130 Impianto 1: Tipologia di MP in percentuale in uscita.

Tuttavia, questo dato potrebbe trovare spiegazione nel metodo di pretrattamento impiegato: il trattamento con acido solforico H_2SO_2 al 48% v.v. potrebbe aver infatti degradato molte delle fibre presenti nel campione, inoltre il passaggio successivo sul filtro in acciaio da 0,160 mm può aver causato un'ulteriore perdita di parte delle fibre, attraverso le maglie.

Questo trova conferma nel confronto tra le concentrazioni stimate all'uscita prima e dopo l'ulteriore passaggio con acido solforico e filtro in acciaio (Figure 131 e 132). I filtri dell'uscita, infatti, sono stati osservati dopo il trattamento con perossido di idrogeno e dopo l'attacco acido. La Figura 131 al centro mostra che le fibre ottenute da un primo pretrattamento con acqua ossigenata (in azzurro) erano molto più numerose rispetto a quelle ritrovate nei filtri post trattamento con acido (in blu). Allo stesso modo sono state perse delle microparticelle, probabilmente degradate con acido solforico oppure passate attraverso le maglie del filtro a 160 micron. Si stima quindi che con questo ulteriore pretrattamento non siano state prese in considerazione il 59,10% di microparticelle, il 92,38% di microfibre e in totale l'86,79% di MP, altrimenti conteggiate.

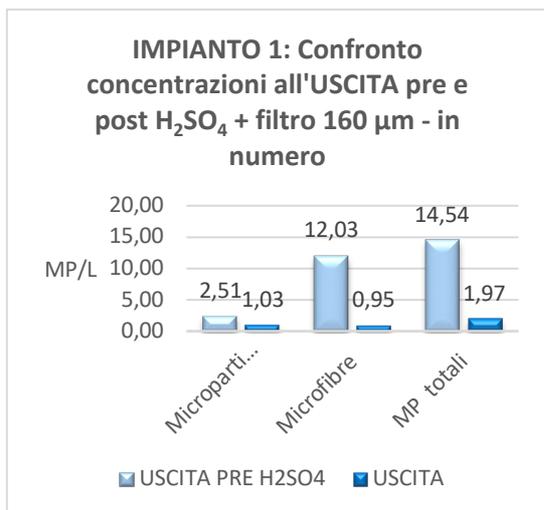


Figura 131 Impianto 1: Confronto tra concentrazioni all'uscita di MP per tipologia osservate sui filtri pre e post trattamento con H₂SO₄ e filtro 160 μm – in numero

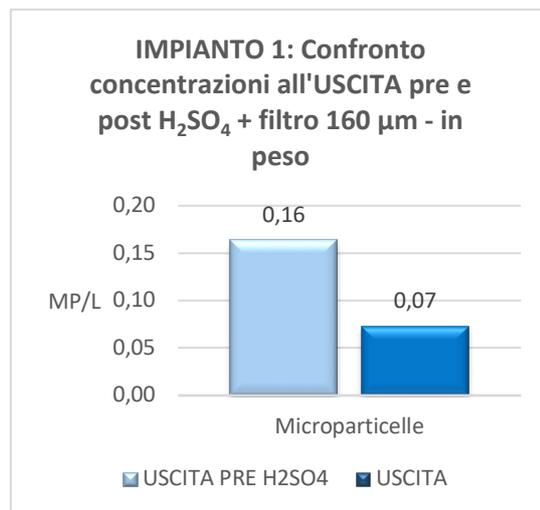


Figura 132 Impianto 1: Confronto tra concentrazioni all'uscita di MP sui filtri pre e post trattamento con H₂SO₄ e filtro 160 μm – in peso

Questo dato conferma come la fase di pretrattamento possa influenzare notevolmente i risultati finali. Perciò è fondamentale la sua ottimizzazione.

11.2.1.2 IMPIANTO 2

L'impianto 2 vede in ingresso al trattamento terziario una concentrazione di microplastiche pari a 13,88 MP/L e in uscita una concentrazione di 5,58 MP/L, l'efficienza di rimozione associata al trattamento terziario di filtrazione a sabbia con peracetico seguito da trattamento UV è quindi stimata al 59,80% (Tabella 16 e Figure 133 e 134).

La concentrazione in peso in ingresso al terziario ammonta invece a 1,30 mg/L, mentre in uscita si arriva a 0,09 mg/L, calcolando un'efficienza di rimozione pari al 92,91% (Tabella 78 e Figure 135 e 136).

In questo caso le due efficienze di rimozione risultano molto diverse tra loro. Questo potrebbe dipendere dalla grande quantità di *Lemna sp.* rilevata nel punto di campionamento all'ingresso al terziario. Si ricorda che i campioni in esame non hanno subito il trattamento con acido solforico e filtro in acciaio, ma solo trattamento con perossido di idrogeno, di conseguenza il materiale vegetale non è stato degradato completamente.

IMPIANTO 2	INGRESSO AL TERZIARIO	USCITA	EFFICIENZA DI RIMOZIONE
	MP/L	MP/L	%
Microparticelle	6,76	2,34	65,38
Microfibre	7,12	3,24	54,49
MP totali	13,88	5,58	59,80

Tabella 16 Impianto 2 : Concentrazioni ed efficienza di rimozione – in numero.

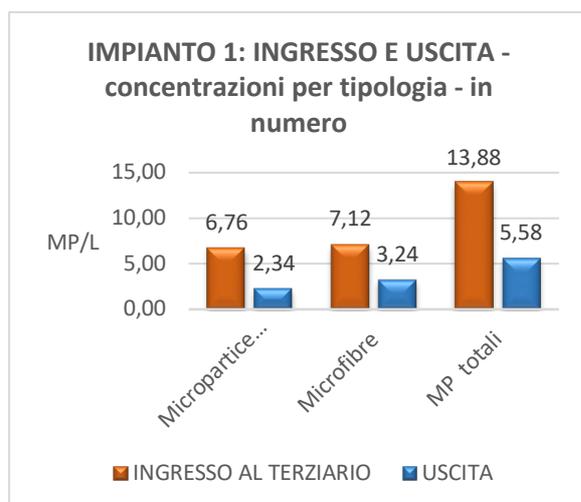


Figura 133 Impianto 2: Concentrazioni in ingresso e in uscita dal terziario per tipologia – in numero.

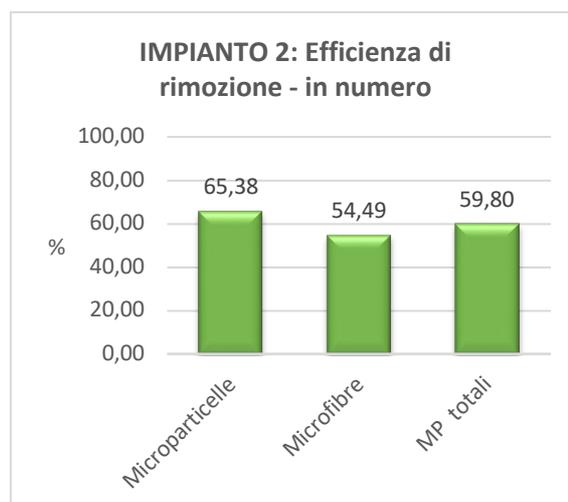


Figura 134 Impianto 2: Efficienze di rimozione per tipologia – in numero.

IMPIANTO 2	INGRESSO AL TERZIARIO	USCITA	EFFICIENZA DI RIMOZIONE
	mg/L	mg/L	%
MP totali	1,30	0,09	92,91

Tabella 17 Impianto 2: Concentrazioni ed efficienza di rimozione – in peso.

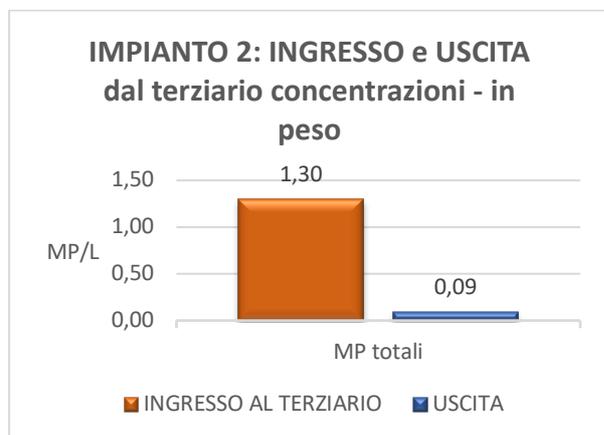


Figura 135 Impianto 2: Concentrazioni in ingresso e in uscita dal terziario – in peso.

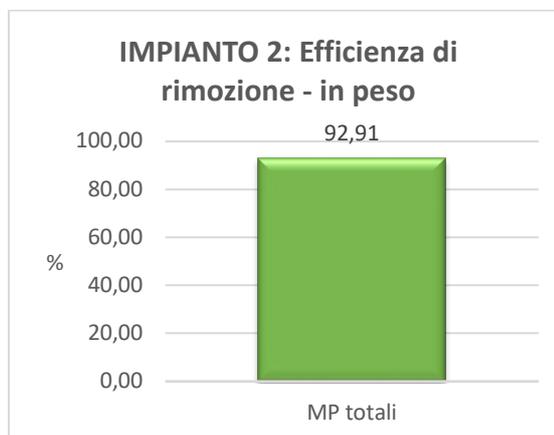


Figura 136 Impianto 2: Efficienza di rimozione – in peso.

Per l'impianto 2 microfibre e microparticelle si ritrovano, in ingresso, pressoché alle stesse concentrazioni mentre in uscita si nota un aumento della frazione delle microfibre (Figura 137), infatti l'efficienza di rimozione nei confronti delle fibre (54,49%) è leggermente inferiore a quella per la rimozione delle microparticelle (65,38%) (Figura 134).

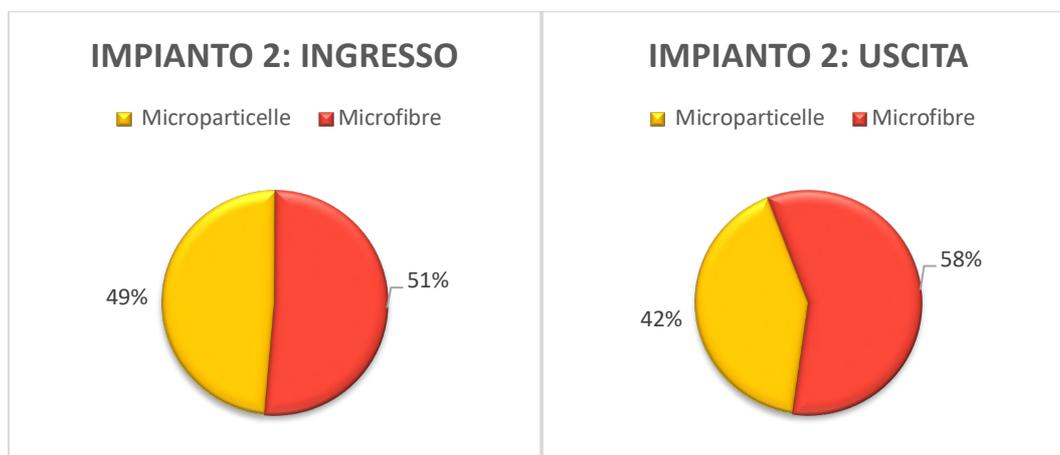


Figura 137 Impianto 2: Percentuali di microparticelle e microfibre all'ingresso e all'uscita del terziario.

Anche per l'impianto 2 considerando la portata in uscita dal depuratore si sono potuti stimare i carichi di microparticelle, microfibre e microplastiche totali in uscita dall'impianto (Tabella 18).

CARICHI			
IMPIANTO 2	Giorno	Mese	Anno
19.478,83 m ³ /d	Milioni MP/d	Milioni MP/mese	Milioni MP/anno
Microparticelle	45,58	1.367,41	16.636,87
Microfibre	63,11	1.893,34	23.035,66
MP totali	108,69	3.260,76	39.672,53

Tabella 18 Impianto 2: Carichi di MP in uscita dall'impianto.

Analizzando i dati delle concentrazioni in funzione delle due tipologie e della dimensione, sia in ingresso che in uscita, (Figure 138 e 139) si nota come il trend differisca a prima vista da quello dell'impianto 1. In particolare, si ritrova un picco di concentrazione elevato in corrispondenza della dimensione 1-2,8 mm in ingresso. È possibile che la distribuzione delle MP sui setacci all'ingresso non sia stata omogenea e che alcune fibre o microparticelle siano rimaste intrappolate nei setacci di maglie maggiori e tra le foglie di *Lemna sp.*

Inoltre, è possibile che durante i pretrattamenti parte delle MP più grandi (> 2,8 mm) presenti in ingresso siano state frammentate in MP dalle dimensioni subito più ridotte (1-2,8 mm). Si tiene presente che l'ingresso in questione si riferisce all'uscita del trattamento secondario quindi le MP più grandi potrebbero aver già subito una prima frammentazione nei trattamenti precedenti e quindi potrebbero presentare una minor tendenza a frammentarsi ulteriormente. Anche questi dati andranno verificati con ulteriori prove sperimentali, data la delicatezza delle varie fasi di campionamento, pretrattamento e analisi.

