



DIPARTIMENTO DI SCIENZE AGRARIE ALIMENTARI E AMBIENTALI

CORSO DI LAUREA IN: SCIENZE E TECNOLOGIE AGRARIE

“EFFETTI DEL COMPOSTAGGIO SULLA DEGRADAZIONE DI ELASTOMERI”

“COMPOSTING EFFECTS ON THE ELASTOMERS DEGRADATION”

TIPO TESI: Sperimentale

Studente:

MATTEO MENDITTO

Relatore:

PROF.SSA. STEFANIA COCCO

Correlatore:

PROF. GIUSEPPE CORTI

DOTT.SSA VALERIA CARDELLI

INDICE

| | |
|---|-----------|
| 1 INTRODUZIONE: | 1 |
| 1.1 IL SUOLO | 1 |
| | 3 |
| 1.1.2 INQUINAMENTO E DEGRADAZIONE DEI SUOLI PER MANO ANTROPICA | 3 |
| 1.2 LE PLASTICHE NEL SUOLO E GLI ELASTOMERI | 4 |
| 1.2.1 MATERIALE PLASTICO E BIOPLASTICO | 4 |
| 1.2.2: INQUINAMENTO DEL SUOLO AD OPERA DEL MATERIALE PLASTICO: | 6 |
| 1.2.3 ELASTOMERI: | 9 |
| 1.3 COMPOSTAGGIO | 11 |
| 1.3.1 MICROORGANISMI E FASI DEL COMPOSTAGGIO | 13 |
| 2 SCOPO DELLA TESI: | 15 |
| 3 MATERIALI E METODI | 16 |
| 3.1 Operazioni pre-compostaggio | 16 |
| 3.2 OPERAZIONI DURANTE IL COMPOSTAGGIO: | 18 |
| 3.3 OPERAZIONI POST COMPOSTAGGIO | 19 |
| 3.3.1 RICERCA DELLE PLASTICHE: | 19 |
| 3.2.2 MICROSCOPIO ELETTRONICO ED ESAME E.D.X: | 21 |
| 3.2.3 ANALISI PH | 23 |
| 3.2.4 ANALISI C/N | 25 |
| 3.2.5 ANALISI STATISTICHE | 26 |
| 4 RISULTATI | 27 |
| 4.1 ANALISI SUL COMPOST | 27 |
| 4.2 ANALISI SUI POLIMERI | 28 |
| 4.3 RISULTATI ANALISI S.E.M. | 29 |
| 4.3.1 RISULTATI EDX: | 38 |
| 5 CONCLUSIONI | 45 |
| 6 Bibliografia | 47 |
| 7 SITOGRAFIA | 47 |

1 INTRODUZIONE:

1.1 IL SUOLO

Fino alla fine del diciannovesimo secolo, il suolo è stato definito come il prodotto del disfacimento fisico-chimico delle rocce da cui le piante riescono a degradare i propri nutrienti. Tuttavia, questa antiquata definizione non rende giustizia a ciò che davvero è il suolo. Nel 1883, il geologo e naturalista russo Vasily Vasil' evich Dokuchaev pubblicò le sue ricerche sulla "terra nera russa", dove fornisce una prima visione moderna di suolo. Dokuchaev lo definì come un corpo naturale complesso, sede di numerosi processi e soggetto ad una continua evoluzione nel tempo. Ad oggi una definizione completa del suolo ce la fornisce la Soil Survey Staff (Staff, 2014): il suolo si presenta come un "entità naturale composta da una frazione solida (minerali e sostanza organica), una frazione liquida, una gassosa, ed occupa la porzione superficiale della litosfera. È dato dall'interazione fra biosfera, litosfera, atmosfera, idrosfera, formandosi tramite un processo denominato pedogenesi. La deduzione del definire un'equazione basata sul concetto di suolo, esprimibile come una funzione dei fattori e delle forze adibite alla formazione di un terreno, fu di Hans Jenny che nel 1941 propose per primo la seguente equazione come approccio meccanicistico alla modellazione del suolo:

$$S = f (cl, o, m, sp, t, u, x)$$

S, cioè il suolo risultato, dipende da: "*cl*", il clima, il quale tiene conto di fattori come precipitazioni e temperature a determinate latitudine per influenzare la pedogenesi, "*o*" rappresenta l'insieme e l'azione della massa organica, viva e morta e quindi della biofauna presente in un suolo. E' noto che all'interno di un terreno vi siano organismi appartenenti alla macro e mesofauna, come ad esempio marmotte e lombrichi, ed organismi appartenenti alla microfauna, come batteri o funghi.; *m* definisce il rilievo e la morfologia del sito (esposizione, pendenza, vicinanza dal mare), *sp* rappresenta il substrato pedogenetico, ovvero il " punto di partenza " della formazione di un suolo, che può essere roccia madre in posto o anche materiale parentale di partenza, *t* è il tempo, *u* è l'attività antropica, la cui influenza e le sue opere (inquinamento, agricoltura intensiva, disboscamenti) danneggiano sempre di più il nostro pianeta con conseguenze dirette sui nostri terreni (basti pensare alla continua diminuzione di fertilità riscontrabile nei suoli del nostro pianeta, od ai fenomeni di desertificazione che continuano ad aumentare), ed infine *x* è l'insieme di altri fattori, generalmente secondari ma che possono conferire importanza localmente. Le caratteristiche del suolo, per poterlo definire tale, sono le seguenti: *i*) capacità di sostenere la vita

delle piante radicanti garantendo loro un apporto di elementi nutritivi; *ii*) organizzazione in orizzonti distinguibili dal materiale parentale dal quale si è originato come risultato di aggiunte, perdite, trasferimenti e trasformazioni di energia e di materiale. Gli orizzonti sono degli strati di suolo a spessore variabile e ad andamento parallelo, i quali presentano caratteristiche omogenee per quanto riguarda colore, tessitura, struttura, pH e composizione mineralogica. La presenza o l'assenza di determinati tipi di orizzonte viene utilizzata nella classificazione dei suoli, e la serie completa di orizzonti di un suolo permette di determinare il profilo dello stesso (Fig.1). Possiamo suddividere gli orizzonti in organici e minerali. I primi sono ricchi di sostanza organica, di colore prettamente scuro e non sempre presenti, posti nella porzione più superficiale del suolo. A mano a mano che si scorre lungo il profilo del suolo, avremo orizzonti minerali, più poveri di sostanza organica e ricchi di carbonati ed ossidi ed idrossidi di ferro ed alluminio fino a raggiungere lo strato più profondo di un suolo dove troveremo la roccia madre indecomposta ricca di materiale parentale (roccia di origine allo stato inalterato). Gli orizzonti principali del suolo, dallo strato più profondo in su sono i seguenti:

- Orizzonte R: Rocca madre, strato più profondo di un profilo di suolo, substrato pedogenetico coerente.
- Orizzonte C: Orizzonte minerale costituito da rocce sedimentarie semicoerente: strati formati da materiale un tempo eroso dai suoli originatesi dalle rocce di montagna e trasportato dalla rete idrografica fino al fondale marino. Tipicamente di colore grigio.
- Orizzonte B: Orizzonte minerale con scarsa incorporazione di sostanza organica. Normalmente di tonalità di colore tra il rosso e il giallo (a causa della presenza degli ossidi e idrossidi di ferro ed alluminio). È dotato di organizzazione in aggregati ed ha tracce di materiale parentale inferiori al 10%.
- Orizzonte A: Orizzonte minerale, caratterizzato da accumulo di sostanza organica che ne determina il colore scuro, senza tracce di materiale parentale.
- Orizzonte O: Unici orizzonti organici, superficiali e non sempre presenti di tonalità prettamente scure dovute alla forte componente organica presenti in questi orizzonti. La loro origine è dovuta all'effetto degradativo di materiale vegetale e animale ad opera dei microorganismi presenti nel terreno. (USDA, 2015)

LAYERS OF SOIL

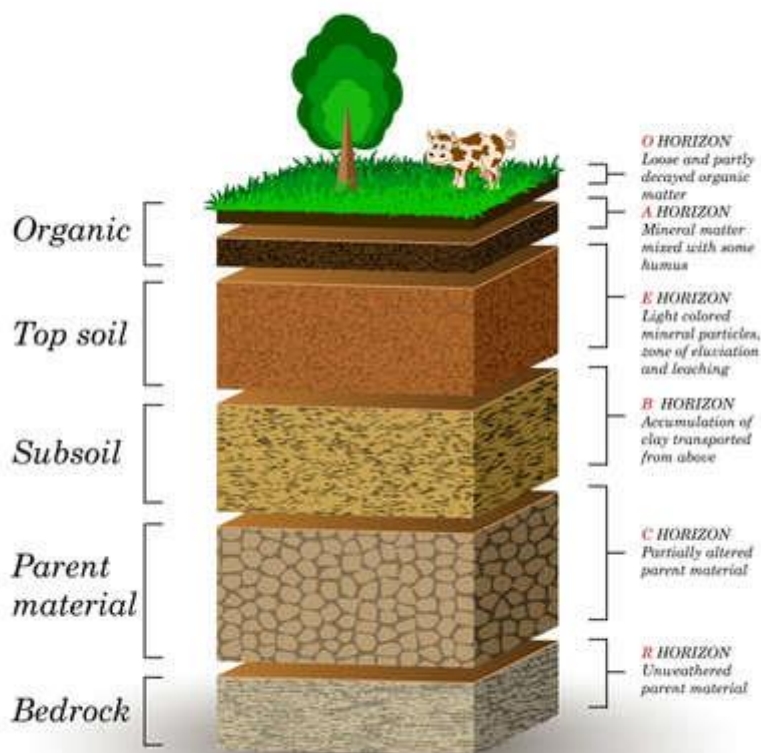


Figura 1: Profilo di un suolo e relativi orizzonti

1.1.2 INQUINAMENTO E DEGRADAZIONE DEI SUOLI PER MANO ANTROPICA

Il suolo è una risorsa naturale di inestimabile valore, in quanto è la base per la produzione di alimenti, mangimi, combustibili e servizi ecosistemici fondamentali. Esso però non è una risorsa illimitata, ciò significa che con il procedere del tempo riusciremo sempre meno ad usufruirne. Fin dai tempi più remoti, l'uomo ha ininterrottamente utilizzato le risorse a lui accessibili per i suoi scopi senza preoccuparsi delle conseguenze, e ciò si è ripercosso sull'equilibrio dell'ecosistema del nostro pianeta. L'urbanizzazione dell'uomo e lo sfruttamento di queste risorse hanno portato conseguenze notevoli nel clima del nostro pianeta, con conseguenze dirette sui suoli essendo direttamente influenzati da questo fattore, come già citato in precedenza. Negli ultimi anni si è assistito, e si continuerà ancora ad assistere, a sbalzi climatici notevoli: precipitazioni intense e prolungate laddove non dovrebbero essere previste, temperature anomale in determinate latitudini, come per esempio il sempre più preoccupante scioglimento del permafrost nelle regioni più fredde, od ancora suoli un tempo fertili che vanno incontro al triste destino della desertificazione diventando terre

aride, incapaci di trattenere acqua ed inadatte a sostenere la vita. Come se ciò non bastasse, l'uomo interviene in prima persona nel degrado del suolo, sfruttandolo con pratiche di gestione non sostenibili, pascoli eccessivi, crescente urbanizzazione (e quindi una richiesta sempre maggiore di combustibili e cibo), deforestazione, estrazione di materie prime. L'attuale tasso di degrado del suolo minaccia la capacità delle generazioni future di soddisfare i propri bisogni più elementari, risulta quindi fondamentale ricercare ed utilizzare tutte le possibili metodologie sostenibili per l'utilizzo di questa preziosissima risorsa naturale. Si stima che, ad oggi, il 33% dei suoli presenti sulla terra siano moderatamente, o nel peggiore dei casi altamente, degradati a causa di processi erosivi, di salinizzazione, della compattazione, di acidificazione e di inquinamento chimico dei suoli, causato dall'utilizzo in larga scala di fertilizzanti, ammendanti sintetici e fanghi di depurazione, spesso con contenuti di natura plastica. È proprio quest'ultimo tipo di contaminazione che andremo a prendere in esame in questa tesi, osservando le conseguenze che può portare al nostro suolo e cercando con la nostra sperimentazione di riuscire a compiere un passo in avanti verso l'attenuazione, (ed in un possibile futuro la risoluzione) di questo grave problema. (FAO, 2015)

1.2 LE PLASTICHE NEL SUOLO E GLI ELASTOMERI

1.2.1 MATERIALE PLASTICO E BIOPLASTICO

A partire dal XX secolo, i polimeri naturali, prevalentemente cellulosa e caseina, da sempre impiegati dall'uomo per svariati utilizzi, sono state sostituite dalle materie plastiche totalmente sintetiche. Numerosi studi e sperimentazioni su questo materiale vennero svolti e supportati dai governi per esigenze militari, ed a partire dal 1950 molteplici forme realizzate in materiale plastico vennero lanciate sul mercato per esercitare innumerevoli funzioni nella nostra vita quotidiana. La plastica è essenzialmente derivante dal petrolio grezzo estratto dal sottosuolo il quale andrà incontro ad un processo di raffinazione. Il petrolio, o greggio, è un'emulsione di idrocarburi, ovvero composti chimici le cui molecole sono formate da idrogeno e carbonio composto in percentuale dall'85% in carbonio, 13% idrogeno, 2% elementi vari. Il processo di raffinazione consiste in una colonna di distillazione (Fig.2) contenente dei piatti (chiamata torre di distillazione), posti in diverse altezze in base ai differenti punti di ebollizione dei vari derivati del petrolio. Questa torre è collegata ad un forno, che verrà attraversato dal greggio. Sui piatti in cima alla colonna troveremo composti idrocarburici più leggeri, con un punto di ebollizione più basso, nei piatti sottostanti avremo via via composti più pesanti, che necessiteranno di una temperatura maggiore per bollire. I principali derivati da questo processo sono olio combustibile, gasolio, cherosene,

benzina, nafta. È proprio quest'ultimo derivato, la nafta, che sottoposta al processo di cracking (pirolisi idrocarburica) permetterà di ottenere piccole molecole monomeriche (etilene) che fungeranno da base alle future plastiche polimeriche (polietilene) grazie all'aggiunta di sostanze coadiuvanti e additivi. (Wauquier, 1995)

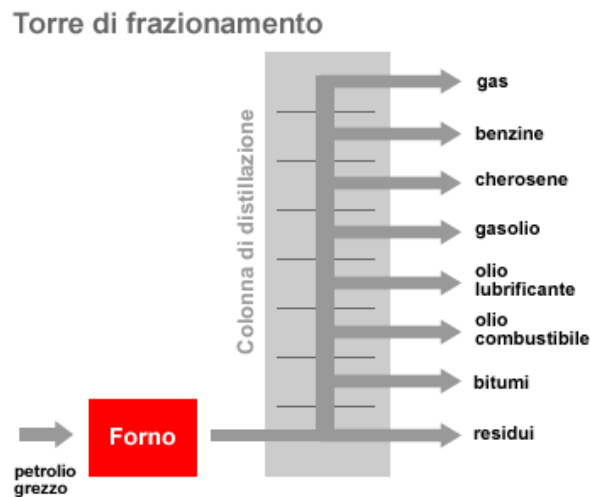


Figura 2: Dettaglio sulla torre di frazionamento per la raffinazione del petrolio

Oltre alle plastiche "convenzionali" prodotte dal processo di raffinazione appena visto, vi è anche un'altra tipologia di plastica, la quale produzione sta prendendo piede negli ultimi anni: le plastiche di origine biologica o bioplastiche. Si stima che delle 2 milioni di tonnellate di materiale plastico prodotto nel 2019 il 2% di esso sia materiale bioplastico. Le plastiche a base biologica sono polimeri sintetizzati da risorse rinnovabili come amido, zucchero, fibre naturali o altri componenti organici in composizione variabile. La produzione di polimeri da risorse rinnovabili è considerata uno dei settori dei materiali in più rapida crescita e si prevede che il contributo delle plastiche a base biologica raggiunga raggiunto circa il 2% delle plastiche introdotte sul mercato mondiale nel 2025. Secondo "european bioplastic" queste plastiche devono essere, per poter venir definite tale, o biodegradabili, o provenienti da una base biologica, oppure entrambe le caratteristiche.

Possiamo raggruppare le plastiche in tre grandi categorie: termoplastiche (una volta che vengono riscaldate, si modella la loro forma in modo che la mantengano una volta raffreddate, facilmente riciclabili), termoindurenti (una volta raffreddate mantengono una forma definitiva, non facilmente rimodellabili, molto solide e resistenti); elastomeri (consistenza gommosa, con potere ammortizzante, utilizzati in numerosissime realizzazioni come guarnizioni, tubi, tubature, ecc.).

Le plastiche hanno quindi moltissime qualità apprezzabili, risultando economiche nella produzione e facilmente versatili. Nonostante ciò, l'utilizzo incondizionato da parte dell'uomo le ha rese una grossa minaccia per il nostro ambiente. Essendo indeteriorabili, le plastiche perdurano a lungo nella natura e liberano lentamente nell'ambiente i prodotti di cui sono composte (coloranti, metalli pesanti, plastificanti, ecc.). La ricerca scientifica esplora varie opzioni per ridurre il problema, come il riciclaggio in nuovi materiali compositi, la produzione di materiale riciclabile o lo sviluppo di nuovi tipi di plastiche biodegradabili. La plastica, contrariamente al vetro, non è riciclabile all'infinito e finirà incenerita dopo un certo numero di utilizzi. Nel mondo, fra il 1950 ed il 2015 sono state prodotte 8,3 miliardi di tonnellate di plastica, delle quali 6,3 miliardi sono state buttate via, di queste 4,9 miliardi sono finite nelle discariche (e successivamente incenerite, liberando i proprio componenti tossici nell'aria) negli oceani (provocando gravissimi danni alla flora e fauna marina) e nel suolo (Lanz, 2018).

1.2.2: INQUINAMENTO DEL SUOLO AD OPERA DEL MATERIALE PLASTICO:

La produzione di plastica nel mondo è aumentata considerevolmente negli ultimi due decenni a causa dall'elevata domanda nei settori industriali e agricoli. Annualmente l'uomo produce 322 milioni di tonnellate di materiale plastico, ed è previsto un raddoppio della produzione entro i prossimi due decenni a causa dello smaltimento improprio di questi materiali. il 25% della plastica prodotta ogni anno (80,5 milioni di tonnellate) finisce nell'ambiente rendendo la plastica un contaminante ambientale onnipresente. Mentre la presenza di plastica negli oceani marini e nelle acque dolci è stata posta sotto la luce dei riflettori mondiali da diverso tempo e si stanno cercando di attuare manovre di salvaguardia ambientale, la contaminazione plastica degli ambienti terrestri, in particolare dei suoli agricoli, ha ricevuto solo di recente attenzione, sebbene rappresenti una parte importante (14%) della plastica totale che viene rilasciata nell'ambiente. Il deposito di plastica sulle aree agricole avviene in tutto il mondo in aree dove viene praticata un'agricoltura intensiva corrispondente a circa il 14% della superficie terrestre libera dai ghiacci. L'immissione di plastica nei terreni agricoli avviene attraverso l'applicazione di fanghi di depurazione come fertilizzante, l'uso di compostaggi, l'applicazione di pacciamatura (copertura del suolo con materiali luce-filtranti) e imballaggi in plastica, l'irrigazione con acque superficiali e la ricaduta atmosferica delle particelle di plastica separatesi da strumenti antropici e trasportati lungo l'atmosfera fino al loro deposito nel terreno. La plastica depositata sui suoli agricoli è costituita principalmente da polietilene, cloruro di vinile e polivinile ed acetato di etile. La degradazione della plastica depositata si verifica a causa di

agenti atmosferici fisici, interventi umani quali aratura ed erpicatura, foto ossidazione causata dalle radiazioni UV e biodegradazione ad opera dei microorganismi del terreno. Il tasso di degradazione delle particelle di plastica negli ambienti del suolo varia per i diversi tipi di materiale plastico. Mentre l'emivita media (definita come la conversione di almeno il 50% della massa del polimero in particelle più piccole) per il polietilene a bassa densità e il materiale plastico biodegradabile (la maggior parte di questi tipi di materiale è ancora in piena fase sperimentale) è piuttosto breve, dai 2 ai 16 anni, l'emivita media per il polietilene ad alta densità è molto più lungo e può arrivare 3900 anni. Le particelle di plastica di diametro compreso fra 0,1 e 5 mm, denominate microplastiche, e quelle con diametro inferiore a 100 nm, denominate nanoplastiche, risultano essere mobili, difficili da rilevare e potrebbero migrare attraverso i suoli nelle falde acquifere sottostanti seguendo il percorso analogo ai colloidali naturali (particelle <1 mm, come possono essere ad esempio le argille). Particelle di plastica nei sistemi di falda sono state infatti recentemente rilevate in un sistema di falda carsica (falda acquifera ricca di rocce sedimentarie carbonatiche) che mostra per la prima volta la capacità complessiva delle microparticelle e nanoparticelle di plastica di migrare nei sistemi di acque sotterranee (Fig.3). La migrazione di queste particelle nelle falde acquifere rappresenta un rischio per la salute umana, se le acque sotterranee contaminate vengono utilizzate per scopi di acqua potabile (Wanner, 2020).

