

**"INQUINAMENTO DA  
MICROPLASTICHE NELLE  
ACQUE: STATO ATTUALE E  
STRATEGIE FUTURE"**

***Prospettive professionali ed  
industriali***

***10 Maggio 2023***

# **Microplastiche come vettori di contaminazione: modellizzazione e verifica sperimentale dei fenomeni di uptake e release di contaminanti organici tossici**

**Domenica Mosca Angelucci, M. Concetta Tomei**

**domenica.mosca@irsa.cnr.it**

*Istituto di Ricerca Sulle Acqua, CNR-IRSA, Consiglio Nazionale delle Ricerche*



DIPARTIMENTO  
INGEGNERIA CHIMICA  
MATERIALI AMBIENTE  
**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

**AIDIC** / Associazione Italiana  
di Ingegneria Chimica



**ATIA  
ISWA  
ITALIA**



Ordine degli Ingegneri  
della Provincia di Roma

# OUTLINE





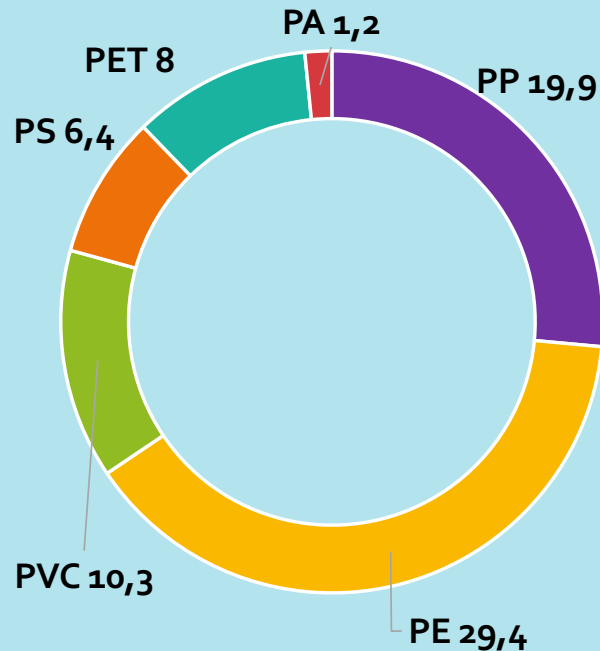
- Nuova forma d'inquinamento
- Impatto diretto sugli ecosistemi acquatici
- **Potenziale ruolo quali carrier di sostanze persistenti, bioaccumulabili e tossiche**

- Nel 2021 sono stati prodotti 390.7 Mt di plastica (più del 90% di origine fossile)
- Più del 40% della produzione globale è per il settore packaging
- L'Italia è il secondo paese europeo per domanda di trasformazione di materie plastiche.

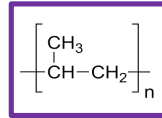


# Quali MP?

Uso di plastica in Europa nel 2021:  
50.3 milioni di tonnellate

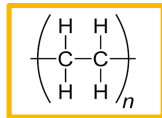


Fonte: Plastics – the Facts 2022. Plastic Europe



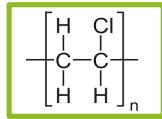
## PP

Imballaggi per alimenti, involucri per snack, tappi a cerniera, contenitori per microonde, tubi, parti di automobili, ecc.



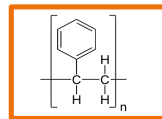
## PE (HDPE, LDPE)

HDPE: Giocattoli, bottiglie per alimenti e detersivi  
LDPE: Sacchetti, vassoi e contenitori riutilizzabili, film agricolo, pellicola per imballaggio alimentare, bottiglie per detersivi, ecc.



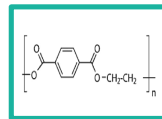
## PVC

Telai di finestre, profili, rivestimenti per pavimenti e pareti, tubi, isolamento di cavi, tubi da giardino, piscine gonfiabili, ecc.



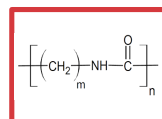
## PS (PS, EPS)

PS: Montature per occhiali, bicchieri di plastica, portauova  
EPS: imballaggio, isolamento degli edifici, ecc.



## PET

Bottiglie per acqua, bibite, succhi, detersivi, ecc.



## PA

Tessile e abbigliamento, materiali da costruzione, prodotti per la pesca e l'acquacoltura, prodotti elettronici, ecc.