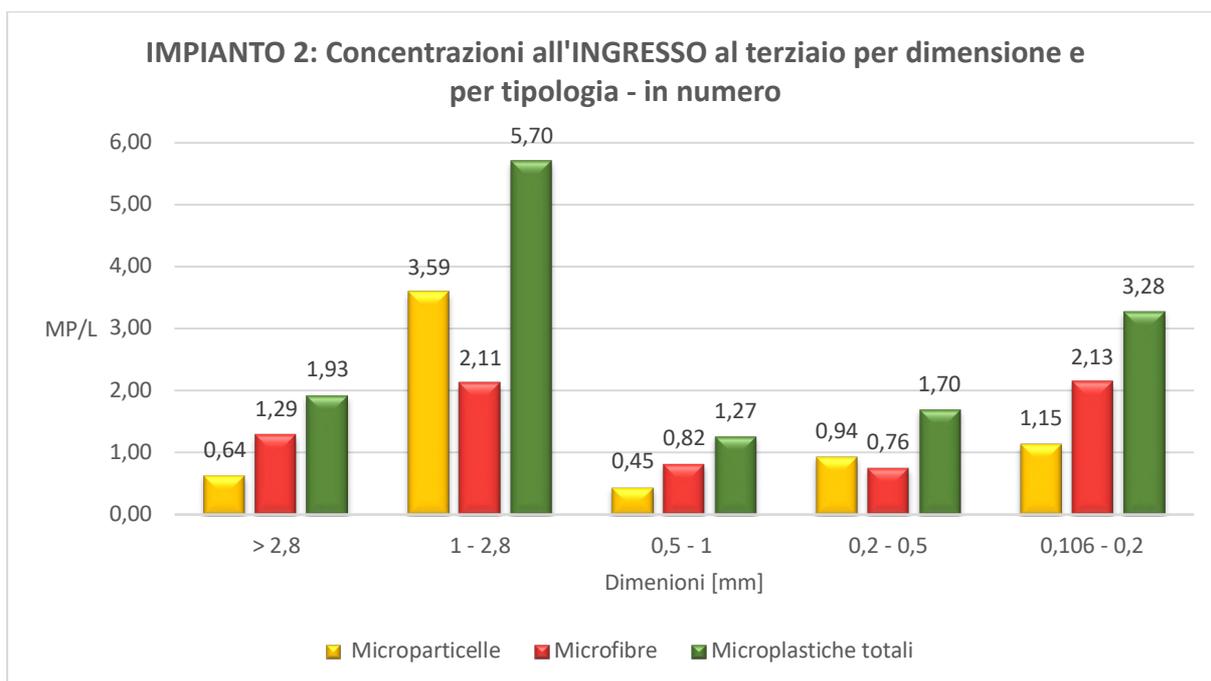


Figura 138 Concentrazioni di MP all'ingresso al terziario per dimensione e per tipologia – in numero.

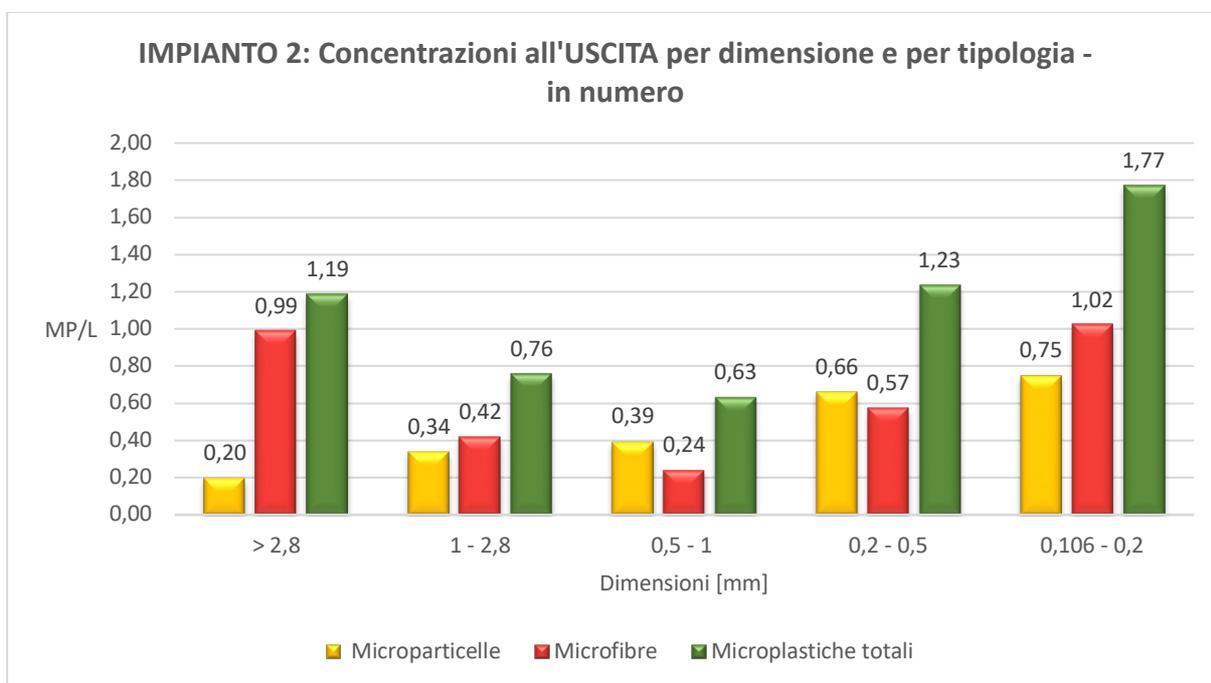


Figura 139 Impianto 2: Concentrazioni di MP all'uscita per dimensione e tipologia – in numero.

Osservando le concentrazioni di MP espresse in percentuale per granulometria (Figura 140), si osserva la presenza di un andamento dapprima decrescente fino a dimensioni 0,5-1 mm, che poi diventa crescente verso MP di dimensioni inferiori, sia per l'ingresso che per l'uscita. L'unico dato che esula dal trend è quello corrispondente al mesh in ingresso di 1-2,8 mm pari al 41,1% del totale di MP in ingresso per cui si necessita di ulteriori approfondimenti

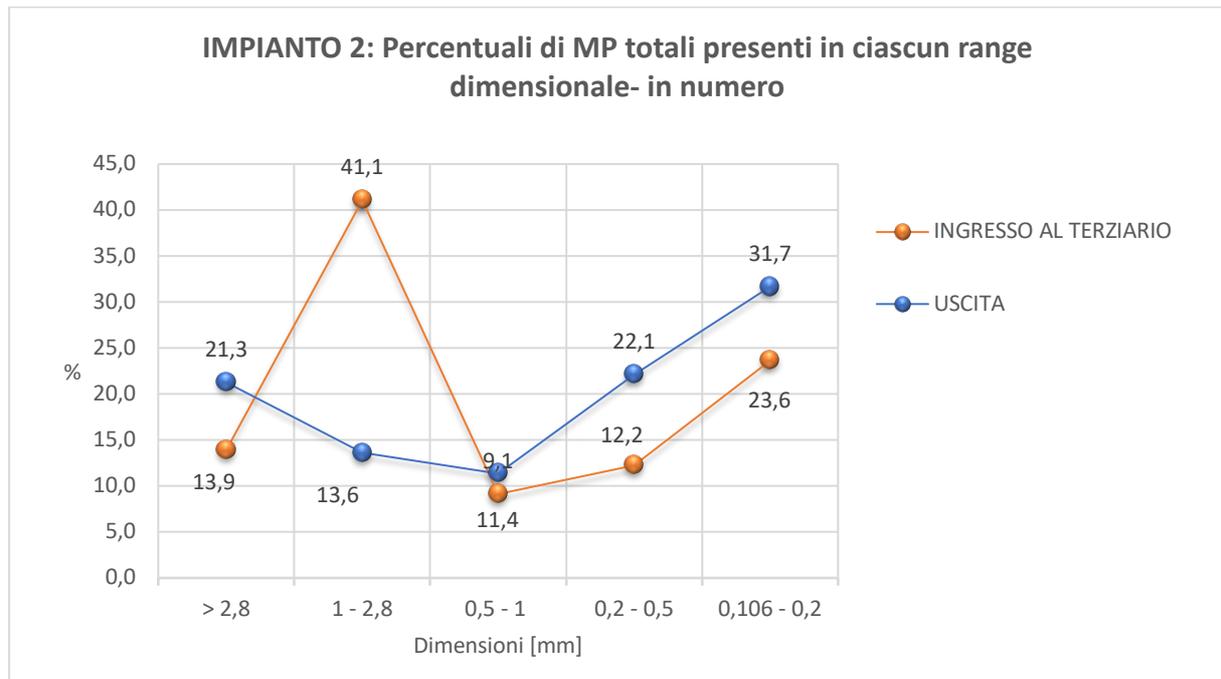


Figura 140 Percentuali di MP presenti in ciascun range dimensionale.

L'ipotesi che MP più grandi siano via via frammentate per ridursi di dimensioni lungo la linea può trovare anche per l'impianto 2 un'evidenza nel confronto tra le frazioni di MP appartenenti a ciascun range dimensionale in ingresso e in uscita dal terziario (Figura 141): in particolare si guardano le MP totali e le microparticelle. Rispetto all'ingresso, si vede un incremento nelle percentuali di MP più piccole quindi di 0,106-0,2 mm, 0,2-0,5 mm, 0,5-1 mm che passano rispettivamente dal 24% al 32%, dal 12% al 22% e dal 9% all'11%. Inoltre, anche le percentuali di particelle di dimensioni più piccole aumentano dall'ingresso all'uscita passando dal 17% al 32% per MP comprese tra 0,106-0,1 mm, dal 14% al 28% per quelle tra 0,1-0,2 mm e dal 7% al 17% per quelle tra 0,5-1 mm. Le percentuali relative alle MP di dimensioni maggiori invece diminuiscono o rimangono pressoché costanti.

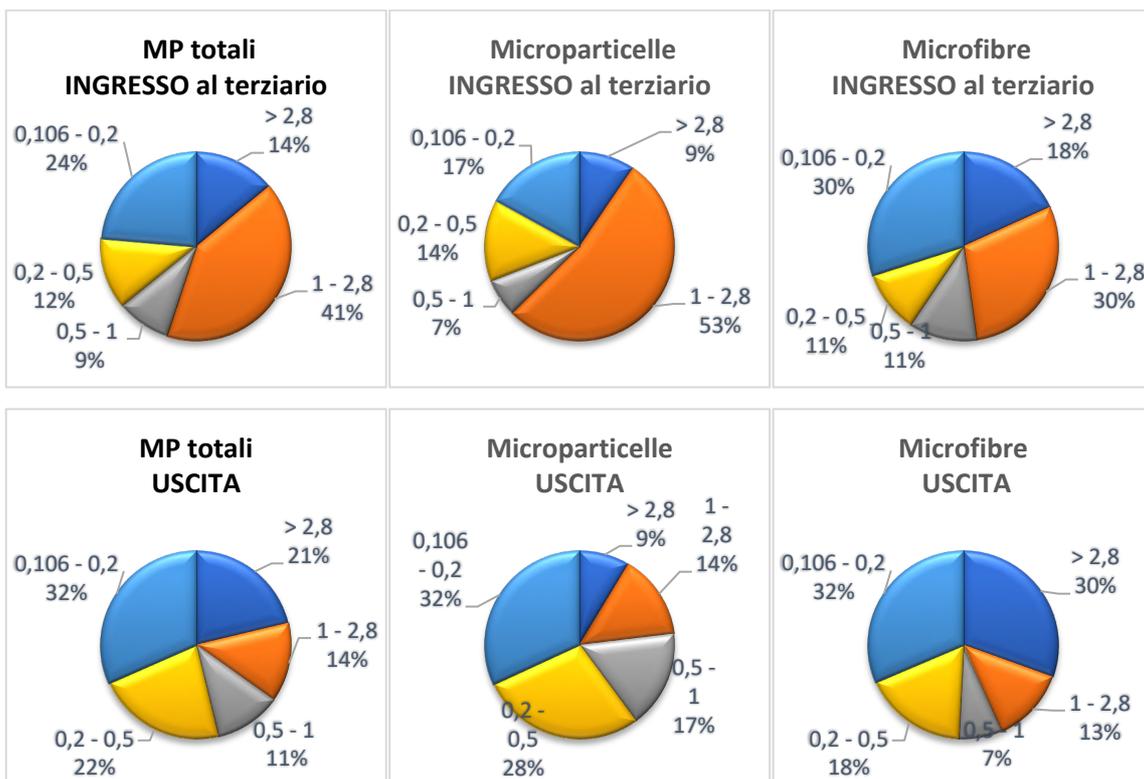


Figura 141: Impianto 2: Percentuali di MP per dimensione.

L'efficienza di rimozione varia di molto in base alla granulometria, si passa da un 36% per il 2,8 mm ad un picco molto elevato di efficienza per il mesh 1-2,8 mm (87%) dove la concentrazione da 5,7 MP/L passa a 0,76 MP/L (Figura 142).