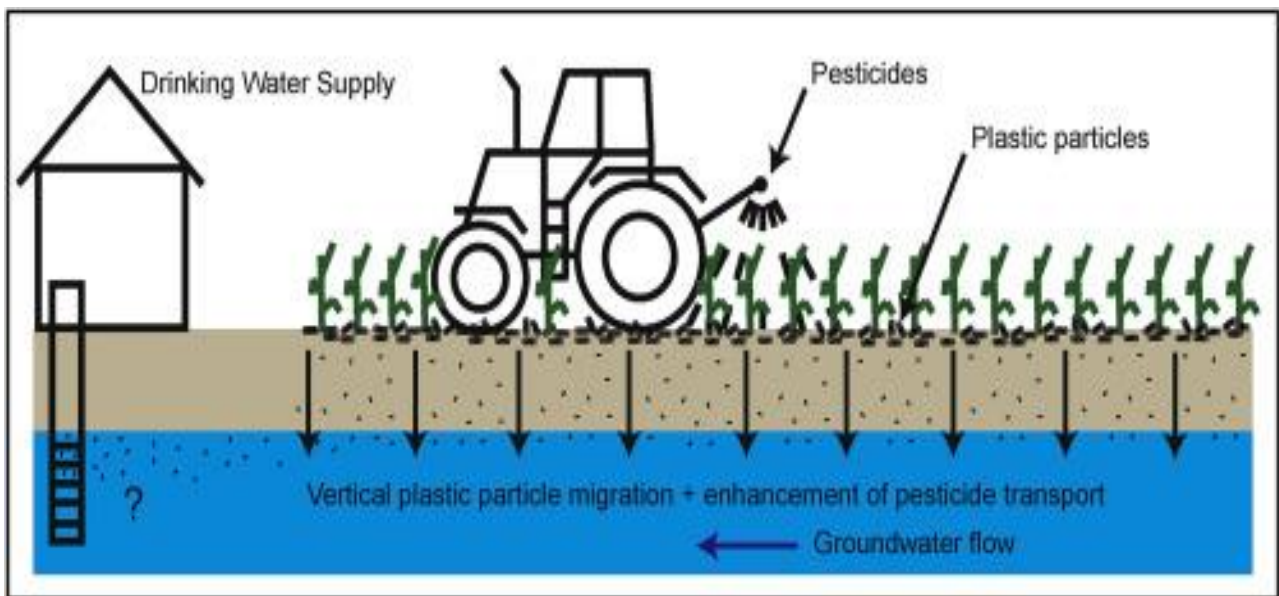


Figura 3: Esempio di interazione di particelle plastiche con pesticidi ed il conseguente inquinamento della falda acquifera.

Inoltre, l'inquinamento del compartimento terrestre da plastica derivata dal petrolio e bioplastiche ha contribuito direttamente ai cambiamenti nella composizione chimica del suolo ed ha influenzato la struttura e le funzioni dello stesso, compreso l'effetto sugli organismi presenti. Il destino e il comportamento delle particelle di plastica nel compartimento terrestre dipendono da molti fattori inclusa la loro suscettibilità alla decomposizione microbiologica. Analizzando questi effetti più nel dettaglio, si può osservare che: (Liwarska-Bizukojc, 2021)

- I cambiamenti della composizione chimica del suolo causati dalla presenza di particelle bioplastiche e plastiche inducono cambiamenti delle proprietà fisiche del suolo e influenzano vari parametri e processi del suolo come, ad esempio, spazio dei pori, capillarità, processi di bagnatura, densità apparente, umidità del suolo ed evapotraspirazione. Ciò dipende soprattutto dalla composizione chimica della plastica in questione, la sua forma, le sue dimensioni, la sua percentuale nel terreno ed il tipo di suolo in questione.
- Né la presenza di microparticelle di plastiche e bioplastiche nel suolo né i loro prodotti di lisciviazione delle plastiche hanno avuto alcun effetto sulla germinazione dei semi; tuttavia, in piante come il grano si è notato un effetto diretto sulla crescita degli organi delle piante, in particolar modo una diminuzione del diametro medio delle radici ed un allungamento delle stesse, oltre che ad una minor produzione di biomassa.
- Gli studi effettuati finora hanno dimostrato che le (bio)plastiche di solito non influiscono sull'attività biochimica dei microrganismi, in particolare dei batteri nitrificanti. Tuttavia, il numero di materiali testati, sia plastiche derivate dal petrolio che bioplastiche, è molto limitato. Pertanto, sono necessari più dati in questo settore degli studi ecotossicologici sulle plastiche.

Oltre alla plastica, un grande carico di pesticidi viene introdotto nei terreni agricoli a causa della loro ampia applicazione negli ultimi decenni. Ogni anno vengono depositate quasi 4,5 milioni di tonnellate sui terreni agricoli corrispondenti al 74% della produzione totale mondiale di. L'abbondante applicazione di questi prodotti ha portato ad una loro diffusa presenza nei terreni agricoli. A causa delle loro vaste applicazioni, sia i pesticidi che la plastica coesistono ad alte concentrazioni nei terreni agricoli ed è probabile che si verifichino interazioni plastica-pesticidi, che sono, al momento, scarsamente esplorate. Da un lato, i pesticidi potrebbero assorbirsi sulle

particelle di plastica migliorando il trasporto dei pesticidi attraverso i terreni agricoli conformemente al trasporto naturale facilitato dai colloidali. D'altra parte, le particelle di plastica potrebbero essere un ambiente favorevole per i microrganismi che promuovono la biodegradazione dei pesticidi attenuandone il trasporto attraverso i terreni agricoli. Di conseguenza, la conoscenza delle interazioni tra particelle di plastica e pesticidi è essenziale per valutare la biodegradazione dei pesticidi e il trasporto dei pesticidi attraverso i suoli agricoli. (Wanner, 2020)

Risulta quindi chiaro il danno che può arrecare la presenza di questo materiale dalle minuscole dimensioni nel suolo sia per gli esseri umani, che per gli ecosistemi in generale. In questa tesi andremo ad osservare la possibilità di degradazione di queste plastiche potenzialmente presenti in un suolo, nella fattispecie, andremo a prendere in considerazione la tipologia di plastiche chiamata elastomeri, nominate all'inizio del precedente paragrafo.

1.2.3 ELASTOMERI:

Elastomeri è la denominazione generica di polimeri, naturali o sintetici, che presentano un comportamento simile a quello della gomma naturale, sono quindi in grado di subire grosse deformazioni elastiche per poi tornare alla loro forma originale senza esserne danneggiati. Questa proprietà li rende versatili per la produzione di una vasta gamma di prodotti personalizzabili e per applicazioni critiche o complesse. Una vasta gamma di additivi può essere aggiunta all'elastomero nella sua composizione finale per garantire caratteristiche specifiche o standard prestazionali (ad esempio parametri fisici quali isolamento elettrico o conduzione, trasferimento di calore, resistenza al fuoco, adesione chimica, ecc.). Gli elastomeri si dividono in termoplastici e termoindurenti, la principale differenza è il tipo di reticolazione delle loro strutture, infatti, la reticolazione è un fattore strutturale fondamentale che contribuisce a conferire le elevate proprietà elastiche. Gli elastomeri siliconici o gomme termoplastiche, sono una classe di copolimeri ovvero una miscela polimerica (di solito polimeri lineari di plastica e gomma realizzati con una combinazione di, agenti rinforzanti, un reticolante e un catalizzatore) con entrambe le proprietà termoplastiche e elastomeriche che mostrano quindi sia i vantaggi tipici delle plastiche sia delle gomme. Gli elastomeri siliconici sono utilizzati in innumerevoli applicazioni, specialmente in ambienti difficili dove altri materiali polimerici falliscono. Ad esempio, sono innocui per il corpo umano e sono resistenti alle alte temperature richieste nei processi di sterilizzazione, rendendoli ideali per applicazioni medicali (contatto con la pelle, dispositivi medici, impianti a lungo termine, ecc.). I componenti realizzati in gomma elastomerica siliconica garantiscono lunga durata e affidabilità, anche se esposte a un ampio

range di temperature (da -50 ° C a 250 ° C) o ad esposizioni esterne estreme (umidità, UV, ozono). Le loro proprietà dielettriche e la resistenza termica sono particolarmente adatte per isolare e proteggere apparecchiature elettroniche, compresa la protezione delle linee ad alta tensione. Questi prodotti manterranno inalterate nel tempo le loro proprietà elastomeriche, tra cui un allungamento molto elevato prima del punto di rottura e / o una forte resistenza allo strappo. (Gent, 2019). Gli elastomeri vengono prodotti in seguito ad un processo di vulcanizzazione che subisce la gomma. Quando parliamo di vulcanizzazione della gomma, parliamo di un processo “termoindurente” ottenuto tramite un intervento chimico-fisico che implementa le caratteristiche meccaniche della gomma naturale. In questo processo le molecole polimeriche vengono unite da ponti di reticolazione in molecole più grosse, per limitare i movimenti molecolari utilizzando zolfo e carbonato basico di piombo. I benefici che ottiene la gomma da questo processo sono molti, perché una volta vulcanizzata, diviene più elastica, resistente alle abrasioni, impermeabile ai gas, alle azioni chimiche, all'elettricità e al calore. Questa lavorazione, infatti, impedisce alla gomma di deformarsi se la temperatura sale.

Esempi di elastomeri e le loro caratteristiche: (Tabella.1)

| Elastomero | R.Trazione (MPa) | Allungamento (%) | Densità (g/cm³) | Temperatura di esercizio Raccomandata (°C) |
|-------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------------|---|
| Gomma naturale | 17 – 24 | 750 – 850 | 0.93 | (-50) – 82 |
| SBR | 1.4 – 24 | 400 – 600 | 0.94 | (-50) – 82 |
| Nitrile | 3.4 – 6.2 | 450 – 700 | 1.0 | (-50) – 120 |
| Neoprene | 21 – 28 | 800 – 900 | 1.25 | (-40) – 115 |
| Silicone | 4.1 – 9.0 | 100 – 500 | 1.1 – 1.6 | (-115) – 315 |

Tabella 1: Esempi di elastomeri e relative caratteristiche

Ampiamente usati dall'uomo da ormai più di un secolo, la produzione mondiale di elastomeri è salita dai 5,5 milioni di tonnellate nel 1965 a circa 11 milioni di tonnellate nel 1974, raggiungendo il 70% delle gomme sintetiche prodotte a livello mondiale. Nel 1974 in Italia si è avuta una produzione di gomme sintetiche di circa 250.000 t; negli Stati Uniti, il più forte produttore mondiale, la produzione nel 1974 ha raggiunto 2.630.000 t. Negli ultimi anni si è registrato un utilizzo sempre maggiore degli elastomeri, e moltissime aziende si stanno lanciando nel campo della sperimentazione di elastomeri biodegradabili, al fine di attenuare i danni inquinanti dell'attività antropica derivata dall'utilizzo

spropositato dei materiali plastici. (Mariani, 1992). Una possibile soluzione per lo smaltimento di elastomeri presenti nei suoli agraria è data dall'utilizzo del compostaggio.

1.3 COMPOSTAGGIO

Il compost è una massa friabile di materia organica in decomposizione formatasi da processi di decomposizione, bio-ossidazione, ed umificazione di materie organiche da parte di micro e macroorganismi, in presenza di ossigeno ed ottimali condizioni termo/umiche. Se applicato ad un suolo può svolgere una funzione ammendante, migliorandone la struttura (migliore aggregazione, maggiore ritenzione idrica), apportando elementi nutritivi (principalmente composti fosfatici ed azotati) ed aggiungendo microorganismi benefici al terreno (fungendo perciò da attivatore biologico). Da un punto di vista chimico i compost commerciali sono titolati come segue: circa il 2% di tenore in azoto, fra lo 0,5 e l'1% di fosforo e circa il 2% di potassio. L'azoto dei compost è lento rilascio, ciò permette di aumentarne la disponibilità per le colture durante tutta la stagione di crescita. Il compostaggio può avvenire sia in condizioni aerobiche, sia in condizioni anaerobiche (processi fermentativi). Nel primo caso, avremo l'effetto di batteri aerobi, i quali opereranno più velocemente rispetto alla loro controparte anaerobica nei processi degradativi, risultando però meno efficaci nel degradare sostanze più resistenti. Per questo motivo, nell'ambito domestico risulta tipo il compostaggio di tipo aerobico, mentre in quello industriale si ricorre spesso a quello di natura anaerobica. Su base industriale, il compostaggio viene prodotto sulla base di scarti organici raccolti in larga scala, come ad esempio la "frazione umida" proveniente dalle nostre cucine o dagli scarti di manutenzione delle aree verdi (trattasi in questo caso di "compost verde"). Questo processo di compostaggio è adeguatamente controllato e permette un controllo ottimale delle condizioni di umidità, ossigenazione e temperatura fondamentali per la formazione di un buon compost, oltre che tener conto dell'eventuale presenza di elementi metallici inquinanti presenti nel materiale di partenza e di eventuali organismi patogeni dannosi per le colture. In ambito domestico, è possibile autonomamente produrre un compost utilizzando i propri scarti alimentari. È necessario disporre di un contenitore, chiamato compostiera (fig.4), che permetta un'ottimale ossigenazione a seguito di rimescolamenti con cadenza settimanale o bi-settimanale, ed un materiale che permetta un'efficace conservazione di calore durante la stagione fredda.

Al fine di ottenere un compost di qualità, è bene assicurarsi che il materiale in fase di decomposizione sia in condizioni aerobiche ottimali con un'accurata ossigenazione; quindi, sarà necessario rivoltarlo ed assicurarsi che vi sia un adeguato livello di porosità. Le compostiere devono essere adeguatamente isolate dall'ambiente esterno che le circonda in quanto devono mantenere una temperatura ottimale per favorire i processi biologici dei microorganismi. perciò, bisogna anche assicurarsi che il materiale possa sopportare eventuali precipitazioni, (le quali andrebbero inevitabilmente a compromettere la temperatura e quindi il processo di compostaggio), mediante l'utilizzo di coperture.



Fig. 4: Foto di una compostiera, probabilmente scattata nella fase di rimescolamento della stessa.

Se adeguatamente preparato, il compost risulterà privo di odori sgradevoli, se si eccede con scarto organico derivato da carne o pesce si rischia invece di provocare la comparsa di questi odori "nauseanti" oltre che attirare eventuali animali (come, ad esempio, i topi) nel proprio giardino. Un mucchio di compost con un corretto rapporto tra carbonio e azoto (circa di 25-30) e con un'adeguata umidità produrrà abbastanza calore durante la decomposizione per uccidere molti agenti patogeni e semi di piante infestanti. Se si eccederà troppo con materie organiche ricche di carbonio durante i processi di compostaggio otterremo del materiale troppo secco, poco adatto ai processi di biodegradazione. Se invece eccederemo troppo con l'azoto avremo un materiale troppo umido con fenomeni di putrescenza. Per quanto riguarda i parametri umici è bene mantenersi su un 40-60%

massimo di umidità effettiva, la si può controllare innaffiando più regolarmente il materiale o aggiungendo materia secca. L'espansione del compostaggio domestico permette di ridurre in modo sostanzioso peso e volume dei rifiuti solidi urbani. Numerosi comuni italiani incentivano il compostaggio attraverso uno sconto sulla tassa per lo smaltimento dei rifiuti solidi urbani ai cittadini che lo praticano in modo che sempre più individui possano avvicinarsi a questa pratica limitando i danni a livello ambientale al quale può portare una scorretta gestione dei rifiuti organici. (Melissa, 2021) (Salve, s.d.)

1.3.1 MICROORGANISMI E FASI DEL COMPOSTAGGIO

I microrganismi coinvolti nel processo di compostaggio sono molteplici e si alternano nelle varie fasi. I diversi microrganismi operano a regimi termici definiti e la loro attività è influenzata dalle temperature di processo, tanto da poterli distinguere in tre classi: psicrofili (temperature ottimali fra gli 0 ed i 30 °C), mesofili (T ottimali fra 30 e 45 c°), termofili (45° e 90°). Nelle prime fasi del processo, operano inizialmente i microrganismi psicrofili e mesofili. Successivamente, con l'innalzamento della temperatura, conseguente ad una intensa attività metabolica, si ha una forte selezione tra le popolazioni batteriche a vantaggio delle specie termofile. Se la temperatura supera il limite massimo di 90°C, l'attività microbica diminuisce progressivamente, finché la maggior parte dei microrganismi che si trovano nella matrice organica muore e il processo di compostaggio si arresta. I microrganismi si distinguono in microrganismi aerobici e microrganismi anaerobici. Il compostaggio è, per definizione un processo aerobico, caratterizzato dalla presenza di soli microrganismi aerobici. Tuttavia, può capitare, che nella biomassa si formino delle zone nelle quali la scarsità di ossigeno conduca all'innesco di fermentazioni anaerobiche. I prodotti gassosi di queste fermentazioni, (fra cui metano e acido butirrico) formano miscele dal caratteristico odore sgradevole. È importante che questi fenomeni siano di entità controllata, affinché la qualità del prodotto non sia compromessa dal prevalere di processi anaerobici.

Le fasi di trasformazione subite dalla sostanza organica nel processo di compostaggio sono due:

- Decomposizione o destrutturazione tramite bioossidazione
- maturazione.

La prima fase del processo termina con il diminuire delle fermentazioni termofile ed ha una durata limitata nel tempo; la seconda fase, denominata maturazione, è caratterizzata da un processo ad opera degli organismi mesofili con un tempo prolungato. L'obiettivo principale del processo di compostaggio è quello di ottenere un prodotto maturo da un punto di vista biologico, e che garantisca l'assenza di agenti fitotossici. Il processo di compostaggio inizia con la destrutturazione della frazione organica più facilmente degradabile (carboidrati ed emicellulose: zuccheri, acidi organici, amminoacidi) ad opera dei microrganismi aerobici, con consumo di ossigeno e liberazione di biossido di carbonio e calore. La temperatura dei cumuli, grazie all'energia originata dalle reazioni di ossidazione catalizzate dai microrganismi, aumenta progressivamente fino al raggiungimento del regime termofilo. Questa fase è nota come high rate fase e dura in genere tre settimane (i tempi possono variare a seconda del substrato e della tecnica utilizzata). Il più rapido incremento della temperatura, fino a 55-60 °C, si ravvisa nelle 24-48 ore successive all'allestimento del cumulo. Il calore deve essere adeguatamente dissipato perché un ulteriore aumento di temperatura potrebbe portare alla inattivazione della maggior parte dei microrganismi, i quali non si troverebbero più nelle loro condizioni ideali. La fase termofila ha anche grande importanza perché porta alla morte dei semi delle piante infestanti eventualmente presenti nel materiale di partenza. Perché l'attività della popolazione microbica aerobica non venga compromessa è indispensabile controllare la temperatura e rifornire la biomassa d'ossigeno; a questo scopo possono essere impiegate due tecniche, singolarmente o congiuntamente: il rivoltamento dei cumuli e l'aerazione forzata degli stessi. L'andamento e la velocità del processo sono strettamente dipendenti dai fattori che influenzano le condizioni ottimali per la vita dei microrganismi operanti nelle diverse fasi del processo. I principali parametri che influenzano le condizioni di vita dei microrganismi e che quindi vengono normalmente controllati per verificare il corretto andamento del processo sono:

- la porosità del substrato;
- l'umidità del materiale;
- il tenore di ossigeno;
- la temperatura;

La temperatura è non solo il miglior indicatore del corretto avanzamento del processo di compostaggio, ma anche quello più facilmente monitorabile. Come già accennato, nel processo di

compostaggio si distinguono dal punto di vista termico due fasi: quella termofila (tra 55-65 °C), che permette l'igienizzazione del prodotto e la inattivazione dei semi di erbe infestanti che potrebbero essere presenti nei cumuli, e quella mesofila (35-45 °C) nella quale avviene la destrutturazione delle sostanze più difficilmente biodegradabili. (BioFactory, s.d.)

La tecnologia di compostaggio è stata accettata come una tecnologia ecologica per smaltire i rifiuti organici e produrre fertilizzanti organici, potrebbe essere utilizzata per degradare materiale plastico, in quanto recentemente è stato osservato che l'abbondanza di microplastiche nei fanghi di depurazione è diminuita dopo il compostaggio e il miglioramento delle condizioni generali del compost potrebbe promuovere ulteriormente il degrado delle stesse. La degradazione della plastica è principalmente correlata alle sue proprietà e all'ambiente fisico-chimico, nonché agli effetti microbici. L'alta temperatura, l'umidità e le condizioni ricche di ossigeno nel processo di compostaggio possono accelerare l'ossidazione della plastica ed aumentarne la rugosità superficiale. Inoltre, il compostaggio potrebbe anche promuovere la rottura del legame C-C della plastica e di conseguenza fornire condizioni favorevoli per un'ulteriore biodegradazione della plastica da parte dei microbi. (Mirko cucina, 2021) Come si vedrà nei capitoli successivi, questa tesi è direttamente correlata alle proprietà degradative del compostaggio come mezzo d'alterazione di particelle plastiche elastomeriche.

2 SCOPO DELLA TESI:

Lo scopo di questa tesi è quello di verificare gli effetti del compostaggio sulla degradazione di elastomeri di natura siliconica e sperimentale. È bene specificare che, ai fini legislativi, è necessario che i materiali utilizzati nei processi di compostaggio siano autorizzati dalle normative circolanti, ovvero che solo materiale che risulti compostabile possa essere usato nelle operazioni di formazione del compost. Per questo motivo, è più corretto nel nostro caso parlare di ri-compostaggio, più che compostaggio vero e proprio, in quanto abbiamo operato con una base di partenza commerciale già pronta (il compost verde), e perciò è stato fatto ripartire il processo di compostaggio, piuttosto che iniziarlo. La sperimentazione da noi effettuata potrebbe in futuro rivelarsi un protocollo di partenza sulle operazioni da effettuare per la degradazione delle bioplastiche.

3 MATERIALI E METODI

3.1 Operazioni pre-compostaggio

La presente tesi si colloca in un progetto di ricerca più ampio, iniziato nel 2021. Questa parte del progetto ha avuto avvio nei primi mesi del 2021 ed ha avuto la durata di circa 100 giorni. L'intera attività di compostaggio è avvenuta all'interno della serra del Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari e Ambientali dell'Università Politecnica delle Marche. Per perseguire lo scopo della tesi, è stato precedentemente acquistato compost derivante da scarti di potatura del verde (compost verde) per una quantità totale di 600 Kg. Questo compost è stato associato a materiale fresco, nello specifico: *i)* scarti di chicchi di caffè, *ii)* trebbia di birra e *iii)* letame bovino. Questi materiali, definiti "starter", sono utili a riavviare il processo di compostaggio e sono stati selezionati perché oggetto di un precedente studio, per cui risultava già nota la loro caratterizzazione di base. Tali materiali sono stati ripartiti in 3 cassoni, separati al centro da un setto, in modo tale da ottenere 6 vani distinti. Ciascun box è dotato di un canale di scolo per l'allontanamento del liquido in eccesso durante il processo di ri-compostaggio. Ogni setto è stato riempito con 75 kg di compost "verde", 3.5 kg di trebbia di birra, 10 kg di scarto di lavorazione del caffè e 10 kg di letame, per un totale di 99 kg di materiale per setto. Si è proceduto con il rimescolamento della matrice così composta al fine di rendere omogeneo il materiale utilizzato. Successivamente sono stati prelevati due quantità da 1 kg ciascuno da ogni setto con cui sono stati riempiti dodici sacchetti (due per setto in modo da avere repliche) 30 x 40 cm di TNT e tessuto filtrante (Fig.6). Tale contenuto è stato poi opportunamente manipolato secondo tre differenti tipi di trattamento così ripartiti: *i)* aggiunta di sola acqua distillata, per mantenere il pH della matrice a circa 8.5; *ii)* aggiunta di acido cloridrico (HCl) 2M, in grado di abbassare il pH a circa 7 e; *iii)* acido cloridrico (HCl) 4M, che spinge il pH a valori acidi (circa 5).

