



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Metodi fisici per la rilevazione e identificazione di microplastiche in acqua

Relatore

Prof.ssa Cinzia Sada

Correlatore

Dr. Giovanni Bragato

Laureando

Gabriele Sattier

Anno Accademico 2021/2022

Indice

Introduzione	2
1 Classificazione delle materie plastiche	4
1.1 Polietilene e Polietilene tereftalato	4
1.2 Polietilene ad alta densità	5
1.3 Polivinilcloruro	5
1.4 Polietilene a bassa densità	5
1.5 Polipropilene	5
1.6 Polistirene	6
1.7 Altro	6
2 Metodo di analisi	7
2.1 MultiSpectral Cubes	7
2.2 Principal Components Analysis	7
2.3 Estrazione degli Endmembers	10
2.3.1 Strumenti computazionali	11
3 Analisi dati	12
3.1 Setup sperimentale	12
3.2 Riconoscimento delle materie plastiche	12
3.2.1 Risposta a singoli oggetti macroscopici	13
3.2.2 Risposta a molteplici oggetti macroscopici	15
3.2.3 Risposta a oggetti microscopici (microplastiche)	17
3.3 Riflessi	20
3.3.1 Opacità e trasparenza	20
3.3.2 Acqua	22
3.3.3 Intensità di illuminazione	22
3.3.4 Doppia fonte di illuminazione	23
3.4 Identificazione oggetti	24
3.4.1 Analisi dell'intensità dei pixel	24
3.4.2 Oggetti opachi	24
3.4.3 Oggetti trasparenti	26
Conclusioni	27
Bibliografia	28

Introduzione

L'impatto ambientale dovuto al rilascio di plastica, specie se non riciclabile, è fortemente aumentato negli ultimi anni tanto da destare serie preoccupazioni all'interno della comunità scientifica, che per prima ha iniziato a valutarne gli effetti deleteri sulla fauna e flora acquatica e le conseguenze per la salute. È stato infatti recentemente osservato che la plastica, se in taglia micro/submicrometrica può esser ingerita dalle specie viventi sedimentandosi nei tessuti di vari organi, compromettendone la funzionalità. L'impatto socio- ambientale della plastica è quindi stato rivisto, valutando vari indicatori di pericolo a seconda dell'effetto negativo che ne deriva. Sino al decennio scorso, infatti, la plastica era considerata potenzialmente dannosa a seconda della composizione e il grado eventuale di tossicità (diretto o indiretto tramite rilascio di costituenti nocivi/tossici per la salute di per sé o se combinati con altri effetti) nonché in base al minor livello/grado di riciclaggio. Tra i vari elementi di pericolosità è ora determinante valutarne anche la dimensionalità.

È stata quindi avviata una revisione dei parametri descrittivi dell'impatto del rilascio di plastica portando alla definizione del termine di microplastiche (MP). Per MP si intendono ora forme solide plastiche rilasciate nell'ambiente, acqua inclusa, di varie dimensioni, struttura, densità colore e tipologia di polimeri e può includere particelle plastiche con altri inquinanti. Le MP si deteriorano facilmente in residui di dimensioni inferiori a 5 – 10 micron, a seguito di processi di foto-ossidazione indotti da esposizione solare e altri processi naturali connessi alle variazioni di temperatura, processi di ionizzazione, idrolisi e solubilizzazione anche promosse dalla presenza di microrganismi. Il facile trasporto delle MP mediante i vettori naturali e artificiali è responsabile della contaminazione dell'acqua e dell'atmosfera anche lontano dai siti industriali produttivi.

Residui di tali dimensioni sono facilmente ingeriti dalle specie animali e trasferiti poi alle specie viventi. Vari studi sono stati pubblicati negli ultimi 5 anni sulla presenza di particelle e micro-particelle plastiche in Cina (Lago di Taihu, Wuhan) e un'elevata concentrazione di microfibre rilasciate nell'ambiente, specie in Asia, a seguito di processi industriali in aziende di vestiario con sedi in Bangladesh, Cina, Vietnam e India. Tali studi hanno evidenziato un impatto ambientale di portata preoccupante. Welden e Cowie [1] e Della Torre [2] hanno dimostrato come tali MP possano esser rivenute specialmente nelle creature acquatiche con un elevato livello di tossicità [3; 4; 5; 6] e come ciò rappresenti un severo pericolo per la salute per la specie umana [7; 8]. Ad oggi sono stati proposti metodi di indagine che rilevano MP e PP solo dell'ordine di grandezza di 0.1 – 5.0 mm, ovvero dalle 10 alle 100 volte superiori a quelle che sono state indicate come le più pericolose per la salute dell'ecosistema. La variabilità della dimensione e della composizione delle PP e MP è di fatto uno degli elementi più complicati da gestire. La comunità scientifica si è sinora sostanzialmente orientata a combinare in modo sinergico l'analisi delle proprietà ottiche (colore, trasmittanza, ecc) delle MP cui far seguire un'analisi chimica per identificare la composizione e la struttura della MP stessa.

Elementi plastici di taglia inferiore non sono facilmente rilevabili senza l'impiego di costose strumentazioni che richiedono tecniche di imaging ad alta risoluzione [9]. Tra esse sono sta-

te proposte tecniche di indagine morfologica (stereomicroscopio, la microscopia elettronica a scansione SEM anche con EDS, energy dispersive X-ray spectroscopy), la microscopia Raman, analisi di fluorescenza e l'uso della microscopia a luce polarizzata (PLM) e FTIR e Array-Fourier FTIR), nessuna delle quali efficienti per rilevare MP di dimensioni inferiori a 10-20 micrometri né sono sensibili/applicabili a tutte le plastiche. Per particelle di dimensioni micro e submicro-metriche è stata proposta la Microscopia a Forza Atomica (AFM), tecnica morfologica che non permette di investigare la composizione dell'inquinante e va abbinata ad un'altra tecnica per misure qualitative e quantitative. Tra le tecniche distruttive quantitative, sono state proposte tecniche come la cromatografia (LC), gas cromatografia abbinata alla spettrometria di massa (GC-MS) o al desorbimento termico (Thermal gravimetry) su MP e PP di taglia superiore al mm. In tale contesto idee progettuali che possano promuovere nuovi approcci per la rivelazione, identificazione e quantificazione delle microplastiche in modo smart, riproducibile e non invasivo hanno un considerevole impatto nel monitoraggio e conservazione dell'ecosistema. Lo sviluppo sostenibile e green di nuove tecnologie che siano scalabili a livello industriale, importanti e fruibili nel mercato e utilizzabili anche da personale non scientificamente qualificato rappresenta un must nella società attuale basata su smart- thinking and Hightech.

Il presente lavoro di tesi si inserisce in un progetto di ricerca che si prefigge di studiare nuovi metodi per la rilevazione e quantificazione di microplastiche disperse in acqua. È noto, infatti, che plastiche trasparenti quando sovrapposte non sono facilmente identificabili, creando quindi un cono di bottiglia nell'efficienza per il riciclaggio delle parti in composti plastici differenti. Le stesse plastiche sono inoltre praticamente non facilmente rilevabili quando disperse in acqua a causa del basso contrasto ottico indotto dall'indice di rifrazione di modesta entità. Di fatto quindi la possibilità di trovare un metodo per identificare, rilevare e quantificare microplastiche in modo non invasivo come l'imaging multispettrale si presta ad essere una soluzione altamente utile e innovativa, oltre ad avere grande appeal a livello industriale perché facilmente implementabile e trasportabile e cloud-based. Il metodo di indagine che il progetto di ricerca intende applicare prevede l'acquisizione di diverse risposte fisiche (segnali) dal sistema (plastica) in studio partendo dallo studio sistematico di MP di varie dimensioni, composizione e concentrazione. Correlandone le varie proprietà si mira a identificare indicatori affidabili da poter implementare in un protocollo di identificazione e quantificazione di dispersioni ignote di microplastiche di varia natura e taglia. Per raggiungere tale obiettivo si è resa necessaria la calibrazione del sistema di rivelazione delle plastiche a partire da situazioni note (standard di Plastiche e MP di dimensioni, composizione definita e concentrazione note) per poter convergere in una funzione di risposta finale data dalla combinazione di più componenti di MP ignoti (caso reale). Per questo motivo è stato avviato uno studio di sistemi plastici noti e ampiamente in uso oltre che commerciali, dai quali poi passare al limite di rivelabilità in taglia facendo uso dell'imaging iperspettrale, ovvero quella tecnica di misura che permette di acquisire lo spettro di riflettanza in un certo intervallo di frequenze associato ad ogni punto di un'immagine di un oggetto. L'imaging iperspettrale consente perciò di analizzare la superficie di un oggetto in modo non invasivo preservandone perciò la sua integrità ed evitando contaminazioni, e fornisce simultaneamente sia dati immagine sia dati spettrali che consentono una mappatura dei materiali investigati spazialmente e spettralmente risolta.

Nel presente lavoro di tesi si vuole dunque analizzare la risposta di una fotocamera a infrarossi (*Unispectral ColorIR EVK-UNS61000 multispectral camera*) a diverse materie plastiche, partendo da oggetti di dimensione macroscopica (Sezioni 3.2.1 e 3.2.2) per poi spaziare a insiemi di microplastiche (Sezione 3.2.3), il tutto affiancato da analisi e rivelazioni in presenza di acqua. Tale studio sarà basato su un metodo di analisi denominato *Principal Component Analysis* (PCA) (Capitolo 2), volto a generare come risultato finale delle immagini a colorazione graduata RGB che possano fornire uno strumento utile per riconoscere, identificare e localizzare (micro)plastiche differenti.

Capitolo 1

Classificazione delle materie plastiche

In questa tesi si è focalizzata l'attenzione sulla rivelazione di plastiche con metodi di facile implementazione e con approcci di misura che siano affidabili, riproducibili e che sfruttino strumenti di ampio utilizzo in altri ambiti: tali sono i sensori per imaging infrarossa. Si tratta di identificare e distinguere matrici polimeriche, le quali di fatto dal punto di vista ottico hanno risposte molto simili in termini di rifrazione e a parità di qualità superficiale e colorazione, dal momento che l'indice di rifrazione differisce di poco. Il problema è quindi tutto fuorché banale, soprattutto quando diverse plastiche sono sovrapposte, come spesso accade nei contenitori e relative etichette.

L'analisi condotta è stata strutturata in modo sistematico, così da fornire un protocollo per individuare e selezionare plastiche differenti e categorizzarne la relativa risposta. Inizialmente risulta quindi necessario analizzare i diversi tipi di plastica (e relative catene polimeriche) che si possono incontrare.

Le plastiche più comuni trovabili in vari oggetti di uso quotidiano (quali ad esempio confezioni o imballaggi) si suddividono in sette principali tipologie [10], rappresentate da una sigla di nomenclatura e da un numero da 1 a 7 indicato nel codice di riciclaggio:

- Numero 1: Polietilene (PE) e Polietilene tereftalato (PET);
- Numero 2: Polietilene ad alta densità (HDPE);
- Numero 3: Polivinilcloruro (PVC);
- Numero 4: Polietilene a bassa densità (LDPE);
- Numero 5: Polipropilene (PP);
- Numero 6: Polistirene o Polistirolo (PS);
- Numero 7: Altro (O).

1.1 Polietilene e Polietilene tereftalato

Il polietilene è un polimero sintetico termoplastico, nonché uno dei più semplici. Viene sintetizzato a partire dall'etene [11], un alchene di formula chimica C_2H_4 avente dunque un doppio legame tra i due atomi di carbonio, il quale viene rotto per creare lunghe catene di CH_2 che formano la struttura del polietilene. La sua formula chimica è quindi: $[C_2H_4]_n$.

Ha una densità che va dagli 0.88 g/cm^3 agli 0.96 g/cm^3 , e una temperatura di fusione di $115 - 140^\circ\text{C}$. Il suo indice di rifrazione nel lontano infrarosso è circa 1.51 [12].

Il polietilene tereftalato è simile al polietilene, ma presenta una catena più complessa nella quale compaiono anche atomi di ossigeno e strutture cicliche affini a quelle dei policiclici aromatici. La sua formula chimica è: $[C_{10}H_8O_4]_n$.

PE e PET sono tra le materie plastiche più comuni che si possano trovare in commercio, e vengono utilizzate soprattutto per la creazione di imballaggi alimentari [13].