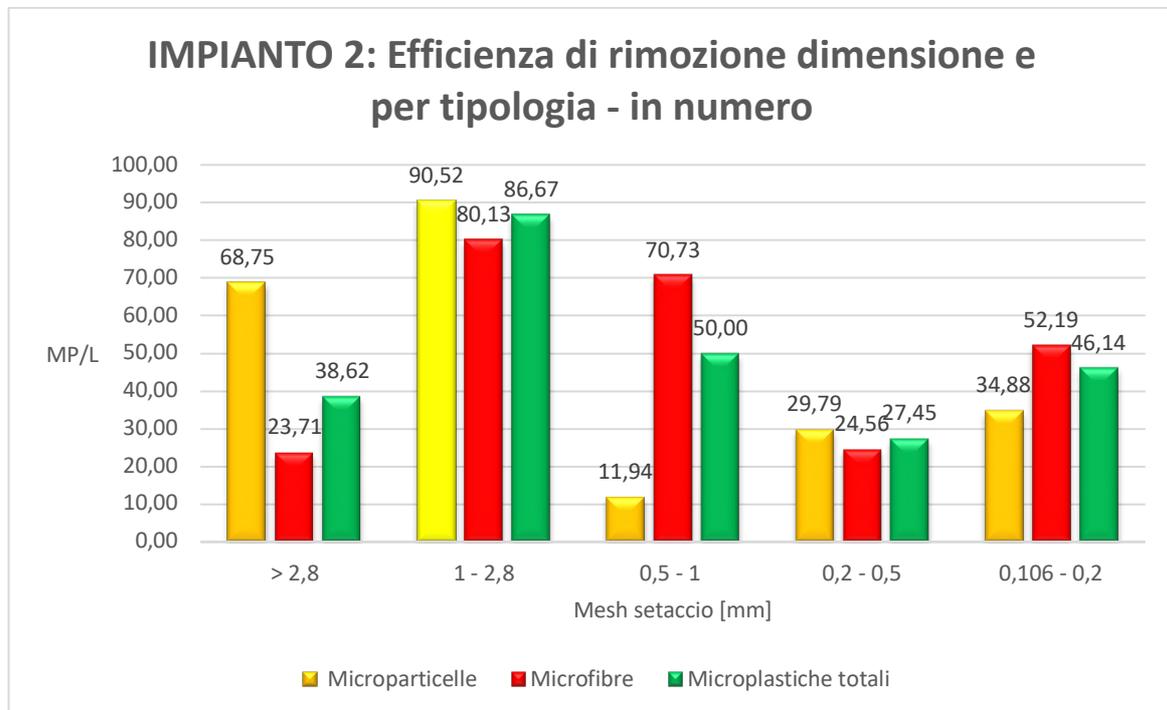


Figura 142 Impianto 2: Efficienze di rimozione del terziario – in numero

L'andamento delle efficienze di rimozione in peso (Figura 143) ha invece un andamento più regolare abbassandosi anch'esso verso i mesh minori.

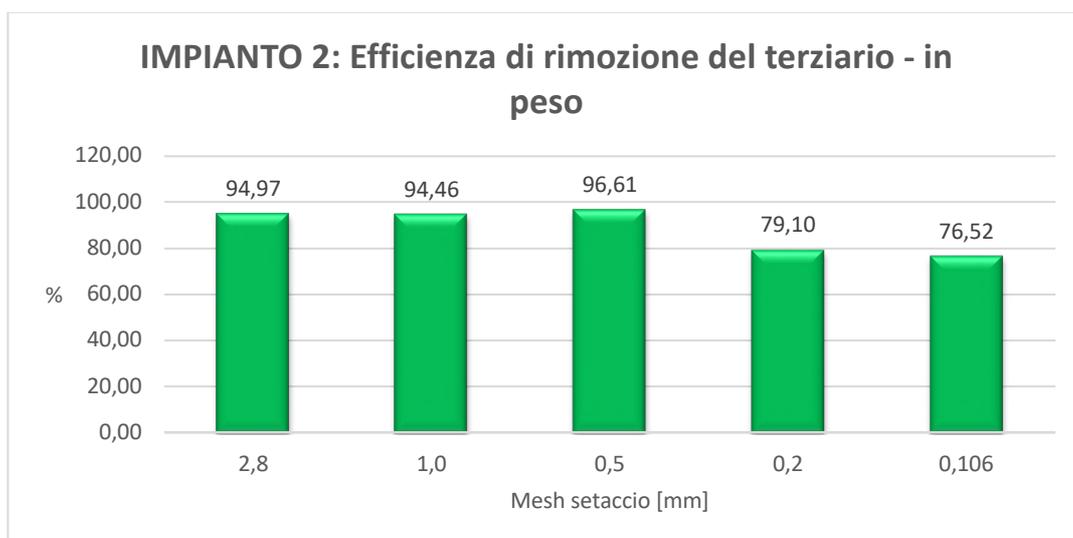


Figura 143 Impianto 2: Efficienza di rimozione del terziario – in peso.

11.2.1.3 CONFRONTO TRA I DUE IMPIANTI

Si confrontano tra loro i due impianti tenendo presente che per l'impianto 1 il trattamento finale è un secondario mentre l'impianto 2 è dotato di un terziario.

Perciò il confronto può essere effettuato sia per quanto riguarda i due effluenti finali sia per l'uscita dal secondario.

Per confrontare il rilascio di MP nei due corpi recettori in termini di carico di MP, si devono dapprima confrontare le concentrazioni totali all'uscita dei due impianti analizzate secondo lo stesso metodo. Si nota dal grafico di Figura 144 che per ogni tipologia la concentrazione in uscita dall'impianto 1 è maggiore rispetto a quella dell'impianto 2 soprattutto per quanto riguarda le fibre.

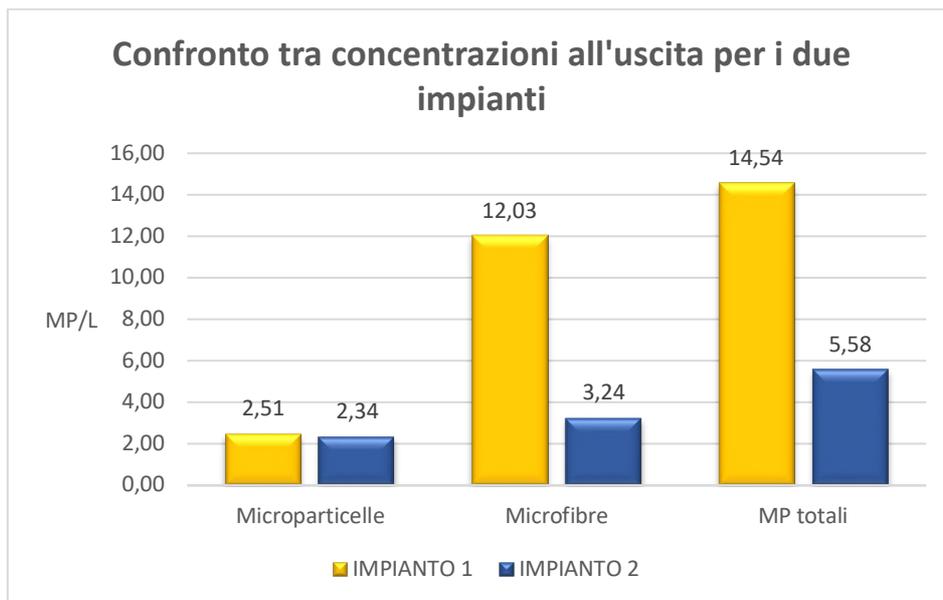


Figura 144 Confronto tra le concentrazioni all'uscita dei due impianti pre H_2SO_4

Da queste prime evidenze sperimentali si può notare come un impianto con trattamento terziario abbia maggiore capacità di abbattere le MP in termini di concentrazioni in uscita.

Se però si guardano i dati in funzione delle portate (Tabella 19 e Figura 145), sebbene l'impianto 2 restituisca un effluente con concentrazioni minori, trattando portate molto più alte, rilascia un numero di MP molto più elevato in ambiente rispetto all'impianto 1.

CARICHI			
IMPIANTO 1 – pre H ₂ SO ₄	Giorno	Mese	Anno
2.280,00 m ³ /d	Milioni MP/d	Milioni MP/mese	Milioni MP/anno
Microparticelle	5,72	171,68	2.088,77
Microfibre	28,33	850,02	10.341,88
MP totali	34,06	1.021,70	12.430,64

Tabella 19 Carichi in uscita dall'impianto 1 – pre H₂SO₄.

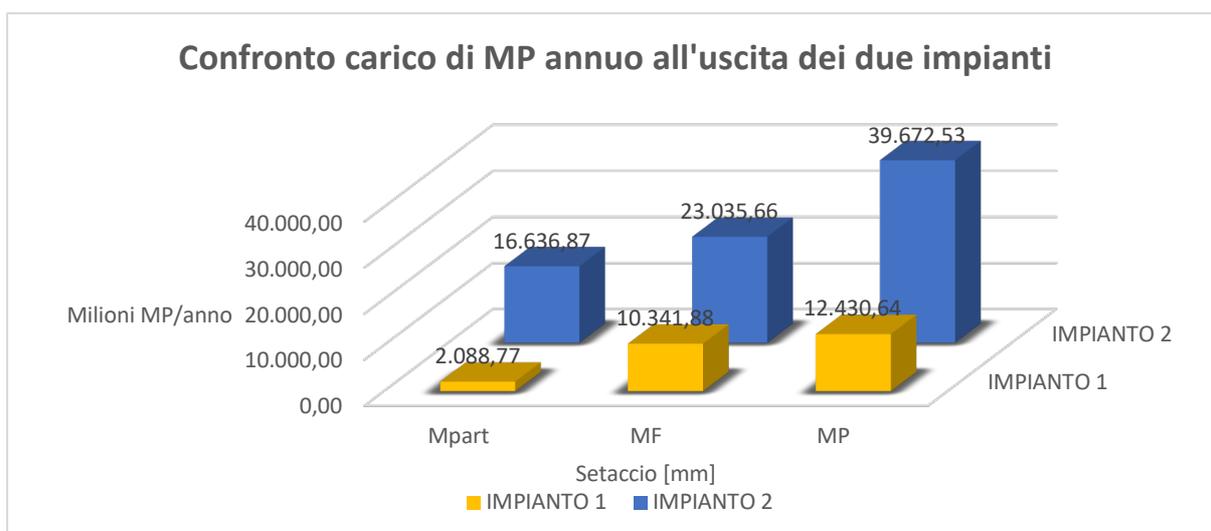


Figura 145 Confronto carichi in uscita annui dei due impianti, pre H₂SO₄.

Dal grafico di Figura 146 si nota che in entrambi gli impianti la dimensione predominante è quella più ridotta.

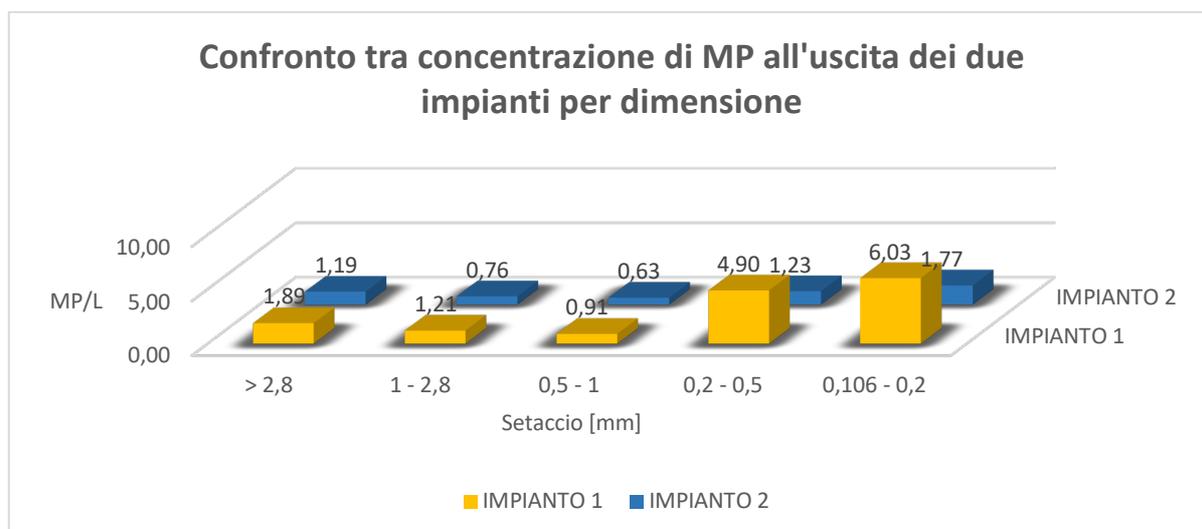


Figura 146 Confronto tra le uscite dei due impianti

Potrebbe essere interessante, come indagine preliminare, effettuare anche un confronto può tra le due uscite dai trattamenti secondari (Figura 147). In questo caso sembra che l'impianto 1 restituisca un effluente con concentrazione di microparticelle minore, ma maggior concentrazione di microfibre rispetto al secondario dell'impianto 2. Entrambi gli impianti, comunque, vedono all'uscita del trattamento secondario concentrazioni di MP simili 14,54 MP/L e 13,88 MP/L confrontabili con quelle riportate in letteratura.