In definitiva: 3 trt x 2 repliche x 2 tipologie di elastomeri = 12 sacchetti (ripartiti in 6 vani).

L'utilizzo dell'acido cloridrico comporta un abbassamento di pH nel contenuto del sacchetto e perciò esercita un'influenza diretta sulla fauna microbica adibita ai processi degradativi, in questo modo si è potuto osservare l'azione degli stessi microorganismi in un ambiente a pH basico, neutro e acido. Successivamente, 75g di polimeri, sia commerciali che sperimentali, sono stati ridotti a frammenti di circa 3-4 cm e inseriti e miscelati all'interno dei sacchetti. Precedentemente, tali frammenti, sono stati immersi per circa 5 ore in una soluzione 0,5M di H₃PO₄ (acido fosforico) e HNO₃ (acido nitrico). Questo passaggio ha reso gli elastomeri più "appetibili" per i microorganismi presenti nel compost favorendo un attacco da parte degli stessi e quindi una possibile alterazione. Il compost nei vani è

stato bagnato fino ad ottenere l'umidità desiderata (circa 60-70%). I sacchetti sono stati chiusi e inseriti nei vani.

I polimeri oggetto di studio sono stati elastomeri commerciali, siliconici, più precisamente guarnizioni per barattoli da conserva, ed elastomeri sperimentali (Fig. 5), non commerciali, in fase di progettazione definitiva. Questi ultimi, al contrario della loro versione commerciale, vedono nella loro struttura chimica prevalenza di atomi di zolfo e saltuari atomi di carbonio.



Figura 5: dettaglio sugli elastomeri siliconici e sperimentali



Figura 6: dettaglio sui sacchetti riempiti con compost ed elastomeri

3.2 OPERAZIONI DURANTE IL COMPOSTAGGIO:

Per assicurare ottimali condizioni di umidità e ossigenazione, ciascun cumulo è stato bagnato e rivoltato due volte alla settimana nelle prime fasi di compostaggio, comportando un aumento delle temperature all'interno dei box. Grazie alla presenza degli scoli sul fondo dei cassoni è stato possibile eliminare l'acqua percolante in eccesso (Figura6). Nelle fasi successive invece bagnatura e rivoltatura sono state effettuate settimanalmente, al fine di mantenere le temperature più elevate possibili, garantendo quindi un ambiente ottimale alla fauna microbica. Le temperature sono state

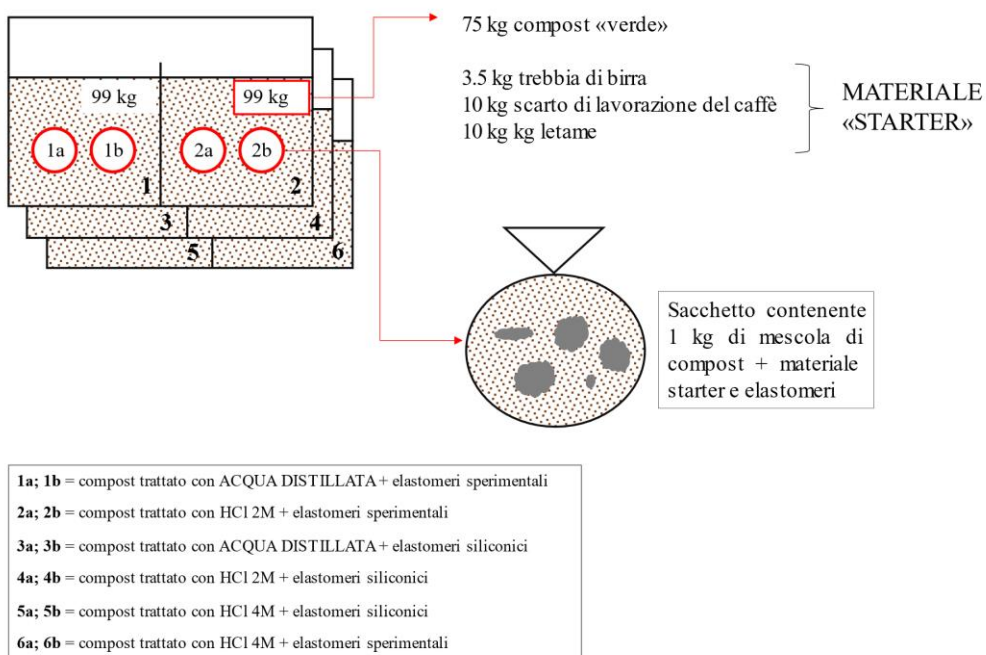


Figura 7: Schema sperimentale, con suddivisione dei contenitori in setti e relativa legenda del materiale inserito e dei trattamenti effettuati.

registrate a giorni alterni, inserendo una sonda ad una profondità di circa 25 cm in modo da registrare la temperatura nel core del cumulo, raggiungendo delle massime di 48° C. Al termine del processo di ri-compostaggio, i sacchetti sono stati e trasportati in laboratorio.

3.3 OPERAZIONI POST COMPOSTAGGIO

3.3.1 RICERCA DELLE PLASTICHE:

Una volta estratti i sacchetti dai contenitori, si è proceduto con la vagliatura del loro contenuto con l'obiettivo di estrarre gli elastomeri. Tale operazione è avvenuta mediante vagli di misura scalare dagli 8 mm ai 2 mm, i quali vanno ad agire da "filtri" non permettendo il passaggio di materiale di dimensioni superiori a quelle del vaglio in questione (Fig 8.).



Figura 8: Dettaglio sui vagli utilizzati durante la ricerca meccanica degli elastomeri di diverso diametro

Così facendo è stato possibile filtrare le plastiche di diametro più piccolo e raccoglierle, anche mediante uso di pinzette. Questo passaggio è stato effettuato più volte per garantire una maggiore accuratezza, ciò però non ha comunque garantito il totale recupero del materiale inserito in fase di pre-compostaggio. Una volta separato il materiale organico dagli elastomeri oggetto di studio, questi ultimi sono stati lavati con acqua distillata e asciugati all'aria. Prima di procedere con le analisi al microscopio elettronico, i polimeri sono stati pesati con bilancia di precisione e, quelli sperimentali, presentando eterogeneità morfologica, sono stati selezionati suddivisi in tre tipologie differenti: elastomeri a morfologia liscia, levigata e porosa (Fig. 9). I primi, a morfologia liscia, si presentano come una pellicola nera traslucida priva di alveolature, sottile. La morfologia levigata è la parte esterna dei frammenti sperimentali più grandi e spessi, di aspetto opaco, con ancora una scarsa alveolatura e una consistenza gommosa al tatto. Infine, la morfologia porosa è la parte interna dei medesimi frammenti e hanno una consistenza prettamente gommosa e sono ricchi di

screziature e di alveolature. Questa suddivisione ha permesso un più completa indagine sull'effetto degradativo del ri-compostaggio su questa tipologia di polimeri.



Figura 9: Dettaglio sulla classificazione in base alla loro morfologia degli elastomeri sperimentali

3.2.2 MICROSCOPIO ELETTRONICO ED ESAME E.D.X:

I campioni, adeguatamente preparati (Fig.10), sono stati analizzati mediante il microscopio elettronico SEM, presente nel dipartimento SIMAU dell'Università Politecnica delle Marche.

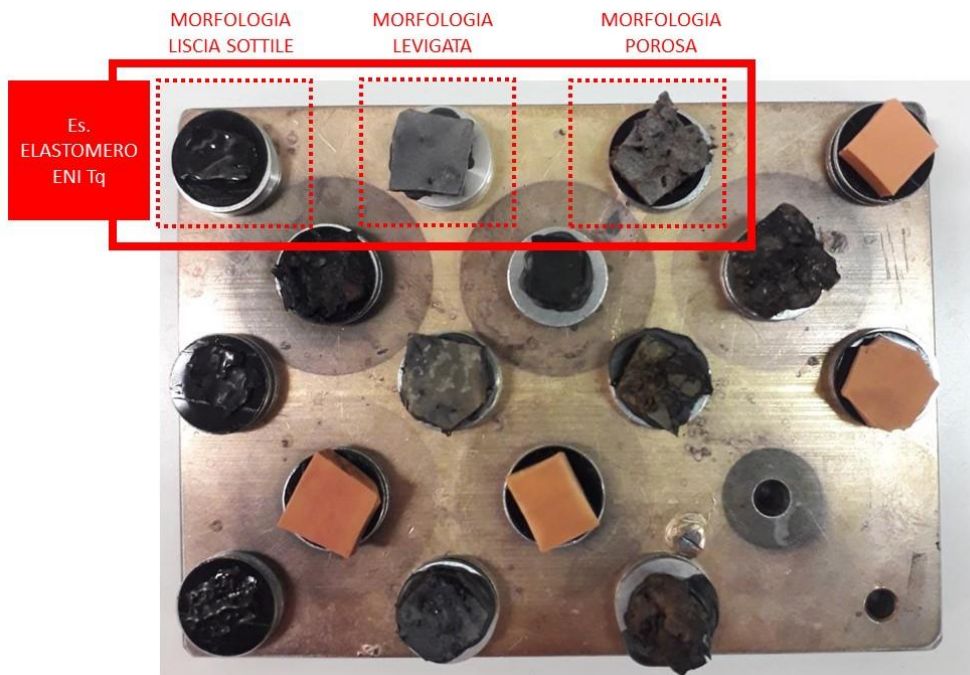


Figura 10 : Campioni di elastomeri posizionati su lastra per analisi S.E.M.

L'analisi visiva delle superfici è possibile grazie ad immagini ad altissima risoluzione a ingrandimenti crescenti (SEM mag da 100x a 100 kx). Il microscopio elettronico utilizza come radiazione gli elettroni anziché la luce, utilizzata nel tradizionale microscopio ottico. Nel microscopio elettronico a scansione (SEM da Scanning Electron Microscope, in italiano abbreviato in MES) un fascio di elettroni colpisce il campione che si vuole osservare.

I principali elementi costituenti un SEM, sono:

- Sorgente di elettroni ("Gun")
- Lenti magnetiche
- Alloggio campione
- Rilevatori per tutti i segnali di interesse
- Sistemi per l'analisi dei segnali e la formazione delle immagini

Le infrastrutture necessarie per l'utilizzo del SEM sono:

- Alimentazione elettrica stabilizzata
- Sistema per il vuoto

- Sistema di raffreddamento
- Pavimento libero da vibrazioni
- Stanza libera da campi magnetici ed elettrici ambientali

La fonte degli elettroni è descritta da un filamento nel quale scorre una corrente elettrica. Una volta riscaldatosi, esso emette elettroni in tutte le direzioni per effetto termoionico. Una volta usciti dal filamento essi vengono guidati dal campo elettrico di un elettrodo di controllo e vanno a convergere in una piccola regione dove si va a formare l'immagine sorgente. Un sistema di lenti magnetiche, definite "condenser- objective" va a formare un'immagine scalata del cross-over sul piano del campione, con un diaframma che definisce l'apertura angolare del fascio elettrico sul campione. La zona interessata verrà coperta da un passaggio di linee parallele equi spaziate. Il fascio non è fisso ma viene fatto scandire: viene cioè fatto passare sul campione in una zona rettangolare, riga per riga, in sequenza. Successivamente è stata effettuata l'analisi elementare E.D.X. (Fig.11.2). Essa consiste in un'analisi di tipo qualitativo e quantitativo degli elementi che compongono un campione preso in esame. Le analisi qualitative consistono nelle tipologie di elementi, quindi esplica la presenza o meno di determinati elementi chimici, non indicando però i vari legami presenti. Una molecola d'acqua non risulterebbe quindi come H_2O , ma come 2 molecole di idrogeno ed una di ossigeno. Le analisi di tipo quantitativo invece indicano la percentuale di concentrazione di ogni elemento nel campione. I risultati vengono espressi sottoforma di grafici con picchi caratteristici per ogni elemento e la sua relativa concentrazione. Questo test è stato effettuato in quanto compatibile con l'analisi S.E.M appena effettuata, ma già a priori sapevamo che non ci sarebbe stato di relativa utilità in quanto come si vedrà poi nel paragrafo "Risultati E.D.X" ci aspettavamo un risultato prevalentemente orientato verso la presenza di zolfo, in quanto gli elastomeri sperimentali sono prevalentemente costituiti da questo elemento (GoodHew, 2001).



Figura 11.1: Dettaglio sul S.E.M.



Figura 11.2: Dettaglio su dispositivo S.E.M. con sonda E.D.X, rappresentata dalla scatola nera collegata.

3.2.3 MISURAZIONE PH

Il pH è una grandezza utilizzata in chimica che va a misurare l'acidità (e di conseguenza il valore di basicità) di una soluzione. Esso è prevalentemente influenzato dalla presenza di idrogenioni nella soluzione circolante, dal tipo e grado di saturazione dei colloidi argillosi ed organici, dalla natura e dalla quantità delle basi presenti in soluzione. Viene espresso come il logaritmo cambiato di segno della concentrazione idrogenionica:

$$pH = - \log [H_3O^+]$$

Risulta particolarmente importante la conoscenza di questo parametro in ambito agricolo, in quanto permette di comprendere l'acidità del terreno e perciò individuare i trattamenti eventuali da effettuare per correggere questo parametro o le colture più adeguate da impiantare, dal momento che la fertilità di un terreno è direttamente collegata al grado di acidità dello stesso. Nel nostro esperimento, non avendo utilizzato un vero e proprio suolo, ma un compostaggio di natura organica, non siamo interessati a trattare il pH da un punto di vista agronomico, ma ad osservare l'effetto che questo parametro può avere nei confronti dell'attività degradativa svolta dai microorganismi presenti nel nostro compost. Basti pensare che la maggior parte dei batteri, da cui dipendono i processi di azoto-fissazione, nitrificazione, decomposizione della sostanza organica, esigono un ambiente sub-acido o leggermente alcalino (pH 6,8 – 7,2); lo scostamento da tali valori si ripercuote quindi sia sulla disponibilità di elementi nutritivi sia sul processo di umificazione, ovvero dove avviene la decomposizione di residui vegetali e animali con formazione di un complesso di sostanza organica denominato humus. L'humus è la componente della sostanza organica più reattiva da un punto di vista chimico-fisico, ed è direttamente collegato all'attività biologica del compostaggio, in quanto un buon processo di umificazione della sostanza organica può portare ad un'elevata attività microbica e quindi ad una maggiore attività degradativa, in quanto i microorganismi sfrutteranno l'humus per la loro nutrizione. Da un punto di vista chimico lo si suddivide in carbonio (52-58%), idrogeno (3,4-4,8%), ossigeno (34-39%) N (3,8%-4,1%), e viene definito come un polimero amorfo derivato principalmente da monomeri come polifenoli e chinoni tramite processi di polimerizzazione. Altre funzioni dell'humus sono quelle di fungere da cemento per la formazione di uno strato strutturale, di svolgere una funzione di tampone nei confronti di leggere variazioni di pH (è in grado di liberare uno ione che vada a compensare alla diminuzione od all' aumento di acidità) e di trattenere elementi nutritivi o metalli inquinanti. Sinonimo di un buon

humus è il suo rapporto C/N, valori fra l'8 ed il 13 indicano una buona attività microbica, in quanto i microorganismi riescono a soddisfare i propri fabbisogni energetici consumando i carboni di proteine e carboidrati presenti nel compost, valori molto elevati invece sono indice di un processo di umificazione non corretto. L'humus inoltre è dotato di una carica elettrica, prettamente elettronegativa, che viene però direttamente influenzata dal pH. Infatti, quando questo valore diminuisce, avremo un aumento della carica positiva dell'humus, mentre quando questo aumenta questa carica diventerà sempre più negativa, e questo può portare in condizioni di elevati valori di basicità al disfacimento della molecola umica, con tutte le conseguenze negative che ne comportano legate alla struttura del terreno ed alla sua attività microbica. Risulta evidente la pericolosità che un ambiente troppo alcalino possa avere sulla sostanza organica, pur non trattandosi del nostro caso, in quanto è stato utilizzato acido cloridrico nel nostro esperimento, ottenendo quindi un effetto opposto in quanto ricercavamo una diminuzione del valore di pH.

Per determinare in laboratorio questo valore si opera per via potenziometrica mediante piaccametro, una pila di concentrazione che misura la differenza di potenziale che si viene a creare tra due semipile, una a concentrazione nota e l'altra incognita. La differenza di potenziale è data da:

$$E = (RT/nF) * \ln C/Cx$$

dove C è la concentrazione nota e Cx quella incognita.

Dopo aver calibrato il pHmetro con due soluzioni tampone (una a pH 7,01, ed una a pH 4,01) l'elettrodo collegato alla sonda del piaccametro è stato lavato con acqua distillata ed immerso nel campione in modo da misurarne il pH (Fig.12). Nel nostro caso sono stati prelevati 5 gr di elastomeri e sono stati posti in una provetta *Falcon*, successivamente è stata aggiunta acqua deionizzata in

rapporto 1:2.5 (12 ml). Il tutto è stato messo in agitatore meccanico per 2 ore e poi lasciato riposare per 10 minuti. I valori di pH ottenuti vengono espressi con due cifre decimali. (Ciavatta, 2015)



Figura 12 dettaglio del piaccametro e delle provette "Falcon"

3.2.4 ANALISI C/N

La determinazione di C e N totali è stata effettuata tramite analizzatore elementare Carlo Erba CHNS-OEA 1110. Sono stati pesati circa 4 mg di campione, pesato con una bilancia di precisione a 6 cifre decimali (Fig. 13) e dotata di uno sportello richiudibile (con lo scopo di isolare il campione da possibili alterazioni della pesata), inseriti in capsule 5 x 9 mm di stagno chiuse con l'ausilio di pinzette metalliche a formare delle palline, il tutto evitando di toccarle con le mani per evitare contaminazione del campione.



Figura 13: Dettaglio della bilancia a 6 cifre decimali

Infine, l'analisi del campione è stata effettuata inserendo la pallina nell'autocampionatore dell'analizzatore. Tale strumento è costituito da un reattore di quarzo mantenuto ad una temperatura di 1000°C dove i campioni vengono combusti, ossidati e/o ridotti, una colonna cromatografica (Fig.14) dove i prodotti generatosi dalla combustione vengono separati ed un detector a conducibilità termica. Il sistema viene attraversato da un flusso di He che funge da carrier. Nel momento in cui ogni capsula viene inserita dentro il reattore si inietta una piccola quantità di ossigeno che, ossidando lo stagno della capsula a SnO₂ (diossido di stagno), provoca un aumento della temperatura fino a 1700-1800 °C (processo denominato flash combustion) favorendo la completa combustione del campione. I prodotti della combustione (CO₂ e NO_x ed eventuale SO₃) vengono trasportati dal gas carrier (He) lungo il reattore. La miscela di gas passa prima attraverso lo strato catalitico di Cr₂O₃ (triossido di cromo) e poi attraverso lo strato di CuO (ossido rameico), dove gli ossidi di NeSO₃, vengono ridotti a N₂ ed a SO₂. Successivamente i gas vengono veicolati nella colonna cromatografica dove vengono separati in quest'ordine: N₂, CO₂ e SO₂. Le quantità di N, C e S vengono rilevate dal detector a conducibilità termica. (CHNLAB, 2009)



Figura 14: A sinistra l'analizzatore elementare carlo erba mentre a destra esempio di colonne al quarzo.

3.2.5 ANALISI STATISTICHE

I dati di pH, carbonio totale e azoto totale sono stati analizzati mediante ANOVA e successivo Tukey's Honest Significant Difference (HSD) test per individuare le differenze significative fra trattamenti ($P < 0.05$) con il software R.

4 RISULTATI

4.1 ANALISI SUL COMPOST

Di seguito vengono riportati i risultati delle analisi effettuate su solo materiale ri-compostato in termini di pH, contenuto di carbonio totale (TC) e azoto totale (TN) (tabella 2).

Tabella 2- Caratterizzazione del materiale organico compostato a fine processo. In parentesi le deviazioni standard (n=2). In colonna, lettere differenti indicano medie statisticamente differenti per il post hoc Tukey's test $p < 0.5$

| ID | Trt | pH | TC | TN |
|----|--|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|
| | | | % | |
| 1 | Acqua distillata + elastomeri sperimentali | 8.05 ^{ab} (0.06) | 20.54 ^a (1.39) | 1.84 ^a (0.01) |
| 3 | Acqua distillata + elastomeri siliconici | 8.45 ^a (0.27) | 21.06 (1.07) | 2.07 ^a (0.15) |
| 2 | HCl 2M + elastomeri sperimentali | 7.73 ^{bc} (0.00) | 19.86 ^a (3.38) | 1.80 ^a (0.16) |
| 4 | HCl 2M + elastomeri siliconici | 7.93 ^{ab} (0.12) | 23.16 ^a (0.15) | 2.19 ^a (0.1) |
| 5 | HCl 4M + elastomeri siliconici | 7.68 ^{bc} (0.1) | 25.78 ^a (4.10) | 2.41 ^a (0.33) |
| 6 | HCl 4M + elastomeri sperimentali | 7.35 ^c (0.09) | 25.18 ^a (1.29) | 2.43 ^a (0.04) |

Le analisi evidenziano come il pH mostri delle differenze significative tra i trattamenti, ma, contemporaneamente, non ci sono differenze rilevanti all'interno dello stesso trattamento fra le due tipologie di elastomeri. In particolare, il compost trattato con acqua distillata, che quindi non ha subito una manipolazione del proprio pH, mostra valori che oscillano tra 8.01 e 8.64, valori molto simili al pH di partenza. Contrariamente, il pH dei campioni trattati con HCl 2M e 4M, pur partendo da un pH di circa 7 e 5, rispettivamente, hanno raggiunto valore finali vicini alla sub-alcalinità. Ciò è dovuto all'effetto tampone della componente carbonatica comunque presente nel compost. Un'altra osservazione in merito al pH è relativa alle differenze all'interno dello stesso trattamento fra elastomeri sperimentali e commerciali. Pur non essendo statisticamente significative, i campioni con il contenuto di elastomeri sperimentali, a parità di trattamento effettuato, presentano una tendenza ad avere pH minori rispetto al corrispettivo commerciale. Ciò fa supporre che si sia verificata una liberazione di zolfo a seguito di un effetto degradativo sugli elastomeri ad opera dei microorganismi. Lo zolfo, reagendo con l'acqua presente nel compost, forma l'acido solforico H_2SO_4 , contribuendo così ad una acidificazione della matrice con conseguente abbassamento del pH. Le

differenze non sono statisticamente evidenti perché si sono inseriti 75g di elastomeri in 1 kg di matrice, con conseguente effetto diluizione. Probabilmente, con rapporto polimeri: compost maggiore avremmo assistito a differenze nei valori di pH più marcate tra i campioni sperimentali e quelli commerciali. Per quanto riguarda l'analisi svolta con l'analizzatore elementare Carlo Erba per ricavare parametri di TC e TN, i valori non mostrano differenze né all'interno dello stesso trattamento, né fra trattamenti. I risultati hanno mostrato valori molto simili fra loro, con contenuti di carbonio e azoto maggiori nel compost 4M di HCl, indice di una minore attività microbica, probabilmente indotta dalla forte acidità iniziale, la quale ha condizionato l'attività microbica, ponendoli in un'ambiente non a loro ottimale.