1.2 Polietilene ad alta densità

Il polietilene ad alta densità è un polimero termoplastico molto simile per composizione al semplice polietilene, in quanto è composto anch'esso esclusivamente da atomi di carbonio e idrogeno disposti in catene, ma presenta delle proprietà fisico-meccaniche differenti. Rispetto al PE o al PET, infatti, l'HDPE è più resistente alla trazione, è più duro e opaco e resiste a temperature più alte, inoltre è tollerante a numerosi tipi di solventi. Variano inoltre la sua densità, che raggiunge gli $0.93 - 0.97 \text{ g/cm}^3$ (non molto più alta delle altre varianti di polietilene, a discapito del nome), e la temperatura di fusione, che rimane comunque intorno ai 130°C [14]. Per via delle sue caratteristiche viene utilizzato per la creazione di contenitori ad uso domestico, o anche per la costruzione di tubature adibite al trasporto di fluidi (sistemi di tubazioni resistenti alle sostanze chimiche aggressive o per la distribuzione del gas naturale).

1.3 Polivinilcloruro

Il polivinilcloruro è il polimero del cloruro di vinile, ovvero ha formula chimica: $[CH_2CHCl]_n$. La sua densità è di $1.3 - 1.45 \text{ g/cm}^3$ [15; 16], con temperatura di fusione molto variabile ($100 - 260^\circ\text{C}$) e indice di rifrazione di $1.54 - 1.56$ nel range $0.4 \leq \lambda < 20 \text{ }\mu\text{m}$ [17; 18].

La sua principale caratteristica è la possibilità di essere miscelato ad altri prodotti plastificanti, in modo da guadagnare flessibilità, resistenza e modellabilità. Grazie a questo si presta a numerosi impieghi, soprattutto nell'edilizia e nella produzione di cavi elettrici e tubature [19].

1.4 Polietilene a bassa densità

Il polietilene a bassa densità è il primo tipo di polietilene storicamente sintetizzato.

Ha una struttura chimica simile all'HDPE ma presenta più ramificazioni nella catena carboniosa rispetto a quest'ultimo, cosa che gli garantisce una maggiore resilienza (ovvero la capacità di "assorbire" gli urti) mentre d'altra parte riduce la sua resistenza alla trazione. Presenta una densità di circa $0.91 - 0.93 \text{ g/cm}^3$ [20], una temperatura di fusione di 110°C e un indice di rifrazione simile al polietilene.

Questo polimero viene in genere utilizzato per la fabbricazione di contenitori, soprattutto per quanto riguarda pellicole o film sottili.

1.5 Polipropilene

Il polipropilene è un polimero termoplastico avente formula chimica $[C_3H_6]_n$ [21]. Le sue molecole possono disporsi secondo diverse tatticità, ma viene utilizzato principalmente in forma isotattica. In tale forma si presenta come un polimero semicristallino caratterizzato da un elevato carico di rottura e da una discreta resistenza termica e all'abrasione. La versione atattica ha invece un aspetto gommoso e viene utilizzata soltanto come additivo. La sua densità varia

tra 0.91 g/cm^3 e 0.94 g/cm^3 [22] in forma cristallina (isotattica), e presenta un elevato punto di fusione, in generale compreso tra 160°C e circa 180°C [23; 24].

Il suo uso spazia da oggetti comuni, quali etichette e tappi di bottiglia, ad applicazioni nell'industria tessile come materiale da costruzione per i bottali conciari.

1.6 Polistirene

Chiamato anche polistirolo, il polistirene è il polimero dello stirene, un idrocarburo aromatico costituito da un anello aromatico a cui si lega un gruppo vinilico (C_2H_3- , derivato dall'etene C_2H_4). La sua formula chimica è dunque $[\text{C}_8\text{H}_8]_n$ [25].

A temperatura ambiente e in versione non espansa si manifesta come un solido vetroso, mentre se espanso diminuisce notevolmente di densità e si presenta nella nota forma di schiuma solida bianca. La sua densità è infatti pari a 1.05 g/cm^3 in forma non espansa, mentre vale solamente $0.02 - 0.1 \text{ g/cm}^3$ in forma espansa. La sua temperatura di fusione è di $70 - 100^\circ\text{C}$.

È inerte rispetto a molti agenti corrosivi (nonostante sia solubile in idrocarburi clorati), oltre ad essere un buon isolante e un materiale anigroscopico (cioè non assorbe l'acqua).

Viene utilizzato ampiamente sia nella sua versione non espansa (ad esempio per le custodie di cd o semplicemente come "vetro sintetico") sia nella sua versione espansa (che essendo ottima per isolare termicamente ed elettricamente viene utilizzata per numerosi tipi di imballaggi e nell'edilizia).

1.7 Altro

Questa categoria contiene tutti i tipi di plastica non riciclabile (o non facilmente riciclabile), così come tutte le tipologie di bioplastica o di plastica compostabile.

Metodo di analisi

Il processo di analisi dati che verrà discusso in questa tesi si basa su una tipologia di analisi chiamata *Principal Component Analysis* (PCA). PCA è una tecnica di analisi che di fatto si basa sull'analisi di elementi di covarianza lungo componenti predominanti (da cui il nome "principale"). La fotocamera a infrarossi utilizzata nel presente lavoro di tesi (*Unispectral ColorIR EVK-UNS61000 multispectral camera*) acquisisce infatti dei set di dati a varie lunghezze d'onda nel vicino infrarosso, organizzati in cosiddetti cubi multispettrali (*MultiSpectral Cubes, MSC*), i quali come sarà chiarito nel seguito possono esser descritti in termini di matrice e sottoposti alla PCA per ricavare le loro componenti principali, come si vedrà in seguito. Le "firme spettrali" dei diversi materiali saranno infine trovate attraverso l'estrazione degli *endmembers*, ovvero di descrittori spettralmente selettivi associati ad una data risposta spettrale, e dei relativi pesi in ciascuna immagine, chiamati "abbondanze".

2.1 MultiSpectral Cubes

Il cubo multispettrale è l'oggetto che racchiude al suo interno tutte le informazioni delle immagini collezionate dalla fotocamera a infrarossi, ovvero le intensità dei pixel delle immagini. Esso può essere rappresentato come una matrice tridimensionale, avente dimensioni $M \times N \times K$. L'indice K si riferisce alle diverse lunghezze d'onda che vengono scansionate dalla fotocamera, mentre per ogni K fissato le entrate M e N si riferiscono alle coordinate dei pixel nell'immagine. Nel caso specifico, la fotocamera considerata acquisisce immagini per $K = 8$ lunghezze d'onda differenti, più precisamente per: $\lambda = 711, 741, 768, 797, 826, 855, 884, 918$ nanometri. Le dimensioni in pixel dell'immagine sono invece: $M \times N = 1280 \times 800$ pixels.

Ad ogni entrata del cubo (denotata da una terna $\{m, n, k\}$, con $1 \leq m \leq M$, $1 \leq n \leq N$ e $1 \leq k \leq K$) corrisponde quindi un valore di intensità. Per la fotocamera utilizzata tale valore è registrato con una precisione a 10 bit in scala di grigio, ovvero l'intensità di ogni pixel varia tra un valore minimo $I_{min} = 0$ e un valore massimo $I_{max} = 2^{10} - 1 = 1023$, coprendo dunque 1024 livelli di grigio, espressi con numeri interi.

2.2 Principal Components Analysis

Avendo definito l'organizzazione dei dati in cubi multispettrali, descriviamo ora il processo di analisi a cui essi vengono sottoposti. L'obiettivo è quello di trovare in che modo diversi materiali rispondono quando osservati sotto le lunghezze d'onda considerate (elencate nella sezione 2.1) e

per fare ciò è necessario rappresentare ogni cubo multispettrale come suddiviso in $N \cdot M$ vettori che vivono in uno spazio K - dimensionale: ognuno di questi vettori raccoglie in sé tutti i valori di intensità di un preciso pixel rispetto alle otto lunghezze d'onda.

Una prima difficoltà che sorge riguarda la grande dimensionalità del problema, la quale aumenta notevolmente la complessità computazionale dell'analisi. A tal proposito, la PCA ha come primo obiettivo proprio quello di diminuire tale complessità, riducendo la dimensionalità del set di dati e cercando però al contempo di mantenere quanta più informazione e "variabilità" possibile. Tutto ciò è attuabile sfruttando la grande ridondanza (correlazione) presente nei set iniziali di dati.

Consideriamo allora gli $N \cdot M$ vettori di un cubo e calcoliamone la matrice Γ di covarianza. Gli elementi di questa matrice di correlazione sono pari a:

$$\Gamma_{i,j} = \rho_{\lambda_i, \lambda_j} = \frac{\text{cov}(\lambda_i, \lambda_j)}{\sigma_i \sigma_j} \quad (2.1)$$

dove $\rho_{\lambda_i, \lambda_j}$ è il coefficiente di correlazione di Pearson tra le sezioni del cubo multispettrale corrispondenti alle lunghezze d'onda λ_i e λ_j . Nella sua espressione compare anche la covarianza tra le due sezioni, indicata con: $\text{cov}(\lambda_i, \lambda_j)$, e le loro deviazioni standard σ_i e σ_j .

Si riporta di seguito un esempio di matrice così costruita nel corso dell'analisi:

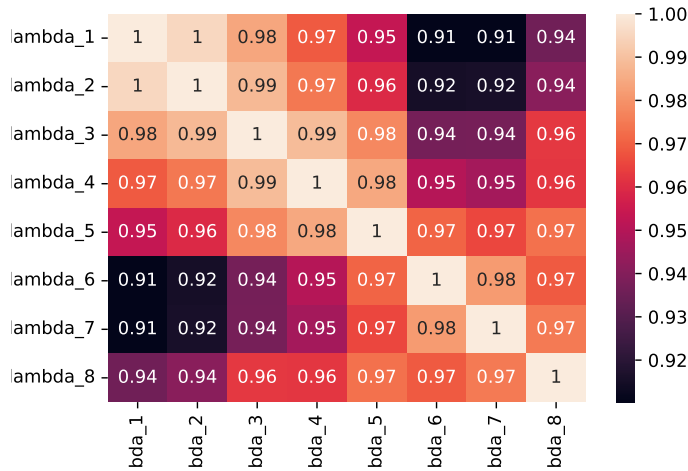


Figura 2.1: Matrice di covarianza ottenuta dall'analisi di un tappo di bottiglia in HDPE (lo stesso in Figura 3.1c).

Possiamo notare che tutte le entrate presentano un valore positivo e molto vicino a 1, il che significa che le immagini ottenute alle diverse lunghezze d'onda sono altamente correlate tra di loro, come preannunciato (si ricorda che $\rho_{\lambda_i, \lambda_j} = 1$ indica totale correlazione lineare, mentre $\rho_{\lambda_i, \lambda_j} = -1$ totale anti-correlazione lineare e in generale $-1 \leq \rho_{\lambda_i, \lambda_j} \leq 1$).

Un altro modo di scrivere Γ è il seguente:

$$\Gamma = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{d=1}^{\mathcal{N}} (\vec{x}_d - \vec{\mu}) (\vec{x}_d - \vec{\mu})^T \quad (2.2)$$

dove i vettori $\vec{x}_d \in \mathbb{R}^K$ sono gli $\mathcal{N}$ vettori colonna rappresentanti gli $\mathcal{N}$ pixel di ogni cubo nelle K lunghezze d'onda ($\mathcal{N} = N \cdot M$ e $d = 1, 2, \dots, \mathcal{N}$). $\vec{\mu}$ è invece la media di tali vettori, cioè:

$$\vec{\mu} = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{d=1}^{\mathcal{N}} \vec{x}_d \quad (2.3)$$

Sappiamo che, per costruzione, i valori contenuti in un cubo multispettrale sono reali, da cui anche quelli contenuti in Γ saranno reali e la matrice covarianza sarà dunque reale, simmetrica e definita positiva. Ammetterà quindi una forma diagonale utilizzando la quale si può scrivere:

$$\Gamma = UCU^T \quad (2.4)$$

avendo appunto $C = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_K)$ e U matrice ortonormale unitaria di cambio di base avente come colonne gli autovettori relativi agli autovalori $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_K$. Si precisa che nella costruzione di tali matrici C e U gli autovalori sono stati considerati in ordine decrescente: $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_K$.

