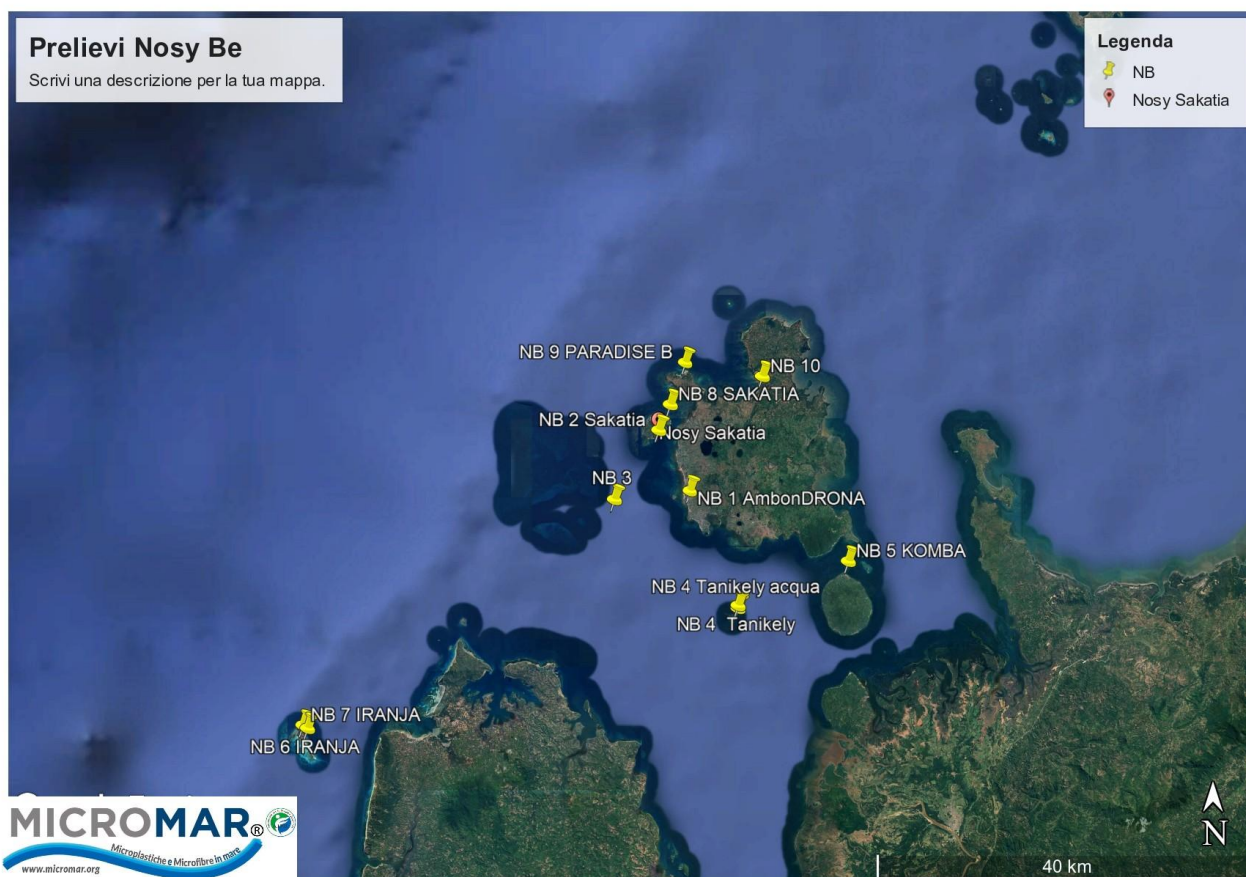


RISULTATI DI MICROBIBRE E MICROPLASTICHE IN MADAGASCAR - NOSY BE -



Protocollo di analisi della sabbia

Il campione di sabbia viene trasferito in vaschette di alluminio (precedentemente essiccate a peso costante), per essere essiccato in un forno a 105°C per 24 ore. Questa temperatura vaporizza l'acqua ma non intacca la sabbia o le microplastiche. Per rimuovere la materia organica rimasta sulla superficie della plastica e per facilitare l'identificazione, è necessario aggiungere una soluzione al 30% di H₂O₂. Dopo aver filtrato e asciugato, il sedimento viene aggiunto alla soluzione satura di CaCl₂ ad alta densità ($\rho \approx 1,6$ g/mL, 37 g in 50 mL di acqua) sotto rapida agitazione.

Analista:

Responsabile Laboratorio:

Dott. Simone Moggio, Gabriella di Natale

Prof. Chim: Marco Trifuoggi

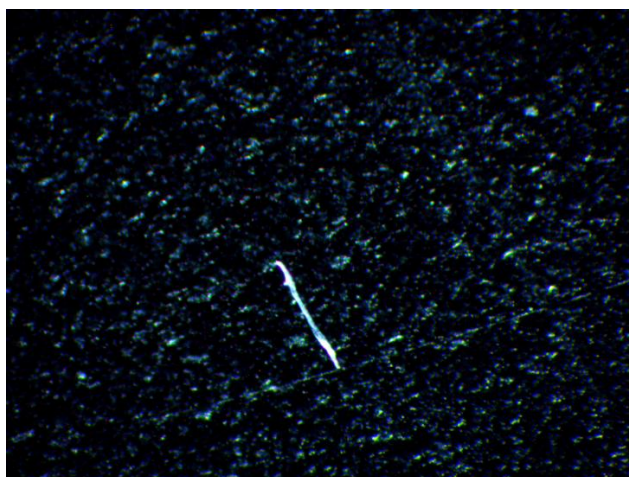
Polymers /fibers	Density (g/mL)	Appropriate Salt Solution
PETE	1.38	NaI, ZnCl ₂ , LMT
LDPE	0.92	All salt
HDPE	0.95	All salt
PS	1.05	All salt
PP	0.87-1.01	All salt
PC	1.2	NaI, ZnCl ₂ , LMT
PVC	1.3 -1.45	ZnCl ₂ , LMT
Polyester	1.3 -1.4	ZnCl ₂ , LMT
Nylon	1.02-1.15	NaI, CaCl ₂ , ZnCl ₂ , LMT

Note. polyethylene terephthalate (PET), high-density polyethylene (HDPE), polyvinyl chloride (PVC), low-density polyethylene (LDPE), and polypropylene (PP). Sodium chloride (NaCl), sodium iodide (NaI), calcium chloride (CaCl₂), zinc chloride (ZnCl₂), and lithium metatungstate (LMT). (from different sources).