# Quali composti?



Polychlorinated biphenyls  
**PCBs**



Polycyclic aromatic hydrocarbons  
**PAHs**



Dichlorodiphenyltrichloroethanes  
**DDTs**



Polybrominated diphenyl ethers  
**PBDEs**



Hexachlorocyclohexanes  
**HCHs**



**Farmaci**

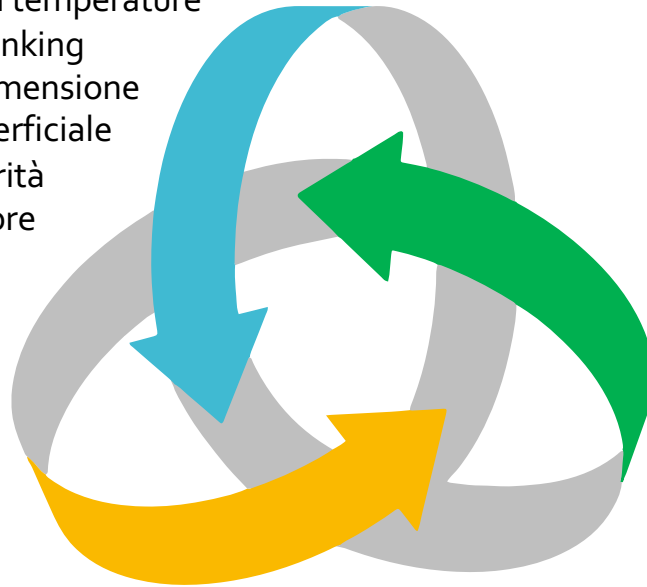
Fonti	Settore elettronico, incenerimento rifiuti, demolizione navale	Industria petrolifera, combustione combustibili fossili	Agricoltura, agenti anti-malaria	Ritardanti di fiamma, settore elettronico	Agricoltura	Attività umane, rifiuti sanitari
Concentrazioni in acque marine	1-30 µg/L	1.5-8031 µg/L	<12 µg/L	<0.0002 µg/L	<0.2 µg/L	<10 µg/L
Concentrazioni in acque dolci	<1.3 µg/L	0.02-474 µg/L	<0.03 µg/L	<0.004 µg/L	2-200 µg/L	<11 µg/L
Concentrazioni in MP*	0.25-18600 µg/kg	1-12000 µg/kg	0.2-7100 µg/kg	0.02-10000 µg/kg	0.2-251 µg/kg	5-680 µg/kg

\* Endo et al. Mar Poll Bull, 50 (2005); Hirai et al. Mar Poll Bull, 62 (2011); Jayasiri et al. Env Mon Ass, 187 (2015); Wang et al. Wat Res, 139 (2018); Ravit et al. AIMS Env Sci, 6 (2019).

# Fattori che influiscono sui processi di uptake e release?

## 1. Caratteristiche delle MP

Polimero  
Cristallinità  
Glass transition temperature  
Cross-linking  
Forma e dimensione  
Area superficiale  
Polarità  
Colore



## 3. Condizioni ambientali

Salinità  
Temperatura  
pH  
DOM/POM  
Attività microbica (biofilm)

## 2. Proprietà dei contaminanti

Idrofobicità  
Peso molecolare  
Planarità  
 $pK_a$

pH:

- Speciation of pollutants
- Change of electronegativity of MPs



Organic Matter:

- Sorption competition



Biofilm:

- Change of surface of MPs
- Sorption competition
- Reduced degradation of MPs



Temperature:

- Change of properties of MPs

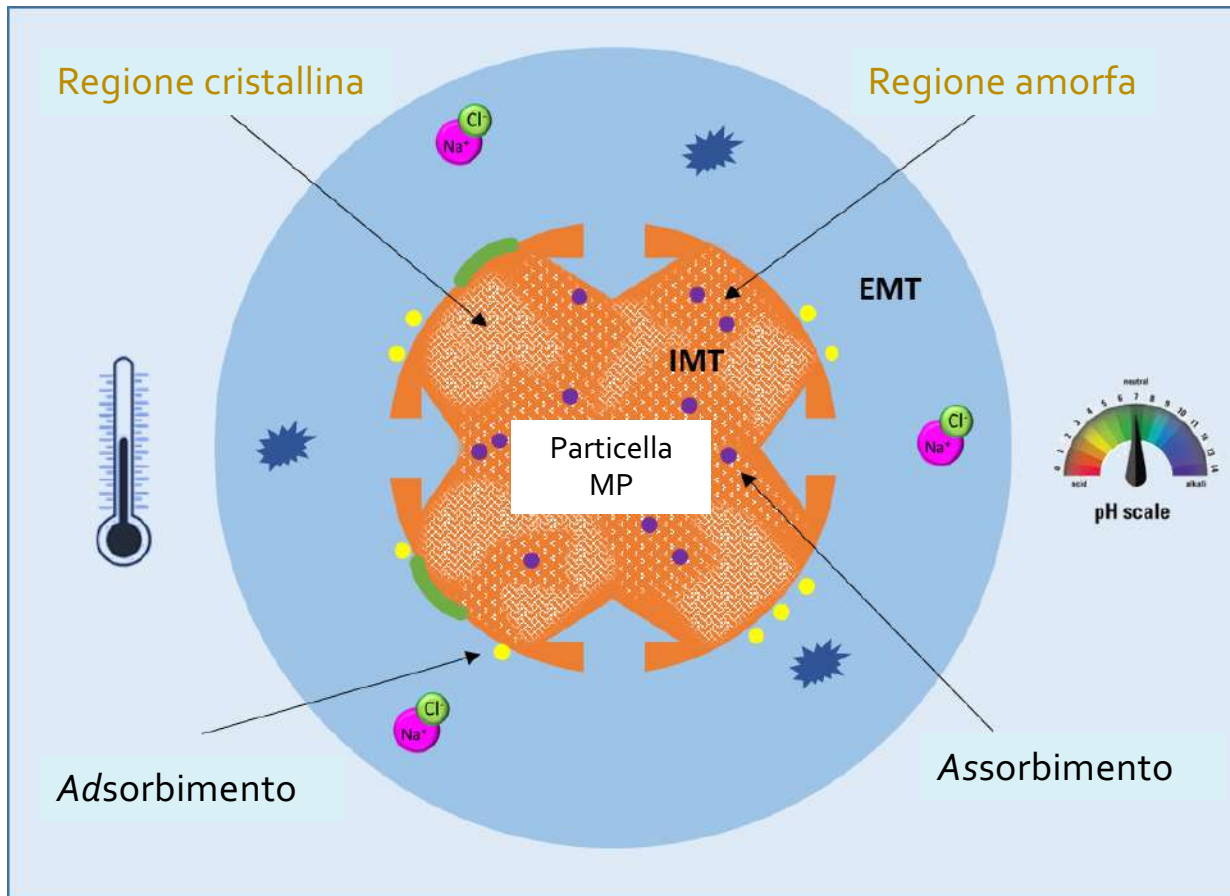


Salinity:

- Salting out effect
- Change in agglomeration of MPs
- Ion competition for adsorption sites



# Meccanismi alla base dei processi di uptake/release



«Glassy polymer» con struttura prevalentemente cristallina

## Adsorbimento

- Fenomeno superficiale
- Irreversibile

## Assorbimento

- Fenomeno diffusivo
- Reversibile
- Polimero come liquido

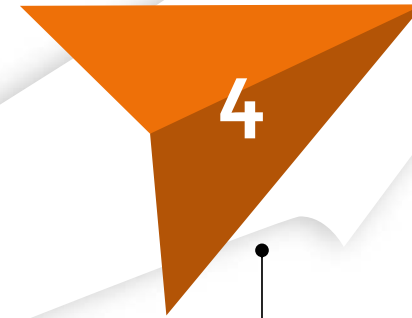
«Rubbery polymer» e/o con prevalenza di regioni amorphe rispetto a cristalline

# Modelli meccanicistici

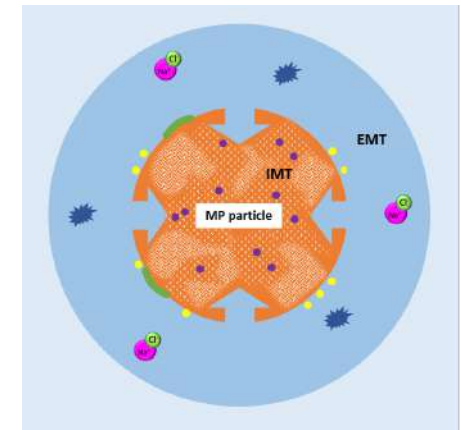
Diffusione nello strato  
esterno del solido  
(EMT)



Diffusione all'interno  
del solido  
(IMT)



Adsorbimento sui siti  
attivi sulla superficie  
solida





# Modelli meccanicistici

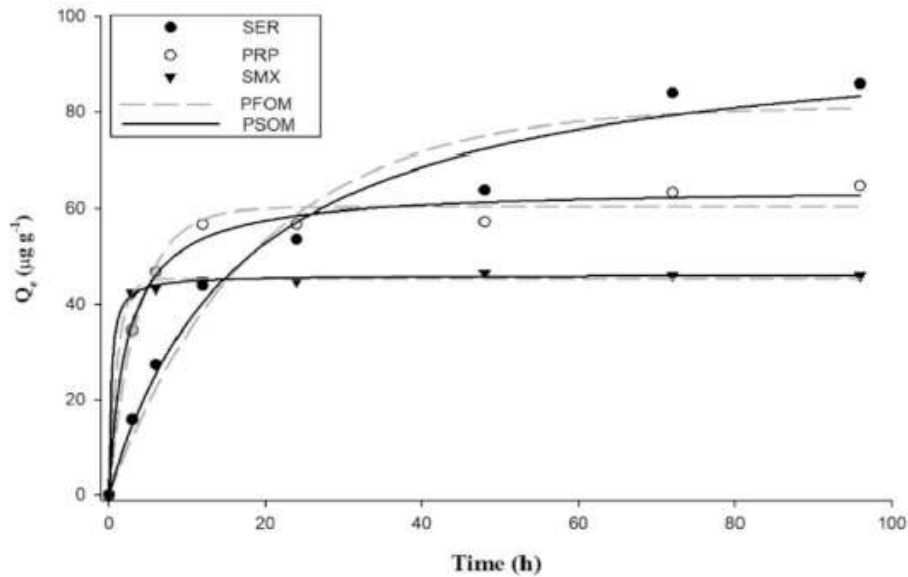
Confronto dei modelli cinetici

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

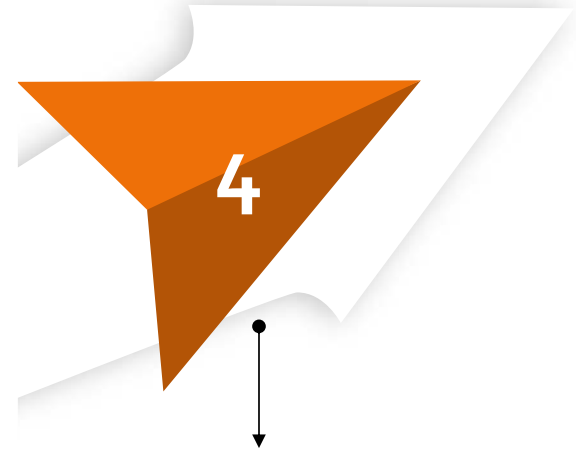
pseudo-first order (PFOM)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

pseudo-second order (PSOM)