L'idea è che ora, proiettando i dati iniziali attraverso gli autovettori trovati dalla diagonalizzazione di Γ , si possano ottenere le componenti principali del set di dati raccolto nel cubo multispettrale, ognuna delle quali è quindi collegata a un determinato autovalore di Γ da cui deriva un "peso" nel computo della varianza totale pari a:

$$\pi_k = \frac{\lambda_k}{\sum_{k=1}^K \lambda_k} = \frac{\lambda_k}{\text{Tr}(C)} \quad (2.5)$$

Avendo ordinato gli autovalori in ordine decrescente, la maggior parte della variabilità del set iniziale di dati sarà contenuta nelle prime D componenti principali, con $D < K$. Per evitare eccessive perdite di informazione decidiamo di considerare un numero D di componenti principali tale per cui la somma cumulativa della varianza sia almeno pari a $\pi_{min} = 0.95$. Si riporta un esempio di plot cumulativo della varianza ottenuto durante l'analisi dati:

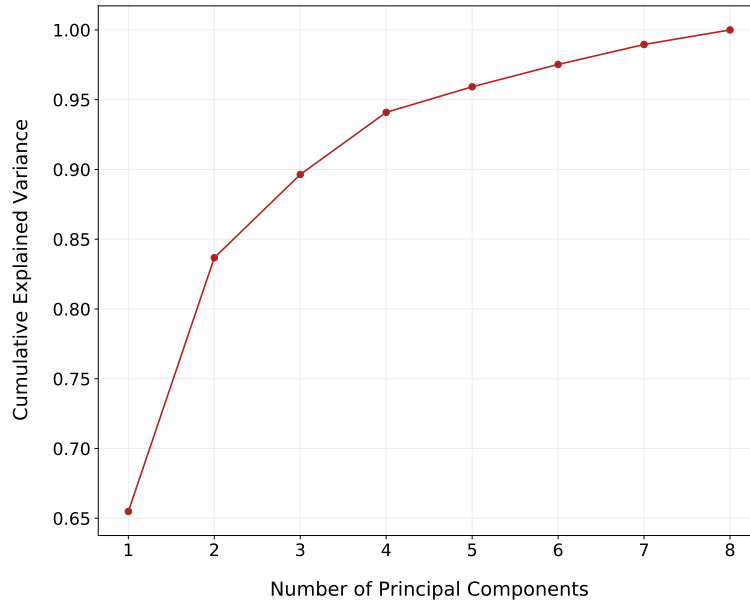


Figura 2.2: Grafico della varianza cumulativa ottenuto dall'analisi in PCA di un oggetto di plastica.

A questo punto ricaviamo le componenti principali $\vec{y}_d$ proiettando i vettori $\vec{x}_d$ originali sui primi D autovettori. Per farlo utilizziamo la mappa lineare rappresentata dalla matrice W :

$$\vec{y}_d = W^T \vec{x}_d \quad (2.6)$$

Per la precisione, W è la sottomatrice di U che contiene i primi D autovettori di Γ (ortonormalizzati).

Si può dimostrare che i nuovi vettori $\vec{y}_d$ corrispondenti agli $\mathcal{N}$ pixel sono totalmente non-correlati, al contrario dei vettori iniziali $\vec{x}_d$. Se infatti ora ricalcolassimo la matrice Γ tramite l'equazione 2.1 utilizzando le componenti principali $\vec{y}_d$, troveremmo che tutte le entrate presentano un valore molto vicino a 0 (eccezion fatta per la diagonale che ha sempre e solo valori pari a 1).

2.3 Estrazione degli Endmembers

L'ultima parte del processo di analisi ha lo scopo di ricavare le "firme spettrali" dei vari materiali analizzati. Per farlo, utilizziamo un modello di sovrapposizione lineare (*Linear Mixing Model*, LMM), ovvero consideriamo i pixel che compongono le immagini come se costituiti da una combinazione lineare di firme spettrali pure, dette *Endmembers*. In tale combinazione, il parametro per cui viene moltiplicato ogni endmember, che ne determina il peso nella caratterizzazione del pixel, viene detto *abbondanza*.

Consideriamo allora un cubo multispettrale. Dopo averlo sottoposto alla PCA otteniamo i K autovettori e autovalori, dei quali come già detto siamo interessati solamente ai primi D che forniscono varianza cumulativa di almeno $\pi_{min} = 0.95$. A questo punto ognuno degli $\mathcal{N}$ pixel che compongono l'immagine nelle diverse lunghezze d'onda, rappresentato dalla rispettiva componente principale $\vec{y}_d \in \mathbb{R}^D$, sarà composto da una combinazione lineare di $L \leq D$ endmembers, che chiamiamo $\vec{r}_j \in \mathbb{R}^D$ ($j = 1, 2, \dots, L$). Chiamato $\vec{\alpha}_d \in \mathbb{R}^L$ il vettore che raccoglie tutte le L abbondanze del pixel d-esimo, si può dunque scrivere:

$$\vec{y}_d = \sum_{j=1}^L \alpha_{d,j} \vec{r}_j + \vec{\xi}_d = R \vec{\alpha}_d + \vec{\xi}_d \quad (2.7)$$

dove R è la matrice avente come colonne gli L endmembers $\vec{r}_j$, mentre $\vec{\xi}_d \in \mathbb{R}^L$ è uno shift che tiene conto delle possibili fonti di rumore. Le abbondanze inoltre, per il significato fisico che hanno e per come sono definite, devono sottostare a due ulteriori vincoli, ovvero devono sommare ad 1 e devono essere tutte (semi)definite positive.

Denotando con G la matrice $D \times \mathcal{N}$ del rumore, con R la matrice $D \times L$ degli endmembers, con A la matrice $L \times \mathcal{N}$ avente come colonne tutti i vettori $\vec{\alpha}_d$ e con Y la matrice $D \times \mathcal{N}$ avente come colonne le componenti principali $\vec{y}_d$, dall'equazione 2.7 si ricava la seguente equazione matriciale:

$$Y = RA + G \quad (2.8)$$

Siccome siamo interessati alle firme spettrali date dalle abbondanze, cioè alla determinazione di A , il problema si è ridotto all'inversione dell'equazione 2.8. Questo si risolve attraverso due diversi algoritmi: il primo, chiamato *N-FINDR*, permette di estrarre gli endmembers attraverso un procedimento geometrico, mentre il secondo riguarda il vero e proprio step di inversione volto a esplicitare la matrice A , ed è basato su un procedimento di minimizzazione dell'errore quadratico medio. Il contenuto dettagliato di questi due algoritmi viene omissso, in quanto la discussione degli stessi trascende gli obiettivi di questa tesi. Per una descrizione accurata si rimanda a [26].

Una volta ottenuta A è possibile graficare le abbondanze nelle L lunghezze d'onda conservate, attribuendo ad esse una scala di colori. Così facendo si ottengono delle "mappe" che permettono di riconoscere materiali diversi, anche visivamente, osservando le corrispondenti distribuzioni delle abbondanze. Si trovano esempi di tali immagini nel corso del Capitolo 3.

2.3.1 Strumenti computazionali

Nel corso dell'analisi ci si è serviti di un programma in Python che integrasse tutte le funzioni precedentemente descritte. La descrizione di tale programma esula dagli obiettivi di questa tesi, dunque si rimanda a [26] per una consultazione dettagliata.

Oltre a questo, sono stati creati altri programmi in python per il filtraggio dello sfondo nelle immagini dei plot delle abbondanze, ed è stato infine utilizzato un programma di grafica con funzioni in grado di misurare distanze nelle immagini filtrate stesse.

Analisi dati

3.1 Setup sperimentale

L'apparato sperimentale utilizzato durante la presa dati è composto principalmente dalla fotocamera a infrarossi *Unispectral ColorIR EVK-UNS61000 multispectral camera*. Tale fotocamera è montata su un braccio regolabile in metallo, a sua volta inserito sul supporto di un banco ottico. Come sfondo per le acquisizioni è stato usato un foglio di carta bianco, sul quale sono stati posizionati di volta in volta gli oggetti analizzati. Il braccio è regolato in modo che il sensore della fotocamera si trovi a circa 25 cm dal foglio, in quanto tale è la lunghezza focale della stessa.

Le acquisizioni sono state eseguite in una stanza buia, avendo come uniche fonti di luce il led a infrarossi della fotocamera e un'ulteriore lampadina montata lateralmente all'apparato:

- la fotocamera dispone di 4 diverse luci led, situate affianco al sensore della fotocamera e che forniscono una luce a 4 determinate lunghezze d'onda nel vicino infrarosso (circa 900 nm). È possibile utilizzare fino a due led contemporaneamente, ma le misurazioni sono state eseguite utilizzando solamente il secondo led ($\lambda = 810$ nm).
- come lampadina aggiuntiva è stato utilizzato un bulbo led a luce bianca. Tale bulbo ha una potenza di 100 watt, e un'intensità di flusso luminoso emesso pari a 1521 lumen su 4π steradiani di angolo solido di emissione. Questa lampadina è stata posta lateralmente rispetto alla fotocamera durante le misurazioni, anch'essa ad una distanza di circa 25 cm dalla superficie del banco ottico.

Tale configurazione intende riprodurre condizioni di misura classiche in un ambiente esterno e estemporaneamente reso agibile, dove non è richiesta alcuna esperienza né equipaggiamento particolare per procedere con l'analisi della rivelazione di plastiche. Sono state scelte dunque come sorgenti luminose delle lampade commerciali non calibrate, disponibili anche nella grande distribuzione, e come background fogli di carta A4 lisci grammatura 80 g senza alcun trattamento superficiale, sempre commerciali.

3.2 Riconoscimento delle materie plastiche

Per poter arrivare allo scopo finale di questo lavoro è innanzitutto necessario analizzare la risposta della fotocamera ad oggetti macroscopici costituiti da plastiche differenti, nonché quindi

capire se il sensore riesce a distinguere diversi tipi di plastica. Per farlo, sono stati raccolti campioni di oggetti di plastica di uso quotidiano (quali bottiglie, tappi, imballaggi, ...) composti da plastiche di vari tipi, scelti tra quelli elencati nel corso del Capitolo 1.

L'analisi effettuata mediante componenti principali permette di costruire immagini, ciascuna delle quali rappresentativa di una data risposta spettrale, con una scala colori che esprime la relativa abbondanza. Nel prosieguo tutte le immagini riportate sono il risultato dell'analisi condotta in PCA e vanno quindi interpretate già in espressione quantitativa.

3.2.1 Risposta a singoli oggetti macroscopici

Come prima cosa si è proceduto ad analizzare singoli oggetti macroscopici di plastica (dimensioni dell'ordine del centimetro). Effettuando la PCA e l'estrazione degli endmembers attraverso il programma in Python introdotto nella Sezione 2.3.1, si ottengono fino a 8 immagini a colori graduati, i quali rappresentano le distribuzioni delle abbondanze all'interno dell'immagine stessa. Si riportano di seguito alcuni risultati:

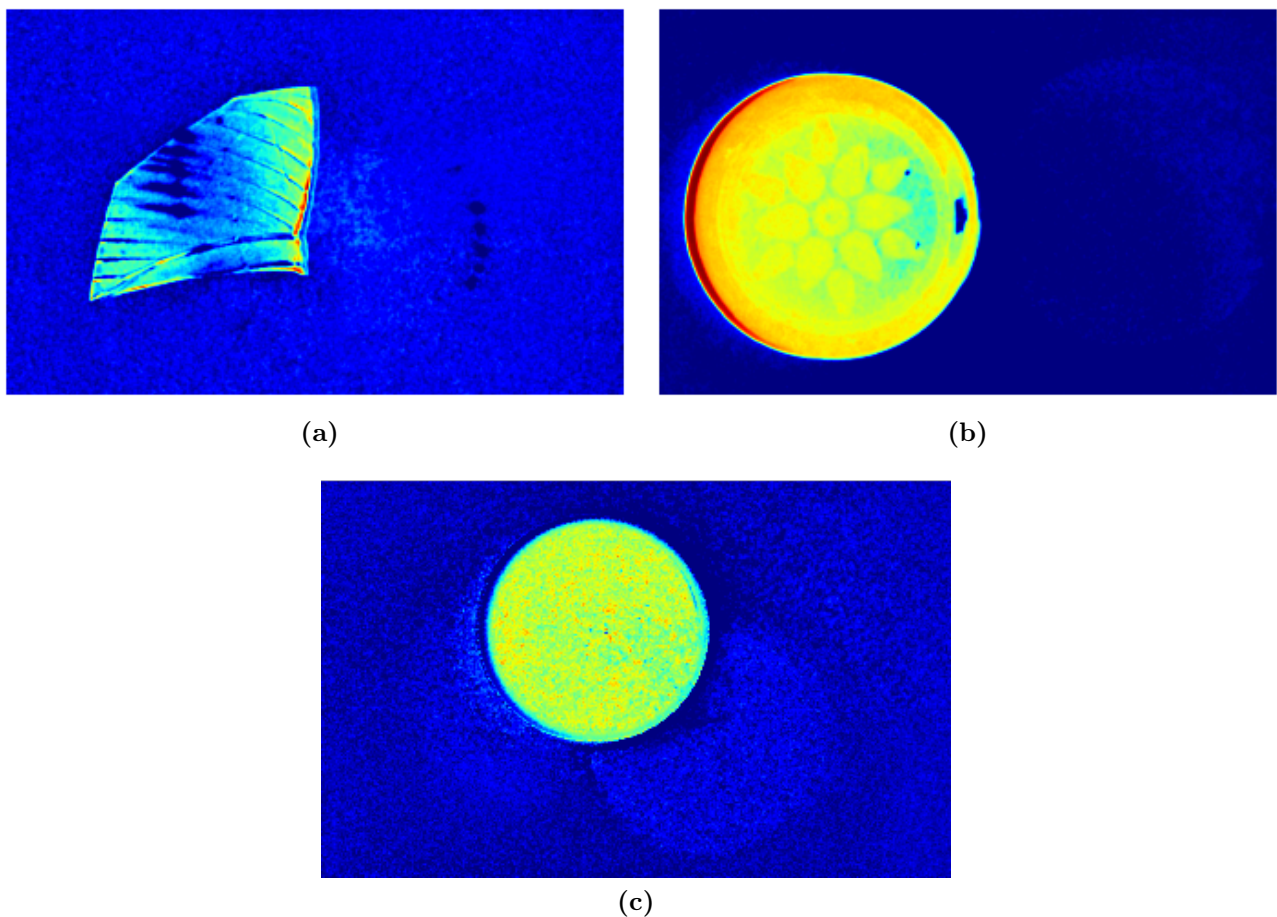


Figura 3.1: Endmember di riconoscimento di tre oggetti di plastica.

si tratta nell'ordine di campioni di PET, PP e HDPE, per la precisione rispettivamente di un frammento di bottiglia in PET (fig. 3.1a), un tappo in PP (fig. 3.1b) e un tappo in HDPE (fig. 3.1c). Queste immagini rappresentano le mappe delle abbondanze di uno specifico endmember (che può essere diverso a seconda dei casi). Come è possibile notare nelle immagini gli oggetti sono chiaramente evidenziati e distinti dallo sfondo.