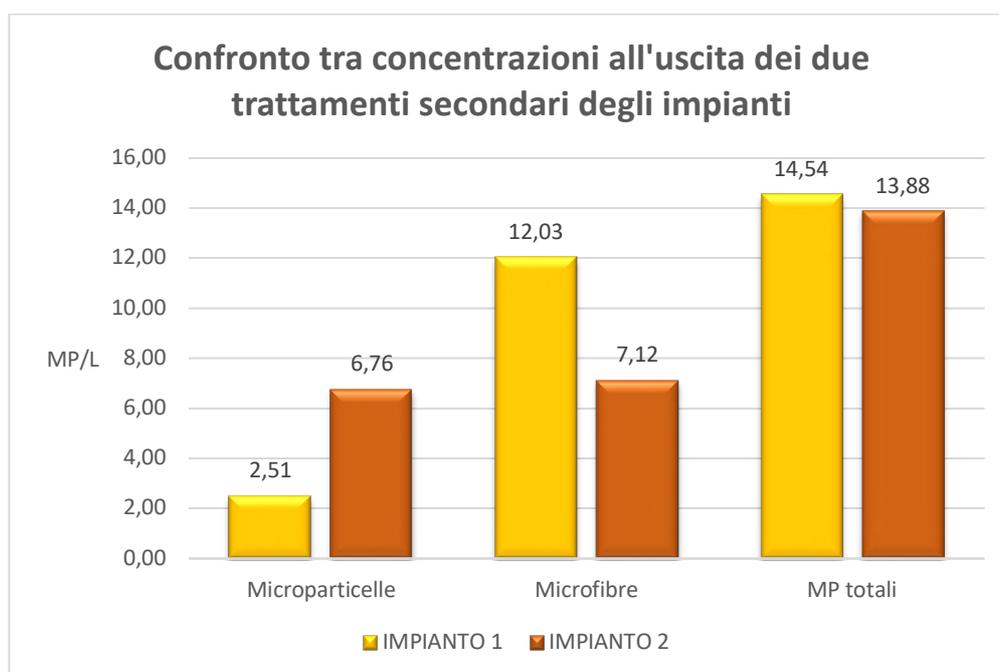


Figura 147 Confronto tra le due uscite del secondario – pre H_2SO_4 .

11.2.2 LINEA FANGHI

Vengono infine descritti i primi dati ottenuti dai trattamenti dei fanghi prelevati dai due impianti. I dati, seppur limitati, hanno permesso di individuare limiti e potenzialità di alcune metodiche e quindi i trattamenti su cui concentrare le future prove sperimentali.

Per la linea fanghi la concentrazione in corrispondenza del sito di campionamento è espressa in numero di particelle su sostanza secca (MP/kg s.s.), dalla quale si è stimato il carico di MP in uscita.

I fanghi utilizzati per le prove sono differenti e di conseguenza i dati ottenuti sono molto diversi, questa variabilità è stata evidenziata anche nei numerosi studi di letteratura in cui si evince una generale eterogeneità nell'espressione dei risultati.

11.2.2.1 IMPIANTO 1

Nel fango di supero prelevato dall'impianto 1 si ritrova una concentrazione di MP pari a 23,31 Milioni di MP/kg s.s. che quindi restituisce all'uscita carichi di MP molto elevati. (vedi Tabelle 20 e 21). I dati di letteratura sono estremamente variegati e necessitano di ulteriori approfondimenti.

CONCENTRAZIONI		
Microparticelle	Microfibre	MP totali
Milioni MP/kg s.s.	Milioni MP/kg s.s.	Milioni MP/kg s.s.
10,59	12,71	23,31

Tabella 20 Impianto 1: Concentrazioni di MP, per tipologia.

CARICHI			
IMPIANTO 1	Giorno	Mese	Anno
6,43 m ³ /d	Milioni MP/d	Milioni MP/d	Milioni MP/d
Microparticelle	429,49	12.884,80	156.765,03
Microfibre	515,39	15.461,76	188.118,04
MP totali	944,89	28.346,55	344.883,06

Tabella 21 Impianto 1: Carichi di MP, per tipologia.

Le fibre rappresentano il 55% del totale, come si vede in Figura 148. Tra le microparticelle, come descritto in precedenza è presente in quantità elevata un frammento giallo caratterizzato come polilaurilacrilato all'ATR-FTIR. Sarà interessante approfondirne le caratteristiche e provare a raccogliere informazioni utili per identificarne l'origine.

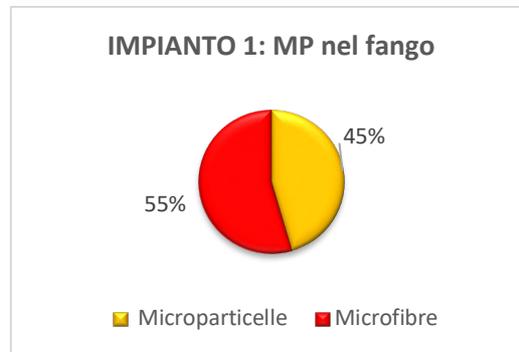


Figura 148 Impianto 1: Percentuali di microparticelle e microfibre nel fango

11.2.2.2 IMPIANTO 2

Per l'impianto 2 è stata stimata la concentrazione di MP sia nel campione A che nel campione B (Tabella 22 e Figura 149) e si vede che la concentrazione in A risulta di un ordine di grandezza superiore a quella in B, si deduce che il recupero di MP è stato nettamente più efficiente nel campione A. Si vede quindi che il metodo più efficace per il pretrattamento è quello che impiega una pre-ossidazione, come risulta anche da letteratura (LI; WU; ZHAO; GU et al., 2019).

CONCENTRAZIONI			
ID CAMPIONE	Microparticelle	Microfibre	Microplastiche totali
	Milioni MP/kg s.s.	Milioni MP/kg s.s.	Milioni MP/kg s.s.
A	1,44	0,31	1,75
B	0,41	0,22	0,62

Tabella 22 Impianto 2: Concentrazioni di MP nei campioni A e B, per tipologia.

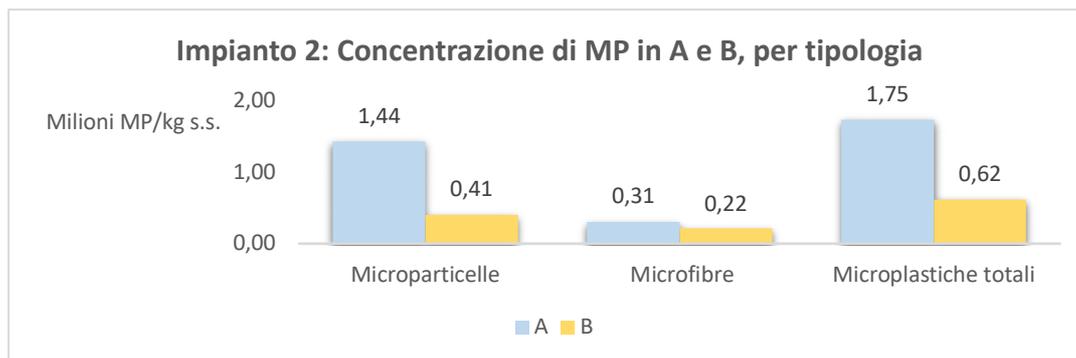


Figura 149 Impianto 2: Concentrazioni di MP nei campioni A e B, per tipologia.

Anche per il fango addensato con bottino dell'impianto 2 sono stati stimati i carichi di MP in uscita dall'addensatore. Sapendo che la portata del fango all'uscita dell'addensatore è pari a 63,35 m³/d con tenore di secco pari a 49,75 g/L si sono calcolati i carichi riportati in Tabella 23.

CARICHI			
IMPIANTO 2	Giorno	Mese	Anno
63,35 m ³ /d	Milioni MP/kg s.s.	Milioni MP/kg s.s.	Milioni MP/kg s.s.
Microparticelle	4.537,16	136.114,72	1.656.062,42
Microfibre	966,51	28.995,42	352.777,63
MP totali	5.503,67	165.110,14	2.008.840,05

Tabella 23 Impianto 2: Carichi di MP per il fango A

Contrariamente a quanto trovato per l'impianto 1 il fango dell'impianto 2 presenta una percentuale di microparticelle decisamente maggiore rispetto alle microfibre (Figura 150). Nei fanghi tendono infatti a concentrarsi le MP rimosse dalla linea acque che generalmente sono quelle di densità maggiore, quindi microparticelle. Sono comunque necessari approfondimenti sperimentali a supporto dei primi dati ottenuti.

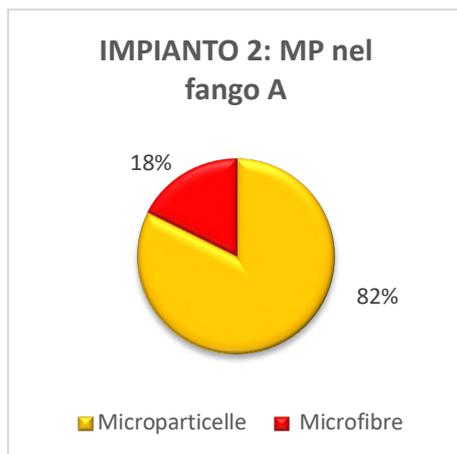


Figura 150 Impianto 2: Percentuale di microparticelle e microfibre del fango A

Se si osserva la percentuale di MP ritrovate in ciascun comparto, si vede che la maggior parte viene recuperata tramite la seconda separazione per densità (surnatante II) ritrovando circa il 46 % delle MP totali per A1 e il 53% per A2. Inoltre, si nota come anche nel sedimento venga recuperata un'aliquota importante soprattutto di fibre (36% per A1 e 26% per A2). A causa dell'ampia superficie specifica, la separazione delle fibre dalla sostanza organica può essere meno efficiente, in questo modo i residui organici adesi potrebbero aumentare la densità delle stesse, causando precipitazione in cono Imhoff.

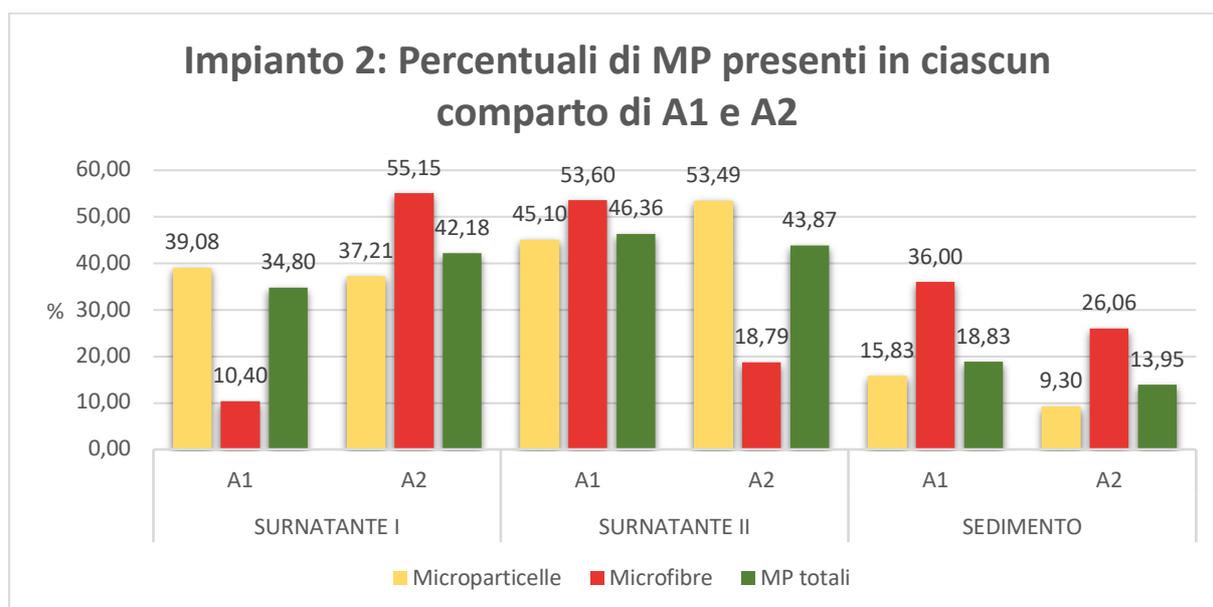


Figura 151 Impianto 2: Percentuali di MP ritrovate nel primo surnatante, nel secondo e nel sedimento di ciascun campione A1 e A2.

Un primo confronto tra le efficienze dei due metodi di separazione per densità può essere effettuato considerando i rendimenti di recupero, basati sul totale di MP ritrovate nei rispettivi campioni. In generale, più è elevata la percentuale di recupero del primo surnatante più è efficiente il metodo. In particolare, in Figura 152 si possono distinguere i rendimenti di recupero per tipologia di MP e si osserva che il rendimento di recupero nel primo surnatante è maggiore nel campione A2, cioè relativo alla separazione per densità con NaI, presentando circa il 36% di MP recuperate. In particolare, è molto alto il recupero delle fibre che supera il 55%, contro circa un 10% per il campione A1. Anche per il secondo surnatante, la percentuale di recupero del campione A2 (81,76%) risulta superiore rispetto a quella di A1 (71,12%).