Table 1. Densità dei polimeri e relativo sale saturo appropriato per l'estrazione.

Le miscele sono state agitate vigorosamente, quindi coperte e lasciate riposare. Dopo 24 ore, la porzione superiore di ciascuna soluzione è stata raccolta per decantazione, assicurandosi che tutti i materiali galleggianti, comprese le microplastiche, venissero recuperati (ma facendo attenzione a non disturbare la sedimentazione dei sedimenti e le microplastiche non galleggianti). La porzione decantata è stata poi filtrata attraverso filtri di silicio utilizzando un apparato di filtrazione sottovuoto. I filtri sono stati precedentemente essiccati a 60 °C fino a peso costante. Infine, i filtri sono stati osservati con il microscopio ottico RAMOS 120 (Ostec, Milano, Italia).

NB4/2

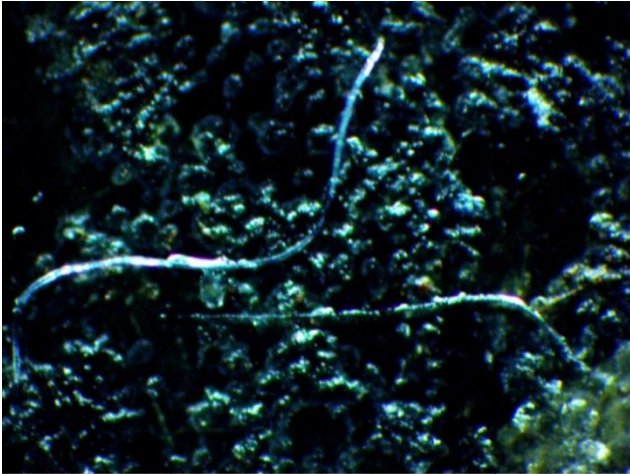


Analista:

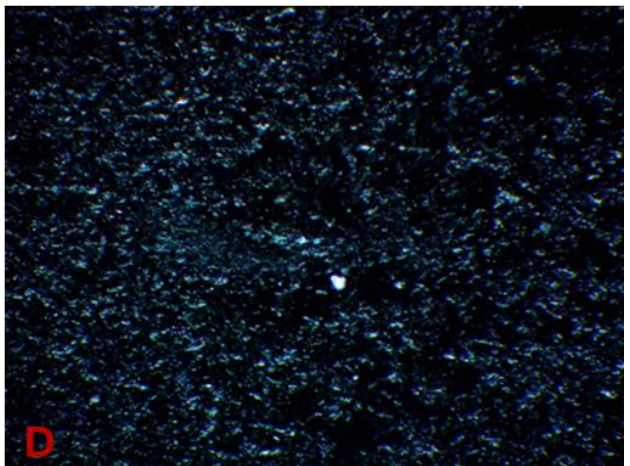
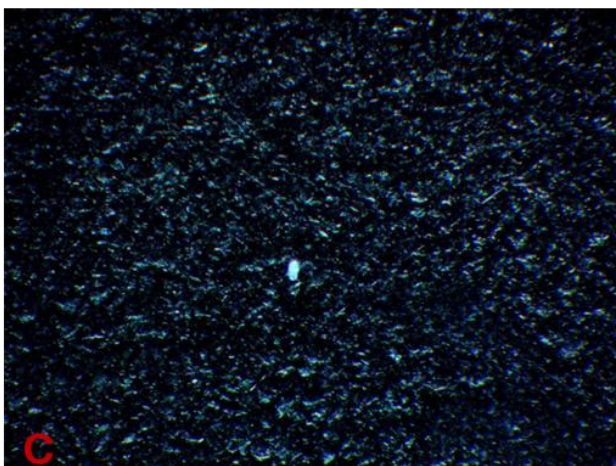
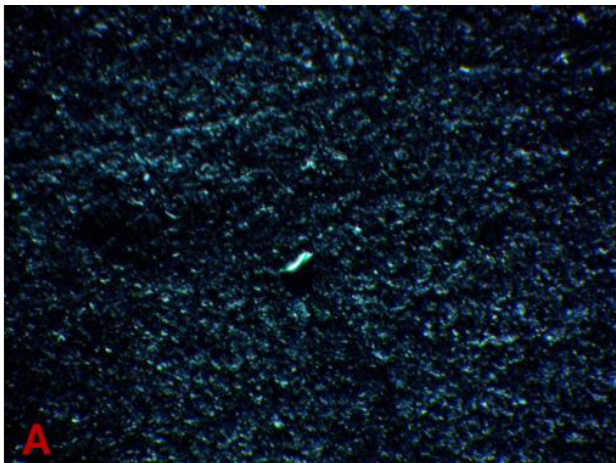
Responsabile Laboratorio:

Dott. Simone Moggio, Gabriella di Natale

Prof. Chim: Marco Trifuoggi



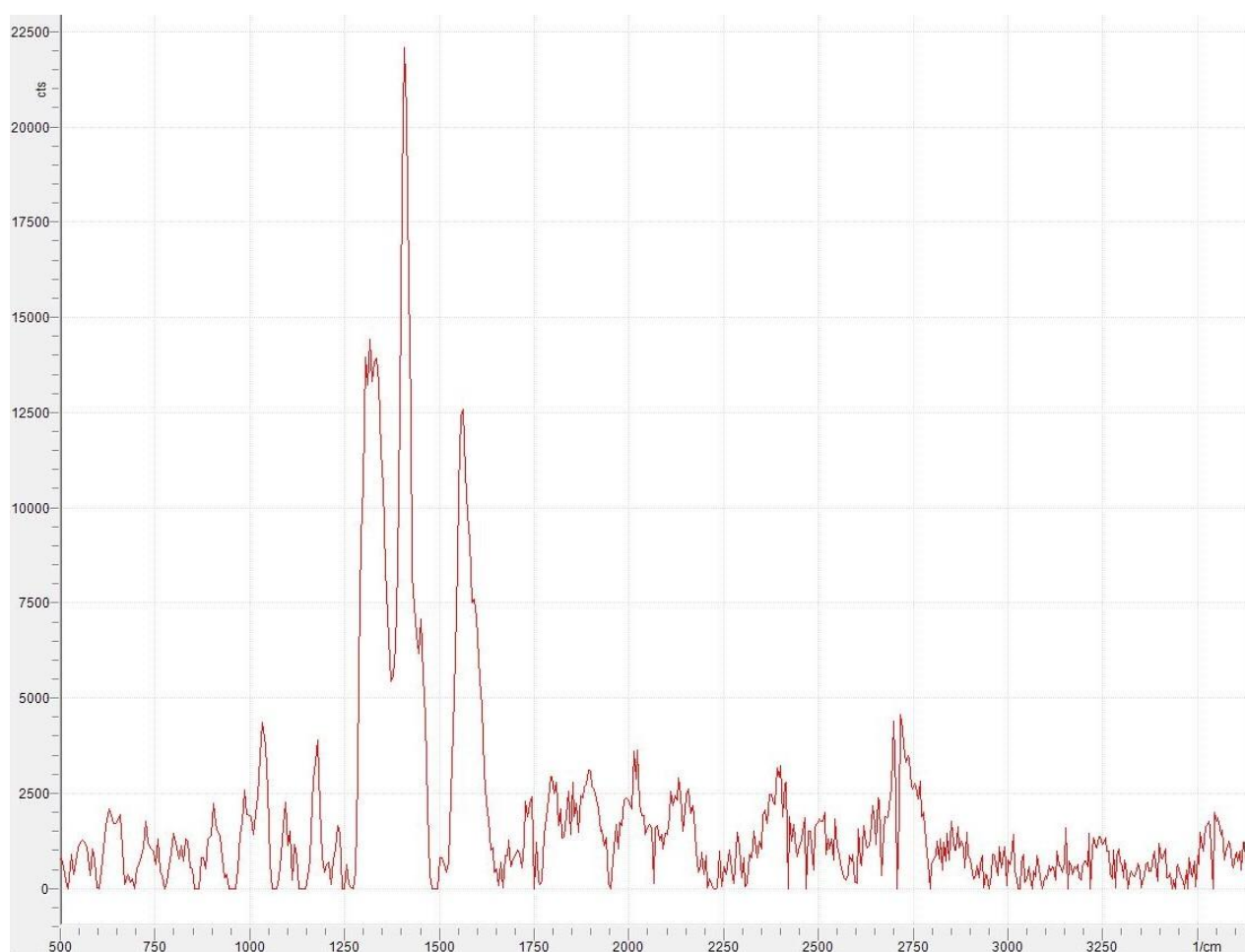
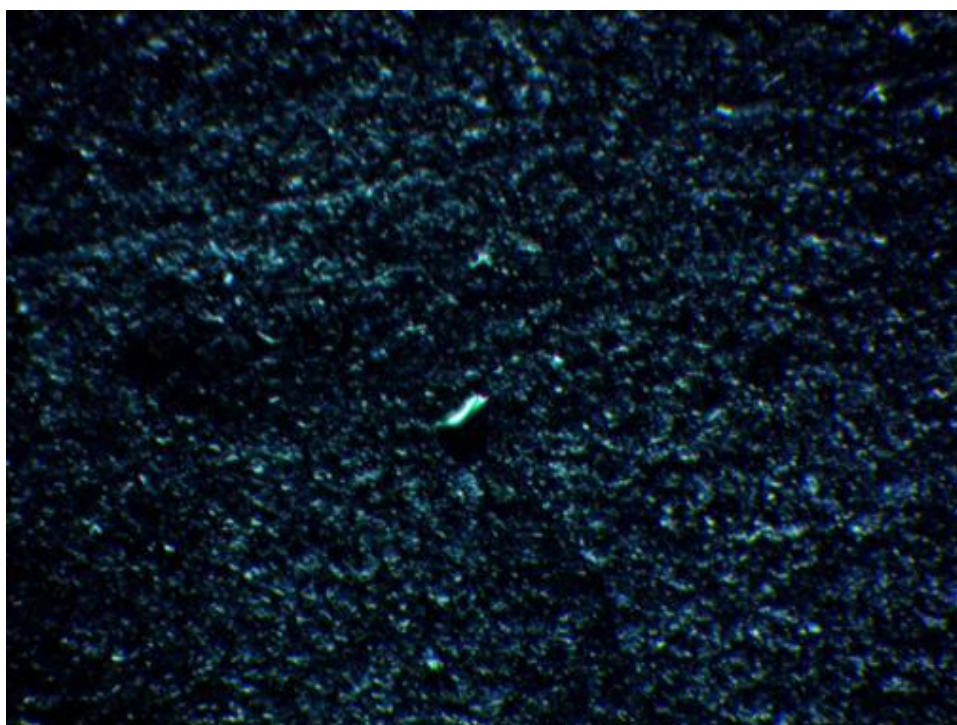
NB5/1