Tuttavia, il sensore della fotocamera non rileva solamente tali oggetti di plastica, ma anche lo sfondo stesso e vari artefatti luminosi e/o riflessi che si vengono a creare per via delle condizioni

di illuminazione: questi elementi vengono di norma evidenziati con altri endmember, come si può notare nella seguente immagine:

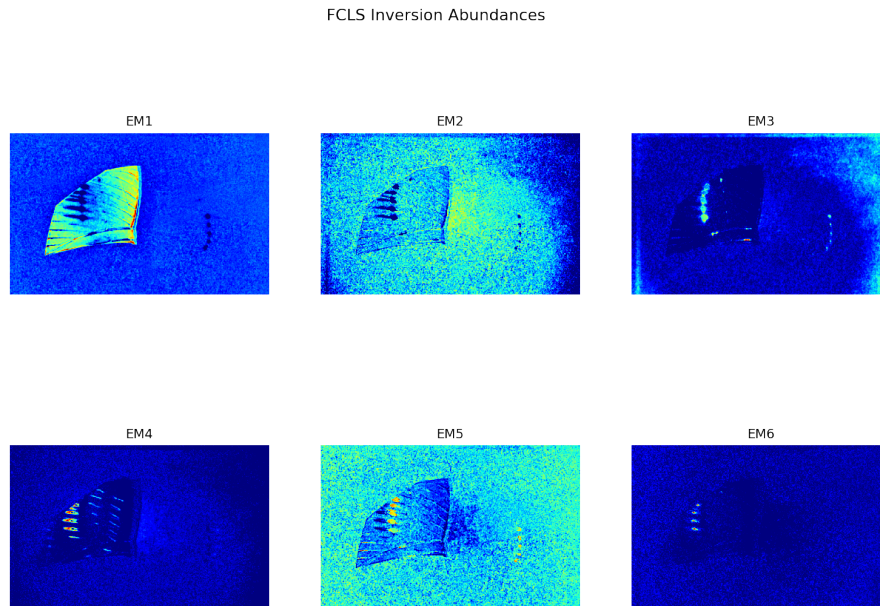


Figura 3.2: Sei endmember risultati dall'analisi di un frammento di bottiglia di PET.

Si osservi che ad esempio il secondo e il terzo endmember evidenziano varie parti dello sfondo, mentre il quarto e il quinto dei riflessi creatisi per via della trasparenza dell'oggetto. Questi artefatti verranno discussi in dettaglio nella sezione 3.3.

Tralasciando dunque per ora i riflessi, possiamo affermare che la fotocamera riesce (almeno in un endmember) a identificare correttamente l'oggetto.

Per verificare se la capacità di identificazione dipenda dalla lampada utilizzata, si è proceduto a ripetere un'acquisizione dello stesso oggetto mostrato in Figura 3.2, utilizzando questa volta una diversa lampada a led. Nonostante le condizioni luminose differenti e il diverso posizionamento dell'oggetto, dall'analisi è stato comunque ottenuto un endmember che distinguesse l'oggetto dal fondo.

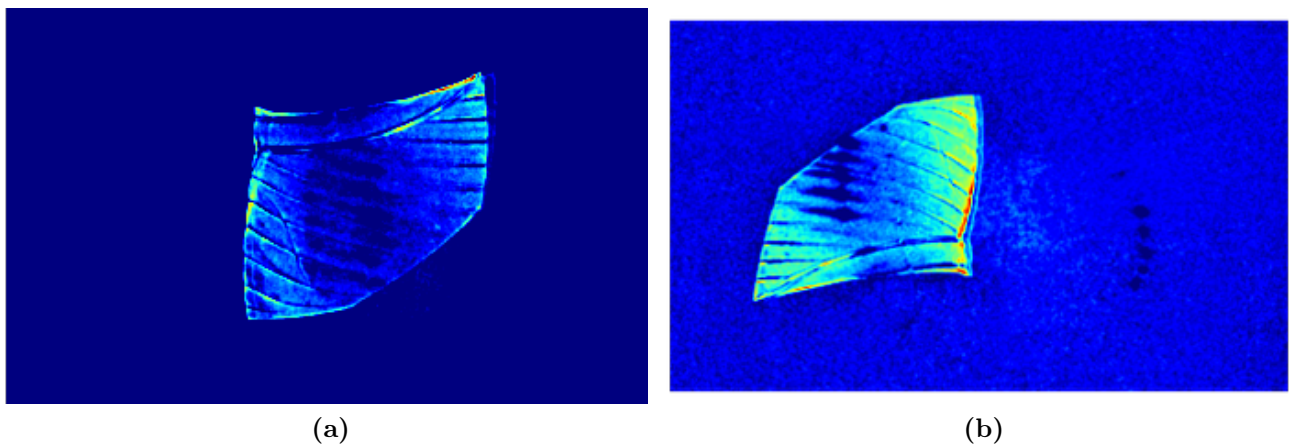


Figura 3.3: Endmember di riconoscimento di un frammento di bottiglia di PET in due condizioni diverse a confronto.

Come si può notare le gradazioni dello sfondo e dell'oggetto sono diverse nei due casi, ma in entrambi il frammento di PET risulta ben definito e distinto dallo sfondo.

3.2.2 Risposta a molteplici oggetti macroscopici

Una volta confermato che la fotocamera è in grado di distinguere singoli oggetti, si vuole studiare come essa si comporta quando sono presenti più oggetti contemporaneamente.

I primi oggetti analizzati insieme sono un ritaglio rettangolare di etichetta (di polipropilene) e il tappo in PP già visto nella sezione precedente.

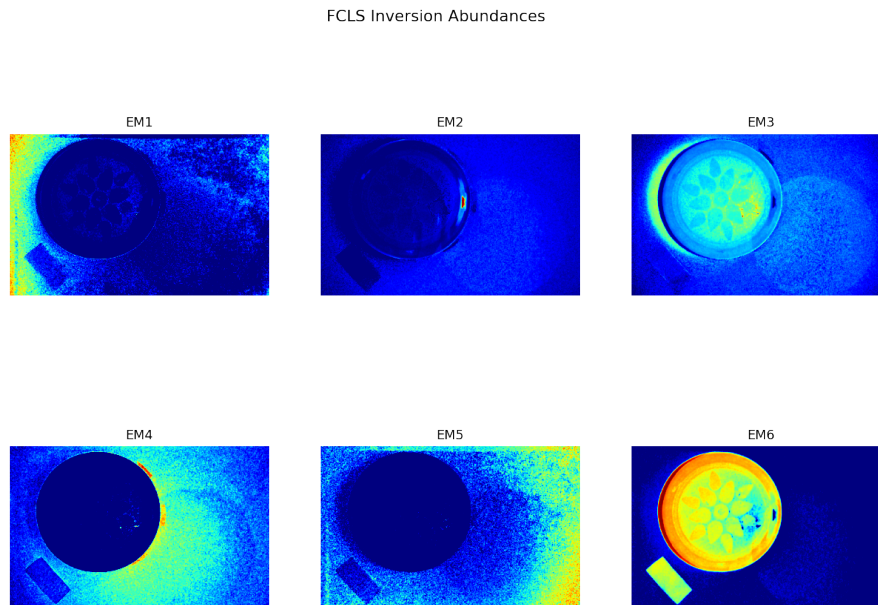


Figura 3.4

Si tratta di due oggetti composti dalla stessa tipologia di plastica, e dunque ci aspettiamo che essi vengano riconosciuti "insieme" (cioè nello stesso endmember). Effettivamente questo è ciò che succede: notiamo chiaramente infatti dalla figura 3.4 che i due oggetti sono evidenziati entrambi nel sesto endmember.

Un'altra possibilità riguarda il caso in cui gli oggetti siano composti da plastiche diverse. Un chiaro esempio di questa situazione è riportato di seguito:

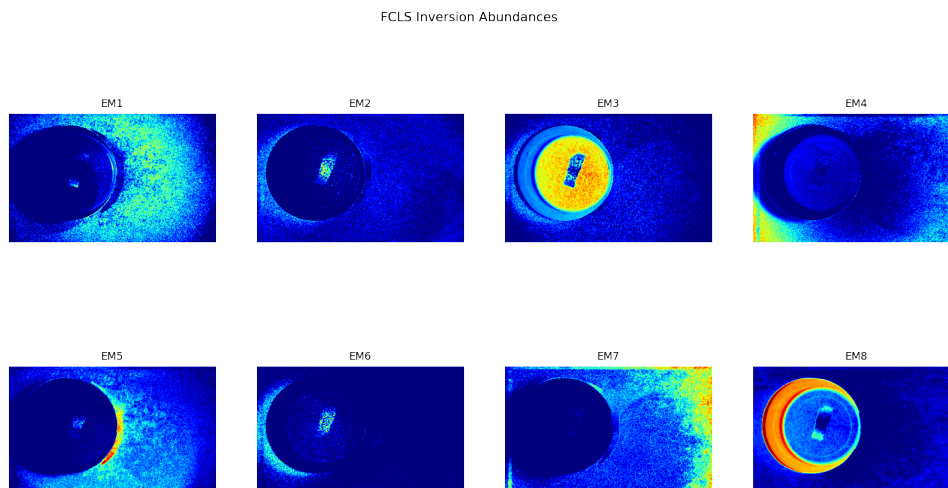


Figura 3.5

Questa immagine rappresenta un insieme di tre oggetti, in particolare è presente un tappo in PP a cui è sovrapposto un tappo in HDPE (gli stessi delle figure 3.1c e 3.1b rispettivamente), e sopra a quest'ultimo è posto un frammento di etichetta in PP. La configurazione in cui sono disposti questi oggetti è volta proprio a enfatizzare la differenza dei vari endmember nei quali ognuno di essi viene distinto dagli altri dalla fotocamera. Come si può notare infatti i tre oggetti vengono distinti in tre endmember differenti, ovvero il secondo (per l'etichetta), il terzo (per il tappo di HDPE) e l'ottavo (per il tappo in PP). La distinzione è molto marcata per i due tappi, mentre risulta più lieve per il frammento di etichetta (probabilmente ciò è dovuto alla grande quantità di riflessi che la struttura provoca, unita alle ridotte dimensioni dell'etichetta rispetto agli altri oggetti).

Un ulteriore esempio di combinazione di plastiche analizzata è il seguente:

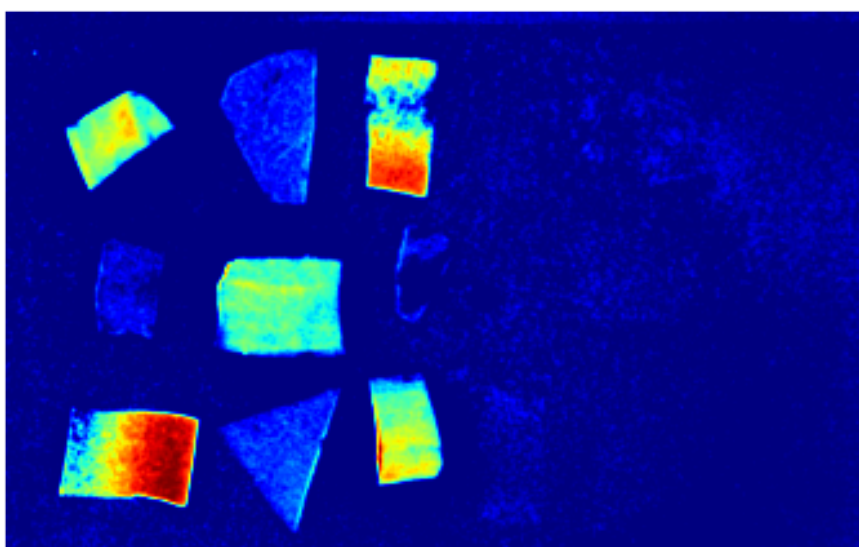


Figura 3.6: Endmember di riconoscimento di una combinazione di plastiche disposte a quadrato.