4.2 ANALISI SUI POLIMERI

Come esposto nel capitolo precedente, gli elastomeri sono stati pesati alla fine del processo di compostaggio. I pesi degli elastomeri estratti dai rispettivi sacchetti al termine della sperimentazione sono stati riportati in tabella 3.

Tabella 3 – Pesi delle plastiche sperimentali e commerciali a fine sperimentazione. In parentesi le deviazioni standard (n=2)

| ID | Trt | Peso g |
|----|--|------------------------------|
| 1 | acqua distillata + elastomeri sperimentali | 54.06 ^c (3.17) |
| 3 | acqua distillata + elastomeri siliconici | 74.74 ^a (0.62) |
| 2 | HCl 2M + elastomeri sperimentali | 65.25 ^b (2.10) |
| 4 | HCl 2M + elastomeri siliconici | 74.78 ^a (0.26) |
| 5 | HCl 4M + elastomeri siliconici | 74.94 ^a (0.61) |
| 6 | HCl 4M + elastomeri sperimentali | 61.71 ^b (0.69) |

I risultati mostrano come gli elastomeri commerciali abbiano subito una degradazione irrilevante se non nulla, rimanendo vicino al peso di partenza. Invece, gli elastomeri siliconici hanno avuto un destino diverso a seconda del trattamento effettuato. In modo particolare si osserva come i campioni sperimentali trattati con acqua distillata abbiano subito maggiormente i processi degradativi risultando del 28% più leggeri, mentre invece i polimeri trattati con 4M e 2M presentano valori simili, calando rispettivamente in peso del 17 e del 14%, non risultando statisticamente

diversi. Ciò è probabilmente dovuto all'effetto acidificante dell'HCL che ha alterato le condizioni ottimali per il pool degradativo rallentandone l'effetto od inibendone una parte.

4.3 RISULTATI ANALISI S.E.M

I risultati delle analisi effettuate con l'ausilio del microscopio elettronico S.E.M. sono relativi alle immagini sotto riportate. In colonna si osservano ingrandimenti maggiori dello stesso campione mano, mentre il rettangolo rosso è la selezione dell'area del campione per l'ingrandimento successivo. Per poter meglio confrontare un eventuale effetto degradativo a seguito del compostaggio, sono stati analizzati al SEM campioni di elastomeri pretrattamento. Le scansioni relative agli elastomeri sperimentali sono state suddivise in base alle tre morfologie precedentemente descritte: ovvero le immagini, per ciascun trattamento, sono suddivise in morfologia liscia, levigata, porosa. Dalle immagini risultano le seguenti osservazioni:

PRE COMPOST ELASTOMERI SPERIMENTALI:

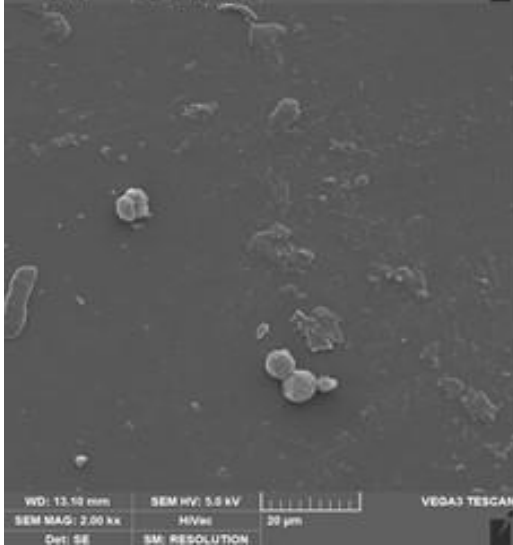
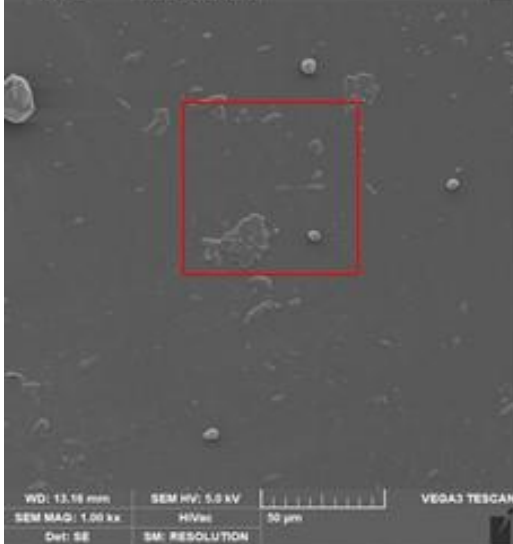
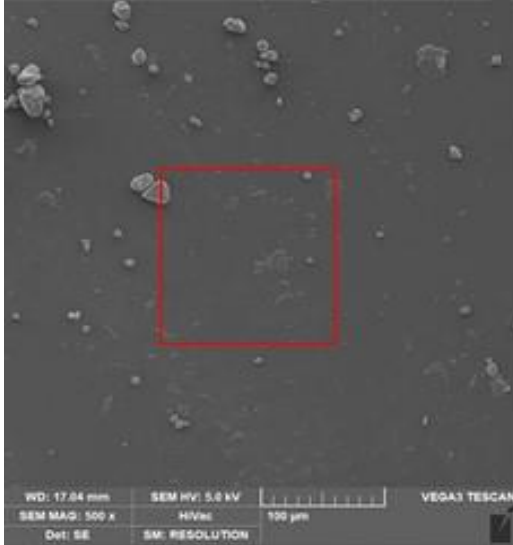
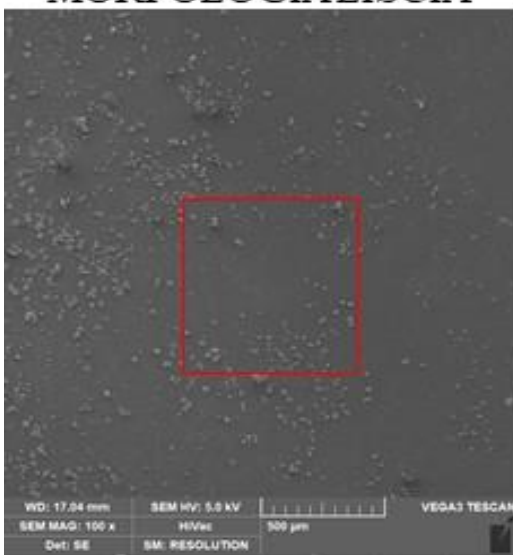
Come si è potuto constatare già ad una osservazione ad occhio nudo, i frammenti a morfologia liscia presentano una superficie uniforme, con assenza di alveolature. La morfologia levigata presenta anch'essa una superficie piuttosto omogenea, con presenza di piccoli granuli apparentemente poco adesi alla superficie, probabilmente derivanti da un non completo processo di polimerizzazione. Gli elementi a morfologia porosa invece cambiano aspetto rispetto agli altri, si evidenziano fratture e alveolature importanti, presentano del materiale non completamente unito alla superficie principale e risultano visivamente "spugnosi" rispetto alle loro controparti.

POST COMPOST ELASTOMERI SPERIMENTALI:

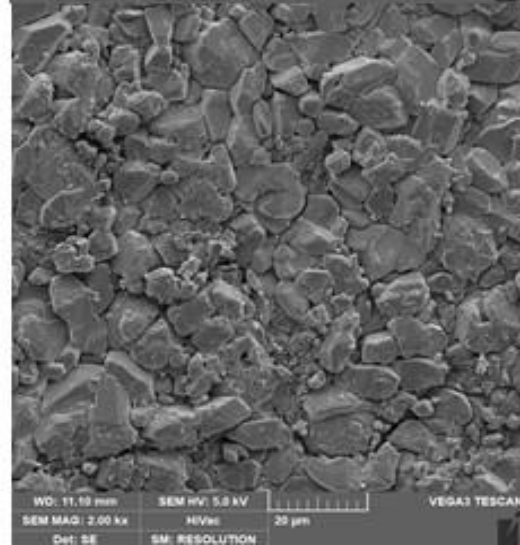
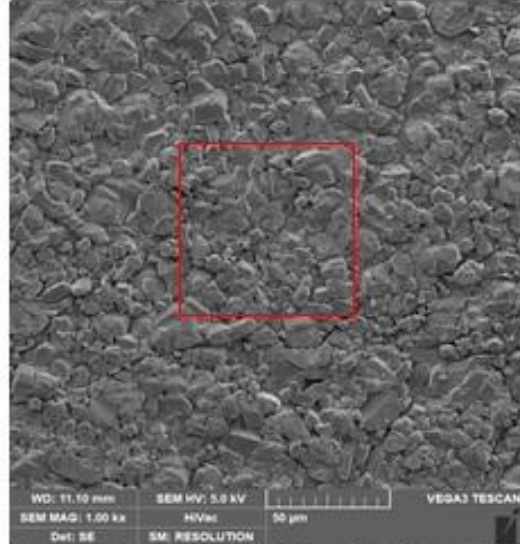
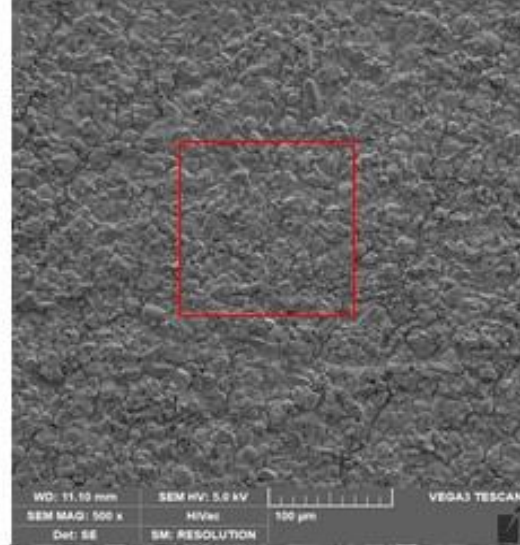
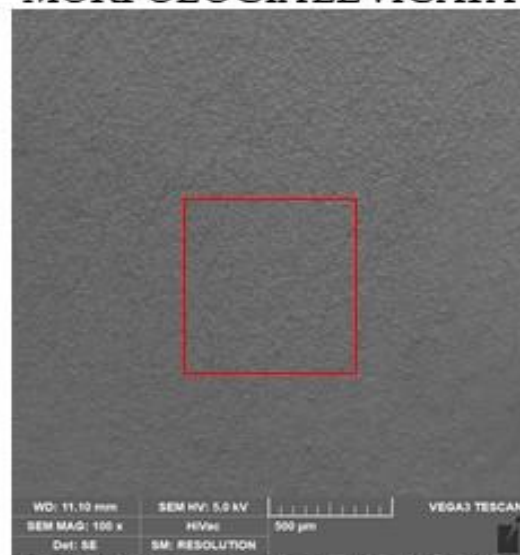
- Non trattati: gli elastomeri sperimentali trattati con acqua distillata presentano segni di degradazione in tutte le sue morfologie. In quella liscia si presentano alveolature poco marcate, segno di un'iniziale degradazione delle parti più superficiali. Nella porzione levigata possiamo notare un calo dell'omogeneità della superficie. Non si nota più la parte corpuscolare (ma questo potrebbe anche essere derivato da un'azione meccanica causata dal lavaggio) e si presentano delle alveolature più marcate, chiaro segno di alterazione. I frammenti a morfologia porosa sono molto simili a quelli levigati ma presentano evidenti cavità ed alveolature più consistenti, presentandosi visivamente più gonfi.

- Trattamento 2M HCl: i campioni non hanno subito lo stesso effetto degradativo di quelli trattati con acqua distillata. Sui frammenti di elastomeri a morfologia liscia non osserviamo alveolature superficiali ma una sorta di effetto peeling, con un leggero accenno di degradazione osservabile in piccoli strati superficiali tendenti al distacco dal corpo principale. Nei frammenti a morfologia levigata abbiamo una parte corpuscolare più presente, meno presenza di alveolature e pochi segni di degradazione. Per la morfologia porosa si nota qualche accenno di piccola alterazione, rigonfiamento e mancanza di porzioni corpuscolari. Il processo degradativo sembrerebbe essere avviato ma non ancora marcato come nel trattamento precedente.
- Trattamento 4M HCl: i campioni presentano pochissimi accenni di degradazione rispetto al trattamento con acqua distillata. I campioni lisci continuano a presentare una superficie uniforme, risultando molto simili alle loro versioni pre-compost, mostrando solo qualche timido accenno di alveolatura. La porzione levigata ha subito un leggero processo di peeling, mentre quella porosa accenna della degradazione oltre che presentare delle fessurazioni dovute probabilmente più all'effetto del HCL che all'attività microbica.

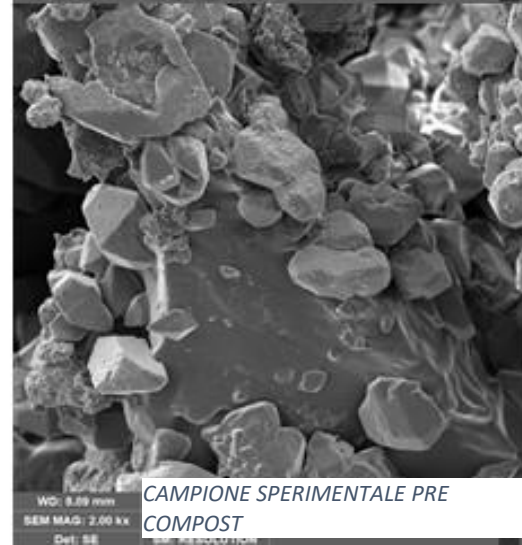
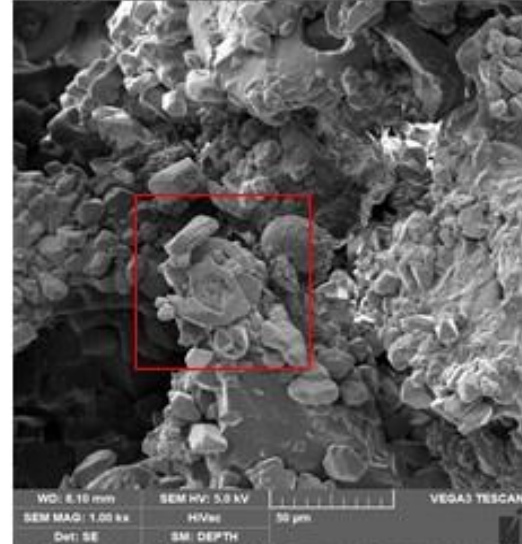
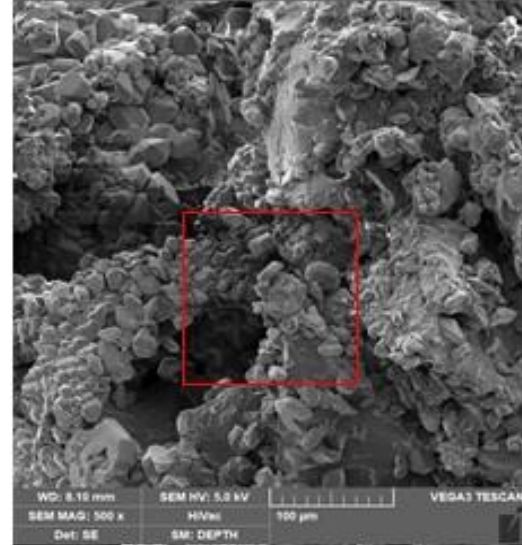
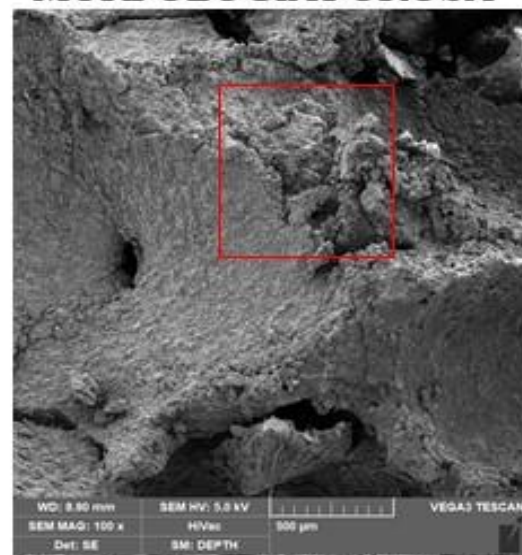
MORFOLOGIA LISCIA



MORFOLOGIA LEVIGATA

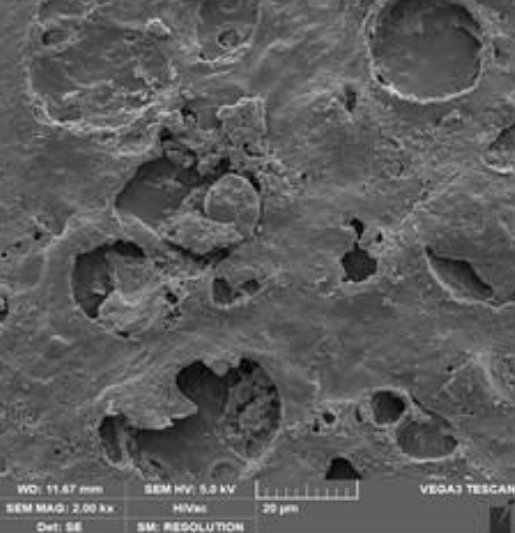
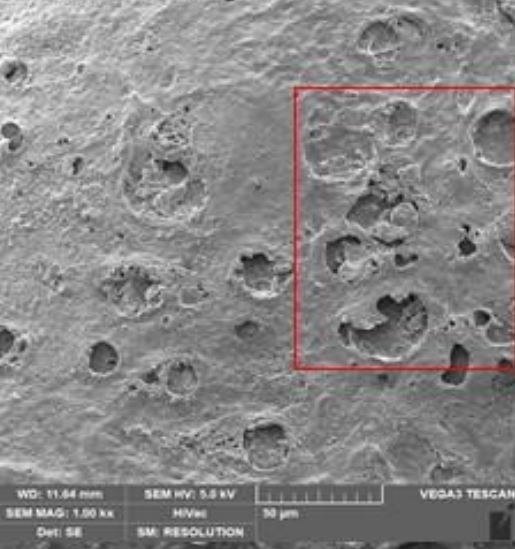


MORFOLOGIA POROSA

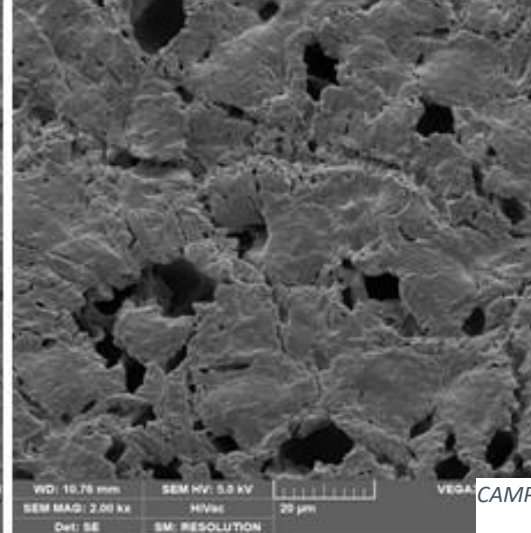
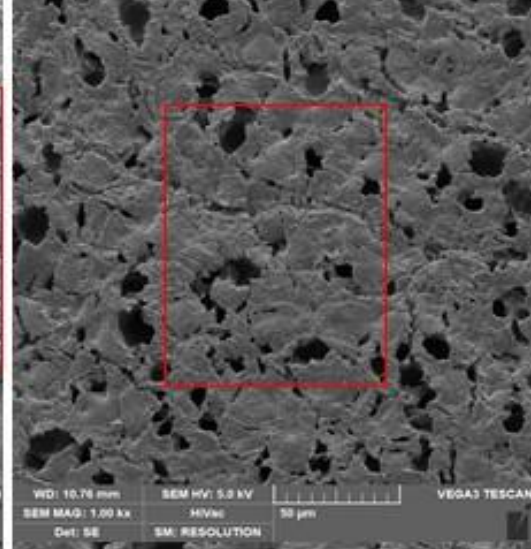
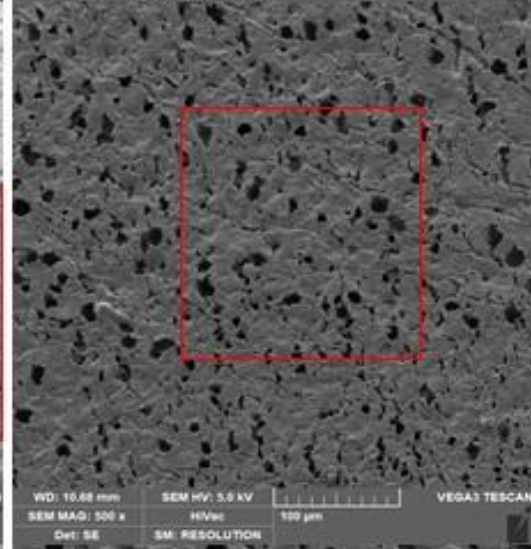
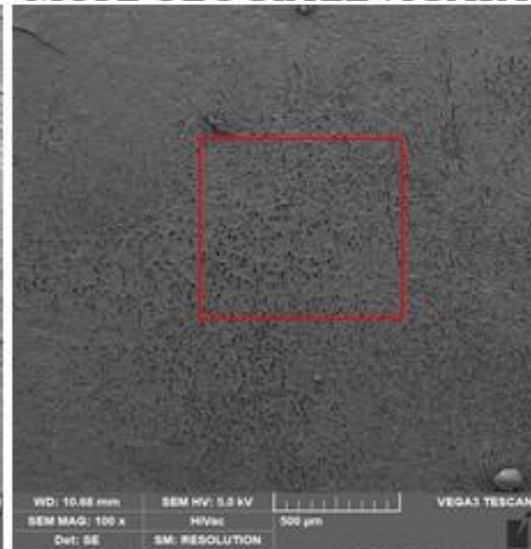