Analista:
Responsabile Laboratorio:
Dott. Simone Moggio, Gabriella di Natale

Prof. Chim: Marco Trifuoggi

- NB5/1_A



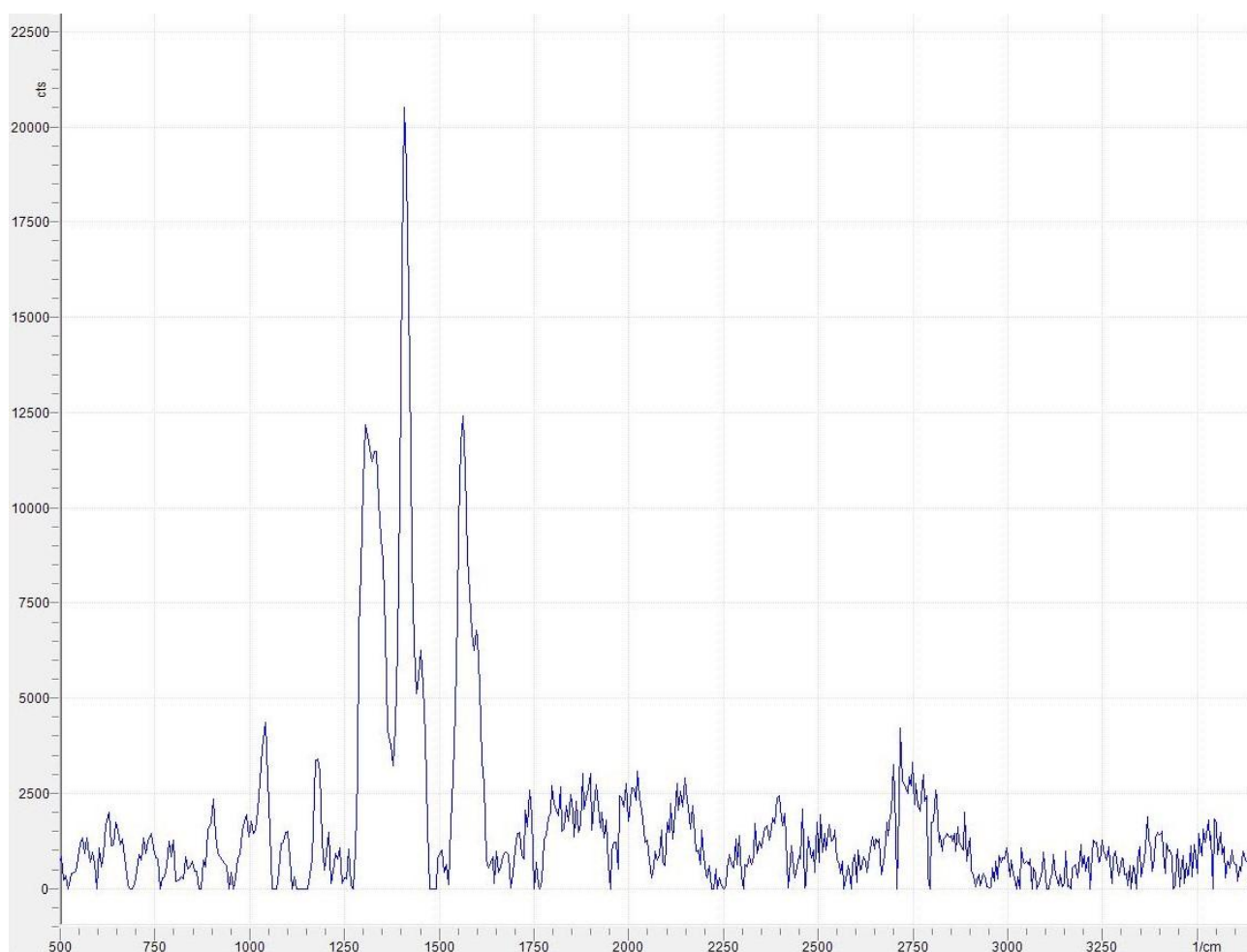
Analista:

Responsabile Laboratorio:

Dott. Simone Moggio, Gabriella di Natale

Prof. Chim: Marco Trifuoggi

- NB5/1_B



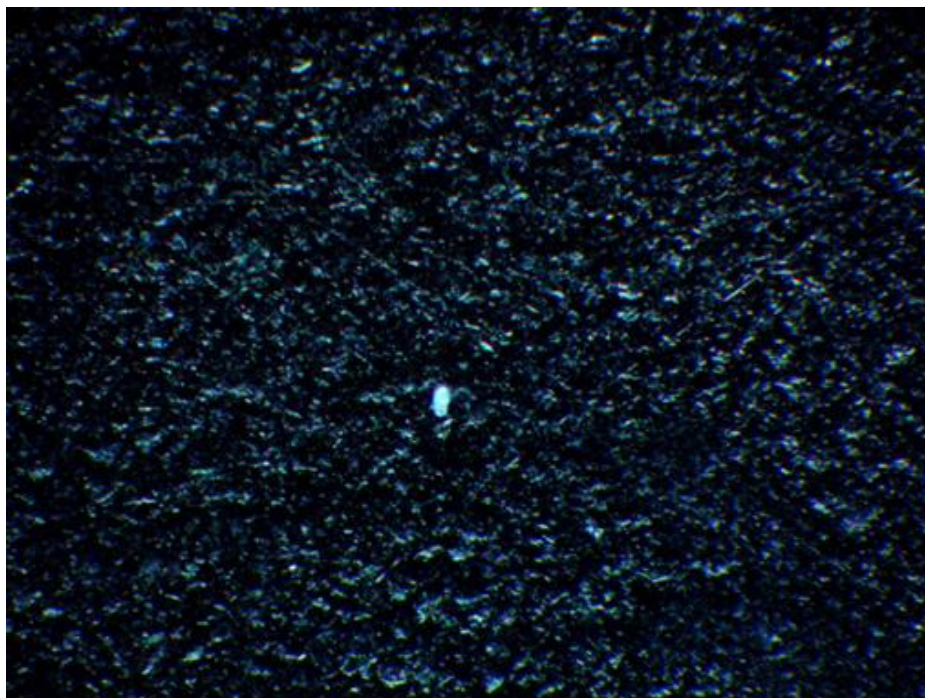
Analista:

Responsabile Laboratorio:

Dott. Simone Moggio, Gabriella di Natale

Prof. Chim: Marco Trifuoggi

- NB5/1_C



Analista:

Responsabile Laboratorio:

Dott. Simone Moggio, Gabriella di Natale

Prof. Chim: Marco Trifuoggi



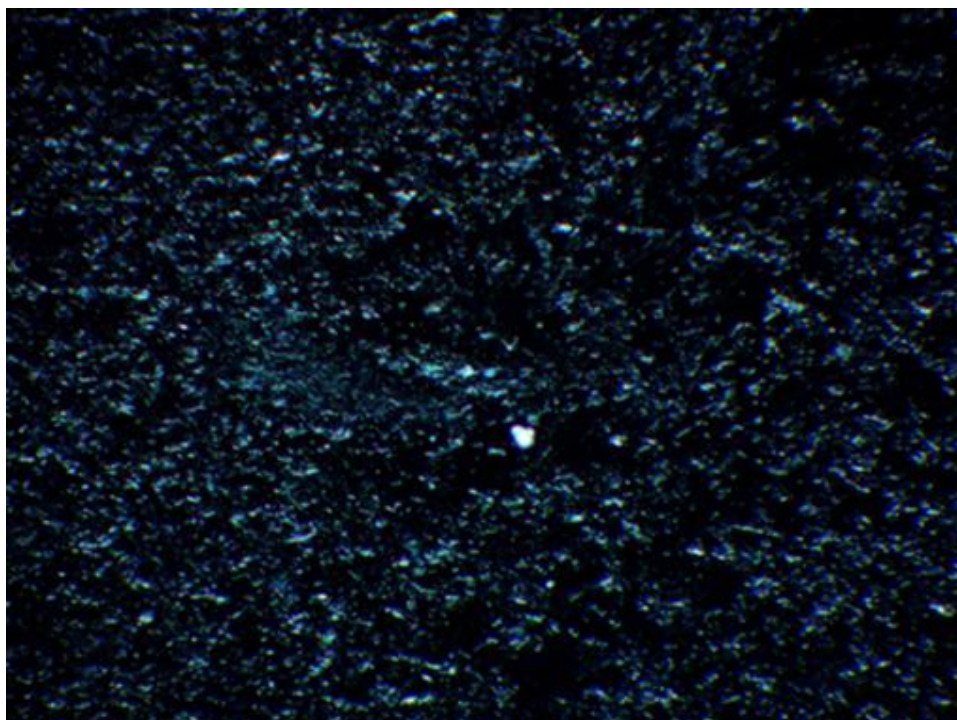
- NB5/1_D

Analista:

Responsabile Laboratorio:

Dott. Simone Moggio, Gabriella di Natale

Prof. Chim: Marco Trifuoggi



Analista:

Responsabile Laboratorio:

Dott. Simone Moggio, Gabriella di Natale

Prof. Chim: Marco Trifuoggi

REFERENCES

Extraction

- 1) **Towards a Consensus Method for the Isolation of Microplastics from Freshwater Sediments**, *Daniel E. Enenche, Christine M. Davidson, John J. Liggat, 2024*
- 2) **Separation and quantification of Microplastics from Beach and Sediment samples using the Bauta microplastic-sediment separator**, *Sabnam Mahat, 2017*
- 3) **Microplastics Monitoring in Marine Environment**, *Agung Dhamar Syakti, 2017*
- 4) **Method for Quantifying and characterization of microplastics in sand beaches**, *Juan Carlos Alvarez-Zeferino, Arely Areanely Cruz-Salas, Alethia Vázquez-Morillas, Sara Ojeda-Benitez, 2020*
- 5) **Microplastics elutriation from sandy sediments: A granulometric approach**, *Mikaël Kedzierski, Véronique LeTilly, Patrick Bourseau, Hervé Bellegou, Guy César, Olivier Sire, Stéphane Bruzaud, 2016*

Raman interpretation

- 1) **Characterization and identification of microplastics using Raman spectroscopy coupled with multivariate analysis**, *Naifu Jin, Yizhi Song, Rui Ma, Junyi Li, Guanghe Li, Dayi Zhang, 2022*
- 2) **A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement**, *Robin Lenz, Kristina Enders, Colin A. Stedmon, David M.A. Mackenzie, Torkel Gissel Nielsen, 2015*
- 3) **Comprehensive Analytical Chemistry, Volume 75, Chapter 5 - Characterization of Microplastics by Raman Spectroscopy**, *Paulo Ribeiro-Claro, Mariela M. Nolasco, Catarina Araújo, 2017*
- 4) **Raman Spectroscopy for the Analysis of Microplastics in Aquatic Systems**, *Veronica Nava, Maria Luce Frezzotti, Barbara Leoni et al., 2021*
- 5) **The effect of weathering environments on microplastic chemical identification with Raman and IR spectroscopy: Part I. polyethylene and polypropylene**, *Samantha Phan, Jacqueline L. Padilla-Gamiño, Christine K. Luscombe, 2022*
- 6) **Identification of Microplastics Using a Custom Built Micro-Raman Spectrometer**, *Unnimaya, Mithun N, Jijo Lukose, Manju P Nair, Anu Gopinath, and Santhosh Chidangil, 2022*
- 7) **Deep learning assisted ATR-FTIR and Raman spectroscopy fusion technology for microplastic identification**, *Haoze Li, Shihan Xu, Jiahao Teng, Xiangheng Jiang, Han Zhang, Yazhou Qin, Ying sheng He, Li Fan, 2025*

Analista:

Responsabile Laboratorio:

Dott. Simone Moggio, Gabriella di Natale

Prof. Chim: Marco Trifuoggi

CONSIDERAZIONI

Nella regione *finger print* degli spettri Raman (da 500 a 1800 cm^{-1} circa) si evidenziano i seguenti picchi, correlati con:

- 1042: legame C-C
- 1300: CH₃, CH CH₂ twisting
- 1334: bending mode of the CH and the twisting mode of CH₂ group
- 1345: –CH₂- bending
- 1407:
- 1452: CH₃ and CH₂ bending
- 1560:
- 1590-1600: phenyl ring vibration

L'HDPE è caratterizzato da tre picchi: le vibrazioni di stretching simmetrico del legame C-C a 1066 e 1130 cm^{-1} e la vibrazione torsionale CH₂ a 1298 cm^{-1} . Il picco a 1345 cm^{-1} , specifico del carbonio, è probabile generato dalla combustione di materia organica da parte del laser.