Questa volta gli oggetti non sono sovrapposti, bensì sono disposti a formare un quadrato: gli oggetti sulla diagonale principale sono pezzi di tappo di bottiglia in HDPE, quelli posizionati sugli altri due vertici sono pezzetti di etichetta in PP e infine i rimanenti sono frammenti di bottiglia di PET. Notiamo che questa volta, pur essendo di plastiche di tipo diverso, gli oggetti vengono riconosciuti nello stesso endmember, e inoltre i frammenti di PET sono visibilmente meno distinti dallo sfondo rispetto agli altri oggetti. Il comportamento anomalo della fotocamera in questo caso (rispetto al caso di cui in figura 3.5) fa presagire che essa possa avere dei limiti nel discernere molti oggetti macroscopici con caratteristiche diverse (che non si limitano solamente ad una differenza nel materiale costituente). Questo caso particolare verrà trattato in dettaglio nella Sezione 3.3 sui riflessi.

L'ultimo passo che si può fare nella trattazione di oggetti macroscopici è considerare la risposta della fotocamera quando gli oggetti da analizzare sono parzialmente coperti con dell'acqua. Sono stati dunque presi in considerazione due ritagli di etichetta in PP, che sono stati riposti in un portacampioni (piastra di Petri) riempito con uno strato d'acqua. Il risultato per l'endmember di riconoscimento è il seguente:

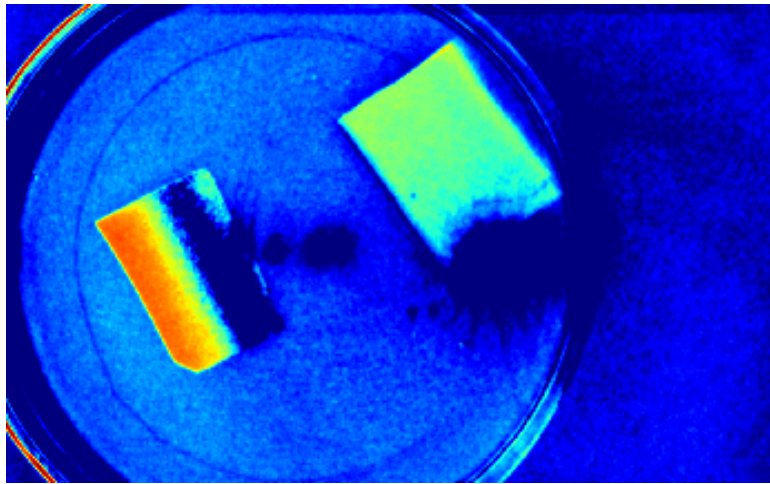


Figura 3.7: Endmember di riconoscimento di due ritagli di etichetta in PP immersi in acqua.

Si precisa che l'etichetta di destra si trova a metà altezza tra la superficie dell'acqua e il fondo del contenitore, mentre quella di sinistra è inclinata ed esce parzialmente dall'acqua (nella parte colorata di rosso/arancio). Possiamo subito notare che la presenza dell'acqua influisce in modo non indifferente sulla risposta spettrale della fotocamera: nonostante le due etichette siano fatte esattamente dello stesso materiale (provengono difatti dalla medesima bottiglia) vengono identificate con colorazioni non uguali, che nel caso del ritaglio di sinistra diventano anche disomogenee. Questo è dovuto all'elevata assorbanza (intensità di radiazione elettromagnetica assorbita da un corpo) dell'acqua nell'infrarosso, che riduce drasticamente la frazione di radiazione riflessa dalle etichette che riesce a raggiungere il sensore della fotocamera. Questa problematica ci porta a pensare che il modo più conveniente di analizzare oggetti di plastica (che siano essi macroscopici o microscopici) quando questi si trovano in acqua sia quello di utilizzare film sottili di acqua, in modo tale da minimizzare l'effetto assorbente del liquido. Questa sarà appunto la strategia che verrà utilizzata da qui in avanti nel trattare casi simili. Alternativamente si segnala che sarebbe necessario utilizzare un'altra tipologia di HSPCamera, che lavori a lunghezze d'onda non o almeno poco assorbite dall'acqua.

3.2.3 Risposta a oggetti microscopici (microplastiche)

Trattiamo ora insieme di oggetti di plastica con grandezze tali da essere considerati microplastiche (per definizione: si dicono microplastiche delle particelle derivanti da materiale plastico aventi dimensioni inferiori ai 5 millimetri e generalmente superiori al decimo di micron).

Iniziamo con un granulato di plastica "monotipo" ottenuto da un tappo in HDPE. Per produrre questa "polvere" di plastica, il tappo è stato dapprima riposto in una cella frigorifera a -19°C per 30 minuti, e successivamente è stato esposto a una radiazione ultravioletta per circa lo stesso ammontare di tempo. Tale procedura è volta a indebolire il tappo, in modo da renderlo più friabile. Il risultato dell'analisi si vede di seguito:

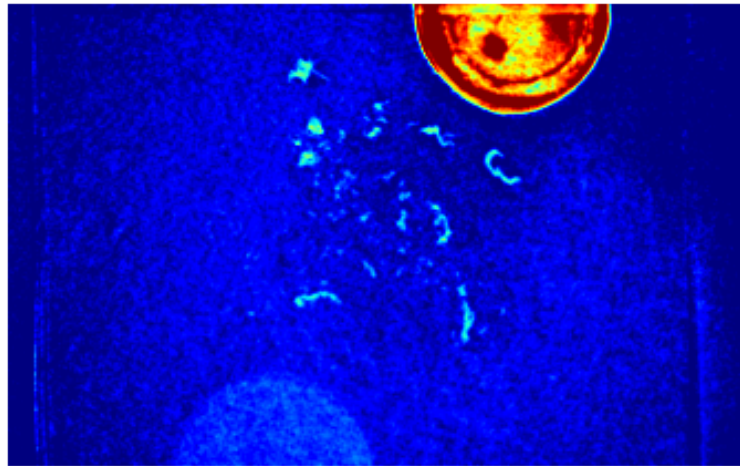


Figura 3.8: Endmember di riconoscimento di una "polvere" di plastica di HDPE.

In questo caso vediamo che la fotocamera riesce a distinguere correttamente le particelle. Nell'immagine è infatti presente anche il tappo stesso, da cui è stato prodotto il granulato, e come si vede viene riconosciuto nello stesso endmember del resto della plastica, come ci si aspetta.

Vogliamo ora identificare il limite di rilevabilità e il potere di discernimento della fotocamera: consideriamo allora una miscela di due tipi di plastiche: un involucro di PET e un'etichetta in PP, ridotti in particelle di grandezza dell'ordine del millimetro:

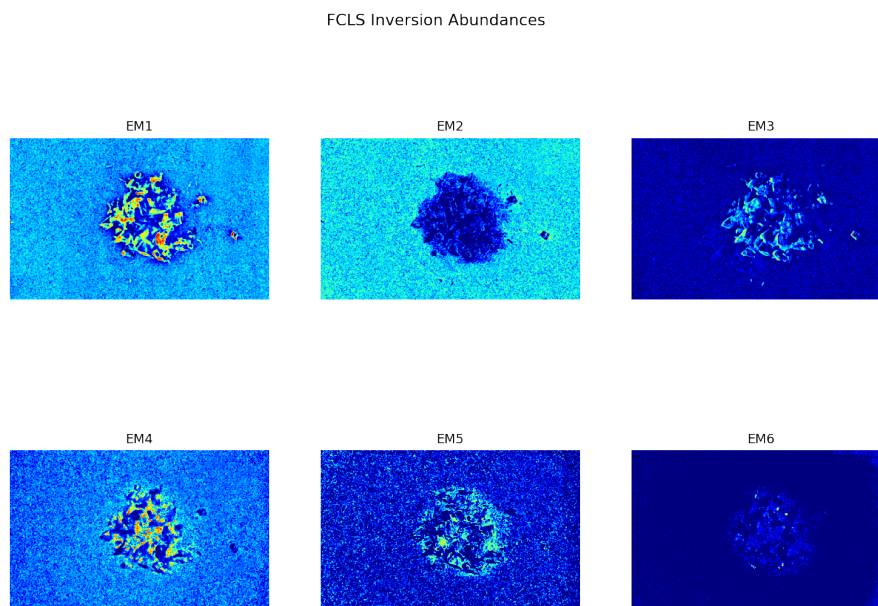


Figura 3.9: Sei endmember risultati dall'analisi di una miscela di due plastiche ridotte in frammenti millimetrici.

Si noti che sulla destra sono stati appositamente posti dei granelli isolati di uno dei due tipi di plastica, così da poter vedere immediatamente quale endmember corrisponde a quella tipologia. Grazie ad essi notiamo che l'endmember di riconoscimento numero 1 è proprio quello relativo al tipo di plastica dei granelli isolati, mentre il numero 4 è relativo all'altra tipologia. Nonostante ciò, risulta difficile constatare a occhio se i frammenti evidenziati nei due endmember siano effettivamente "complementari", cioè la fotocamera distingua nella miscela due tipologie di plastica. Per confermarlo ci si è quindi serviti di un programma in Python in

grado di uniformare lo sfondo delle immagini degli endmember (rendendolo quindi trascurabile) e di sovrapporre in trasparenza l'endmember numero 4 al numero 1. Il risultato ottenuto è il seguente:

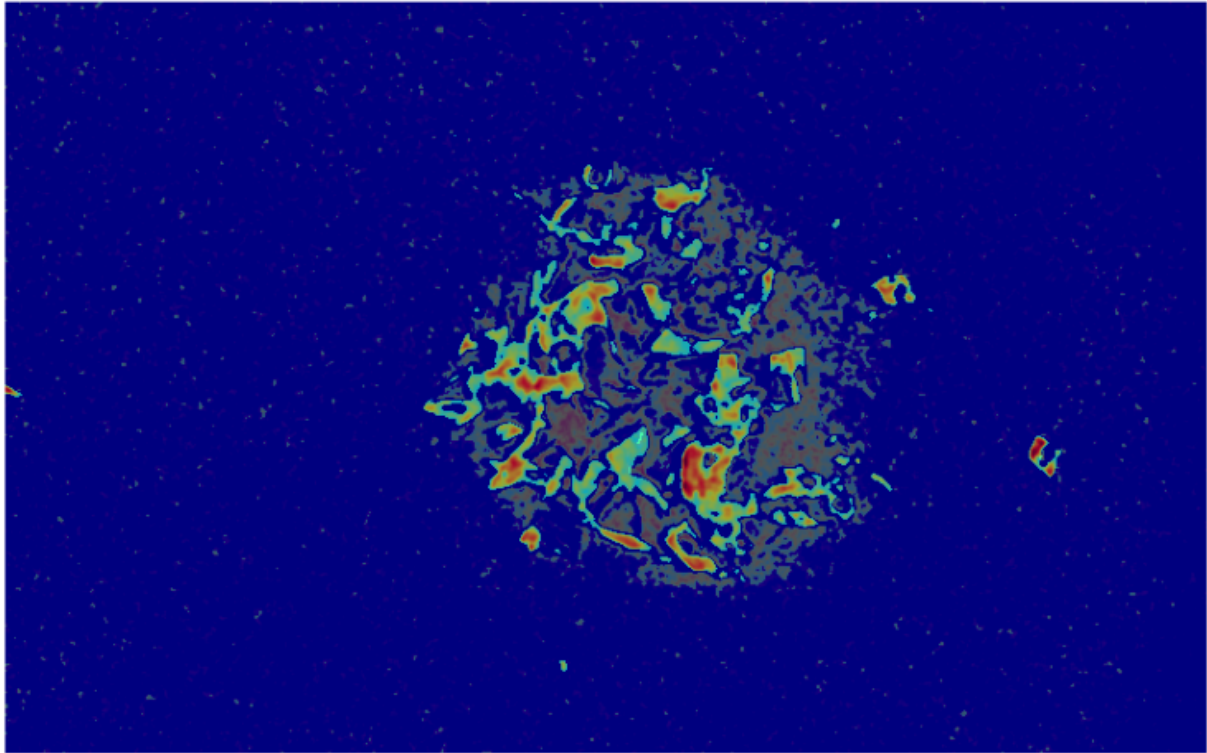


Figura 3.10: Sovrapposizione degli endmember 1 e 4 di cui in Figura 3.9.