CAMPIONE SPERIMENTALE PRE COMPOST

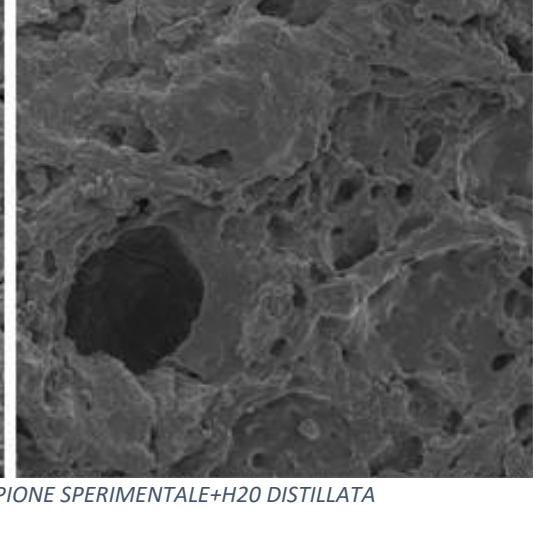
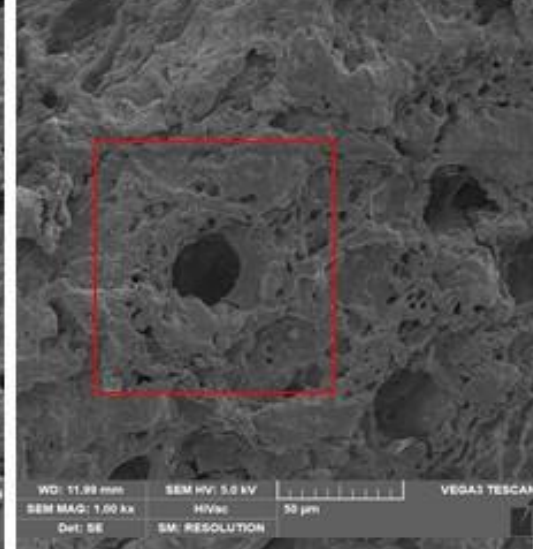
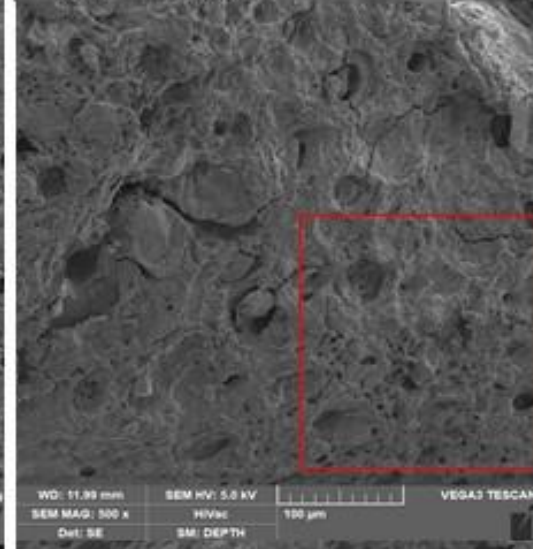
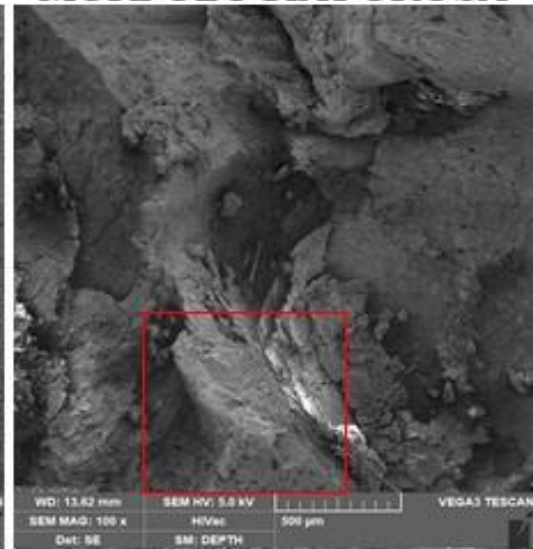
MORFOLOGIA LISCIA



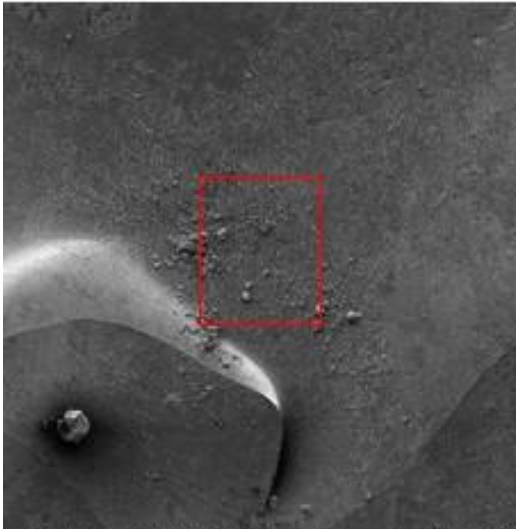
MORFOLOGIA LEVIGATA



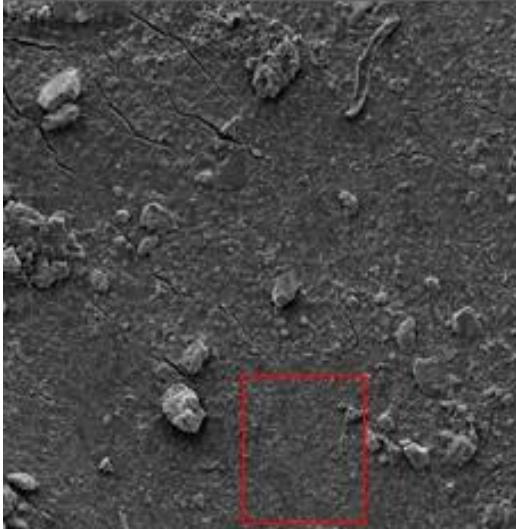
MORFOLOGIA POROSA



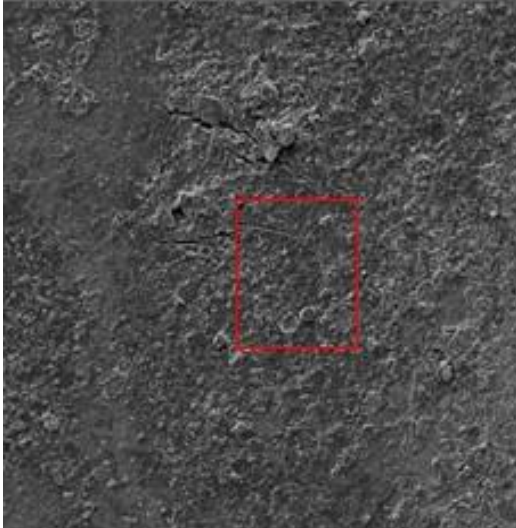
MORFOLOGIA LISCIA



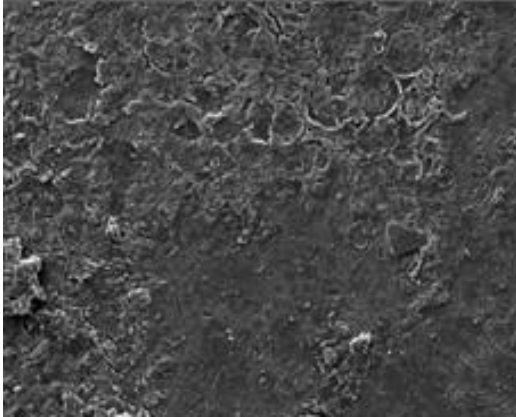
WD: 14.20 mm SEM HV: 5.0 kV
SEM MAG: 100 x HVVac
Det: SE SM: RESOLUTION



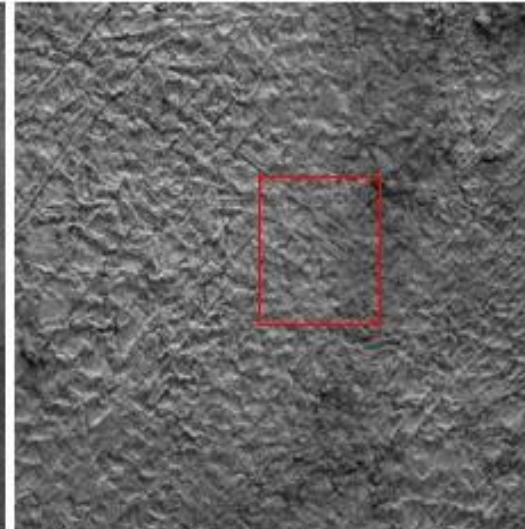
WD: 14.20 mm SEM HV: 5.0 kV
SEM MAG: 500 x HVVac
Det: SE SM: RESOLUTION



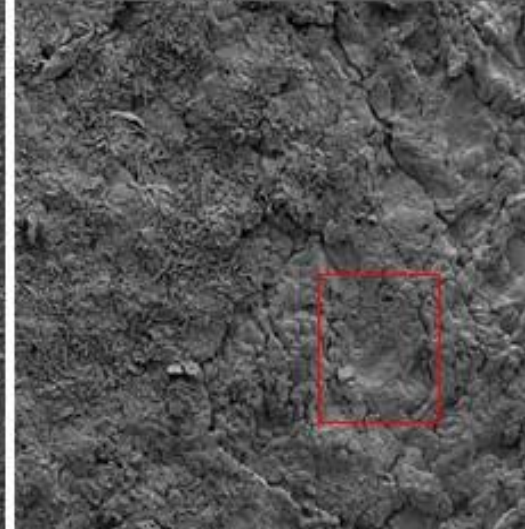
WD: 14.12 mm SEM HV: 5.0 kV
SEM MAG: 1.00 kx HVVac
Det: SE SM: RESOLUTION



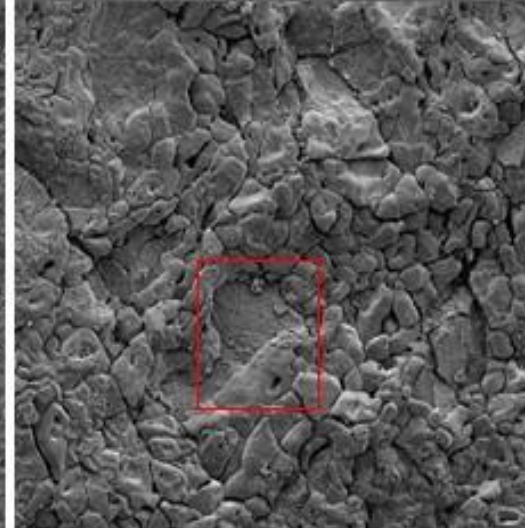
MORFOLOGIA LEVIGATA



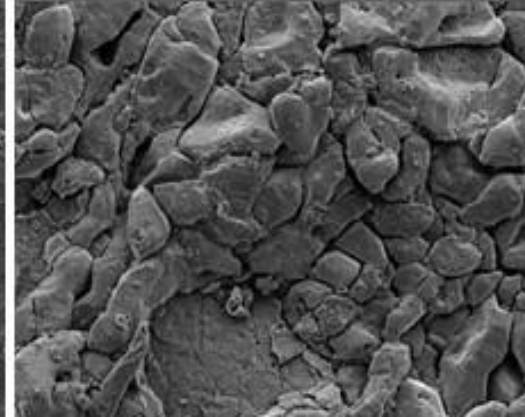
WD: 14.93 mm SEM HV: 5.0 kV
SEM MAG: 100 x HVVac
Det: SE SM: RESOLUTION



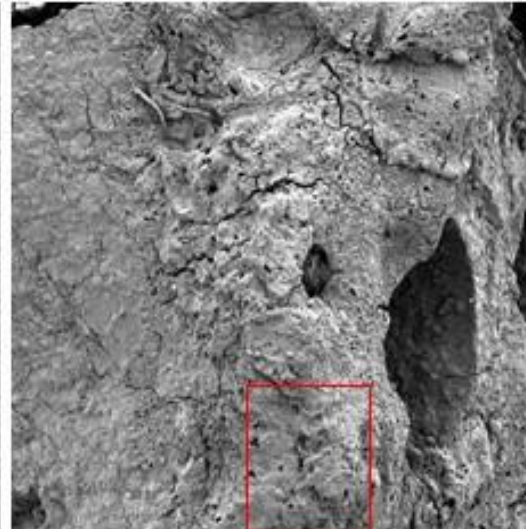
WD: 14.93 mm SEM HV: 5.0 kV
SEM MAG: 500 x HVVac
Det: SE SM: RESOLUTION



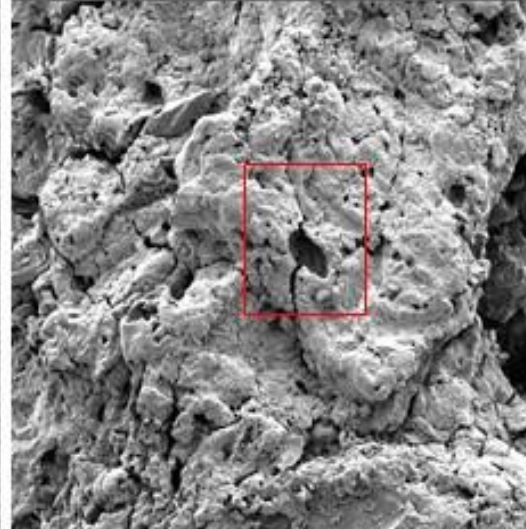
WD: 15.23 mm SEM HV: 5.0 kV
SEM MAG: 1.00 kx HVVac
Det: SE SM: RESOLUTION



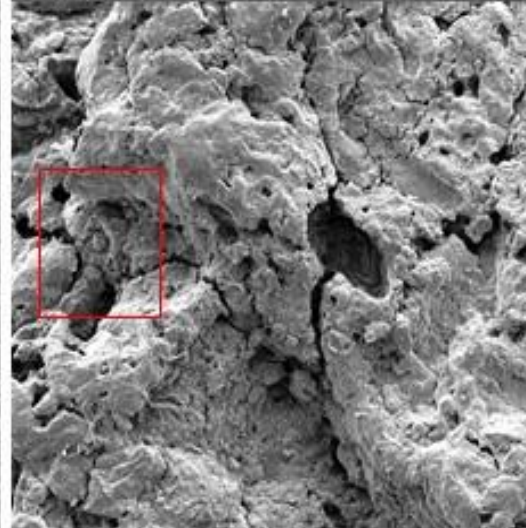
MORFOLOGIA POROSA



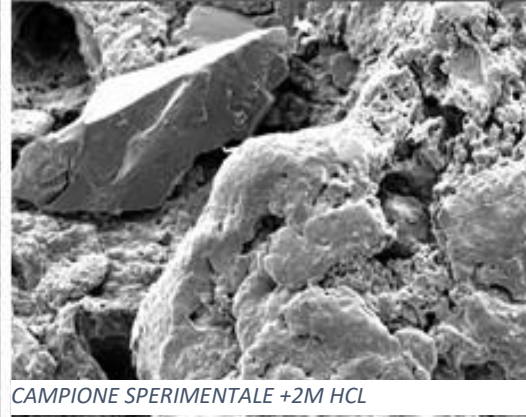
WD: 10.29 mm SEM HV: 5.0 kV
SEM MAG: 100 x HVVac
Det: SE SM: DEPTH



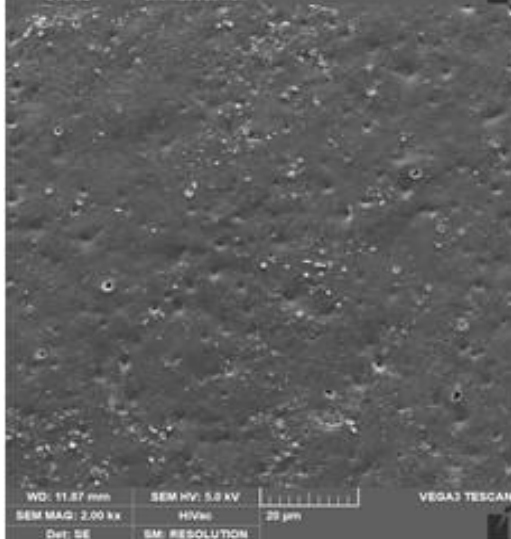
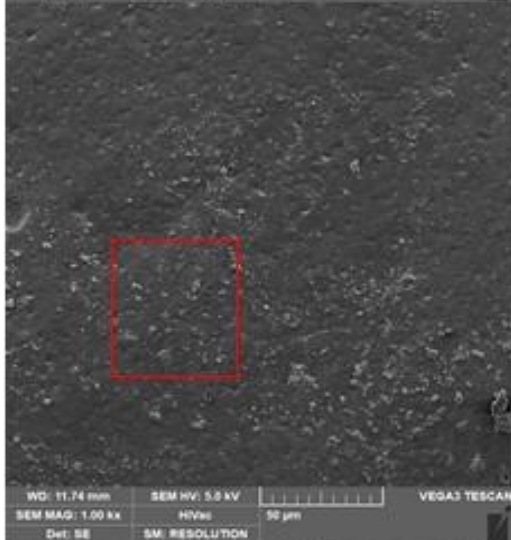
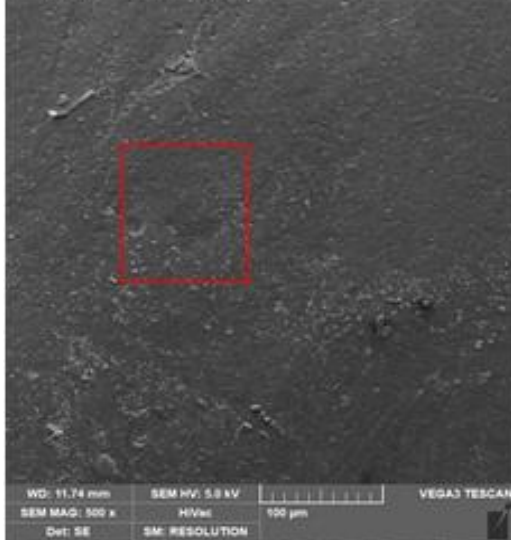
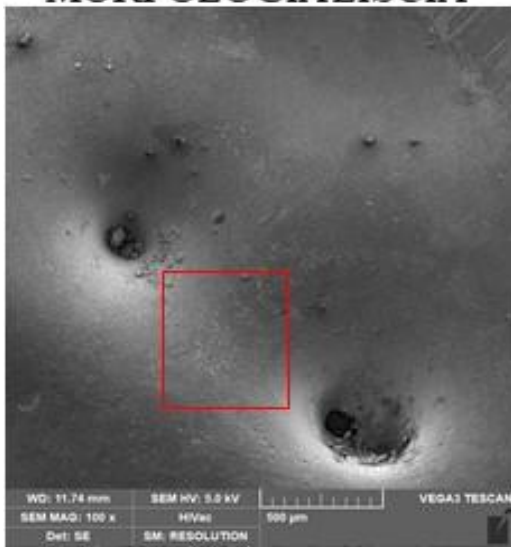
WD: 10.29 mm SEM HV: 5.0 kV
SEM MAG: 500 x HVVac
Det: SE SM: DEPTH



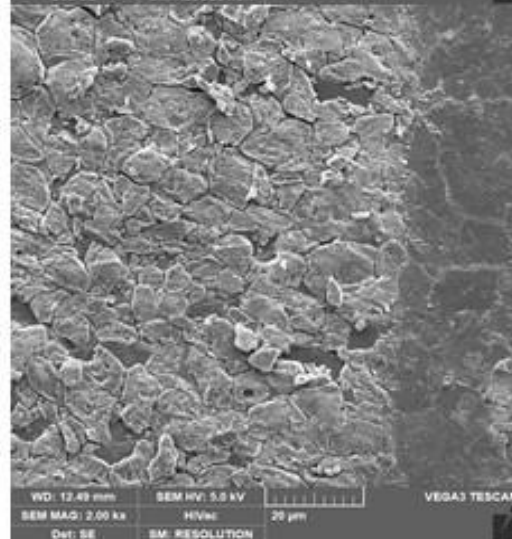
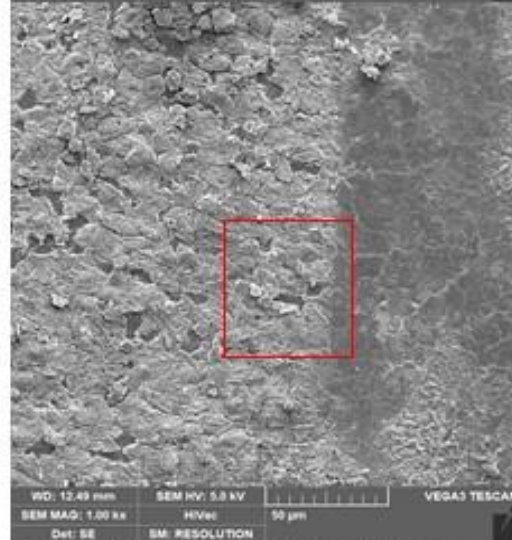
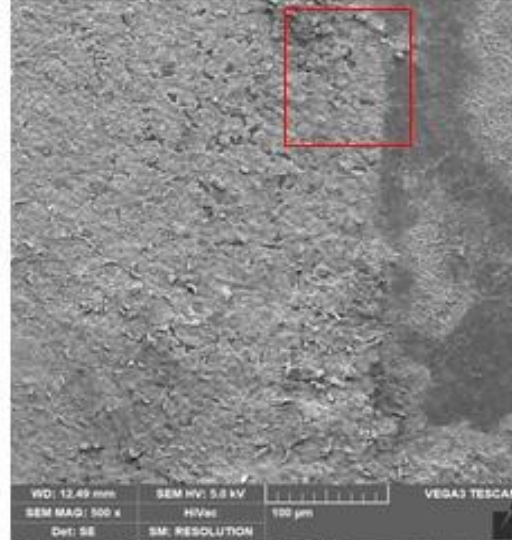
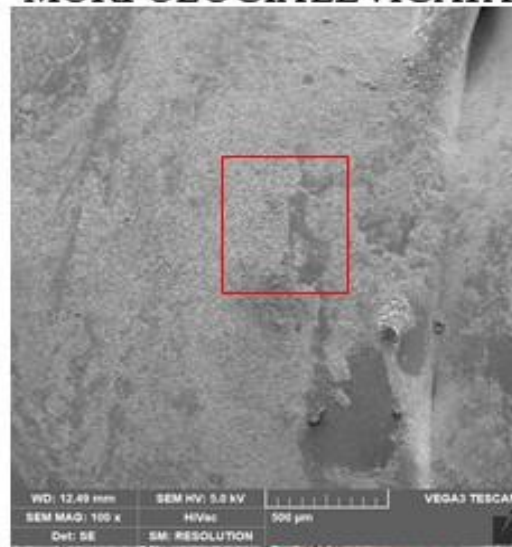
WD: 10.35 mm SEM HV: 5.0 kV
SEM MAG: 1.00 kx HVVac
Det: SE SM: RESOLUTION