Protocol	Sub-sample	Shape	Composition	Polymer type
NB4/2		fibre	***	
NB5/1	A	particle	**	HDPE
	B	particle	**	HDPE
	C	particle	**	HDPE
	D	particle	**	HDPE

*Microplastica identificata come polimero prioritario (PE, PP, PET, PS, PVC, PA, PU, PMMA, PTFE, PC)

**Microplastiche identificate come polimeri sintetici o polimeri naturali chimicamente modificati che non rientrano nell'elenco dei polimeri prioritari

*** altro (ad es. minerali, polimeri naturali, altro) o non identificato

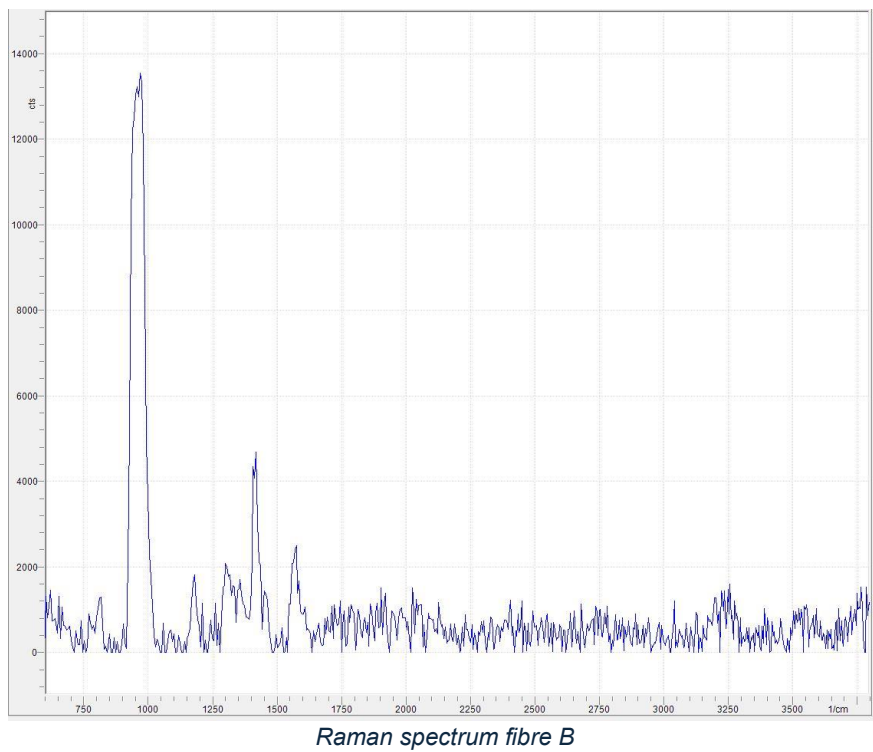
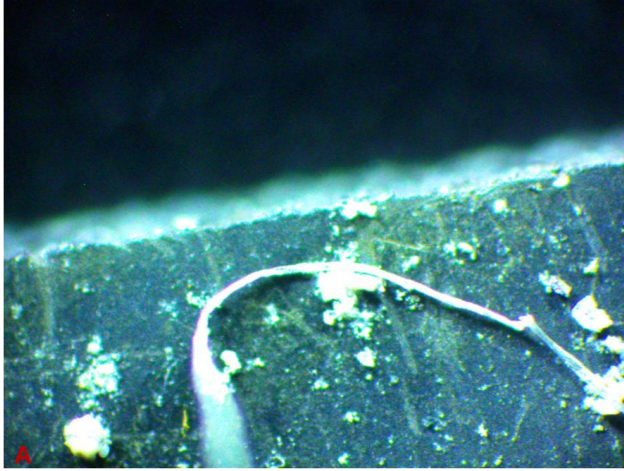
Analista:

Responsabile Laboratorio:

Dott. Simone Moggio, Gabriella di Natale

Prof. Chim: Marco Trifuoggi

24M008AB00



1182: C-O stretching vibrations

1406,1420: CH₂-methilene bending

1573: aromatic C=C stretching or amide-related vibrations in polyamides or nylons

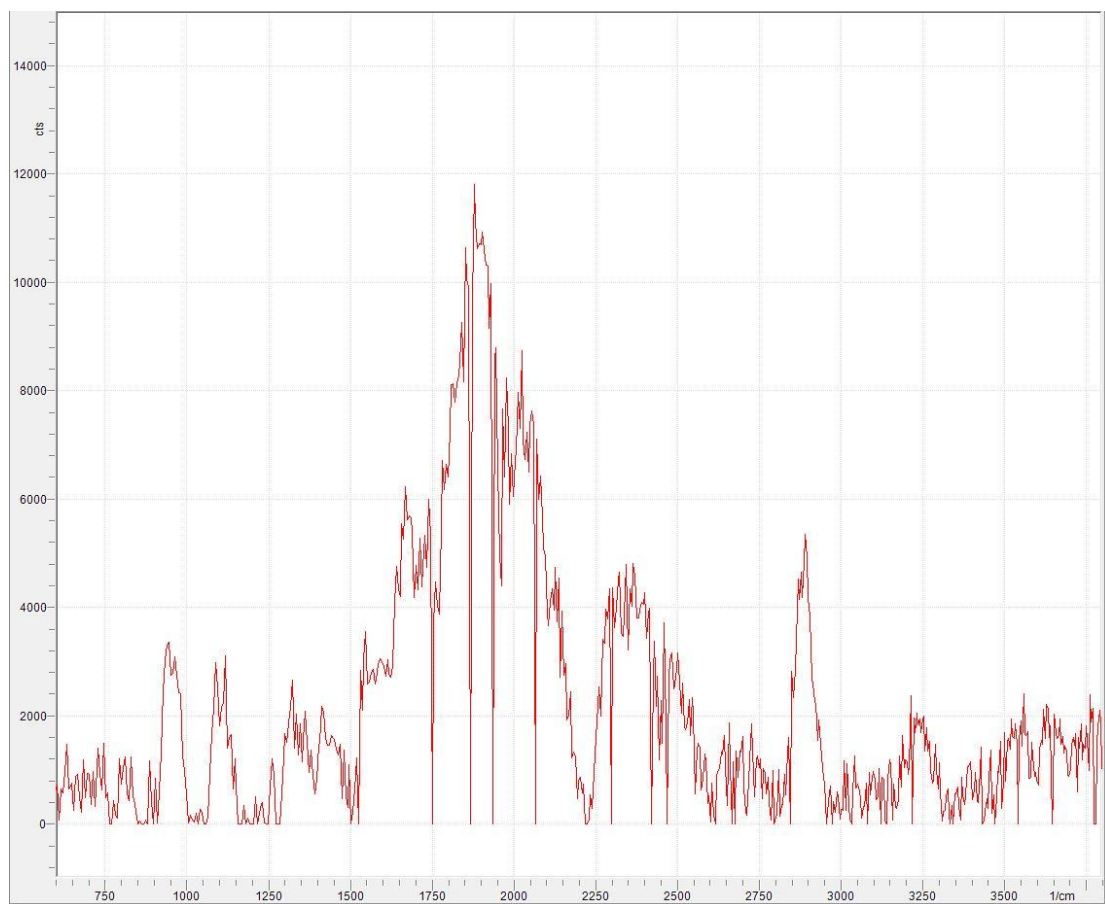
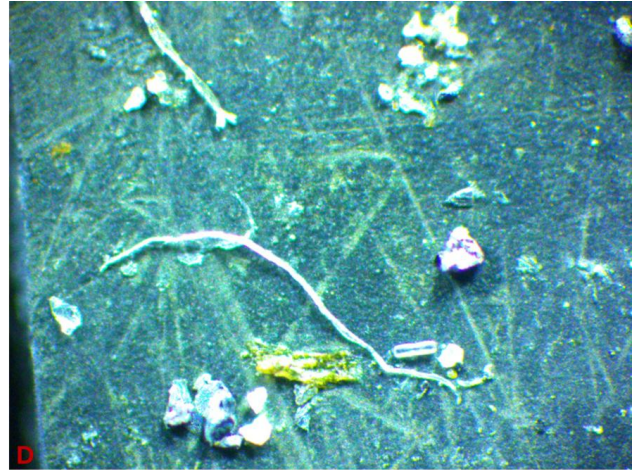
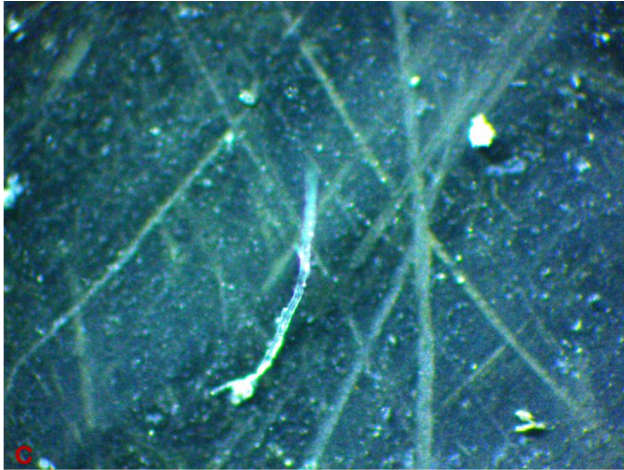
Questi picchi suggeriscono che la fibra è di poliestere e il polietilene tereftalato (PET) è il candidato principale.