Razanajatovo et al., Mar Poll Bull, 136 (2018)



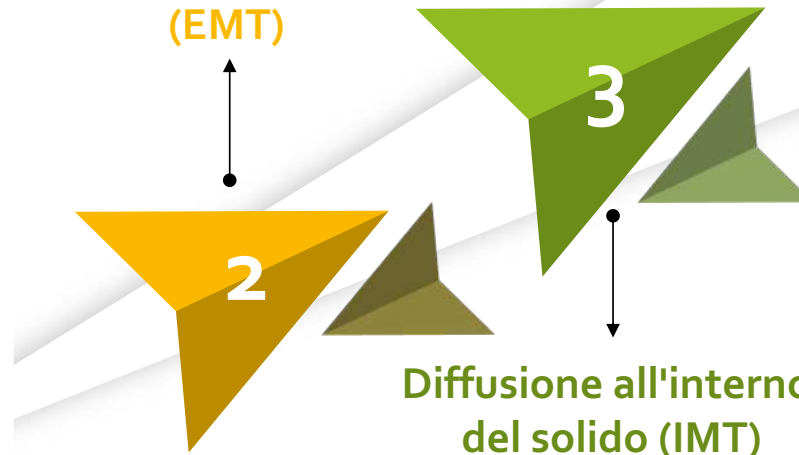
**Adsorbimento sui siti  
attivi sulla superficie  
solida**

Uptake di Sulfametossazolo, Propranololo e Sertralina da particelle di PE

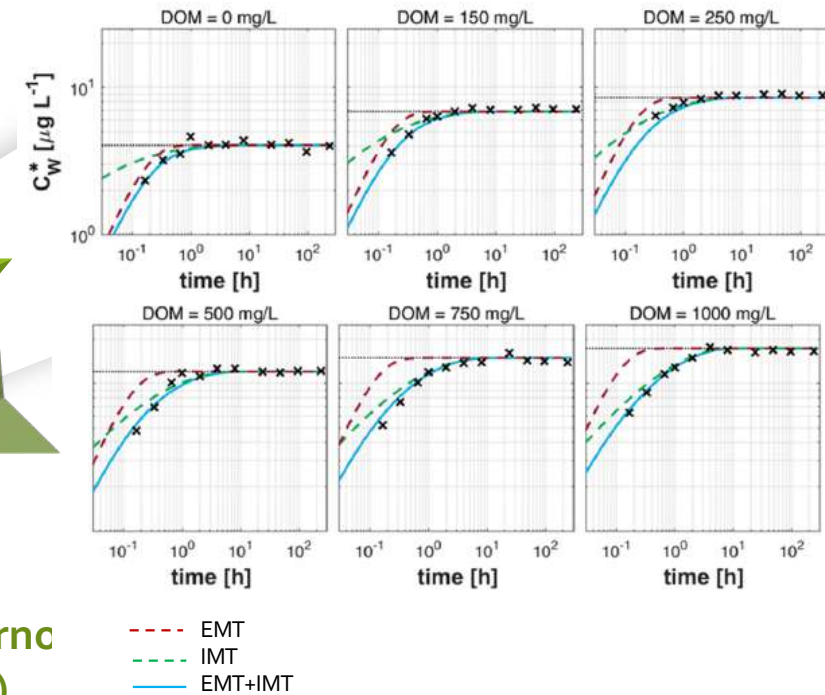
# Modelli meccanicistici

Modelli cinetici basati sulla diffusione  
(in parallelo o combinati in serie)

Diffusione nello strato  
esterno del solido  
(EMT)



Diffusione all'interno  
del solido (IMT)



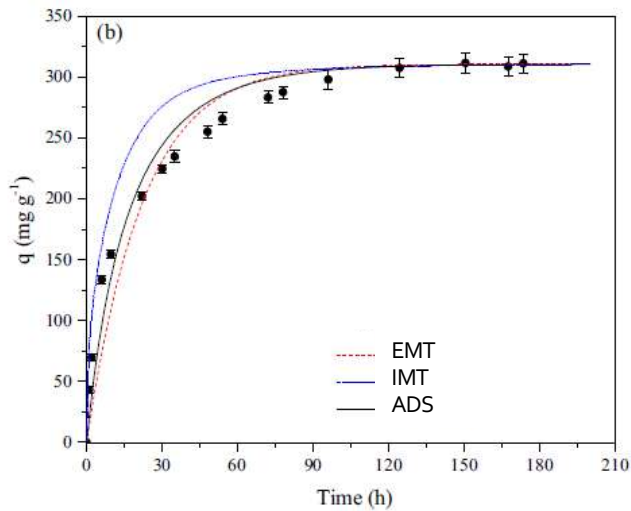
$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{q}(t) = \frac{k_{ext}}{\rho} (c(t) - c_s(t)) \quad \text{EMT}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} q(t, r) = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} q(r, t) \right) \quad \text{IMT}$$