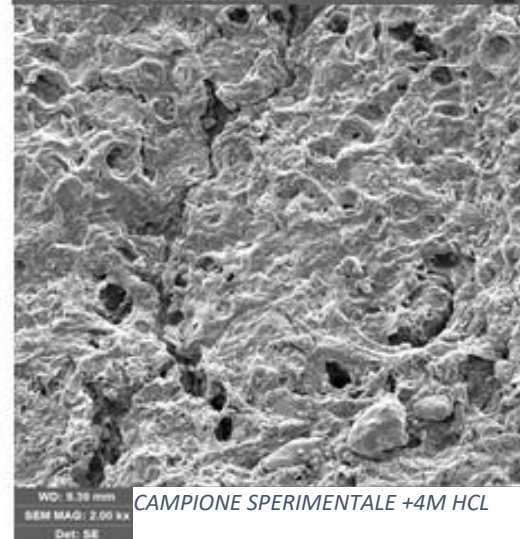
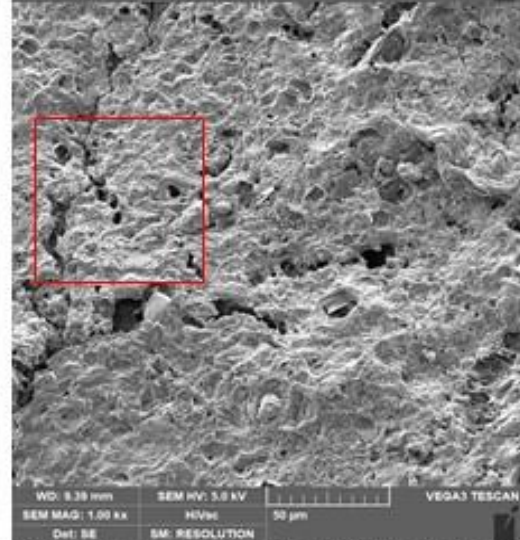
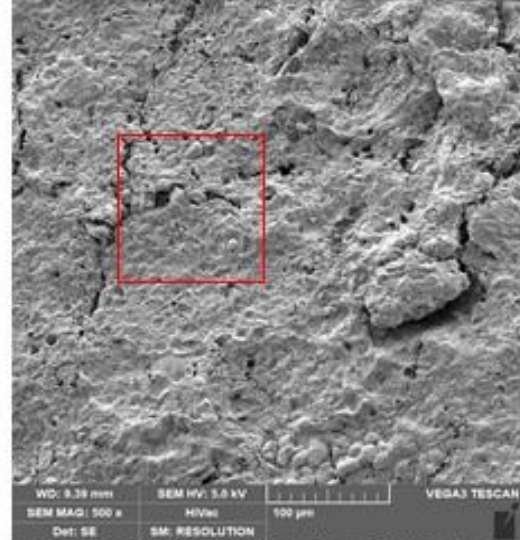
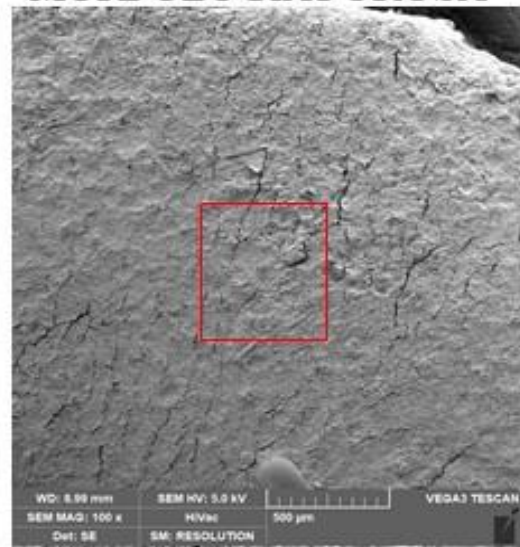
MORFOLOGIA LISCIA



MORFOLOGIA LEVIGATA



MORFOLOGIA POROSA



CAMPIONE SPERIMENTALE +4M HCL

PRE COMPOST ELASTOMERI COMMERCIALI:

Gli elastomeri siliconici presentano una struttura omogenea ed uniforme, non presentano alveolature o fratture ed il materiale è ben ancorato alla superficie principale senza presentare rigonfiamenti o strutture particolari.

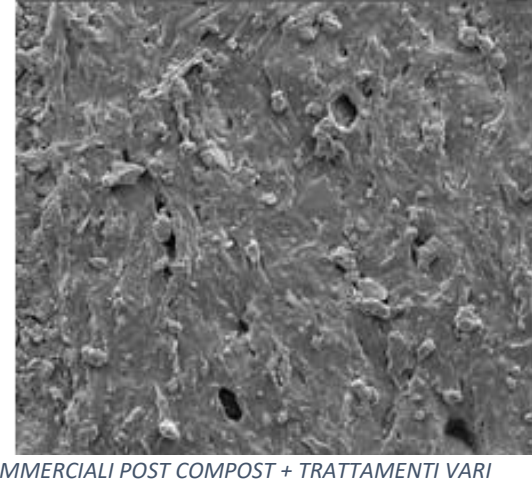
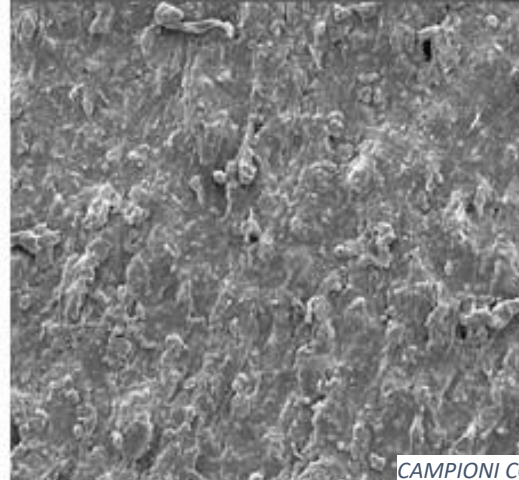
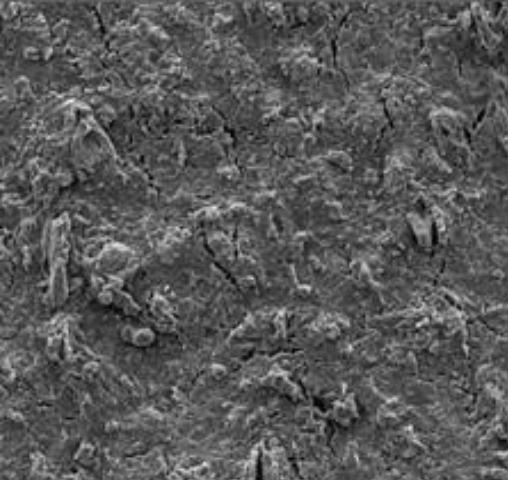
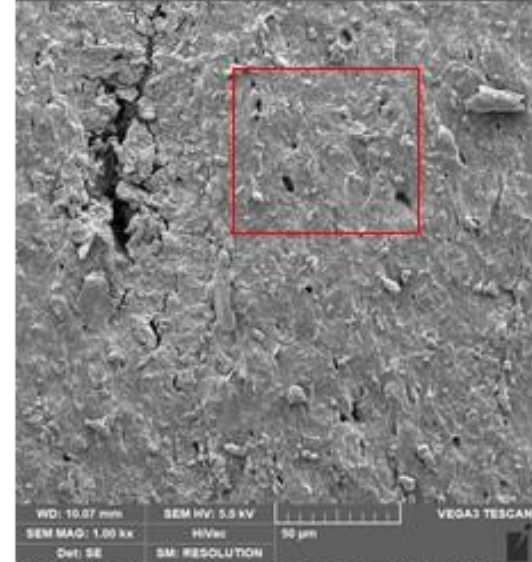
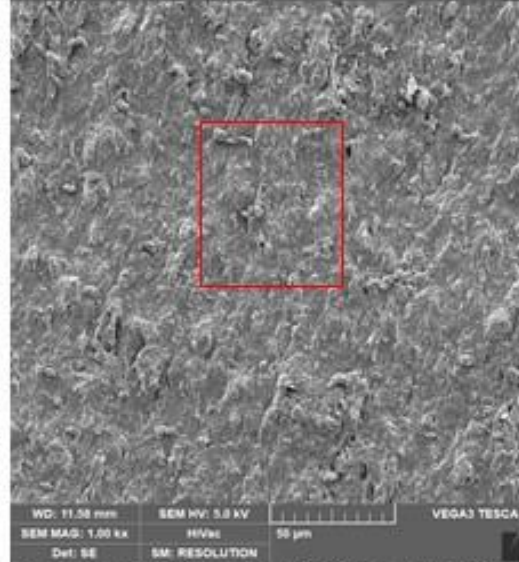
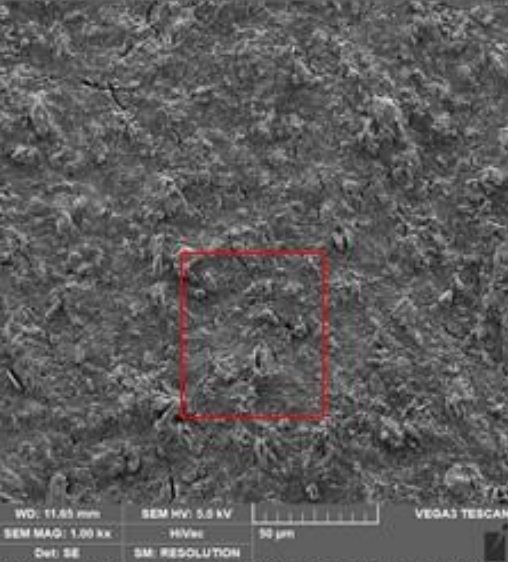
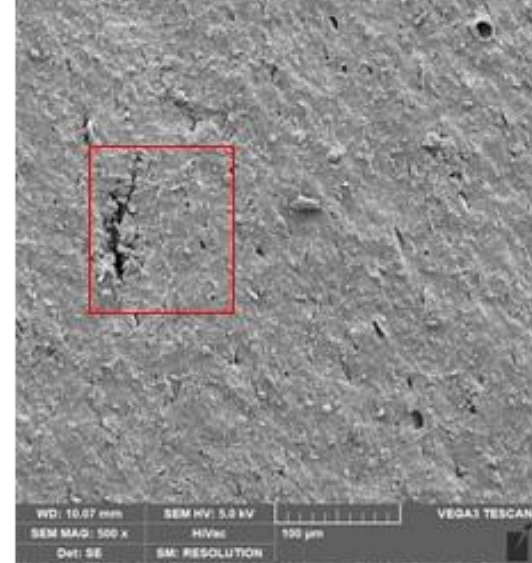
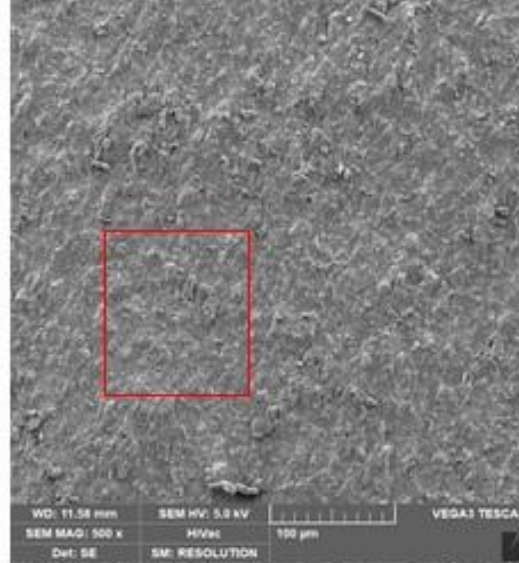
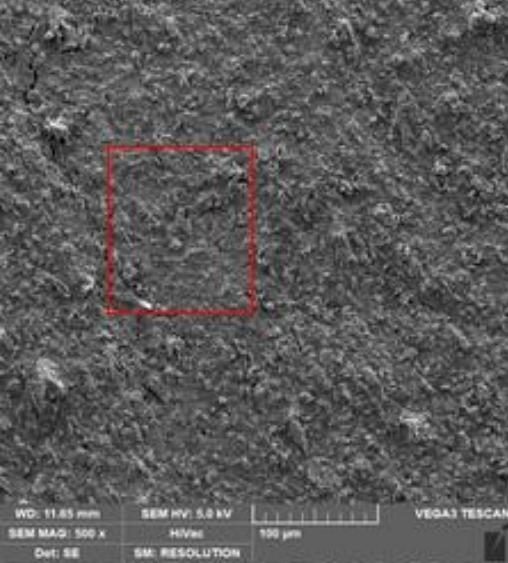
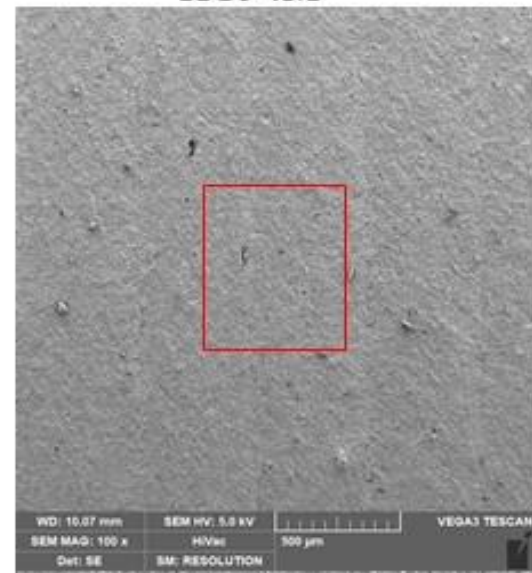
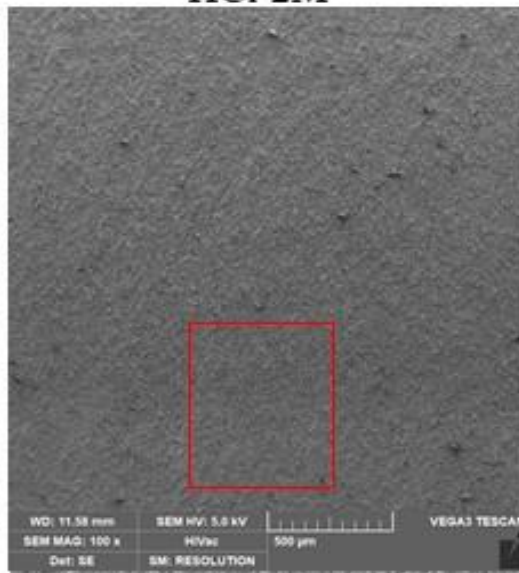
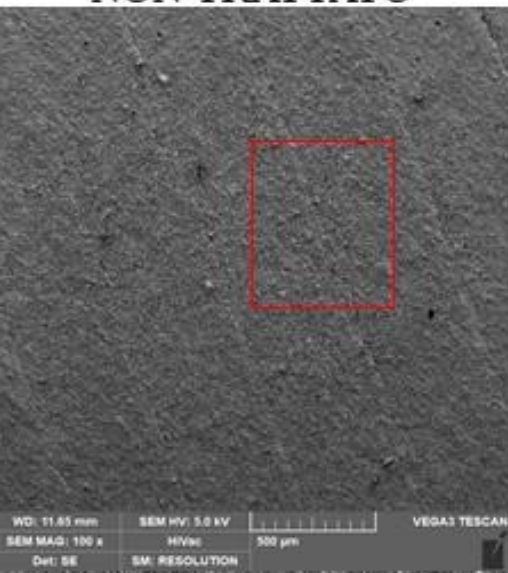
POST COMPOST ELASTOMERI COMMERCIALI:

Gli elastomeri siliconici dopo il processo di compostaggio, al contrario della loro controparte sperimentale non presentano differenze notevoli con la loro versione non compostata. Non si notano appunto differenze significative né per quanto riguarda i trattamenti confrontati fra loro né fra i campioni pre e post compostaggio. L'unica eventuale differenza è la presenza di fratture varie attribuibili all'effetto dell'acido cloridrico e non dall'azione microbica.

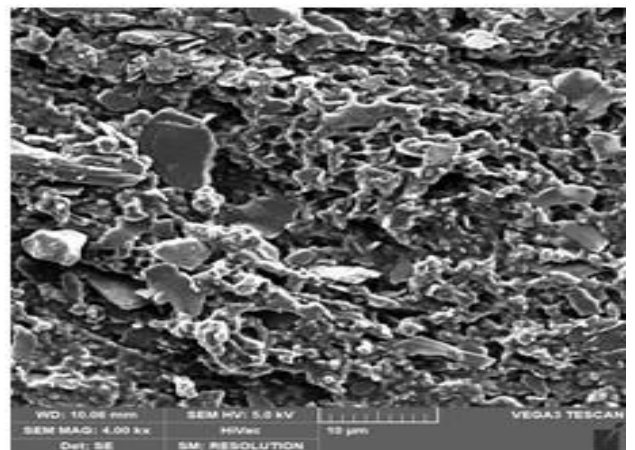
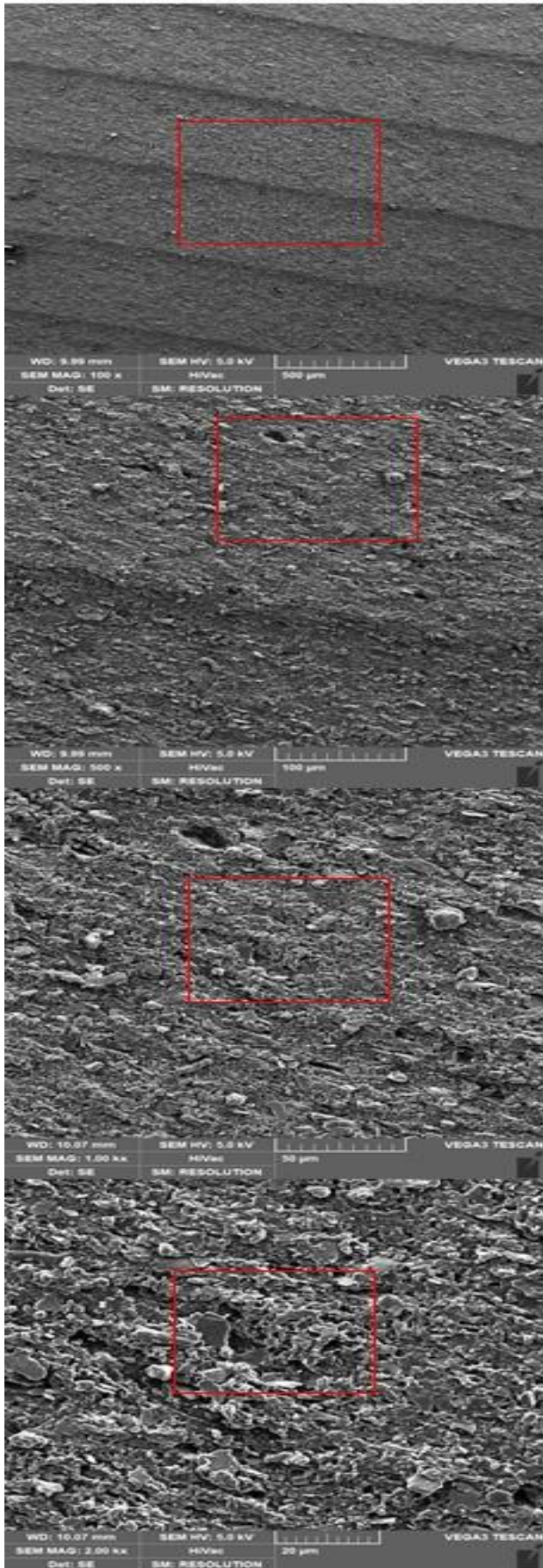
NON TRATTATO

HCl 2M

HCl 4M



SUPERFICIE SUPERIORE



4.3.1 RISULTATI EDX:

Essendo disponibile l'analisi E.D.X associata a quella S.E.M, si è provato a trarre dei risultati da essa osservando la presenza di determinati elementi. Come spiegato in precedenza, l'analisi E.D.X. consiste di avere una risposta in percentuale della presenza di un determinato elemento. Come si evince dai grafici sottostanti, gli elementi più rappresentati in qualsiasi tipo di campione, sono ossigeno, carbonio e zolfo. Non considerando il carbonio, la cui determinazione per radiazione è sempre poco attendibile per sua natura chimica, sono stati selezionati i valori di ossigeno e zolfo per poter comparare il loro rapporto ed avere un'indicazione analitica sulle ipotesi di degradazione fatte tramite le immagini SEM (Tabella 4). Bisogna tener conto, però, che la sonda non solo esprime i risultati in termini di composizione elementare della porzione di campione che va a colpire (e perciò magari in un altro punto del campione avremmo avuto risultati diversi) ma inoltre distribuisce le percentuali in base al numero di elementi che individua. È chiaro che se per esempio nel campione pre-compost di elastomeri sperimentali abbia trovato ossigeno, zolfo, e carbonio la percentuale dei primi due elementi non possa assolutamente risultare la stessa di quella della sua controparte post-compost dove invece figurano dove sono stati trovati dieci elementi. Si può concludere quindi che l'analisi con sonda E.D.X sia stato un tentativo per provare a ricavare qualche informazione in più essendo una tecnologia accoppiata al S.E.M. ma che non sia un tipo di analisi quantitativa, solo qualitativa.