Analista:

Responsabile Laboratorio:

Dott. Simone Moggio, Gabriella di Natale

Prof. Chim: Marco Trifuoggi



Raman spectrum fibre D

943-961: C-C stretching or CH₂ rocking vibrations

1086: vibrational C–C symmetric stretching

1116: C–O–C stretching

1745: C=O from the ester

2890: C–H stretching

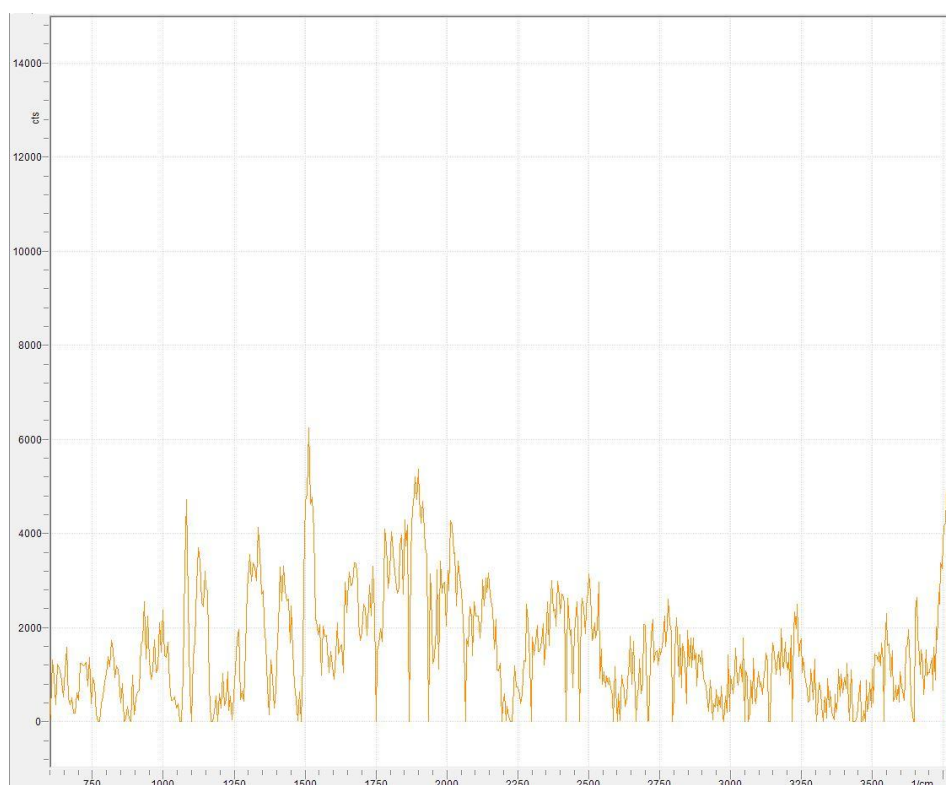
La combinazione di questi picchi suggerisce che la fibra potrebbe essere di polietilene tereftalato (PET).