Si vede immediatamente che le due figure si completano perfettamente, cosa facilmente notabile soprattutto osservando la forma che le distribuzioni di plastica assumono verso il centro dell'immagine. Concludiamo dunque che la fotocamera è in grado di evidenziare e distinguere frammenti di plastiche diverse anche se di dimensioni più o meno ridotte.

Come nel caso macroscopico, anche in questo caso l'ultima possibilità che rimane da verificare riguarda il comportamento del sensore quando gli oggetti da rilevare sono immersi in acqua (in tale frangente possiamo parlare di soluzioni di plastiche in acqua, viste le dimensioni delle stesse). Come visto nella Sezione 3.2.2 la strategia migliore è quella di utilizzare un film sottile d'acqua al cui interno sono disperse le plastiche da analizzare. È stata dunque prodotta una soluzione di acqua e granelli di plastica (la polvere di plastica usata è affine a quella in Figura 3.8) dalla quale si è prelevato un campione che è stato posto poi tra due vetrini da microscopio. La soluzione prodotta presenta una concentrazione di particelle di plastica di circa $6.4 \cdot 10^{-3}$ grammi ogni millilitro.

Il risultato si vede in Figura 3.11.

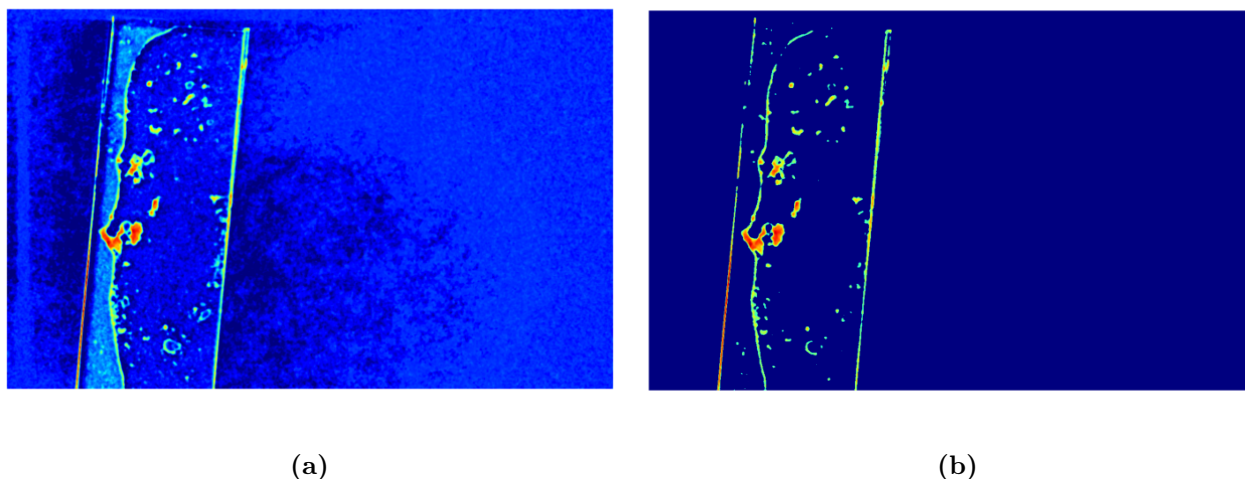


Figura 3.11: Endmember di riconoscimento di una soluzione di acqua e HDPE (sinistra) e la sua versione filtrata (destra).

L'immagine a sinistra rappresenta l'endmember di riconoscimento, mentre quella a destra è la sua versione "filtrata" utilizzando lo stesso programma in Python visto in precedenza. Come si può notare, utilizzando uno strato sottile di acqua, si riesce a ottenere una risposta soddisfacente e la fotocamera riesce a distinguere le varie particelle di plastica.

Grazie al fatto che l'immagine 3.11b risulta così nitida, e siccome si conoscono le dimensioni dei vetrini, è anche possibile misurare l'ordine di grandezza delle dimensioni dei granelli rilevati in soluzione. Per la precisione, è stato utilizzato un programma di grafica fornito di una funzione capace di misurare delle distanze nell'immagine, una volta settata una lunghezza di riferimento. Considerando che i vetrini hanno dimensioni di $25.4 \times 76.2 \times 1.1$ millimetri, si trova che le grandezze dei granuli di plastica utilizzati variano da circa 3 millimetri a circa 90 micron. Questo conferma che le dimensioni dei frammenti considerati sono anche inferiori al millimetro, e risultano quindi compatibili con la definizione di "microplastiche".

In realtà nella soluzione di acqua e HDPE utilizzata sono presenti anche particelle più piccole di questa dimensione, tanto da non essere individuate dalla fotocamera. La mancata risoluzione per frammenti di plastica troppo piccoli risulta uno dei limiti principali dell'analisi spettrale effettuata con l'ausilio di questa fotocamera.

3.3 Riflessi

Come osservato nelle sezioni precedenti, oltre all'endmember di riconoscimento dell'oggetto in questione, dall'analisi si ricavano parecchi endmember popolati soprattutto da riflessi. Inoltre, essi sono spesso presenti anche negli stessi endmember di riconoscimento delle materie plastiche. Vediamo allora quali sono i fattori principali che favoriscono la loro comparsa.

3.3.1 Opacità e trasparenza

L'analisi dell'opacità e trasparenza costituisce un elemento discriminatorio di rilievo. A titolo d'esempio si riportano le immagini 3.1. Si vede che gli oggetti opachi, come i tappi, sono più facilmente identificabili e risultano perciò più "nitidi" rispetto agli oggetti trasparenti (come il frammento di bottiglia): si vede difatti che nella Figura 3.1a i colori sono meno "accesi", cioè l'oggetto risulta meno distinto dal fondo per via della sua trasparenza. In aggiunta, la trasparenza del materiale favorisce la comparsa di riflessi, e questo è confermato dal fatto

che nella Figura 3.1a è presente un notevole riflesso nel corpo centrale dell'oggetto, dove esso risulta quindi non ben distinguibile dal fondo. Tale riflesso è dovuto appunto al fatto che in quel punto il frammento è appoggiato al banco ottico, ed essendo trasparente non viene distinto dalla fotocamera.

D'altro canto però, anche gli oggetti opachi talvolta generano riflessi caratteristici che non si ritrovano invece per gli oggetti trasparenti. Un esempio di ciò è qui riportato:

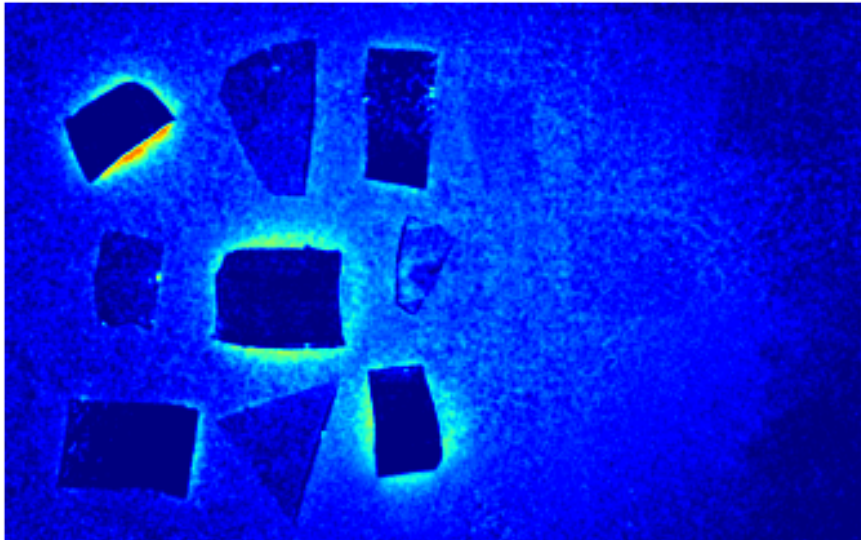


Figura 3.12: Endmember in cui compaiono riflessi di oggetti di plastica opachi.

Questo è un endmember ottenuto dallo stesso setup che già era stato visto per la Figura 3.6. Si può notare che gli oggetti non sono evidenziati, e dunque non si tratta di un endmember di riconoscimento. Ad essere evidenziati sono invece degli "aloni", ovvero dei riflessi che si sono venuti a formare in modo marcato attorno agli oggetti sulla diagonale, e in modo più lieve attorno agli oggetti in alto a destra e in basso a sinistra. Ricordando la configurazione degli stessi, si vede che tutti questi oggetti sono effettivamente opachi, mentre quelli trasparenti (cioè i rimanenti) non sono stati intaccati da tali riflessi.

Un'altra tipologia di artefatti che si ritrova spesso quando si ha a che fare con oggetti di plastica opachi sono delle immagini "fantasma", ovvero delle zone negli endmember che vengono evidenziate dalla fotocamera, senza però che vi sia effettivamente presente un oggetto. Degli esempi di ciò si riscontrano:

- in Figura 3.12, dove si può notare sulla destra la presenza di zone "ombreggiate" della stessa forma dei reali oggetti a sinistra, che però non rappresentano alcun oggetto reale;
- in Figura 3.1c e 3.1b, in cui notiamo la presenza di riflessi che ricalcano la stessa forma dei tappi rilevati negli endmember;
- in Figura 3.8, dove si vede chiaramente un alone semicircolare chiaro distinto dallo sfondo (in basso nell'endmember).

In molti di questi casi, come è intuibile dalla forma che tali riflessi assumono, si tratta di vere e proprie ombre che vengono proiettate appunto nel caso in cui l'oggetto sia opaco.

3.3.2 Acqua

La presenza di acqua comporta la comparsa di parecchi riflessi, che sono tanto più accentuati quanto più è spesso lo strato d'acqua utilizzato. Vediamo ad esempio in Figura 3.7 delle "macchie" blu nel centro dell'endmember, dovute a effetti di riflessione/rifrazione della luce, o ancora un altro tipo di artefatti dovuti all'acqua si vede nella seguente immagine:

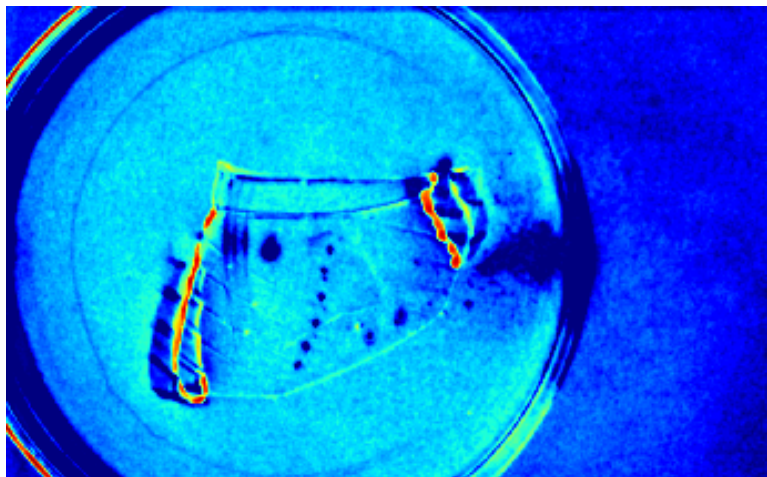


Figura 3.13: Endmember ottenuto dall'analisi di un frammento di PET immerso in acqua.

nella quale vengono evidenziate le intersezioni dell'oggetto con la superficie dell'acqua. Notiamo che entrambi gli esempi riportati hanno in comune il fatto di aver utilizzato la lastra di Petri come contenitore per uno strato d'acqua discretamente spesso, cosa che come detto favorisce ulteriormente la comparsa di artefatti. In situazioni come quella in Figura 3.11 invece constatiamo che tali problemi non si presentano: il film d'acqua è infatti abbastanza sottile da ridurre la comparsa di riflessi (in questo caso l'unico artefatto degno di nota è la linea di "divisione di fase" che separa la soluzione sulla destra dalla zona senza acqua sulla sinistra, che viene evidenziata).