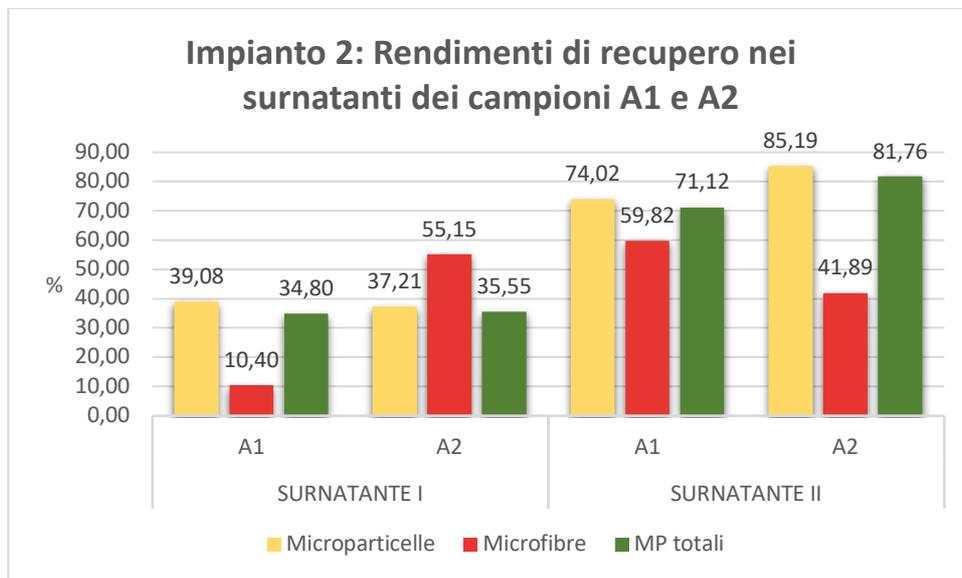


Figura 152 Impianto 2: Percentuali di recupero dei due surnatanti per i campioni A1 e A2, per tipologia.

In totale il recupero tramite i surnatanti si mostra più efficiente nel campione che utilizza NaI rispetto a NaCl, (Figura 153) con un recupero dell'86,05% (ultima colonna).

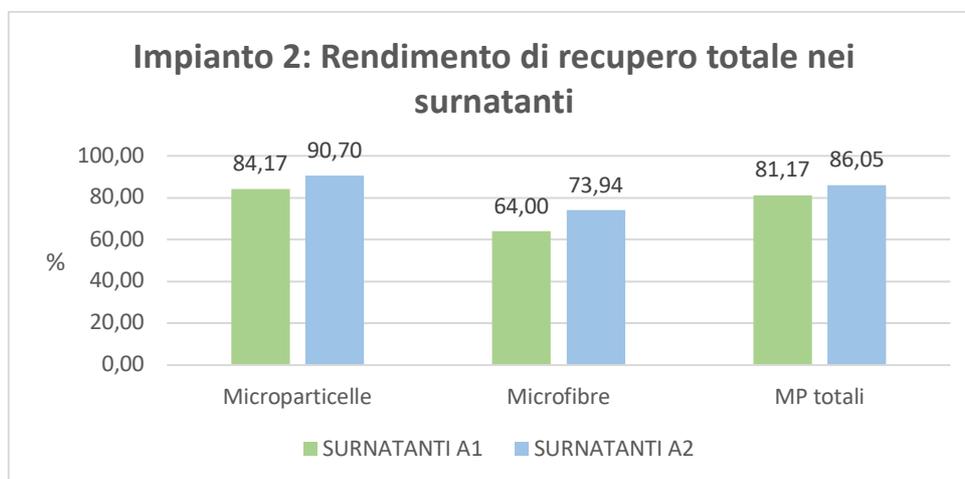


Figura 153 Impianto 2: Percentuali di recupero totale dei due surnatanti per i campioni A1 e A2, per tipologia.

Per quanto riguarda la stima dell'efficienza del metodo sulla base delle MP di controllo, un primo confronto può essere effettuato tra i due campioni A e B.

Sono state ritrovate quasi tutte le plastiche di controllo per il campione A mentre per il campione B l'efficienza del recupero è stata inferiore. In particolare, mentre per il campione A sono andati persi solo 4 frammenti su 10 di polietilene (PE) della rete di copertura, per il fango B ne sono andati persi 3 su 5 oltre ai 3 su 5 frammenti di polipropilene (PP).

In generale quindi i rendimenti di recupero sulla totalità dei filtri relativi ai due surnatanti e al sedimento sono espressi in Tabella 24.

CAMPIONE	RENDIMENTO DI RECUPERO (%)		
	PET bottiglia	PE rete	PP alimentare
A	100	60	100
B	100	40	40

Tabella 24 Impianto 2: Rendimento di recupero per le plastiche di controllo di A e B.

Le motivazioni del mancato recupero sono sicuramente legate alla differenza di metodo, ma anche alle varie fasi di filtrazione e sedimentazione che si sono effettuate. Non è da escludere che tali MP possano essere rimaste adese alla vetreria o ai coni Imhoff.

Considerando che lo scopo del pretrattamento del campione è separare le MP nei surnatanti eseguendo il minor numero di separazioni per densità, si nota (Tabella 25) come il campione A2 quindi relativo alla separazione tramite NaI abbia mostrato un'efficienza di recupero superiore rispetto al campione A1 perché all'interno del I surnatante si ritrovano già tutte le plastiche di controllo, non considerando i 4 frammenti di PE persi. Invece per il campione A1 si può vedere che 3 frammenti di PET vengono recuperati solo al momento della seconda separazione per densità, nel II surnatante, mentre 1 frammento rimane addirittura nel sedimento. Questo suggerisce che il pretrattamento del campione tramite separazione per NaI sia più efficace ed affidabile nel recupero in modo rapido di MP più pesanti e quindi più difficili da separare (come il PET), eseguendo un minor numero di separazioni per densità. Considerando in entrambi i campioni anche le plastiche di controllo perse si stima un rendimento di recupero totale nel primo surnatante del 71,4% per A2 e del 60% per A1.

		PLASTICHE RECUPERATE		
TRATTAMENTI	COMPARTO	PET bottiglia	PE rete	PP taralli
H ₂ O ₂ e NaCl	SEDIMENTO A1	1	0	0
	SURNATANTE I A1	0	4	8
	SURNATANTE II A1	3	0	0
H ₂ O ₂ e NaI	SEDIMENTO A2	0	0	0
	SURNATANTE I A2	6	2	2
	SURNATANTE II A2	0	0	0

Tabella 25 Impianto 2: Numero di plastiche di controllo recuperate da ciascun comparto, campione A

Meno efficace si è invece rivelato il metodo di pretrattamento che prevede soltanto la separazione per densità senza pre-digestione. Il fango B ha infatti dimostrato scarsa efficienza nel recupero delle plastiche di controllo. Si può vedere da Tabella 26 che solo 1 dei 4 frammenti di PET è stato recuperato nel I surnatante, mentre gli altri 4 sono precipitate nel sedimento anche dopo la seconda separazione per densità. Inoltre sono andate perse 3 plastiche di controllo su 5 delle altre tipologie.

		PLASTICHE RECUPERATE		
TRATTAMENTI	COMPARTO	PET bottiglia	PE rete	PP taralli
NaCl poi H ₂ O ₂	SEDIMENTO B	4	0	0
Solo NaCl	SURNATANTE I B	1	2	2
	SURNATANTE II B	0	0	0

Tabella 26 Impianto 2: Numero di plastiche di controllo recuperate da ciascun comparto, campione B.

12 CONCLUSIONI

Gli studi scientifici riguardo la presenza di microplastiche all'interno dei depuratori sono in aumento, soprattutto negli ultimi anni, tuttavia è ancora molto ciò che non sappiamo riguardo a questi contaminanti emergenti. Fonti, percorsi, effetti e destino delle microplastiche sono alcune delle grandi incognite a cui si cerca di rispondere. La necessità di tutelare l'ambiente e l'uomo nasce dalla pericolosità di questi materiali che è strettamente legata alla loro lenta biodegradazione e persistenza nell'ambiente. Gli additivi e gli inquinanti adsorbiti li rendono potenzialmente tossici per l'uomo, sono difatti biodisponibili per un'ampia gamma di organismi e grazie ad effetti di bioaccumulo e biomagnificazione possono diffondere gli effetti tossici lungo la catena alimentare. La preoccupazione già in opera nel comparto acquatico, è cresciuta di recente anche in quello terrestre. Terreni dediti all'agricoltura ammendati con fanghi di depurazione trattati a scopo di fertilizzante sono già stati identificati come luogo di accumulo di MP da molte evidenze scientifiche.

Gli impianti di trattamento delle acque reflue sono identificati come fonte principale di MP per l'ambiente, sia attraverso le acque sia attraverso i fanghi. Microplastiche di origine sia primaria, ma soprattutto secondaria generate dalla disgregazione di plastiche più grandi giungono agli impianti tramite la fognatura e subiscono ulteriori processi di frantumazione.

Attualmente la definizione di un metodo di ricerca per le MP che sia standardizzato è fondamentale per poter avviare indagini attendibili e confrontabili che permettano di stimare la concentrazione di MP nei vari trattamenti all'interno di un depuratore. La quantificazione e la qualificazione delle MP nei diversi trattamenti è preliminare all'individuazione di un metodo in grado di rimuoverle efficacemente sia da linea acque che da linea fanghi. Bisogna però prestare attenzione ai delicati equilibri che sussistono all'interno dei processi già in essere, e provvedere alla ricerca di un metodo che soddisfi entrambe le finalità.

Diversi trattamenti si sono dimostrati utili alla rimozione di questo contaminante emergente come processi MBR, filtrazione rapida a sabbia (presente anche in uno degli impianti campionati), ozonizzazione e processi ad osmosi inversa dimostrando elevate efficienze di rimozione. Anche trattamenti non altrettanto convenzionali come le zone umide a flusso orizzontale CW e l'utilizzo di bioflocculanti come EPS hanno prospettato buona potenzialità di rimozione. Sono quindi necessari e imperativi ulteriori studi per ottimizzare i processi già esistenti e implementarne di nuovi.

Difatti se non si modifica il trend in crescita della produzione di plastica, le quantità di MP che in futuro riceveranno i sistemi di depurazione sono destinate a salire. Già ad oggi sussistono evidenze scientifiche di come le MP interferiscano nei processi di depurazione. È stato infatti dimostrato che elevate concentrazioni di MP causano un impatto negativo sia sul trattamento delle acque reflue sia su quello dei fanghi. Arrecano danni ai microrganismi che regolano i processi chiave dei trattamenti biologici, come nitrificazione, denitrificazione o abbattimento del BOD. Le microplastiche possono inoltre inibire la produzione di metano nei fanghi e influenzare i microrganismi a livello enzimatico e degli intermedi metabolici.

La problematica del rilascio di MP in ambiente è una tematica di grande interesse e, a livello normativo, sempre più sentita. Sono infatti in corso le revisioni della direttiva 91/271/CEE su trattamento delle acque reflue urbane e della direttiva 86/278/CEE concernente la protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura. Si richiede dunque che vengano adattate alle necessità attuali di tutela dell'ambiente e della salute umana.

Anche il tema del riutilizzo delle acque depurate ha assunto grande rilevanza nel nuovo regolamento (UE) 2020/741 recante prescrizioni minime per il riutilizzo dell'acqua, in cui è prevista, tra le azioni supplementari, la possibilità di ricercare contaminanti emergenti e microplastiche.

La finalità dello studio condotto si ritrova nell'individuazione di una metodologia standard che raggiunga il massimo livello possibile di efficienza nella separazione, qualificazione e quantificazione delle microplastiche cosicché possa apportare un contributo alle revisioni in corso delle normative europee.

I primi risultati ottenuti dalla sperimentazione mostrano quantitativi elevati di microplastiche sia in linea acque, sia in linea fanghi. Seppure le efficienze di rimozione si siano dimostrate elevate ed in linea con la letteratura, i carichi stimati di MP rilasciate in ambiente sono risultati cospicui.

Si tiene conto del fatto che le elaborazioni riguardano le prime stime sul comportamento delle MP che quindi andranno verificate ed approfondite con successive prove su campioni reali.

Lo studio condotto ci ha permesso di testare e confrontare un trattamento convenzionale a fanghi attivi di un piccolo impianto (impianto 1) e un trattamento terziario applicato su un impianto di potenzialità superiore (impianto 2). È emerso che l'impianto di piccole dimensioni, dotato solamente di trattamento primario e secondario, presenta un'efficienza del 93,37% nella rimozione delle MP mentre l'efficienza del trattamento terziario di filtrazione a sabbia con peracetico e trattamento UV risulta pari al 59,80%. I dati sono in linea con le informazioni di letteratura.

I risultati ottenuti tramite conta ed analisi sono ritenuti più affidabili rispetto quelli ottenuti con le pesate perché si è potuto constatare con stereomicroscopio che sul filtro permane un'aliquota non trascurabile di materiale residuo non plastico (per lo più vegetale o inorganico). Per ridurre l'errore è stata impiegata identificazione polimerica con ATR-FTIR fino ad una dimensione prelevabile con pinzetta.

I campioni provenienti dai due impianti hanno subito trattamenti differenti quindi le concentrazioni e i carichi riportati in seguito non sono direttamente confrontabili.

La concentrazione di MP dall'ingresso all'uscita dell'impianto 1 passa da 29,74 MP/L e 1,97 MP/L, generando un carico di MP stimato in base alla portata media trattata di 4,50 Milioni MP/d. Dall'ingresso all'uscita del terziario dell'impianto 2 si passa invece da 13,88 MP/L a 5,58 MP/L con un carico stimato di 108,69 Milioni MP/d.