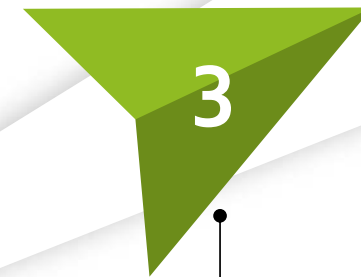
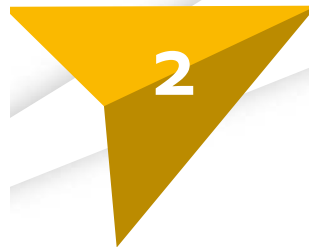
Release di Fenantrene da particelle di PE a diverse concentrazioni di sostanza organica disciolta

# Modelli meccanicistici

Applicazione in parallelo dei 3 modelli



Diffusione nello strato  
esterno del solido  
(EMT)



Diffusione all'interno  
del solido  
(IMT)



Adsorbimento sui siti  
attivi sulla superficie  
solida

Uptake del colorante Reactive Blue 5G da particelle Dowex Optipore SD-2 (copolimero stirene-divinilbenzene)

# Modelli meccanicistici termodinamici

## Modelli di equilibrio

- Coefficiente di partizione

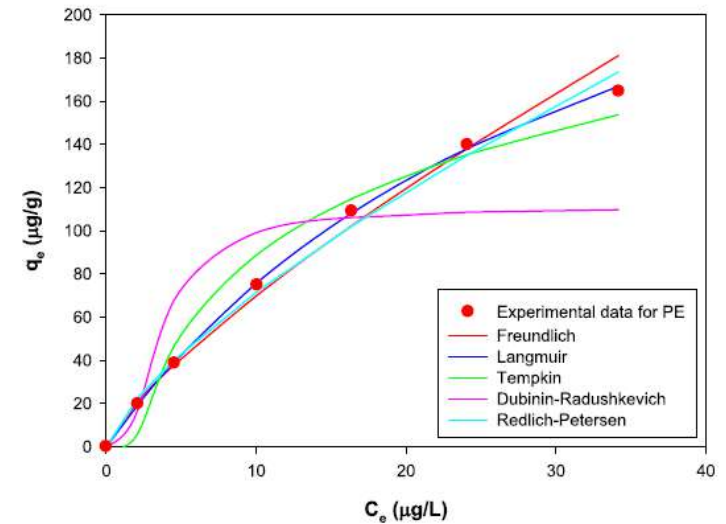
$$K_{PW} = \frac{C_p^*}{C_W^*}$$

## Isoterme di assorbimento

(lineare, Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Redlich-Petersen, Polanyi, ecc.)

- Coefficiente ottanolo-acqua  $K_{OW}$

$$\log K_{PW} = a \cdot \log K_{OW} + b$$



Isoterme di assorbimento del Pirene da particelle di PE

# Modelli predittivi termodinamici



Approccio teorico complementare per valutare le condizioni di equilibrio

In combinazione a test di laboratorio



Individuazione delle condizioni di interesse da testare

Scenari dei risultati attesi

# Modelli predittivi termodinamici



## FUGACITA'

- La fugacità è linearmente correlata alla concentrazione per i "sistemi diluiti"
- Diversi livelli di complessità (Level I-IV) (considerando non solo lo stato stazionario)
- Applicazione al caso MP si limita all'ambiente marino (Gouin et al. , Env Sci Technol, 45, 2011)



## ENERGIA LIBERA

- Approccio simile al livello III del modello della fugacità, si basa su energia libera come parametro
- Due livelli di complessità: a singolo o poli parametro (SL-LFER e PP-LFER)
- PP-LFER include 5 termini basati su descrittori (delle interazioni intermolecolari) tabellati
- Applicazione al caso MP (Uber et al., Env Poll, 248, 2019)



## AFFINITA' TERMODINAMICA

- Approccio basato sul concetto "like attracts like"
- Diversi metodi basati su principi termodinamici: parametri di solubilità di Hildebrand, parametri di solubilità di Hansen, coefficienti di attività
- Applicati per materiali plastiche (ad esempio polimeri usati in Two-Phase Partitioning Bioreactors, TPPB, Tomei et al., Sci Tot Environ, 599, 2017)

# Modelli predittivi termodinamici

Parametri di solubilità di Hansen introdotti per predire la solubilità di un soluto in un solvente

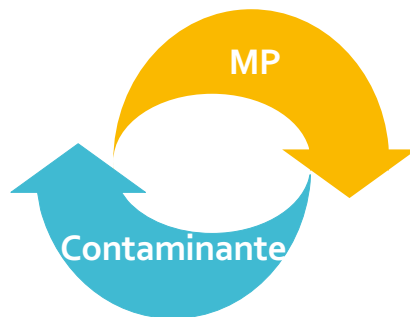
$$\delta_{HSP} = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2}$$