3.3.3 Intensità di illuminazione

Un ultimo tipo di artefatti largamente riscontrato deriva dalla diversa intensità di luce della lampada in zone diverse dello sfondo: essendo il banco ottico un piano, e potendo approssimare la lampadina utilizzata come una sorgente luminosa a spot conico (ovvero con geometria del campo illuminato a forma conica centrato sul centro della lampadina stessa), avremo infatti che, a parità di potenza erogata dalla lampadina (e considerando l'aria della stanza come un mezzo omogeneo, isotropo e non assorbente), zone del banco più vicine alla fonte di luce saranno investite da un'intensità più elevata rispetto alle zone più lontane, in quanto ci aspettiamo che l'intensità decresca con la distanza. Questo crea un caratteristico effetto ad aloni concentrici, che vengono evidenziati con colori differenti in gradazione. Si riporta di seguito un esempio:

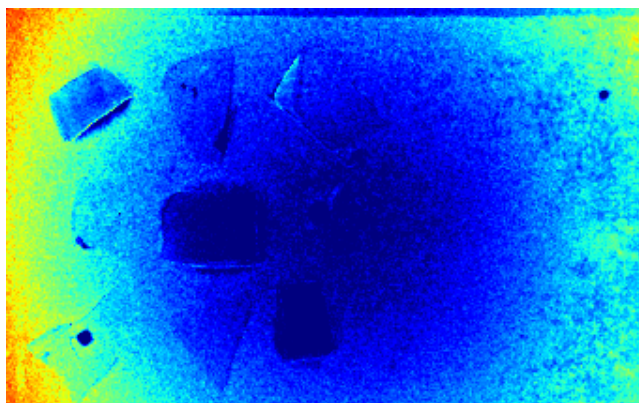


Figura 3.14: Endmember in cui compaiono aloni concentrici dovuti alle diverse intensità luminose che investono lo sfondo.

Questo tipo di artefatti si manifesta nei casi in cui non è stato possibile uniformare adeguatamente l'illuminazione dello sfondo.

3.3.4 Doppia fonte di illuminazione

Tutte le tipologie di artefatti riportate in questo capitolo derivano in un modo o nell'altro dalle condizioni di illuminazione dell'apparato durante la presa dati. Per cercare di ridurli, o quantomeno capire in che misura le condizioni di illuminazione influiscano sulla comparsa di tali artefatti, sono state eseguite alcune misurazioni su campioni già analizzati in precedenza, utilizzando però due fonti luminose. La fonte di luce ancillare scelta è un'ulteriore lampadina (questa volta alogena) posta in posizione opposta alla prima rispetto alla fotocamera. Dei risultati ottenuti con questa nuova configurazione sperimentale sono i seguenti:

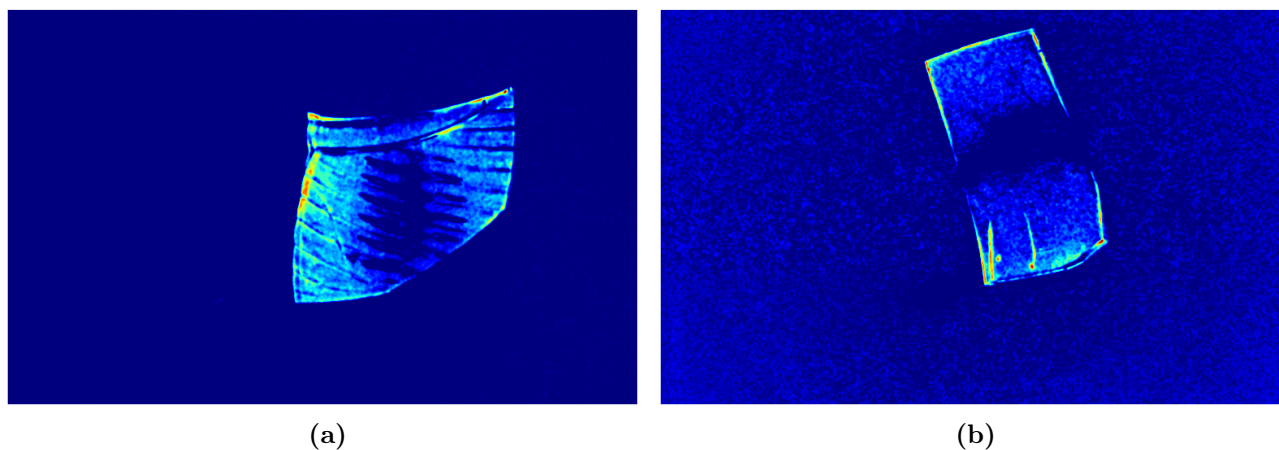


Figura 3.15: Endmember di riconoscimento di un frammento di PET (sinistra) e uno di PVC (destra) ottenuti con due fonti luminose.

Il frammento in Figura 3.15a è lo stesso che compare nelle Figure 3.3a e 3.3b, ed è dunque possibile confrontarli. Si nota che non sono presenti notevoli differenze, in quanto in tutti gli endmember il frammento viene correttamente riconosciuto ed è presente lo stesso riflesso nel punto in cui l'oggetto si appoggia al banco ottico. L'unica reale differenza è lo sfondo, che nei casi delle immagini 3.15a e 3.3a si presenta più uniforme rispetto al caso dell'immagine 3.3b. Nell'immagine di destra invece si vedono i classici riflessi riscontrabili in endmember di riconoscimento di oggetti macroscopici di plastica trasparenti, senza alcun miglioramento evidente. Si

precisa inoltre che anche utilizzando oggetti opachi il risultato è il medesimo, ovvero continuano a presentarsi le stesse tipologie di artefatti già viste nella Sezione 3.3.1.

Concludiamo quindi che l'aggiunta di un'ulteriore fonte luminosa non contribuisca apprezzabilmente alla correzione di riflessi e artefatti. Ciononostante, dallo studio dei possibili artefatti che si possono incontrare portato avanti in questa sezione, possiamo affermare che la rimozione di riflessi/artefatti non risulti una vera e propria necessità per una buona riuscita dell'analisi dati. Molto spesso infatti si riesce a ottenere un endmember di riconoscimento distinto dagli altri endmember nei quali essi vengono evidenziati, e anche nel caso in cui siano presenti nell'endmember di riconoscimento risultano la maggior parte delle volte facilmente individuabili: l'identificazione delle materie plastiche viene quindi raramente intaccata dalla loro presenza.

3.4 Identificazione oggetti

Si è visto che come risultato finale la PCA fornisce delle immagini a colori in RGB, che rappresentano le mappe delle abbondanze ottenute dall'analisi dati (endmember). Da queste è possibile individuare gli oggetti di plastica considerando le diverse gradazioni dei colori all'interno dell'immagine, ovvero analizzando le intensità dei suoi pixel. Per farlo, è stato sviluppato uno script in MATLAB in grado di leggere le immagini degli endmember come matrici aventi elementi pari alle intensità dei pixel, per poi convertirle in scala di grigi (dove cioè ogni pixel presenta un'intensità rappresentata da un numero in 8 bit compreso tra 0 e $2^8 - 1 = 255$).

Siccome è stato visto che oggetti opachi e trasparenti presentano risposte diverse e riflessi/artefatti caratteristici (si veda Sezione 3.3) l'analisi delle intensità dei pixel è stata suddivisa seguendo queste due categorie.

3.4.1 Analisi dell'intensità dei pixel

Partendo dalle immagini degli endmember di riconoscimento, convertite in matrici e dunque in scala di grigi, l'obiettivo è quello di identificare univocamente la posizione degli oggetti presenti. A tal proposito si sfruttano appunto le intensità dei pixel, in quanto presumibilmente le colorazioni (convertite in scala di grigi) con cui la fotocamera distingue i vari oggetti risultano (molto) maggiori di 0, mentre lo sfondo assume tonalità di grigio prossime a 0. Sono state quindi eseguite delle somme delle intensità dei pixel, per ogni riga e per ogni colonna delle immagini, ottenendo così un valore numerico per ognuna di esse. Eseguendo un plot di tali valori in funzione del numero di riga/colonna corrispondente, si ottiene un grafico avente valori molto alti in corrispondenza delle zone dove è presente un oggetto, mentre nelle rimanenti zone di background l'ordinata è prossima a valori più bassi rispetto alle righe/colonne dove è stato individuato l'oggetto. Considerando simultaneamente i profili ottenuti per le somme sulle righe e sulle colonne è quindi possibile ricostruire abbastanza fedelmente la zona occupata dalle materie plastiche nell'immagine.

Si precisa che le immagini degli endmember utilizzati presentano la stessa risoluzione adottata dalla fotocamera, ovvero sono composte da 1280×800 pixel.

3.4.2 Oggetti opachi

Per gli oggetti opachi è stata analizzata la sovrapposizione di plastiche di cui in Figura 3.5, composta da un tappo in PP, sopra il quale è posto un tappo in HDPE su cui a sua volta si trova un ritaglio di etichetta in PP. I risultati ottenuti sono riportati nei grafici sottostanti.

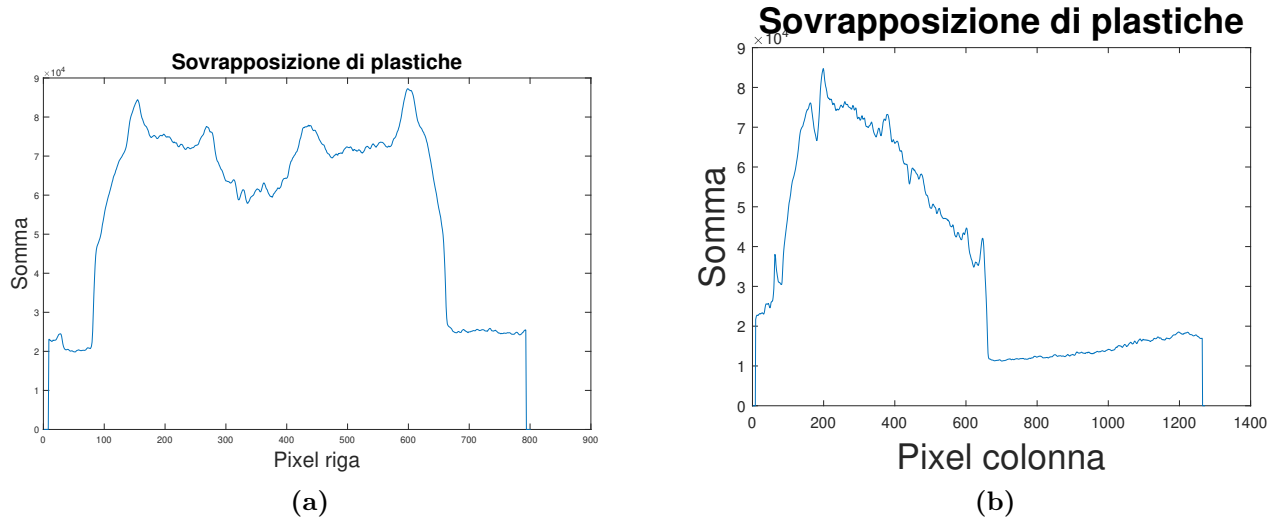


Figura 3.16: Somme sulle righe e colonne delle intensità dei pixel (in scala di grigi) dell'ottavo endmember in Figura 3.5.

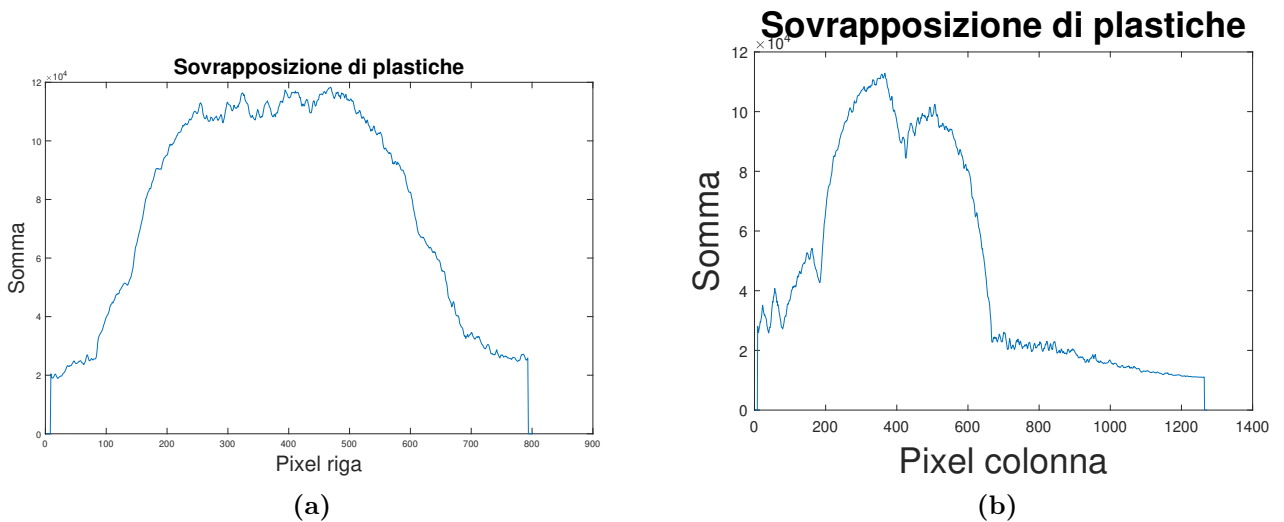


Figura 3.17: Somme sulle righe e colonne delle intensità dei pixel (in scala di grigi) del terzo endmember in Figura 3.5.