I Campioni sono stati analizzati e suddivisi per granulometria e per tipologia (microparticella e microfibra) per poter stimare le relative concentrazioni. Uno scopo di queste distinzioni è individuare se e quale sia la forma e la dimensione prevalente per poter, da una parte pensare di ridurla alla fonte e dall'altra di ottimizzare i trattamenti per la sua rimozione. Non si è riscontrata la preponderanza per la forma microparticellare o di microfibra se non per l'uscita dell'impianto 2 con un 58% di fibre, l'efficienza di rimozione è infatti maggiore per le microparticelle per entrambi gli impianti.

Si nota in generale un trend crescente verso MP più piccole, dall'ingresso all'uscita di entrambi i trattamenti. Inoltre, sono state ritrovate MP della stessa morfologia e colore in setacci di differenti dimensioni. Questo suggerisce che MP inizialmente più grandi vengano via via frammentate a monte del punto di campionamento. È altresì possibile che il pretrattamento dei campioni abbia contribuito alla frammentazione di MP di dimensioni maggiori.

Perché siano confrontabili i due impianti, si considera per l'impianto 1 la concentrazione in uscita stimata con stesso pretrattamento che è pari a 14,54 MP/L. Entrambi gli impianti, quindi vedrebbero all'uscita del trattamento secondario concentrazioni di MP simili: 14,54 MP/L e 13,88 MP/L, in linea con quelle riportate in letteratura. Questo può suggerire una prima validità dello studio svolto.

È stata fatta una comparazione preliminare dell'impatto ambientale stimato ad opera dei due impianti sul corpo recettore. L'impianto dotato di terziario restituisce un effluente con concentrazione di MP inferiori, tuttavia trattando portate molto più alte, sembra rilasci in ambiente un carico di MP più elevato rispetto all'impianto 1. Il trattamento di filtrazione a sabbia con peracetico e disinfezione UV ha infatti assicurato un buon grado di abbattimento delle MP raggiungendo in uscita 5,58 MP/L, circa un terzo rispetto all'effluente dell'impianto 1 (14,54 MP/L), tuttavia, il carico finale immesso nel corpo recettore è fortemente dipendente anche dalla portata trattata e quindi dalla potenzialità dell'impianto. La portata in uscita dall'impianto 2, di molto superiore a quella dell'impianto 1, porta ad un carico finale immesso al corpo recettore decisamente più alto (108,69 Milioni MP/d) rispetto all'impianto 1 (34,06 Milioni MP/d).

Gli studi eseguiti sui fanghi non sono invece comparabili facilmente. Una grande variabilità è associata. al punto di prelievo, alla tipologia del fango, al periodo di campionamento e alle caratteristiche del refluo.

I dati raccolti hanno stimato per il fango ispessito dell'impianto 1 concentrazioni di MP molto elevate pari a 23,31 Milioni MP/kg s.s. a cui è associato un carico in uscita pari a 944,98 Milioni MP/d. Il fango viene poi trasferito ad altri impianti quindi la concentrazione di MP nei successivi trattamenti è destinata a variare.

Il fango addensato con bottino dell'impianto 2 presenta concentrazione di MP pari a 1,75 Milioni MP/kg s.s. (relativa al campione A), e un carico pari a 5503,67 Milioni MP/d. Si tiene presente che una frazione delle MP in uscita coi fanghi addensati può essere poi degradata nei successivi trattamenti, come ad esempio nei processi di digestione anaerobica. Si è mostrato un recupero di MP più efficace nel trattamento del campione A, quindi mediante pre-digestione con perossido di idrogeno a 50°C e successiva separazione per densità. Il sale che ha mostrato un migliore rendimento di recupero delle plastiche di controllo durante le separazioni è stato NaI. Grazie alla sua densità più elevata è in grado di portare in sospensione

anche le plastiche più pesanti che normalmente precipiterebbero nel sedimento in cono Imhoff. Necessario è quindi ottimizzare il recupero delle plastiche più pesanti che tendono a concentrarsi nei fanghi a seguito delle sedimentazioni in linea acque. Nel fango A, infatti, le microparticelle rappresentano la forma prevalente (82%).

I dati di letteratura sono estremamente eterogenei sia nei risultati raggiunti, sia nella loro espressione. Si pone quindi la necessità di attuare delle campagne di campionamento che seguano la stagionalità e presso diversi punti sia della linea fanghi che della linea acque per cercare di limitare l'aleatorietà dei risultati e inoltre fornire informazioni riguardo alla rimozione delle MP attraverso i vari trattamenti.

Il problema di fondo è che una volta immesse in ambiente, le MP non hanno la possibilità di essere degradate al pari delle altre sostanze, quindi permangono in ambiente causando danni per lo più ancora sconosciuti. Per questo le ritroviamo ubiquitariamente in tutti i comparti ambientali di acqua, aria e suolo, ivi compresi gli esseri viventi. È quindi necessario attuare un piano strategico per difendersi da questa potenziale minaccia per gli ecosistemi e per la salute umana. Per riuscirci è fondamentale stabilire un corretto piano di monitoraggio che segua regole standardizzate di campionamento, pretrattamento e analisi. La predisposizione di azioni normative che siano agevoli e riproducibili e che restituiscano infine risultati confrontabili rappresenta la chiave di volta per affrontare il problema.

12.1 SVILUPPI FUTURI

Il metodo sperimentale testato ha permesso di ottenere dati preliminari relativamente alla presenza e alla composizione delle MP nei due depuratori. La sequenza di operazioni impiegate ha permesso il recupero di materiale plastico sotto forma di fibre e frammenti ed ha permesso di raggiungere un buon livello nella degradazione della sostanza organica sufficiente per l'osservazione delle particelle allo stereomicroscopio. Si sono, tuttavia, rilevate diverse criticità nelle varie fasi di applicazione del metodo che devono essere ottimizzate con ulteriori prove su campioni sia reali che non.

Ad esempio, una prima stima dell'efficienza del metodo è stata ricercata nell'osservazione dei filtri precedentemente recuperati dai becher dopo l'ossidazione con H_2O_2 . I filtri, danneggiati, presentavano ancora fibre sia di origine vegetale che sintetica, verificate con ATR-FTIR. Si ritiene quindi necessaria l'ottimizzazione del metodo per il recupero delle fibre.

I possibili miglioramenti da poter attuare, emersi nel corso della sperimentazione, sono diversi.

Il più semplice da applicare riguarda il campionamento:

- L'efficienza del metodo di campionamento potrebbe essere aumentata facendo fluire H_2O distillata sulla pila di setacci a fine campionamento così da facilitare lo scorrimento delle particelle o delle fibre più piccole che possono essere rimaste adese a materiale di granulometria superiore oppure alle maglie dei setacci più ampi, considerata anche la carica superficiale della maggior parte delle plastiche. In questo modo si avrebbe una ripartizione più corretta della granulometria del materiale setacciato.

Le fasi cruciali nei processi di pretrattamento sono diverse, alcune facilmente migliorabili.

- Aria compressa: nella fase di rimozione del materiale trattenuto dal setaccio, il lavaggio con acqua distillata tramite spruzzetta, potrebbe non essere sufficiente a rimuovere la totalità del campione. Potrebbe rimanere infatti del materiale residuo tra le maglie, che a causa della conformazione o della tensione superficiale esercitata dall'acqua, non verrebbe recuperato. Per ovviare ai limiti fisici e meccanici dell'utensile e dell'operatore, si può far fluire attraverso le maglie del setaccio aria compressa a bassa pressione, in questo modo si liberano le particelle e le fibre adese o intrappolate recuperando più efficacemente il campione da trattare.

- **Sonicazione:** per agevolare le reazioni di ossidazione tramite perossido di idrogeno permettendo un attacco più efficace sulla materia organica, la sonicazione è risultato essere un metodo veloce ed affidabile. Gli ultrasuoni permettono la lisi delle membrane cellulari ed in questo modo la parziale dissoluzione della materia organica che può essere più facilmente degradata con H₂O₂. Si è visto un netto miglioramento nella degradazione della materia organica specialmente nei campioni dei fanghi.
- **Acido solforico:** è plausibile un certo livello di sovrastima del materiale plastico che può essere causata sia da un problema di contaminazione ambientale sia dai residui di materiale non plastico sul filtro post trattamento; per ridurre la possibile sovrastima di fibre e di particelle non plastiche si può impiegare acido solforico in adeguata concentrazione affinché rimuova il materiale in eccesso non danneggiando le MP. Va tenuto in considerazione il fatto che il trattamento con acido solforico in rapporto 1:1 v/v con acqua distillata, può infatti degradare o danneggiare alcune fibre o particelle plastiche; inoltre, il passaggio successivo al filtro in acciaio da 160 µm causa una perdita delle particelle più piccole, se presenti, e può causare una perdita di gran parte delle fibre che a seconda della disposizione potrebbero passare attraverso le maglie. Le metodologie di pretrattamento presenti in letteratura sono state testate tramite prove preliminari per identificare la metodologia migliore per la separazione delle microplastiche. In conclusione, si è identificata come metodologia migliore il pretrattamento con acqua ossigenata e acido solforico: l'acqua ossigenata ha permesso la degradazione di gran parte della sostanza organica presente soprattutto per la linea fanghi, e soprattutto a caldo a 50°C, ma in campioni molto ricchi di cellulosa non è stata del tutto efficace. In questi casi si è osservato che trattamento con acido solforico ha permesso la degradazione della cellulosa che altrimenti avrebbe impedito la stima del numero di microplastiche allo stereomicroscopio e inficiato la validità delle pesate. I risultati ottenuti per l'uscita pre e post trattamento con acido mostrano infatti grandi discrepanze nel contenuto di MP. Questo dato conferma come la fase di pretrattamento possa influenzare notevolmente i risultati finali. Perciò è fondamentale la sua ottimizzazione. Le efficienze calcolate in base al peso e in base al numero di MP sono risultate confrontabili solamente per l'impianto 1, che ha subito trattamento con acido, il che suggerisce che il trattamento con attacco finale in acido solforico sia la metodologia più appropriata.

- Filtri a porosità maggiore: per agevolare la filtrazione è in corso un'attenta valutazione relativamente alla correzione della porosità da utilizzare prevedendo di testare filtri in PC con porosità maggiore indicativamente attorno ai 10 μm : questo permetterebbe una filtrazione più agevole del materiale raccolto e un minor consumo di filtri consentendo comunque un corretto recupero del materiale dai setacci, che hanno tutti porosità superiore ai 10 μm del filtro. Inoltre, si può notare dalle immagini allo stereomicroscopio che i filtri dei surnatanti post separazione per densità risultano molto sporchi per la presenza di sale e questo può condizionare in modo rilevante il conteggio, nascondendo alla vista molte MP e fibre più piccole. La sostituzione del filtro in PC da 0,45 μm con un filtro di maglie più larghe che consentano al sale di passare al momento della filtrazione, eviterebbe in questo modo la cristallizzazione del sale sul filtro, una volta essiccato.

La fase finale di analisi è fortemente condizionata dalla strumentazione utilizzata.

- L'analisi mediante stereomicroscopio e ATR-FTIR può alle volte causare una sovrastima o una sottostima delle concentrazioni di MP presenti sui filtri. Molte fibre colorate in tessuto naturale possono essere scambiate per fibre di materiale plastico, al contrario le fibre bianche non conteggiate nell'analisi potrebbero comprendere anche fibre di materiale sintetico. Anche la stima del numero di microparticelle non è esente da errore se si pensa soprattutto a quelle più piccole e quindi non recuperabili con pinzetta. Per questo l'impiego di strumenti di analisi più sofisticati come μ -FTIR e μ -Raman permetterebbe una conta più accurata e su più fronti delle MP presenti sul filtro, classificandole inoltre sia per dimensioni che per tipologia di polimero. In questo modo il confronto tra i risultati permetterebbe di ottenere sia una stima più accurata del dato, sia una stima dell'errore commesso nelle sperimentazioni passate.

Visti i primi promettenti risultati ottenuti dalla sperimentazione la metodica verrà testata anche su futuri campioni reali per avere maggiori informazioni in merito alla riproducibilità del metodo per l'ottenimento di risultati confrontabili.

13 BIBLIOGRAFIA

AKARSU, C.; KUMBUR, H.; GÖKDAĞ, K.; KIDEYŞ, A. E. *et al.* Microplastics composition and load from three wastewater treatment plants discharging into Mersin Bay, north eastern Mediterranean Sea. **Marine Pollution Bulletin**, 150, 2020. Article.

ALAVIAN PETROODY, S. S.; HASHEMI, S. H.; VAN GESTEL, C. A. M. Transport and accumulation of microplastics through wastewater treatment sludge processes. **Chemosphere**, 278, p. 130471, 2021/09/01/ 2021.

AVIO, C. G.; GORBI, S.; REGOLI, F. Experimental development of a new protocol for extraction and characterization of microplastics in fish tissues: First observations in commercial species from Adriatic Sea. **Marine Environmental Research**, 111, p. 18-26, 2015/10/01/ 2015.

BAKIR, A.; O'CONNOR, I. A.; ROWLAND, S. J.; HENDRIKS, A. J. *et al.* Relative importance of microplastics as a pathway for the transfer of hydrophobic organic chemicals to marine life. n. 1873-6424 (Electronic).

BAKIR, A.; O'CONNOR, I. A.; ROWLAND, S. J.; HENDRIKS, A. J. *et al.* Relative importance of microplastics as a pathway for the transfer of hydrophobic organic chemicals to marine life. **Environ Pollut**, 219, p. 56-65, Dec 2016.