ELASTOMERI SPERIMENTALI

| | O | S | O/S |
|---------------------------|--------------|--------------|-------------|
| | % | % | |
| <i>ACQUA DISTILLATA</i> | | | |
| SPERIMENTALI PRE_1 | 13,58 | 33,90 | 0,40 |
| MORFOLOGIA LISCIA | 35,98 | 12,56 | 2,86 |
| SPERIMENTALI PRE_2 | 1,94 | 79,65 | 0,02 |
| MORFOLOGIA LEVIGATA | 17,30 | 29,13 | 0,59 |
| SPERIMENTALI PRE 3 | 21,77 | 44,04 | 0,49 |
| MORFOLOGIA POROSA | 34,28 | 21,17 | 1,62 |
| <i>COMPOST 2M HCl</i> | | | |
| SPERIMENTALI PRE 1 | 13,58 | 33,90 | 0,40 |
| MORFOLOGIA LISCIA | 25,44 | 21,25 | 1,20 |
| SPERIMENTALI PRE 2 | 1,94 | 79,65 | 0,02 |
| MORFOLOGIA LEVIGATA | 10,58 | 70,56 | 0,15 |
| SPERIMENTALI PRE 3 | 21,77 | 44,04 | 0,49 |
| MORFOLOGIA POROSA | 11,23 | 53,89 | 0,21 |
| <i>COMPOST 4M HCl</i> | | | |
| SPERIMENTALI PRE 1 | 13,58 | 33,90 | 0,40 |
| MORFOLOGIA LISCIA | 22,08 | 25,95 | 0,85 |
| SPERIMENTALI PRE 2 | 1,94 | 79,65 | 0,02 |
| MORFOLOGIA LISCIA 1 | 5,5 | 62,72 | 0,09 |
| MORFOLOGIA LISCIA 2 | 12,57 | 33,88 | 0,37 |
| SPERIMENTALI PRE 3 | 21,77 | 44,04 | 0,49 |
| MORFOLOGIA POROSA | 28,49 | 23,71 | 1,20 |

ELASTOMERI COMMERCIALI

| | O | S | O/S |
|-------------------------|--------------|-------------|-------------|
| | % | % | |
| COMM. PRE | 23,20 | 3,18 | 7,30 |
| <i>ACQUA DISTILLATA</i> | | | |
| | 23,31 | 2,92 | 7,98 |
| <i>COMPOST 2M HCl</i> | | | |
| | 20,5 | 2,59 | 7,92 |
| <i>COMPOST 4M HCl</i> | | | |
| | 20,79 | 3,18 | 6,54 |

Tabella 4: Report dei valori di ossigeno e zolfo rilevati tramite analisi E.D.X. Il campione pre-compost viene direttamente confrontato con quelli post.

Dai risultati riportati nella tabella e dalle immagini sottostanti si osserva che:

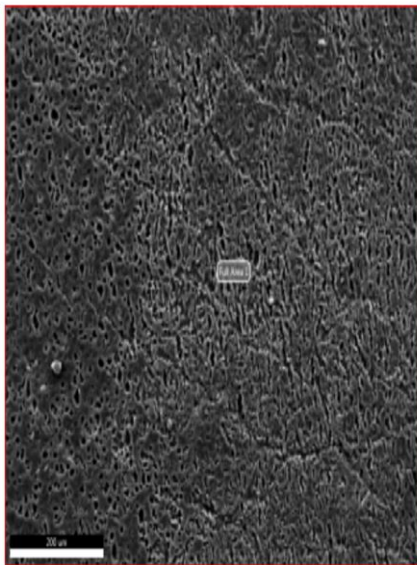
- Com'era lecito aspettarsi, gli elastomeri sperimentali hanno un quantitativo superiore in zolfo rispetto a quelli siliconici, i quali invece abbondano in tenore in carbonio. Questo per la loro composizione chimica in cui prevalgono proprio gli atomi di zolfo rispetto ai carboni.
- Sembrerebbe che vi sia un aumento in tenore di ossigeno nel materiale post compostaggio, anche se però come detto in precedenza non possiamo affermarlo con sicurezza visto che la sonda elabora i risultati soltanto nel punto in cui colpisce, fornendo quindi percentuali diverse a seconda di dove stiamo analizzando.

- Il risultato della sonda E.D.X. viene espresso nel seguente modo: immagine dell'area scansionata, tabella che riporta elementi e percentuali degli elementi ed un grafico che riporta i picchi degli stessi relativi alla loro percentuale (contenuti in quella porzione di campione).

EDAX APEX

Sample Name: **ELASTOMERO SPERIMENTALE (non trattato) post-compost - morfologia levigata**

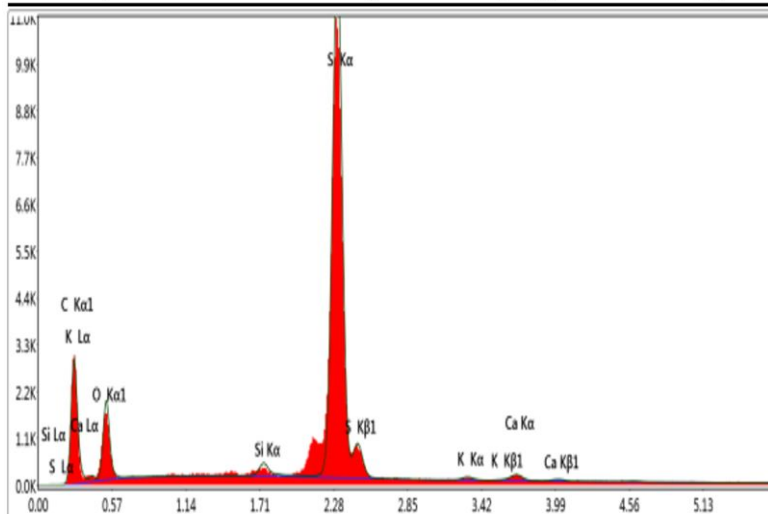
Area 1



Smart Quant Results

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K | 52.08 | 68.08 | 10.4 |
| O K | 17.3 | 16.98 | 11.34 |
| Si K | 0.5 | 0.28 | 8.78 |
| S K | 29.13 | 14.27 | 1.43 |
| K K | 0.31 | 0.12 | 23.37 |
| Ca K | 0.68 | 0.27 | 13.76 |

kV: 20 Mag: 304 Takeoff: 39.2 Live Time(s): 30 Amp Time(μs): 3.84 Resolution:(eV) 128



EDAX APEX

Sample Name: **ELASTOMERO sperimentale post-compost (non trattato) - morfologia liscia**

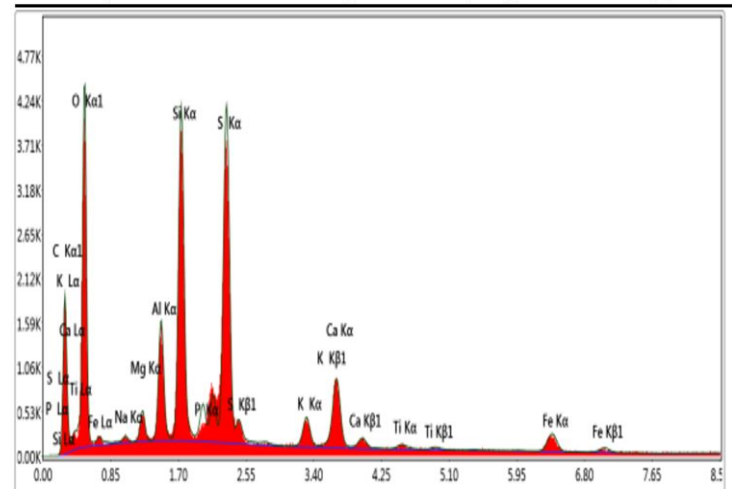
Area 1



Smart Quant Results

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K | 27.19 | 39.98 | 10.54 |
| O K | 35.98 | 39.71 | 9.89 |
| Na K | 0.29 | 0.22 | 36.13 |
| Mg K | 1.04 | 0.75 | 9.48 |
| Al K | 3.58 | 2.35 | 5.57 |
| Si K | 9.12 | 5.74 | 4.06 |
| P K | 1.18 | 0.68 | 5.6 |
| S K | 12.56 | 6.92 | 3.25 |
| K K | 1.6 | 0.72 | 7.84 |
| Ca K | 4.56 | 2.01 | 4.18 |
| Ti K | 0.32 | 0.12 | 29.72 |
| Fe K | 2.57 | 0.81 | 6.54 |

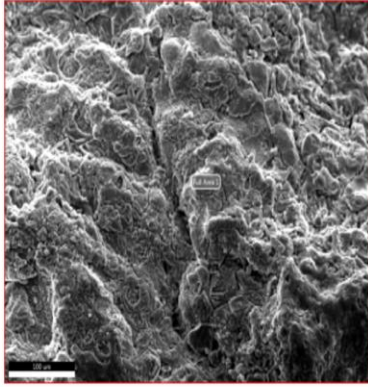
kV: 20 Mag: 388 Takeoff: 39.2 Live Time(s): 30 Amp Time(μs): 3.84 Resolution:(eV) 128



EDAX APEX

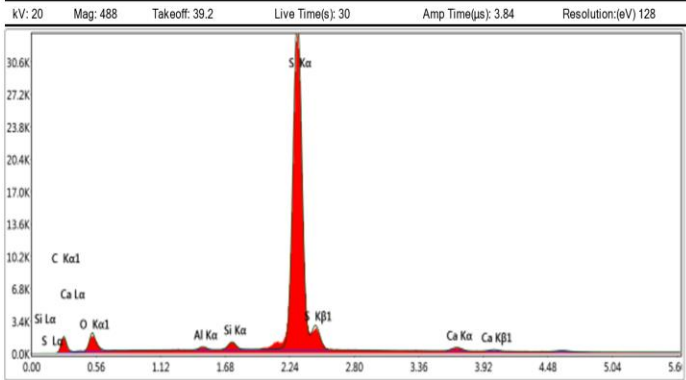
Sample Name: **ELASTOMERO SPERIMENTALE post-compost (2M HCl) – morfologia porosa**

Area 1



Smart Quant Results

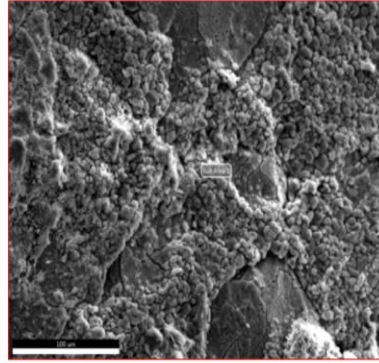
| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K | 32.24 | 52.15 | 11.41 |
| O K | 11.23 | 13.64 | 11.81 |
| Al K | 0.42 | 0.3 | 8.48 |
| Si K | 0.9 | 0.62 | 5.07 |
| S K | 53.89 | 32.65 | 1.35 |
| Ca K | 1.32 | 0.64 | 6.86 |



EDAX APEX

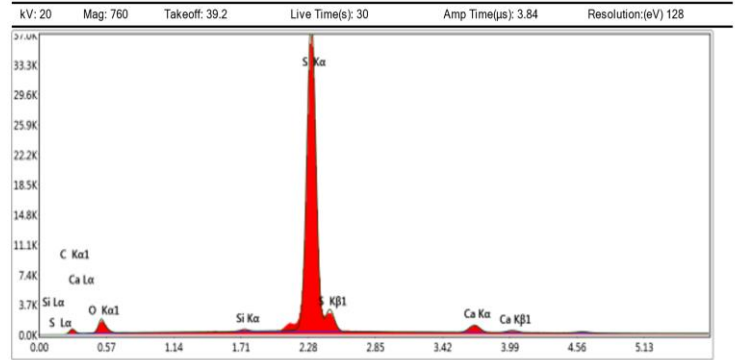
Sample Name: **ELASTOMERO SPERIMENTALE post-compost (2M HCl) – morfologia levigata**

Area 1



Smart Quant Results

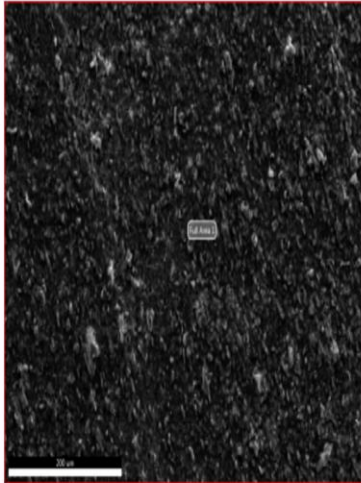
| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K | 14.67 | 29.14 | 12.98 |
| O K | 10.58 | 15.78 | 12.06 |
| Si K | 0.33 | 0.28 | 9.79 |
| S K | 70.56 | 52.5 | 1.33 |
| Ca K | 3.86 | 2.3 | 5.33 |



EDAX APEX

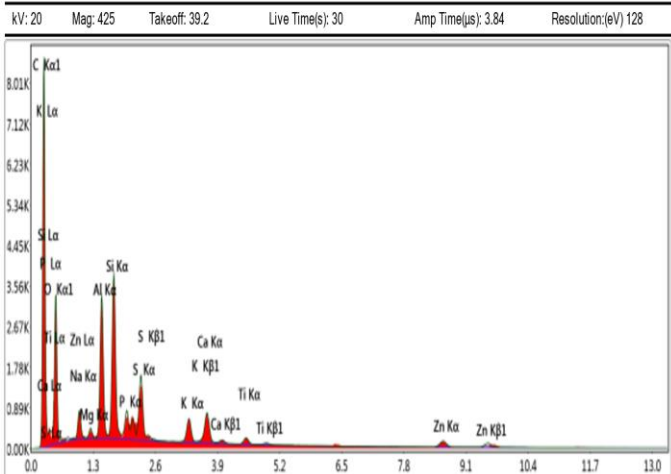
Sample Name: **ELASTOMERO SILICONICO post-compost non trattato**

Area 1



Smart Quant Results

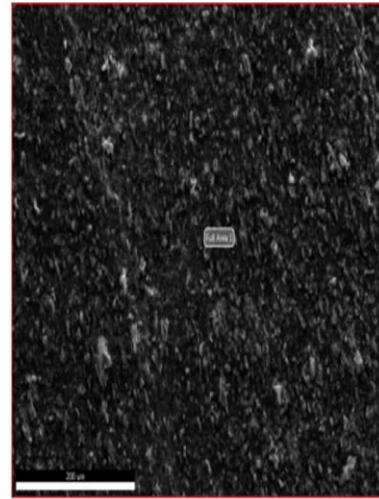
| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K | 54.67 | 68.01 | 8.7 |
| O K | 23.31 | 21.77 | 10.66 |
| Na K | 0.07 | 0.05 | 81.67 |
| Mg K | 0.4 | 0.25 | 12.48 |
| Al K | 5.16 | 2.86 | 4.57 |
| Si K | 5.6 | 2.98 | 4.1 |
| P K | 1.11 | 0.53 | 5.67 |
| S K | 2.92 | 1.36 | 3.91 |
| K K | 1.57 | 0.6 | 5.88 |
| Ca K | 2.43 | 0.91 | 4.72 |
| Ti K | 0.65 | 0.2 | 11.55 |
| Zn K | 2.11 | 0.48 | 7.18 |



EDAX APEX

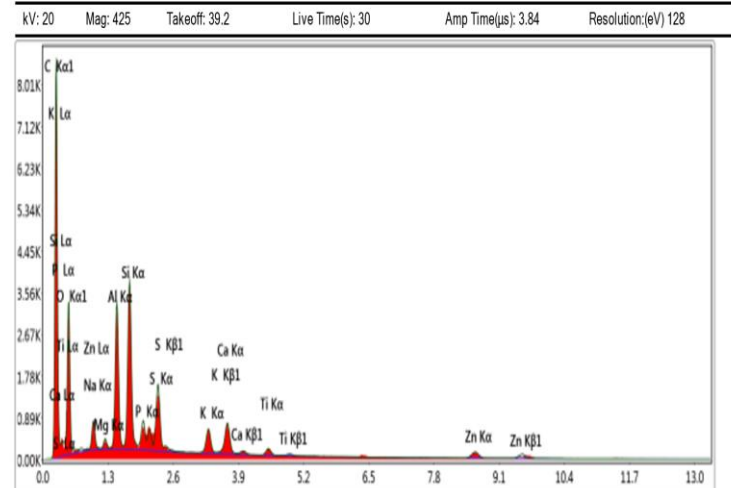
Sample Name: **ELASTOMERO SILICONICO post-compost non trattato**

Area 1



Smart Quant Results

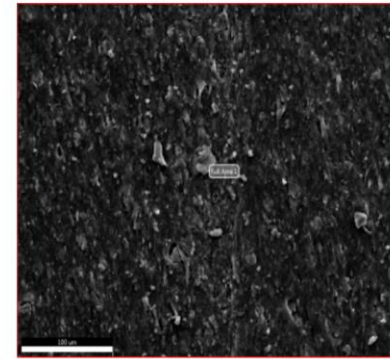
| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K | 54.67 | 68.01 | 8.7 |
| O K | 23.31 | 21.77 | 10.66 |
| Na K | 0.07 | 0.05 | 81.67 |
| Mg K | 0.4 | 0.25 | 12.48 |
| Al K | 5.16 | 2.86 | 4.57 |
| Si K | 5.6 | 2.98 | 4.1 |
| P K | 1.11 | 0.53 | 5.67 |
| S K | 2.92 | 1.36 | 3.91 |
| K K | 1.57 | 0.6 | 5.88 |
| Ca K | 2.43 | 0.91 | 4.72 |
| Ti K | 0.65 | 0.2 | 11.55 |
| Zn K | 2.11 | 0.48 | 7.18 |



EDAX APEX

Sample Name: **ELASTOMERO SILICONICO post-compost 4M HCl**

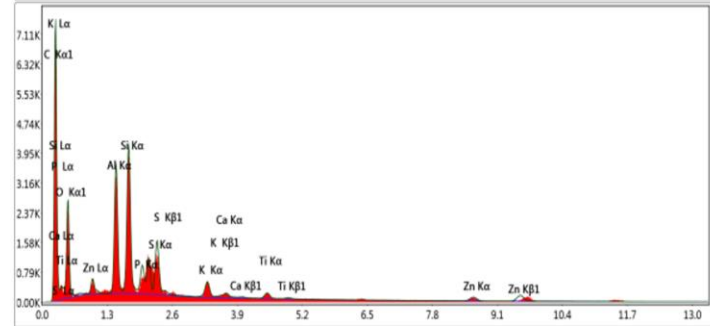
Area 1



Smart Quant Results

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K | 57.69 | 70.7 | 8.9 |
| O K | 20.79 | 19.13 | 10.84 |
| Al K | 5.99 | 3.27 | 4.31 |
| Si K | 6.6 | 3.46 | 3.98 |
| P K | 1.46 | 0.69 | 4.89 |
| S K | 3.18 | 1.46 | 4.07 |
| K K | 1.37 | 0.52 | 8.7 |
| Ca K | 0.44 | 0.16 | 20.11 |
| Ti K | 0.74 | 0.23 | 13.98 |
| Zn K | 1.74 | 0.39 | 6.77 |

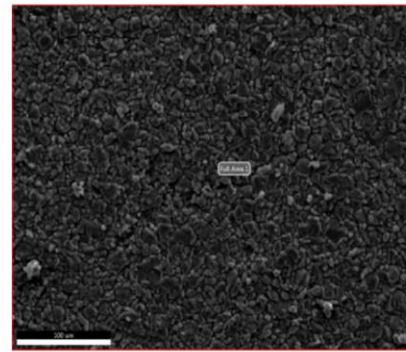
kV: 20 Mag: 654 Takeoff: 39.2 Live Time(s): 30 Amp Time(μs): 3.84 Resolution:(eV) 128



EDAX APEX

Sample Name: **ELASTOMERO SPERIMENTALE PRE COMPOST - MORFOLOGIA LEVIGATA**

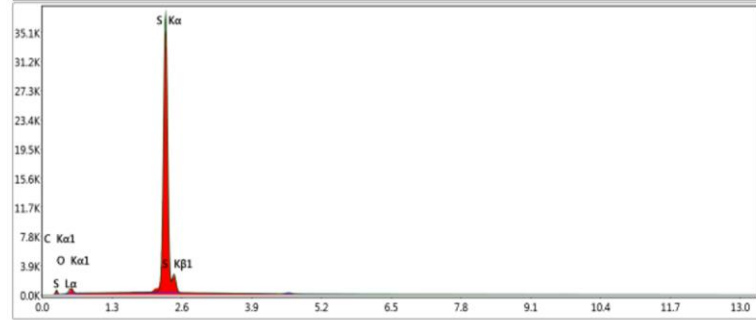
Area 1



Smart Quant Results

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K | 18.4 | 37.03 | 12.82 |
| O K | 1.94 | 2.93 | 22.26 |
| S K | 79.65 | 60.04 | 1.18 |

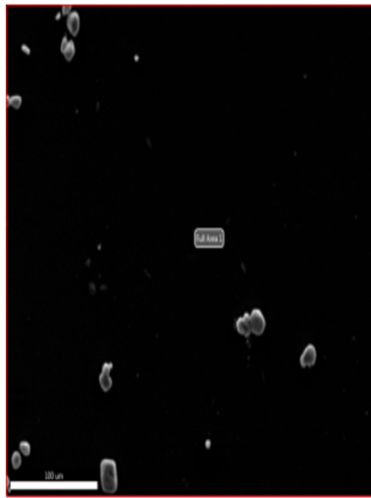
kV: 20 Mag: 628 Takeoff: 39.2 Live Time(s): 30 Amp Time(μs): 3.84 Resolution:(eV) 128