Analista:

Responsabile Laboratorio:

Dott. Simone Moggio, Gabriella di Natale

Prof. Chim: Marco Trifuoggi



Raman spectrum fibre F

1087: vibrational C–C symmetric stretching
 1129: C-C symmetric stretching
 1331: bending mode of the CH and the twisting mode of CH₂ group
 1513, 1515: aromatic C=C stretching
 1884, 1905

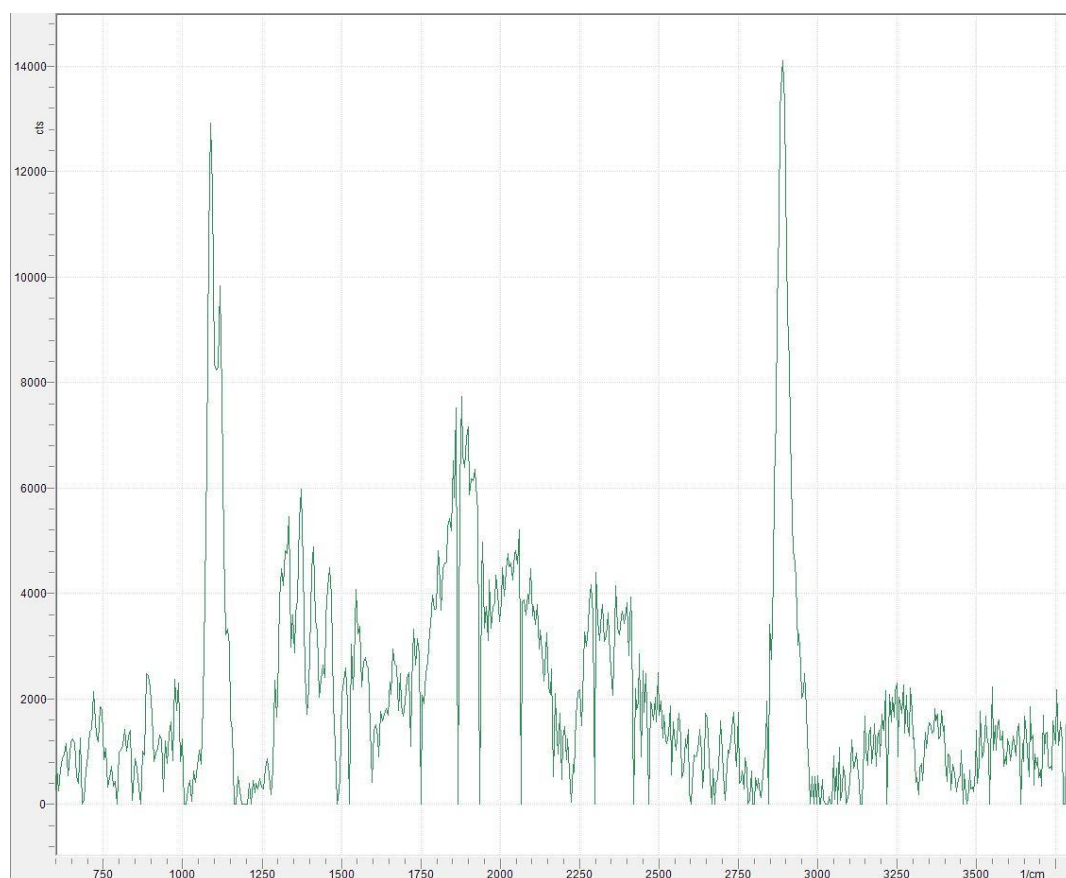
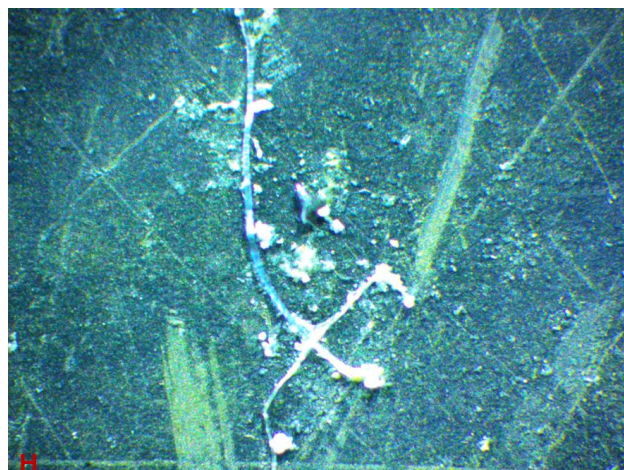
Lo spettro Raman indica che il polimero è potenzialmente polistirene (PS).

Analista:

Responsabile Laboratorio:

Dott. Simone Moggio, Gabriella di Natale

Prof. Chim: Marco Trifuoggi



Raman spectrum fibre G

1086, 1116: C-C stretching vibrations

1332: bending mode of the CH and the twisting mode of CH₂ group

1373: C-H vibration in methylene or methyl groups

1412: C-H vibration

1462: asymmetric bending of CH₃ and CH₂ bending

2889: C-H stretching

I picchi sembrano essere caratteristici di polimeri sintetici alifatici e aromatici, come il polietilene tereftalato (PET), il polietilene o il polipropilene. La presenza di picchi a circa

Analista:

Responsabile Laboratorio:

Dott. Simone Moggio, Gabriella di Natale

Prof. Chim: Marco Trifuoggi

1332 cm⁻¹ e 2889 cm⁻¹ suggerisce la presenza di catene polimeriche contenenti gruppi metilenici o metilici, tipici dei polimeri sintetici. Inoltre, il picco a 1086 cm⁻¹ suggerisce la possibile presenza di gruppi esterificati, come quelli del PET.

Protocollo di analisi dell'acqua

I campioni d'acqua sono filtrati con un sistema di filtrazione sottovuoto con un filtro di silicio (dimensione dei pori $\leq 0,45 \mu\text{m}$). I filtri sono quindi osservati con il microscopio ottico RAMOS 120 (Ostec, Milano, Italia). Questo protocollo semplificato consente un'efficiente identificazione e caratterizzazione delle microplastiche in acqua.

CONSIDERAZIONI

In circa 800 mL di acqua sono state identificate 8 microfibre, 4 delle quali, attraverso l'analisi Raman, ci hanno dato la certezza della loro natura antropica e polimerica.

Protocol	Sub-sample	Shape	Composition	Polymer type
NB_3	A	fibre	***	
	B	fibre	**	PET
NB_4	C	fibre	***	
	D	fibre	*	PET
	E	fibre	***	
NB_6	F	fibre	**	PS
	G	fibre	*	PET
NB_9	H	fibre	***	

*Microplastica identificata come polimero prioritario (PE, PP, PET, PS, PVC, PA, PU, PMMA, PTFE, PC)

**Microplastiche identificate come polimeri sintetici o polimeri naturali chimicamente modificati che non rientrano nell'elenco dei polimeri prioritari

*** altro (ad es. minerali, polimeri naturali, altro) o non identificato

Analista:

Responsabile Laboratorio:

Dott. Simone Moggio, Gabriella di Natale

Prof. Chim: Marco Trifuoggi