BARCELÓ, D.; PICÓ, Y. Microplastics in the global aquatic environment: Analysis, effects, remediation and policy solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 7, n. 5, 2019. Article.

BESSA, F.; BARRÍA, P.; NETO, J. M.; FRIAS, J. *et al.* Occurrence of microplastics in commercial fish from a natural estuarine environment. **Marine Pollution Bulletin**, 128, 02/07 2018.

BESSELING, E.; WANG, B.; LÜRLING, M.; KOELMANS, A. A. Nanoplastic Affects Growth of *S. obliquus* and Reproduction of *D. magna*. **Environmental Science & Technology**, 48, n. 20, p. 12336-12343, 2014/10/21 2014.

BESSELING, E.; WEGNER, A.; FOEKEMA, E. M.; VAN DEN HEUVEL-GREVE, M. J. *et al.* Effects of Microplastic on Fitness and PCB Bioaccumulation by the Lugworm *Arenicola marina* (L.). **Environmental Science & Technology**, 47, n. 1, p. 593-600, 2013/01/02 2013.

BLAIR, R. M.; WALDRON, S.; GAUCHOTTE-LINDSAY, C. Average daily flow of microplastics through a tertiary wastewater treatment plant over a ten-month period. **Water Research**, 163, 2019. Article.

BOUR, A.; AVIO, C. G.; GORBI, S.; REGOLI, F. *et al.* Presence of microplastics in benthic and epibenthic organisms: Influence of habitat, feeding mode and trophic level. **Environmental Pollution**, 243, p. 1217-1225, 2018/12/01/ 2018.

BOUWMEESTER, H.; HOLLMAN, P. C. H.; PETERS, R. J. B. Potential Health Impact of Environmentally Released Micro- and Nanoplastics in the Human Food Production Chain: Experiences from Nanotoxicology. **Environmental Science & Technology**, 49, n. 15, p. 8932-8947, 2015/08/04 2015.

BROWNE, M. A.; DISSANAYAKE, A.; GALLOWAY, T.; LOWE, D. *et al.* Ingested Microscopic Plastic Translocates to the Circulatory System of the Mussel, *Mytilus edulis* (L.). **Environmental science & technology**, 42, p. 5026-5031, 07/01 2008.

CAMPO, P.; HOLMES, A.; COULON, F. A method for the characterisation of microplastics in sludge. **MethodsX**, 6, p. 2776-2781, 2019/01/01/ 2019.

CANESI, L.; CIACCI, C.; BERGAMI, E.; MONOPOLI, M. P. *et al.* Evidence for immunomodulation and apoptotic processes induced by cationic polystyrene nanoparticles in the hemocytes of the marine bivalve *Mytilus*. **Marine Environmental Research**, 111, p. 34-40, 2015/10/01/ 2015.

CEDERVALL, T.; HANSSON, L.-A.; LARD, M.; FROHM, B. *et al.* Food Chain Transport of Nanoparticles Affects Behaviour and Fat Metabolism in Fish. **PLOS ONE**, 7, n. 2, p. e32254, 2012.

CHEN, Z.; ZHAO, W.; XING, R.; XIE, S. *et al.* Enhanced in situ biodegradation of microplastics in sewage sludge using hyperthermophilic composting technology. **Journal of Hazardous Materials**, 384, p. 121271, 2020/02/15/ 2020.

COLE, M.; LINDEQUE, P.; FILEMAN, E.; HALSBAND, C. *et al.* The Impact of Polystyrene Microplastics on Feeding, Function and Fecundity in the Marine Copepod *Calanus helgolandicus*. **Environmental Science & Technology**, 49, n. 2, p. 1130-1137, 2015/01/20 2015.

Comunicazione della Commissione al Parlamento Europeo, al Consiglio, al Comitato Economico e Sociale Europeo e al Comitato delle Regioni Strategia europea per la plastica nell'economia circolare COM (2018)028 finale

Comunicazione della Commissione al Parlamento Europeo, al Consiglio, al Comitato Economico e Sociale Europeo e al Comitato delle Regioni, Un nuovo piano d'azione per l'economia circolare Per un'Europa più pulita e più competitiva COM (2020)98 finale

CORRADINI, F.; MEZA, P.; EGUILUZ, R.; CASADO, F. *et al.* Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. **Science of the Total Environment**, 671, p. 411-420, 2019. Article.

CUNHA, C.; SILVA, L.; PAULO, J.; FARIA, M. *et al.* Microalgal-based biopolymer for nano- and microplastic removal: a possible biosolution for wastewater treatment. **Environmental Pollution**, 263, 2020. Article.

DE FEO, G.; DE GISI, S.; GALASSO, M. **Fanghi di depurazione. Produzione, caratterizzazione e trattamento.** 2013.

Decreto legislativo n. 152 3 aprile 2006, Norme in materia ambientale

Decreto n. 185 12 giugno 2003

DELLA TORRE, C.; BERGAMI, E.; SALVATI, A.; FALERI, C. *et al.* Accumulation and Embryotoxicity of Polystyrene Nanoparticles at Early Stage of Development of Sea Urchin Embryos *Paracentrotus lividus*. **Environmental Science & Technology**, 48, n. 20, p. 12302-12311, 2014/10/21 2014.

DEVRIESE, L. I.; VAN DER MEULEN, M. D.; MAES, T.; BEKAERT, K. *et al.* Microplastic contamination in brown shrimp (*Crangon crangon*, Linnaeus 1758) from coastal waters of the Southern North Sea and Channel area. n. 1879-3363 (Electronic).

DEVRIESE, L. I.; VAN DER MEULEN, M. D.; MAES, T.; BEKAERT, K. *et al.* Microplastic contamination in brown shrimp (*Crangon crangon*, Linnaeus 1758) from coastal waters of the Southern North Sea and Channel area. **Mar Pollut Bull**, 98, n. 1-2, p. 179-187, Sep 15 2015.

Direttiva del Consiglio 86/278/CEE del 12 giugno 1986 concernente la protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura

Direttiva del Consiglio 91/271 /CEE del 21 maggio 1991 concernente il trattamento delle acque reflue urbane

Direttiva del Parlamento europeo e del Consiglio 2008/56/CE del 17 giugno 2008, che istituisce un quadro per l'azione comunitaria nel campo della politica per l'ambiente marino

Direttiva del Parlamento europeo e del Consiglio 2000/60/CE del 23 ottobre 2000 che istituisce un quadro per l'azione comunitaria in materia di acque

Direttiva del Parlamento europeo e del Consiglio (UE) 2018/851 del 30 maggio 2018 che modifica la direttiva 2008/98/CE relativa ai rifiuti

Direttiva 94/62/CE sugli imballaggi e i rifiuti di imballaggio.

EBERE, E.; WIRNKOR, V.; EVELYN, V.; IBE, F. *et al.* Airborne microplastics: a review study on method for analysis, occurrence, movement and risks. **Environmental Monitoring and Assessment**, 191, 10/24 2019.

ERIKSEN, M.; MASON, S.; WILSON, S.; BOX, C. *et al.* Microplastic pollution in the surface waters of the Laurentian Great Lakes. **Marine Pollution Bulletin**, 77, n. 1, p. 177-182, 2013/12/15/ 2013.

ERNI-CASSOLA, G.; GIBSON, M. I.; THOMPSON, R. C.; CHRISTIE-OLEZA, J. A. Lost, but Found with Nile Red: A Novel Method for Detecting and Quantifying Small Microplastics (1 mm to 20 μ m) in Environmental Samples. **Environmental Science & Technology**, 51, n. 23, p. 13641-13648, 2017/12/05 2017.

EUROPE, P. *Plastics - The Facts 2019*. 42 p. 2019.

FRIES, E.; DEKIFF, J. H.; WILLMEYER, J.; NUELLE, M.-T. *et al.* Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. **Environmental Science: Processes & Impacts**, 15, n. 10, p. 1949-1956, 2013. 10.1039/C3EM00214D.

GIMILIANI, G. T.; FORNARI, M.; REDÍGOLO, M. M.; WILLIAN VEGA BUSTILLOS, J. O. *et al.* Simple and cost-effective method for microplastic quantification in estuarine sediment: A case study of the Santos and São Vicente Estuarine System. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, 2, p. 100020, 2020/09/01/ 2020.

GREEN, D. S.; BOOTS, B.; SIGWART, J.; JIANG, S. *et al.* Effects of conventional and biodegradable microplastics on a marine ecosystem engineer (*Arenicola marina*) and sediment nutrient cycling. **Environ Pollut**, 208, n. Pt B, p. 426-434, Jan 2016.

GUO, X.; WANG, J. The chemical behaviors of microplastics in marine environment: A review. **Marine Pollution Bulletin**, 142, p. 1-14, 2019/05/01/ 2019.

HABIB, R.; THIEMANN, T.; KENDI, R. Microplastics and Wastewater Treatment Plants—A Review. **Journal of Water Resource and Protection**, 12, p. 1-35, 01/01 2020.

HELMBERGER, M. S.; TIEMANN, L. K.; GRIESHOP, M. J. Towards an ecology of soil microplastics. **Functional Ecology**, 34, n. 3, p. 550-560, 2020.

HIDAYATURRAHMAN, H.; LEE, T. G. A study on characteristics of microplastic in wastewater of South Korea: Identification, quantification, and fate of microplastics during treatment process. **Marine Pollution Bulletin**, 146, p. 696-702, 2019. Article.

HJORTH, R.; SØRENSEN, S.; OLSSON, M.; BAUN, A. *et al.* A certain shade of green: Can algal pigments reveal shading effects of nanoparticles? **Integrated environmental assessment and management**, 12, 12/03 2015.

HOLLMAN, P. Microplastics and nanoplastics in food – an emerging issue. EFSA. 2016.

HORTON, A. A.; WALTON, A.; SPURGEON, D. J.; LAHIVE, E. *et al.* Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. n. 1879-1026 (Electronic).

HORTON, A. A.; WALTON, A.; SPURGEON, D. J.; LAHIVE, E. *et al.* Microplastics in freshwater and terrestrial environments: Evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities. **Sci Total Environ**, 586, p. 127-141, May 15 2017.

KANG, P.; JI, B.; ZHAO, Y.; WEI, T. How can we trace microplastics in wastewater treatment plants: A review of the current knowledge on their analysis approaches. **Science of The Total Environment**, 745, p. 140943, 2020/11/25/ 2020.

KARAMI, A.; ROMANO, N.; GALLOWAY, T.; HAMZAH, H. Virgin microplastics cause toxicity and modulate the impacts of phenanthrene on biomarker responses in African catfish (*Clarias gariepinus*). **Environmental Research**, 151, p. 58-70, 2016/11/01/ 2016.

KASHIWADA, S. Distribution of nanoparticles in the see-through medaka (*Oryzias latipes*). **Environmental health perspectives**, 114, n. 11, p. 1697-1702, 2006.

KOYUNCUOĞLU, P.; ERDEN, G. Sampling, pre-treatment, and identification methods of microplastics in sewage sludge and their effects in agricultural soils: a review. n. 1573-2959 (Electronic).

KOYUNCUOĞLU, P.; ERDEN, G. Sampling, pre-treatment, and identification methods of microplastics in sewage sludge and their effects in agricultural soils: a review. **Environ Monit Assess**, 193, n. 4, p. 175, Mar 10 2021.

LAHENS, L.; STRADY, E.; KIEU-LE, T.-C.; DRIS, R. *et al.* Macroplastic and microplastic contamination assessment of a tropical river (Saigon River, Vietnam) transversed by a developing megacity. **Environmental Pollution**, 236, p. 661-671, 2018/05/01/ 2018.

LARES, M.; NCIBI, M. C.; SILLANPÄÄ, M.; SILLANPÄÄ, M. Intercomparison study on commonly used methods to determine microplastics in wastewater and sludge samples. **Environmental Science and Pollution Research**, 26, n. 12, p. 12109-12122, 2019/04/01 2019.

Legge n. 145 30 dicembre 2018

Legge n. 205, 27 dicembre 2017

Libro Verde, Una strategia europea per i rifiuti di plastica nell'ambiente COM (2013)0123 finale

LI, C.; BUSQUETS, R.; CAMPOS, L. C. Assessment of microplastics in freshwater systems: A review. **Science of the Total Environment**, 707, 2020. Review.

LI, Q.; WU, J.; ZHAO, X.; GU, X. *et al.* Separation and identification of microplastics from soil and sewage sludge. **Environmental Pollution**, 254, p. 113076, 2019/11/01/ 2019.

LONG, Z.; PAN, Z.; WANG, W.; REN, J. *et al.* Microplastic abundance, characteristics, and removal in wastewater treatment plants in a coastal city of China. **Water Research**, 155, p. 255-265, 2019. Article.

LU, Y.; ZHANG, Y.; DENG, Y.; JIANG, W. *et al.* Response to Comment on “Uptake and Accumulation of Polystyrene Microplastics in Zebrafish (*Danio rerio*) and Toxic Effects in Liver”. **Environmental Science & Technology**, 50, n. 22, p. 12523-12524, 2016/11/15 2016.

LÖNNSTEDT, O. M.; EKLÖV, P. Environmentally relevant concentrations of microplastic particles influence larval fish ecology. **Science**, 352, n. 6290, p. 1213, 2016.