Esprime l'energia di dissoluzione di un soluto in un solvente (MP) con 3 contributi

- $\delta_D$  (interazioni di dispersione, forze di van der Waals)
- $\delta_P$  (legami dipolo-dipolo)
- $\delta_H$  (legami idrogeno)

**Valori tabellati e disponibili**

<https://www.hansen-solubility.com/HSPiP/>

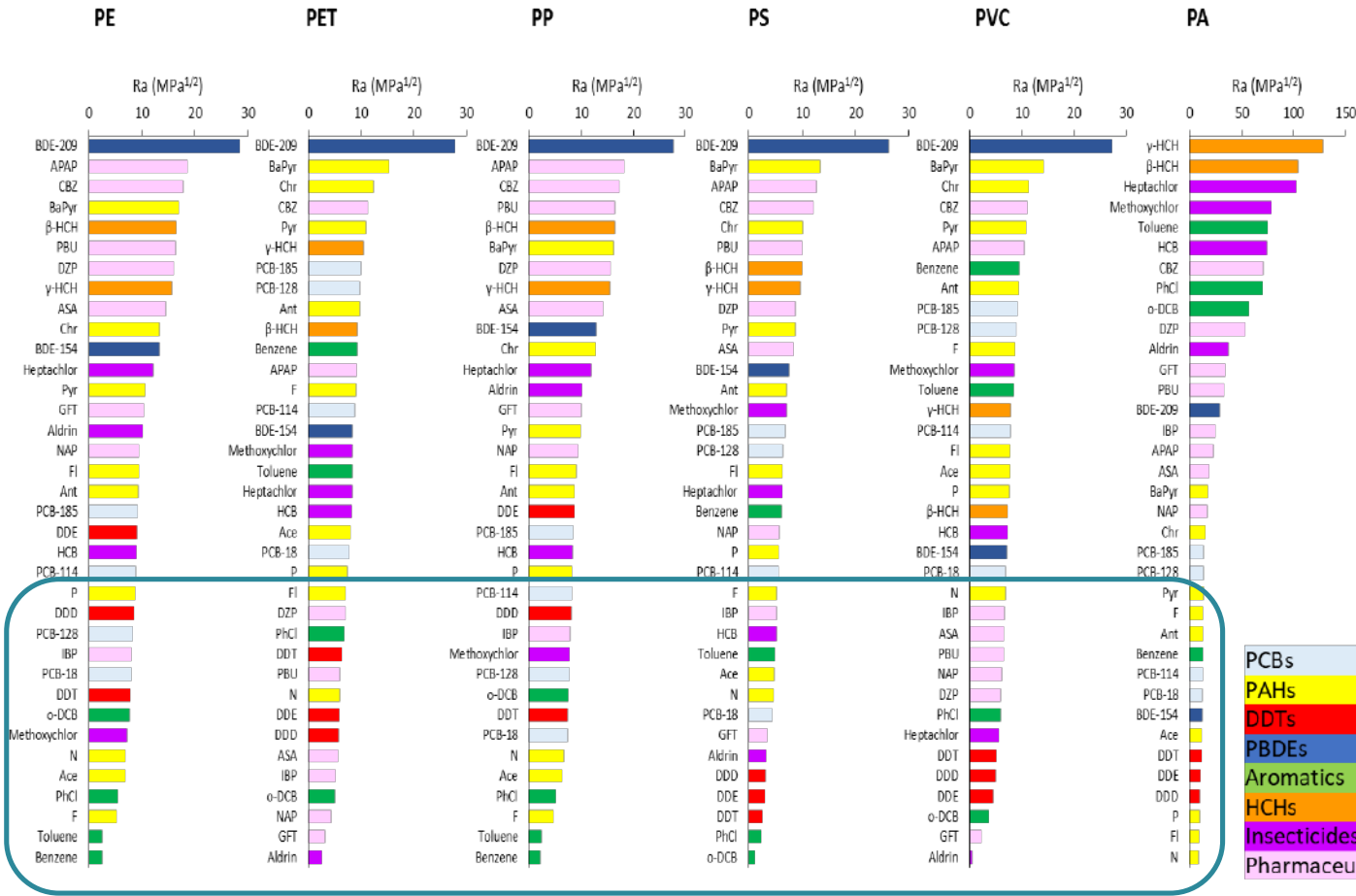


$$R_a = \sqrt{[4 \cdot (\delta_{DP} - \delta_{DC})^2 + (\delta_{PP} - \delta_{PC})^2 + (\delta_{HP} - \delta_{HC})^2]}$$

**Minore è il valore di  $R_a$ , maggiore è l'affinità MP-contaminante**

# Modelli predittivi termodinamici

Parametri di solubilità di Hansen – Valutazione di Ra per diverse coppie contaminante-MP



## Validazione dati di letteratura

- PAHs : PA < PE < PVC < PS  
Huffer and Hofmann (2016)
- Farmaci : PE < PP < PS < PVC  
Guo et al. (2018)