EDAX APEX

ELASTOMERO SPERIMENTALE-PRE-COMPOST MORFOLOGIA LISCIA SOTTILE

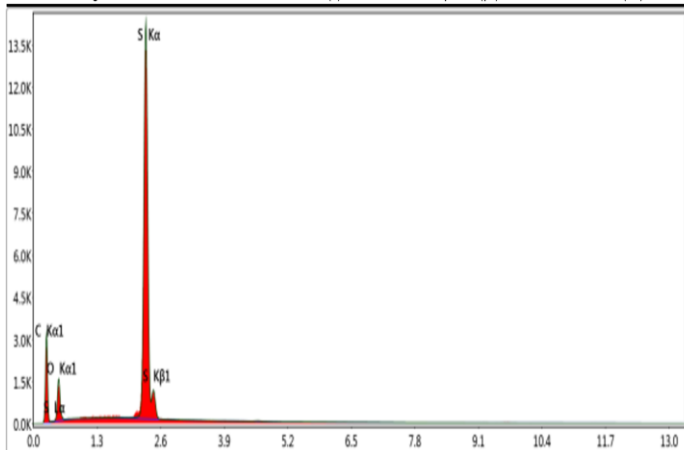
Sample Name:



Smart Quant Results

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K | 52.53 | 69.65 | 10.56 |
| O K | 13.58 | 13.52 | 11.68 |
| S K | 33.9 | 16.84 | 1.31 |

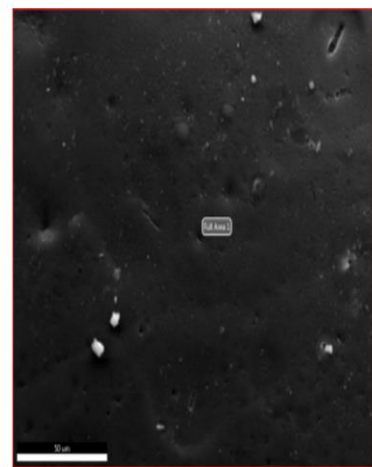
kV: 20 Mag: 637 Takeoff: 39.2 Live Time(s): 30 Amp Time(μs): 3.84 Resolution:(eV) 128



EDAX APEX

Sample Name: **ELASTOMERO SPERIMENTALE post-compost (4M HCl) - morfologia liscia**

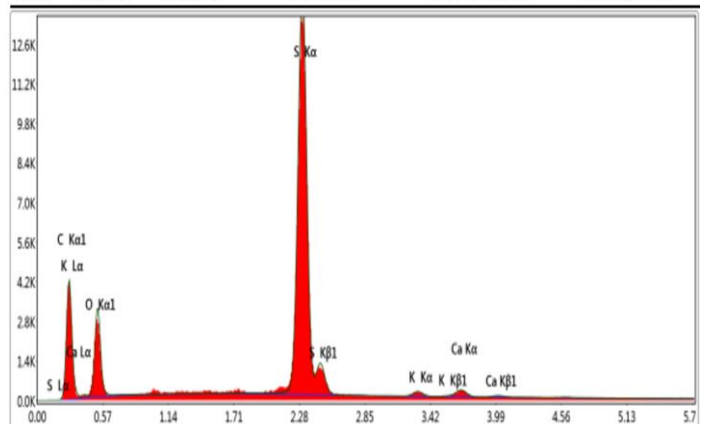
Area 1



Smart Quant Results

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K | 50.56 | 65.43 | 10.1 |
| O K | 22.08 | 21.44 | 10.65 |
| S K | 25.95 | 12.58 | 1.43 |
| K K | 0.53 | 0.21 | 14.55 |
| Ca K | 0.89 | 0.35 | 9.47 |

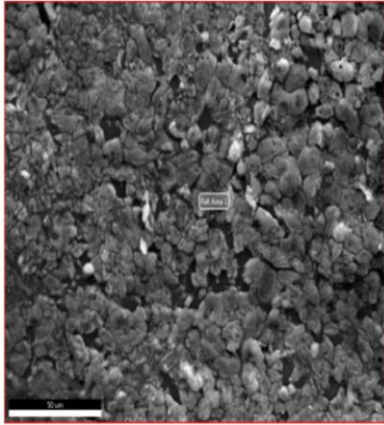
kV: 20 Mag: 1311 Takeoff: 39.2 Live Time(s): 30 Amp Time(μs): 3.84 Resolution:(eV) 128



EDAX APEX

Sample Name: **ELASTOMERO SPERIMENTALE post-compost (4M HCl) – morfologia leviga**

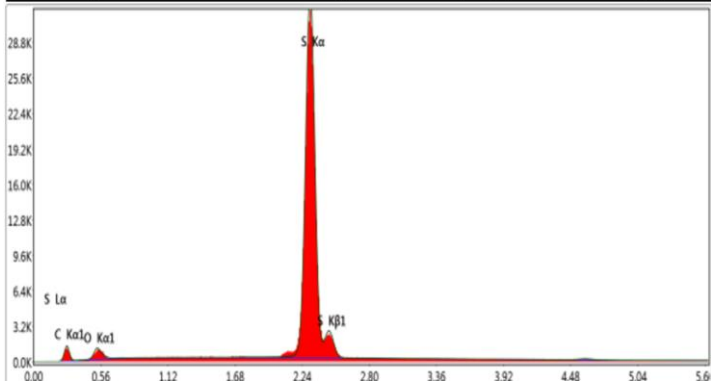
Area 1



Smart Quant Results

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K | 31.78 | 53.5 | 11.67 |
| O K | 5.5 | 6.95 | 14.4 |
| S K | 62.72 | 39.55 | 1.19 |

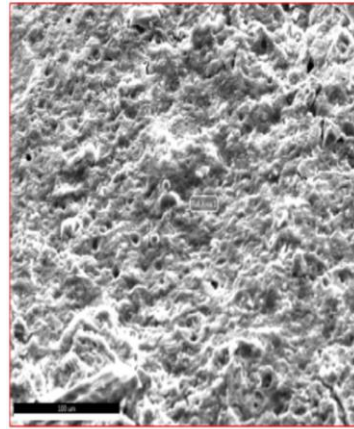
kV: 20 Mag: 1311 Takeoff: 39.2 Live Time(s): 30 Amp Time(μs): 3.84 Resolution:(eV) 128



EDAX APEX

Sample Name: **ELASTOMERO SPERIMENTALE post-compost (4M HCl) – morfologia porosa**

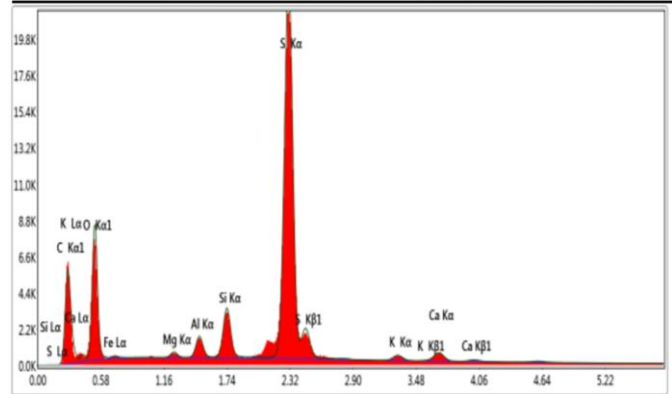
Area 1



Smart Quant Results

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K | 41.95 | 56.36 | 10 |
| O K | 28.49 | 28.74 | 10.03 |
| Mg K | 0.31 | 0.21 | 11.67 |
| Al K | 1.09 | 0.65 | 5.68 |
| Si K | 2.29 | 1.31 | 3.73 |
| S K | 23.71 | 11.93 | 1.78 |
| K K | 0.53 | 0.22 | 10.82 |
| Ca K | 1.03 | 0.41 | 6.71 |
| Fe K | 0.59 | 0.17 | 12.94 |

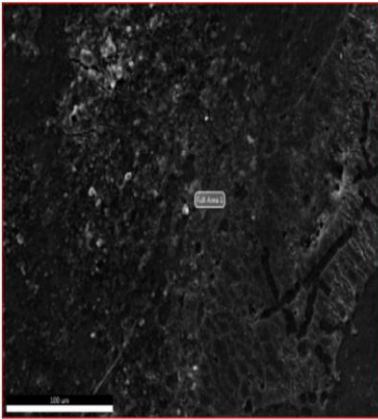
kV: 20 Mag: 809 Takeoff: 39.2 Live Time(s): 30 Amp Time(μs): 3.84 Resolution:(eV) 128



EDAX APEX

Sample Name: **ELASTOMERO SPERIMENTALE post-compost (2M HCl) – morfologia liscia**

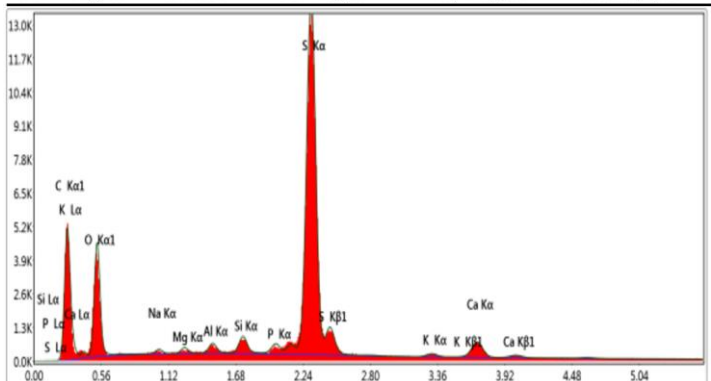
Area 1



Smart Quant Results

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K | 48.69 | 62.82 | 9.88 |
| O K | 25.44 | 24.65 | 10.4 |
| Na K | 0.39 | 0.27 | 15.36 |
| Mg K | 0.32 | 0.2 | 12.28 |
| Al K | 0.49 | 0.28 | 8.33 |
| Si K | 0.74 | 0.41 | 5.76 |
| P K | 0.54 | 0.27 | 4.73 |
| S K | 21.25 | 10.27 | 1.69 |
| K K | 0.31 | 0.12 | 16.78 |
| Ca K | 1.82 | 0.7 | 4.76 |

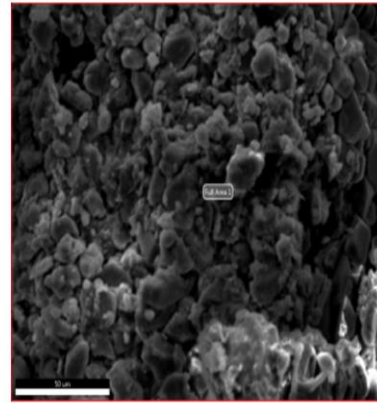
kV: 20 Mag: 760 Takeoff: 39.2 Live Time(s): 30 Amp Time(μs): 3.84 Resolution:(eV) 128



EDAX APEX

Sample Name: **ELASTOMERO SPERIMENTALE PRE COMPOST MORFOLOGIA POROSA**

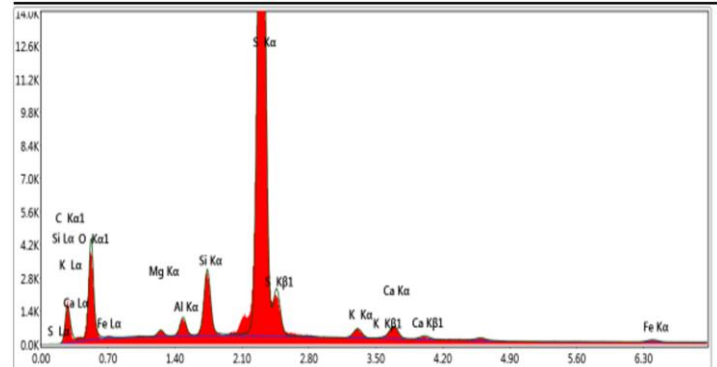
Area 1



Smart Quant Results

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K | 26.3 | 42.37 | 11.27 |
| O K | 21.77 | 26.33 | 10.43 |
| Mg K | 0.36 | 0.29 | 11.81 |
| Al K | 0.97 | 0.69 | 6.01 |
| Si K | 3.14 | 2.17 | 3.6 |
| S K | 44.04 | 26.58 | 1.77 |
| K K | 1.09 | 0.54 | 11.31 |
| Ca K | 1.7 | 0.82 | 6.71 |
| Fe K | 0.63 | 0.22 | 17.16 |

kV: 20 Mag: 1348 Takeoff: 39.2 Live Time(s): 30 Amp Time(μs): 3.84 Resolution:(eV) 128



EDAX APEX

Sample Name: **ELASTOMERO SILICONICO PRE-COMPOST**

Area 1



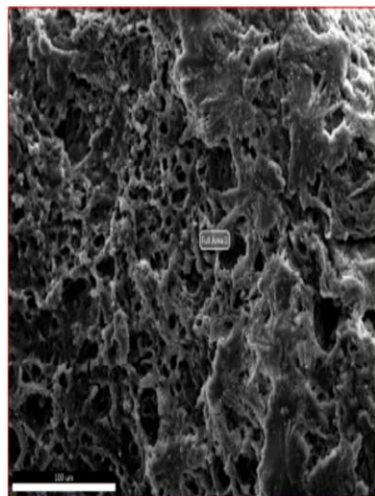
Smart Quant Results

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K | 56.33 | 68.52 | 8.74 |
| O K | 23.2 | 21.19 | 10.49 |
| Na K | 1.55 | 0.98 | 9.17 |
| Al K | 6.59 | 3.57 | 4.2 |
| Si K | 6.73 | 3.5 | 3.89 |
| S K | 3.18 | 1.45 | 3.5 |
| K K | 0.71 | 0.26 | 12.45 |
| Ca K | 0.44 | 0.16 | 16.76 |
| Ti K | 0.85 | 0.26 | 7.96 |
| Fe K | 0.42 | 0.11 | 21.08 |

EDAX APEX

Sample Name: **ELASTOMERO SPERIMENTALE post-compost (non trattato)- morfologia porosa**

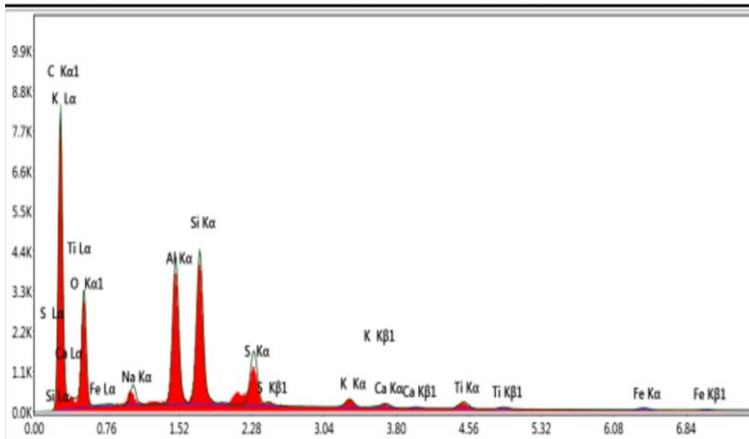
Area 1



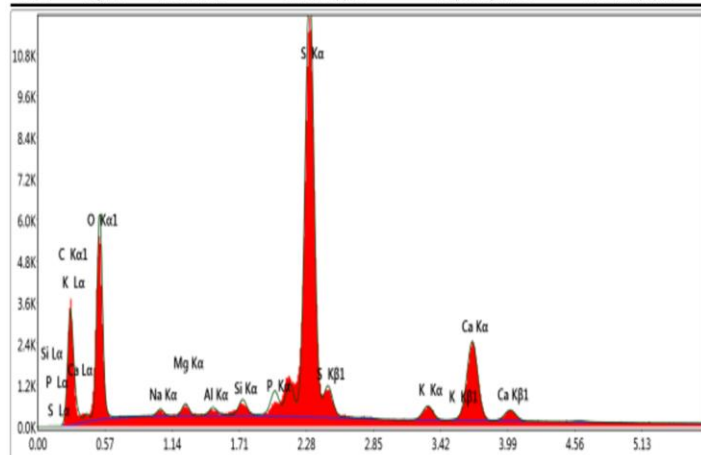
Smart Quant Results

| Element | Weight % | Atomic % | Error % |
|---------|----------|----------|---------|
| C K | 32.63 | 46.4 | 10.18 |
| O K | 34.28 | 36.59 | 10.13 |
| Na K | 0.54 | 0.4 | 15.74 |
| Mg K | 0.58 | 0.41 | 9.69 |
| Al K | 0.33 | 0.21 | 12.4 |
| Si K | 0.58 | 0.35 | 7.64 |
| P K | 1.11 | 0.61 | 3.57 |
| S K | 21.17 | 11.28 | 1.97 |
| K K | 1.1 | 0.48 | 9.33 |
| Ca K | 7.67 | 3.27 | 2.74 |

kV: 20 Mag: 1348 Takeoff: 39.2 Live Time(s): 30 Amp Time(us): 3.84 Resolution:(eV) 128



kV: 20 Mag: 741 Takeoff: 39.2 Live Time(s): 30 Amp Time(us): 3.84 Resolution:(eV) 128



5 CONCLUSIONI

Terminato il periodo sperimentale ed effettuate le opportune analisi, emerge come il processo di compostaggio abbia avuto un effetto sugli elastomeri sperimentali, ancora in via di progettazione. Infatti, questi ultimi, sembrerebbero aver subito una degradazione maggiore rispetto agli elastomeri siliconici in commercio. Lo si evince dai risultati in peso ottenuto dopo l'estrazione dei frammenti dalle relative sacche, oltre che dalle immagini ottenute mediante microscopio elettronico S.E.M, nelle quali i segni degradativi sugli elastomeri siliconici sono dovuti più all'effetto dell'acido cloridrico da noi utilizzato per i trattamenti iniziali al materiale compostato che all'azione dei microorganismi. La manipolazione effettuata con l'HCl ha influenzato l'ambiente ottimale del pool microbico proprio del compost preso in esame. Ciò ha comportato, probabilmente, un rallentamento della loro attività nei campioni così trattati (HCl 2M e 4M). Le due ipotesi (come anticipato nei precedenti capitoli) a riguardo sono le seguenti:

- Il pool microbico, trovandosi ad una condizione di pH sfavorevole per loro (più basso rispetto al valore a loro ottimale) faticato ad iniziare la degradazione delle sostanze in quanto si è occupato prima di ripristinare un valore a loro più convenzionale. Da ciò ne segue che il processo è cominciato a rilento e perciò si è ottenuta nei campioni a pH più acido una degradazione inferiore rispetto a quelli trattati con acqua distillata.
- Un'altra ipotesi è che quei determinati valori di pH (rispettivamente circa 7 per il campione trattato con 2M HCl e 5 per il 4M HCl) hanno inibito una parte del pool microbico, ovvero quella operante a pH più basici, permettendo soltanto ai microorganismi tolleranti a queste condizioni di esercitare il loro effetto degradativo.

Contrariamente, nel campione trattato con acqua distillata e quindi con un pH inalterato (alcalino), i microorganismi hanno dato la maggior risposta alla degradazione, a prova di ciò vi è il possibile rilascio di H_2SO_4 a seguito della rottura dei legami S-C, con un conseguente lieve calo del valore di pH, oltre che dai risultati osservabili dalle immagini e dalle pesature effettuate, lasciandoci presupporre che un range di pH intorno ai valori di alcalinità (8-9) possa rappresentare un'ambiente ottimale per questi organismi. Considerato ciò e considerate le osservazioni ed i risultati da noi ottenuti, si può concludere che la seguente sperimentazione effettuata abbia tastato la possibilità di utilizzare il compostaggio come un acceleratore biologico degradativo di materiale plastico ottenendo effettivamente dei risultati in soli cento giorni e in condizioni di diluizione dei campioni da analizzare. Ciò può portare in futuro, basandosi sui risultati di questa sperimentazione, a progetti

di ricerca più ampi con la possibilità di applicare in suoli agricoli e controllati questi particolari compostaggi al fine di osservare sia un possibile effetto fertilizzante derivato dal rilascio dello zolfo presente nelle bioplastiche e rilasciato quindi nella soluzione circolante del terreno per un possibile assorbimento da parte delle piante, sia per cercare una soluzione al grave problema d'inquinamento che affligge i nostri terreni.

6 Bibliografia

- Ciavatta, M. C. (2015).** Metodi di analisi chimica del suolo. In M. C. Ciavatta, *Reazione del suolo* (p. Cap. 4 Pag. 120-130).
- FAO. (2015).** *Soil is a non-renewable resource*. Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Gent, A. N. (2019).** *Elastomer*. Encyclopedia Britannica.
- GoodHew, P. J. (2001).** *Microscopy and analysis*. CRC PRESS.
- Lanz, D. (2018).** *La plastica: un tema per fare dell' ESS*. éducation21.
- Liwarska-Bizukojc, E. (2021).** *Effect of (bio)plastics on soil environment*. Elsevier.
- Mariani, E. (1992).** Elastomeri. In E. Mariani, *Enciclopedia Italiana* (p. V Appendice). Treccani.
- Melissa, P. (2021, Gennaio).** Compost. *Britannica*.
- Mirko cucina, P. d. (2021).** *Degradation of bioplastics in organic waste by mesophilic anaerobic*. Elsevier.
- Staff, S. S. (2014).** *Soil Taxonomy Twelfth edition*. United States Department of Agriculture.
- USDA. (2015).** *Illustrated guide of soil taxonomy*. United States Department of Agriculture.
- Wanner, P. (2020).** *Plastic in agricultural soils*. Elsevier.
- Wauquier, J.-P. (1995).** *Petroleum Refining: Separation Processes, Volume 2*. Technip.

7 SITOGRAFIA

- BioFactory. (s.d.). Tratto da Biofactory: <https://www.biofactoryspa.it/il-compost/processo/>
- CHNLAB. (2009). *CHNS(O)ANALYZER*. Tratto da WAYBACKMACHINE: <https://web.archive.org/web/20090709011414/http://www.rsic.iitb.ac.in/Chn.html>
- Salve, C. d. (s.d.). *Guida al compostaggio*. Tratto da gialplast.it: <https://gialplast.it/comune-di-salve/guida-al-compost-di-qualita/>