MAES, T.; JESSOP, R.; WELLNER, N.; HAUPT, K. *et al.* A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red. **Scientific Reports**, 7, n. 1, p. 44501, 2017/03/16 2017.

MAGNUSSON, K.; NORÉN, F. **Screening of microplastic particles in and down-stream a wastewater treatment plant**. IVL Swedish Environmental Research Institute. Stockholm, Sweden. 2014.

MALLAVARAPU, M. Airborne Microplastics: A Global Issue With Implications For Human Health. Direttiva Quadro sulle Acque -DQA. Young Scientists Journal. dir.2000/60/CE 2021.

MARCHETTO, D.; LATELLA, A.; POJANA, G. LE MICROPLASTICHE NELL'AMBIENTE MARINO. CHIMICA & AMBIENTE: UNIVERSITÀ CÀ FOSCARI, VENEZIA 2017.

MARTELLONE, L.; LUCENTINI, L.; MATTEI, D.; DE VINCENZO, M. *et al.* **Strategie di campionamento di microplastiche negli ambienti acquatici e metodi di pretrattamento**. Istituto Superiore di Sanità. Roma. 2021.

MASON, S. A.; WELCH, V. G.; NERATKO, J. Synthetic Polymer Contamination in Bottled Water. **Frontiers in Chemistry**, 6, n. 407, 2018-September-11 2018. Original Research.

MASURA, J. U.; BAKER, J.; FOSTER, G.; ARTHUR, C. *et al.* Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in waters and sediments. NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48 2015.

MAZURAS, D.; ERNANDE, B.; QUAZUGUEL, P.; SEVERE, A. *et al.* Evaluation of the impact of polyethylene microbeads ingestion in European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) larvae. **Mar Environ Res**, 112, n. Pt A, p. 78-85, Dec 2015.

NAPPER, I. E.; THOMPSON, R. C. Release of synthetic microplastic plastic fibres from domestic washing machines: Effects of fabric type and washing conditions. **Marine Pollution Bulletin**, 112, n. 1-2, p. 39-45, 2016. Article.

OGONOWSKI, M.; SCHÜR, C.; JARSÉN, Å.; GOROKHOVA, E. The Effects of Natural and Anthropogenic Microparticles on Individual Fitness in *Daphnia magna*. **PLOS ONE**, 11, n. 5, p. e0155063, 2016.

OLIVERI CONTI, G.; FERRANTE, M.; BANNI, M.; FAVARA, C. *et al.* Micro- and nano-plastics in edible fruit and vegetables. The first diet risks assessment for the general population. n. 1096-0953 (Electronic).

OLIVERI CONTI, G.; FERRANTE, M.; BANNI, M.; FAVARA, C. *et al.* Micro- and nano-plastics in edible fruit and vegetables. The first diet risks assessment for the general population. **Environ Res**, 187, p. 109677, Aug 2020.

PARK, H.-J.; OH, M.-J.; KIM, P.-G.; KIM, G. *et al.* National Reconnaissance Survey of Microplastics in Municipal Wastewater Treatment Plants in Korea. **Environmental Science & Technology**, 54, n. 3, p. 1503-1512, 2020/02/04 2020.

PAUL-PONT, I.; LACROIX, C.; GONZÁLEZ FERNÁNDEZ, C.; HÉGARET, H. *et al.* Exposure of marine mussels *Mytilus* spp. to polystyrene microplastics: Toxicity and influence on fluoranthene bioaccumulation. **Environmental Pollution**, 216, p. 724-737, 2016/09/01/ 2016.

PEDÀ, C.; CACCAMO, L.; FOSSI, M. C.; GAI, F. *et al.* Intestinal alterations in European sea bass *Dicentrarchus labrax* (Linnaeus, 1758) exposed to microplastics: Preliminary results. **Environmental Pollution**, 212, p. 251-256, 2016/05/01/ 2016.

PENAZZI, S. **Verifica di funzionamento dell'impianto di depurazione di pescheria del Garda**. Orientador: CONTE, L. 2009-2010. 60 f. (Ingegneria Chimica) - Dipartimento di processi chimici dell'ingegneria, Università degli studi di Padova.

PICO, Y.; ALFARHAN, A.; BARCELO, D. Nano- and microplastic analysis: Focus on their occurrence in freshwater ecosystems and remediation technologies. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 113, p. 409-425, 2019/04/01/ 2019.

PICÓ, Y.; BARCELÓ, D. Analysis and Prevention of Microplastics Pollution in Water: Current Perspectives and Future Directions. **ACS Omega**, 4, n. 4, p. 6709-6719, 2019/04/30 2019.

PIETRELLI, L.; S. CIADAMIDARO; F. COLUCCI; V. IANNILLI *et al.* **Plastiche & Ambiente - Stato dell'arte e programma di ricerca 2018-2019**. ENEA, p. 60. 2018-2019.

PRIYANKA, M.; SARAVANAKUMAR, M. P. Preliminary examination on isolation of microplastics (MPs) in sewage sludge from the local wastewater treatment plant. **International Journal of Engineering and Advanced Technology**, 9, n. 1, p. 7514-7516, 2019. Article.

Regolamento (UE) 2020/741 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 25 maggio 2020 recante prescrizioni minime per il riutilizzo dell'acqua

Regolamento (UE) N. 1907/2006 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 18 dicembre 2006 concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH)

RENZI, M.; GUERRANTI, C.; BLAŠKOVIĆ, A. Microplastic contents from maricultured and natural mussels. **Marine Pollution Bulletin**, 131, 06/01 2018.

RILLIG, M. C. Microplastic in Terrestrial Ecosystems and the Soil? **Environmental Science & Technology**, 46, n. 12, p. 6453-6454, 2012/06/19 2012.

ROCHA-SANTOS, T. A.; DUARTE, A. C. **Characterization and analysis of microplastics**. Elsevier, 2017. 0444638997.

ROLSKY, C.; KELKAR, V.; DRIVER, E.; HALDEN, R. U. Municipal sewage sludge as a source of microplastics in the environment. **Current Opinion in Environmental Science and Health**, 14, p. 16-22, 2020. Review.

ROMANO, F. Acque reflue: il trattamento dei fanghi di depurazione. Teknoring. 2017.

ROSENKRANZ, P.; CHAUDHRY, Q.; STONE, V.; FERNANDES, T. F. A comparison of nanoparticle and fine particle uptake by *Daphnia magna*. **Environ Toxicol Chem**, 28, n. 10, p. 2142-2149, Oct 2009.

SCHERER, C.; BRENNHOLT, N.; REIFFERSCHIED, G.; WAGNER, M. Feeding type and development drive the ingestion of microplastics by freshwater invertebrates. **Scientific Reports**, 7, n. 1, p. 17006, 2017/12/05 2017.

SHIM, W. J.; SONG, Y. K.; HONG, S. H.; JANG, M. Identification and quantification of microplastics using Nile Red staining. **Marine Pollution Bulletin**, 113, n. 1, p. 469-476, 2016/12/15/ 2016.

SIMON, M.; VIANELLO, A.; VOLLERTSEN, J. Removal of > 10 µm microplastic particles from treated wastewater by a disc filter. **Water (Switzerland)**, 11, n. 9, 2019. Article.

SUSSARELLU, R.; SUQUET, M.; THOMAS, Y.; LAMBERT, C. *et al.* Oyster reproduction is affected by exposure to polystyrene microplastics. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 113, n. 9, p. 2430, 2016.

TALVITIE, J.; MIKOLA, A.; KOISTINEN, A.; SETÄLÄ, O. Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. **Water Research**, 123, p. 401-407, 2017/10/15/ 2017.

TAMMINGA, M.; HENGSTMANN, E.; FISCHER, E. Nile Red Staining as a Subsidiary Method for Microplastic Quantification: A Comparison of Three Solvents and Factors Influencing Application Reliability. **Journal of Earth Sciences & Environmental Studies**, 02/20 2017.

TROTTA, A. **La depurazione delle acque reflue. TRATTAMENTO PRIMARIO, SECONDARIO E LINEA FANGHI**, 2015

Disponível em:
<https://www.ordineingegneri.latina.it/cms/sites/default/files/TRATTAMENTO%20ACQUE%20REFLUE%20-%20Trotta.pdf>.

UNION, E. **Finding the right methods for measuring microplastics in water.** 2020.
Disponível em: <https://ec.europa.eu/jrc/en/news/finding-right-methods-measuring-microplastics-water>.

VAN CAUWENBERGHE, L.; JANSSEN, C. R. Microplastics in bivalves cultured for human consumption. **Environmental Pollution**, 193, p. 65-70, 2014/10/01/ 2014.

VAN DEN BERG, P.; HUERTA-LWANGA, E.; CORRADINI, F.; GEISSEN, V. Sewage sludge application as a vehicle for microplastics in eastern Spanish agricultural soils. **Environmental Pollution**, 261, 2020. Article.

WANG, Q.; HERNÁNDEZ-CRESPO, C.; SANTONI, M.; VAN HULLE, S. *et al.* Horizontal subsurface flow constructed wetlands as tertiary treatment: Can they be an efficient barrier for microplastics pollution? **Science of the Total Environment**, 721, 2020. Article.

WATTS, A. J. R.; URBINA, M. A.; GOODHEAD, R.; MOGER, J. *et al.* Effect of Microplastic on the Gills of the Shore Crab *Carcinus maenas*. **Environmental Science & Technology**, 50, n. 10, p. 5364-5369, 2016/05/17 2016.

WHO, W. H. O. **Microplastics in drinking-water** Geneva, p. 124. 2019.

WOLFF, S.; KERPEN, J.; PREDIGER, J.; BARKMANN, L. *et al.* Determination of the microplastics emission in the effluent of a municipal waste water treatment plant using Raman microspectroscopy. **Water Research X**, 2, 2019. Article.

WRIGHT, S. L.; THOMPSON, R. C.; GALLOWAY, T. S. The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. **Environmental Pollution**, 178, p. 483-492, 2013/07/01/ 2013.

WU, M.; TANG, W.; WU, S.; LIU, H. *et al.* Fate and effects of microplastics in wastewater treatment processes. **Science of The Total Environment**, 757, p. 143902, 2021/02/25/ 2021.

XU, Q.; GAO, Y.; XU, L.; SHI, W. *et al.* Investigation of the microplastics profile in sludge from China's largest Water reclamation plant using a feasible isolation device. **Journal of Hazardous Materials**, 388, 2020. Article.

XU, S.; MA, J.; JI, R.; PAN, K. *et al.* Microplastics in aquatic environments: Occurrence, accumulation, and biological effects. **Science of The Total Environment**, 703, p. 134699, 2020/02/10/ 2020.

XU, Z.; BAI, X.; YE, Z. Removal and generation of microplastics in wastewater treatment plants: A review. **Journal of Cleaner Production**, 291, p. 125982, 2021/04/01/ 2021.

YEE, M. S.; HII, L.-W.; LOOI, C. K.; LIM, W.-M. *et al.* Impact of Microplastics and Nanoplastics on Human Health. **Nanomaterials**, 11, n. 2, 2021.

ZHANG, C.; ZHOU, H.; CUI, Y.; WANG, C. *et al.* Microplastics in offshore sediment in the Yellow Sea and East China Sea, China. **Environmental Pollution**, 244, p. 827-833, 2019/01/01/ 2019.

ZHANG, J.; WANG, L.; HALDEN, R. U.; KANNAN, K. Polyethylene Terephthalate and Polycarbonate Microplastics in Sewage Sludge Collected from the United States. **Environmental Science & Technology Letters**, 6, n. 11, p. 650-655, 2019/11/12 2019.

ZHANG, Z.; CHEN, Y. Effects of microplastics on wastewater and sewage sludge treatment and their removal: A review. **Chemical Engineering Journal**, 382, 2020. Review.

ZHU, J.; ZHANG, Q.; LI, Y.; TAN, S. *et al.* Microplastic pollution in the Maowei Sea, a typical mariculture bay of China. **Sci Total Environ**, 658, p. 62-68, Mar 25 2019.

RINGRAZIAMENTI

A conclusione di questo elaborato, desidero menzionare tutte le persone, senza le quali questo lavoro di tesi non sarebbe stato possibile.

In primis un doveroso e sentito grazie va al mio relatore professor Maurizio Mancini per avermi instradato in questo percorso all'interno di ENEA e per esser stato presente ad ogni mia richiesta d'aiuto; per i suoi consigli indispensabili e per le conoscenze preziose che mi ha trasmesso.

Un enorme, gigantesco e immenso grazie alla mia correlatrice e tutor Dott.ssa Roberta Guzzinati, per il supporto costante nella revisione dell'elaborato, la sua complicità ed infinita disponibilità, perchè ha saputo accogliermi, formarmi e guidarmi fin da subito permettendomi di mettermi in gioco e infondendomi competenze preziose che porterò con me nel futuro.

Un sentito grazie anche al mio correlatore Ing, Luigi Petta per le sue meticolose correzioni durante la revisione dell'elaborato e per le sue dritte brillanti e indispensabili; nondimeno per avermi dato la possibilità di svolgere il lavoro di tesi in uno ambiente stimolante e dinamico.

Un ringraziamento gioioso va anche a chi ha contribuito alla mia formazione in ENEA, Simone Busi, Carmela Cellamare, Paolo Sabia, Luigi Sciubba che con pazienza, vitalità ed energia mi hanno aiutato, sostenuto e agevolato durante il lavoro in un clima sereno e vivace.