# Modelli predittivi termodinamici

Parametri di solubilità di Hansen – Sperimentazioni in corso

Supporto al disegno sperimentale



## Test cinetici di uptake

PAHs – Naftalene

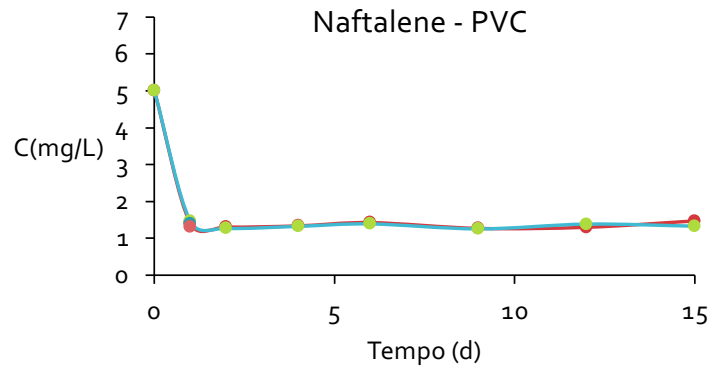
Pesticidi – Pentaclorofenolo

Farmaci – Ibuprofen

Antibiotici – Sulfametossazolo



- Verifica dei modelli predittivi
- Calibrazione e validazione dei modelli meccanicistici
- Analisi dell'effetto di condizioni ambientali (pH)



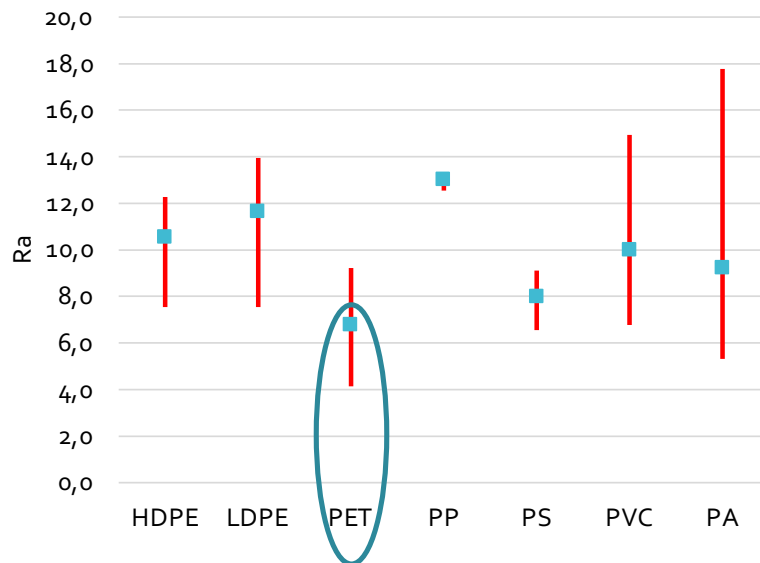
# Modelli predittivi termodinamici

Parametri di solubilità di Hansen – Sperimentazioni in corso

Supporto al disegno sperimentale

- Selezione MP target per test sperimentali

unibz



Screening di diverse MP (HDPE, LDPE, PET, PP, PS, PVC, PA) da testare con Ciprofloxacina in microcosmi con sedimento e acqua di fiume

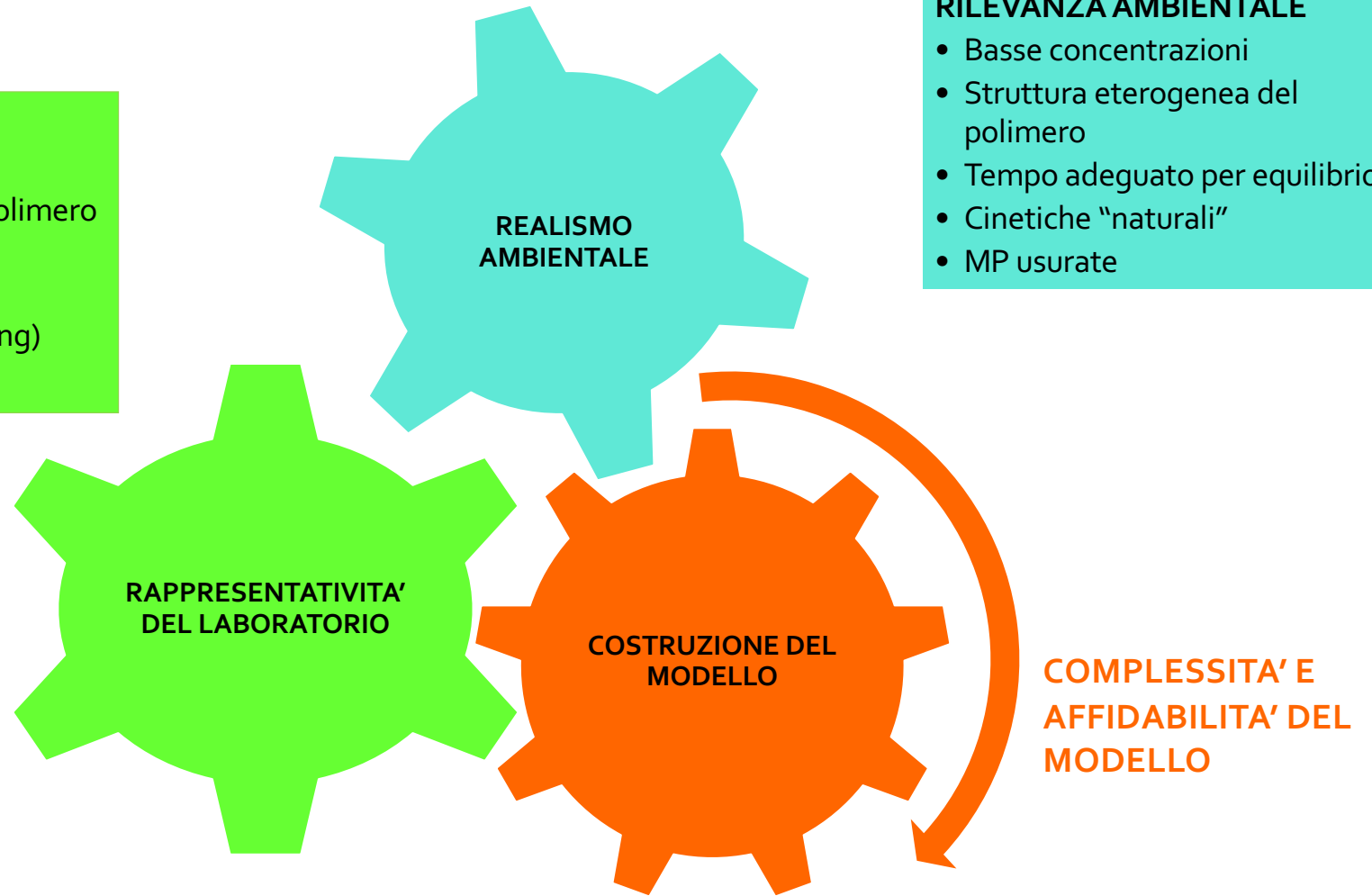
# LIMITAZIONI

## STUDI IN LABORATORIO

- Alte concentrazioni
- Struttura omogenea del polimero (MP pure)
- Tempi brevi per equilibrio
- Cinetiche accelerate (stirring)
- MP "vergini"

## RILEVANZA AMBIENTALE

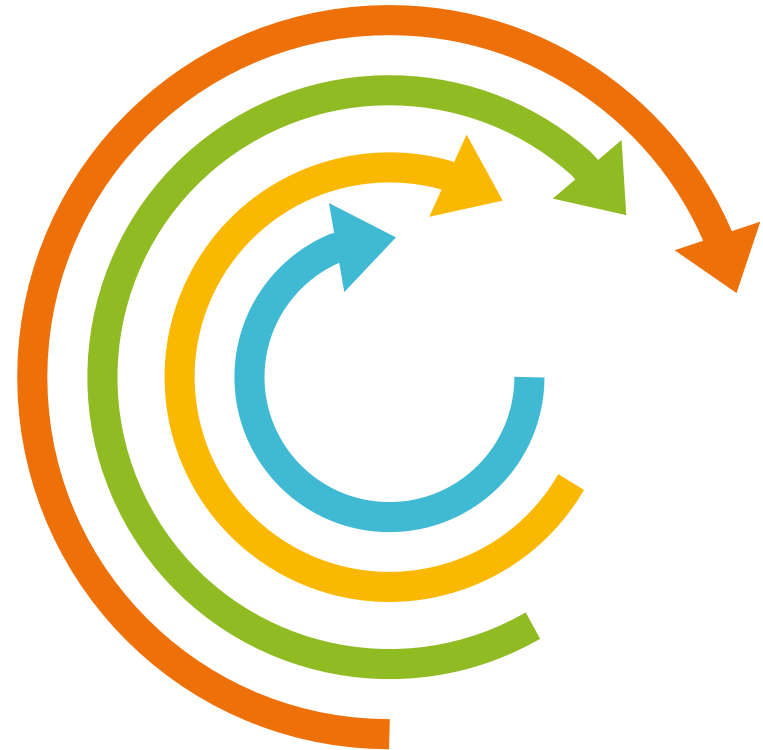
- Basse concentrazioni
- Struttura eterogenea del polimero
- Tempo adeguato per equilibrio
- Cinetiche "naturali"
- MP usurate



COMPLESSITA' E  
AFFIDABILITA' DEL  
MODELLO

# RESEARCH NEEDS

- 1 ACQUE DOLCI**  
Necessità di campagne di monitoraggio data la scarsa disponibilità di dati
- 2 MODELLI MECCANICISTICI**  
Approccio integrato che consideri tutti gli step del trasferimento di materia
- 3 MODELLI PREDITTIVI**  
Mancanza di dati sui descrittori per MP e contaminanti di interesse
- 4 RIPRODUCIBILITA'**  
Esperimenti on-site  
Condizioni non stazionarie





**GRAZIE PER L'ATTENZIONE**

[domenica.mosca@irsa.cnr.it](mailto:domenica.mosca@irsa.cnr.it)