Notiamo subito che la posizione degli oggetti si ritrova nei grafici 3.16a e 3.17a, il cui andamento mostra una crescita netta in corrispondenza delle righe in cui si trovano gli oggetti. In particolare, alcune tracce caratteristiche che si ritrovano in Figura 3.16a sono i quattro picchi che delimitano gli oggetti presenti. Essi si distaccano per più del 10% dal valore medio del corpo principale del grafico, e ciò è dovuto al fatto che in corrispondenza di quei punti l'intensità aumenta proprio per via della transizione tra oggetti differenti (ad esempio, la transizione tra i due tappi avviene in corrispondenza del bordo esterno del tappo superiore, che risultando più spesso visto dall'alto rispetto al resto del tappo viene evidenziato con una gradazione differente). Riconosciamo anche il riflesso localizzato in mezzo all'etichetta, in quanto il grafico presenta un minimo locale, con un valore circa il 15% minore rispetto al corpo principale. La forma circolare dei tappi fa inoltre sì che il distacco dallo sfondo risulti spesso graduale, così come le transizioni tra un oggetto e l'altro. Questo si può notare soprattutto osservando i grafici relativi alle somme per colonne dei due endmember.

3.4.3 Oggetti trasparenti

Per gli oggetti trasparenti è stato analizzato il frammento di PET già visto in Figura 3.1a. Si riportano i grafici ottenuti:

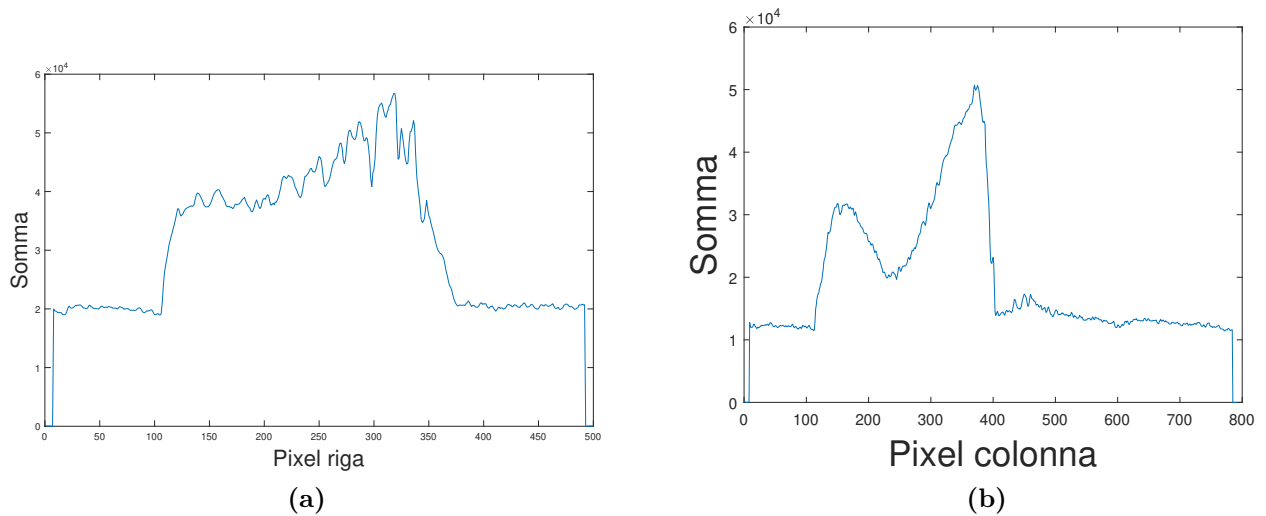


Figura 3.18: Somme sulle righe e colonne delle intensità dei pixel (in scala di grigi) dell'endmember di riconoscimento in Figura 3.1a.

In questo caso si possono riconoscere le caratteristiche tipiche degli endmember di analisi di oggetti trasparenti. Notiamo innanzitutto che le somme delle intensità risultano in generale molto inferiori rispetto al caso di oggetti opachi (i valori medi del corpo centrale si riducono circa della metà), cosa che ci aspettiamo poiché gli oggetti trasparenti vengono in genere meno distinti dallo sfondo, portando a colorazioni meno intense (e dunque con valore di intensità minore in scala di grigi).

Anche in questo caso le zone di transizione vengono evidenziate maggiormente rispetto al resto dell'oggetto, e in più dalla Figura 3.18a riguardante le somme sulle righe si possono anche apprezzare le fluttuazioni di intensità dovute alla conformazione ripiegata della trama che costituisce il frammento di plastica.

Infine, dalla Figura 3.18b riguardante le somme sulle colonne, si distingue chiaramente il riflesso centrale del frammento di PET, tipico come già asserito degli oggetti trasparenti, localizzato nel punto in cui il frammento tocca il banco del foglio utilizzato come background e risulta quindi meno discernibile, per l'appunto, dal fondo.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata analizzata la risposta di una fotocamera a infrarossi a diverse materie plastiche, cercando una modalità di analisi in grado di identificarle e, se possibile, distinguerne le diverse tipologie. Utilizzando la PCA (Capitolo 2) per ricavare le mappe delle abbondanze, si è visto che:

- Gli oggetti di plastica macroscopici vengono generalmente riconosciuti con facilità, soprattutto se si tratta di plastiche opache (Sezione 3.2.1);
- Sia gli oggetti (macroscopici) opachi che quelli trasparenti vengono distinti se di tipologie diverse (ricordando che in un miscuglio di plastiche trasparenti e opache saranno queste ultime a venire distinte maggiormente) (Sezioni 3.2.2 e 3.2.3);
- Gli oggetti microscopici, ovvero plastiche di dimensioni tali da essere considerate microplastiche (inferiori ai 5 millimetri), vengono riconosciuti, oltre a venire distinti se di tipologie diverse, ma la risoluzione della fotocamera pone un limite minimo per la rivelazione di circa 80 – 90 micron (Sezione 3.2.3);
- Molti endmember, tra cui lo stesso endmember di riconoscimento delle materie plastiche, possono essere popolati da riflessi e artefatti, i quali però risultano spesso facilmente identificabili e quindi eliminabili (Sezione 3.3);
- La presenza di acqua limita parzialmente il metodo di analisi, imponendo l'utilizzo di film sottili piuttosto che spessori di acqua troppo elevati, in modo tale da diminuire la percentuale di radiazione luminosa assorbita dalla stessa (Sezione 3.2.2).

È stato infine visto un metodo di analisi volto alla localizzazione delle plastiche nelle immagini, sfruttando l'intensità dei pixel delle stesse (Sezione 3.4).

Come possibilità di implementazione atta a migliorare l'analisi, è possibile scegliere di utilizzare fotocamere in grado di lavorare a lunghezze d'onda poco (se non per niente) assorbite dall'acqua.

Un'ulteriore implementazione riguarda il metodo di identificazione visto in Sezione 3.4, il quale in questa tesi è stato mostrato solamente nel caso di un limitato numero di plastiche e una zona spaziale analizzata ridotta (data dal setup sperimentale). Nel caso in cui la mole di oggetti da identificare, così come l'area coperta dall'analisi, risulti maggiore, è possibile automatizzare il metodo di identificazione considerando gli elementi discriminanti caratteristici visti nel corso della Sezione adibita. Ad esempio è possibile sviluppare un programma in grado di individuare le aree in cui è presente materia plastica attraverso lo studio dell'intensità dei pixel, sapendo che in prossimità di una "transizione" da un oggetto a un altro (o allo sfondo) l'intensità aumenta rispetto al corpo centrale degli oggetti, oppure si possono ricercare i riflessi degli oggetti trasparenti cercando minimi locali nei plot delle intensità nelle zone in cui sono presenti plastiche.

Bibliografia

- [1] Natalie A Welden and Phillip R Cowie. Degradation of common polymer ropes in a sublittoral marine environment. *Marine pollution bulletin*, 118(1-2):248–253, 2017.
- [2] Gabriel Enrique De-la Torre. Microplastics: an emerging threat to food security and human health. *Journal of food science and technology*, 57(5):1601–1608, 2020.
- [3] Stephanie L Wright and Frank J Kelly. Plastic and human health: a micro issue? *Environmental science & technology*, 51(12):6634–6647, 2017.
- [4] Imen Gdara, Jenny Lawler, Anthony Staines, and Sandra O’Neill. The state of the art on the potential human health impacts of microplastics and nanoplastics. 2020.
- [5] Filipa Bessa, Pablo Barriá, João M Neto, João PGL Frias, Vanessa Otero, Paula Sobral, and JC Marques. Occurrence of microplastics in commercial fish from a natural estuarine environment. *Marine pollution bulletin*, 128:575–584, 2018.
- [6] Abolfazl Naji, Marzieh Nuri, and A Dick Vethaak. Microplastics contamination in molluscs from the northern part of the persian gulf. *Environmental pollution*, 235:113–120, 2018.
- [7] Luís Gabriel A Barboza, Clara Lopes, Patrícia Oliveira, Filipa Bessa, Vanessa Otero, Bruno Henriques, Joana Raimundo, Miguel Caetano, Carlos Vale, and Lúcia Guilhermino. Microplastics in wild fish from north east atlantic ocean and its potential for causing neurotoxic effects, lipid oxidative damage, and human health risks associated with ingestion exposure. *Science of the Total Environment*, 717:134625, 2020.
- [8] Albert Menéndez-Pedriza, Joaquim Jaumot, and Carmen Bedia. Lipidomic analysis of single and combined effects of polyethylene microplastics and polychlorinated biphenyls on human hepatoma cells. *Journal of Hazardous Materials*, 421:126777, 2022.
- [9] Thuhin K Dey, Md Uddin, Mamun Jamal, et al. Detection and removal of microplastics in wastewater: evolution and impact. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(14):16925–16947, 2021.
- [10] Consorzio Nazionale per la raccolta il riciclo e il recupero degli imballaggi in plastica. Polimeri degli imballaggi, 2022. <https://www.corepla.it/polimeri-degli-imballaggi>, consultato in data 25/08/2022.
- [11] Rajen M Patel. Polyethylene. In *Multilayer flexible packaging*, pages 17–34. Elsevier, 2016.
- [12] Donald R Smith and Ernest V Loewenstein. Optical constants of far infrared materials. 3: plastics. *Applied Optics*, 14(6):1335–1341, 1975.

- [13] Lobke De Vos, Babs Van de Voorde, Lenny Van Daele, Peter Dubruel, and Sandra Van Vlierberghe. Poly (alkylene terephthalate) s: From current developments in synthetic strategies towards applications. *European Polymer Journal*, 161:110840, 2021.
- [14] Chutima Vanichvattanadecha, Pitt Supaphol, Naotsugu Nagasawa, Masao Tamada, Seiichi Tokura, Tetuya Furuike, Hiroshi Tamura, and Ratana Rujiravanit. Effect of gamma radiation on dilute aqueous solutions and thin films of n-succinyl chitosan. *Polymer degradation and stability*, 95(2):234–244, 2010.
- [15] G Natta and P Corradini. The structure of crystalline 1, 2-polybutadiene and of other “syndiotactic polymers”. *Journal of Polymer Science*, 20(95):251–266, 1956.
- [16] Akio Nakajima, Humiyuki Hamada, and Seiichi Hayashi. Structure and some physical properties of polyvinyl chloride polymerized at different temperatures. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 95(1):40–51, 1966.
- [17] Xiaoning Zhang, Jun Qiu, Xingcan Li, Junming Zhao, and Linhua Liu. Complex refractive indices measurements of polymers in visible and near-infrared bands. *Applied optics*, 59(8):2337–2344, 2020.
- [18] Xiaoning Zhang, Jun Qiu, Junming Zhao, Xingcan Li, and Linhua Liu. Complex refractive indices measurements of polymers in infrared bands. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 252:107063, 2020.
- [19] Shah Rahman. Pvc pipe & fittings: underground solutions for water and sewer systems in north america. In *2nd Brazilian PVC Congress, Sao Paulo*, pages 19–20, 2007.
- [20] British Plastics Federation BPF. Polyethylene (low density) ldpe, lldpe, 2022. www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/LDPE.aspx, consultato in data 25/08/2022.
- [21] Devesh Tripathi. *Practical guide to polypropylene*. iSmithers Rapra Publishing, 2002.
- [22] Hisham A Maddah. Polypropylene as a promising plastic: A review. *Am. J. Polym. Sci*, 6(1):1–11, 2016.
- [23] B Wunderlich. Macroscopic physics, crystal melting, vol. 3, 1980.
- [24] Janusz Grebowicz, S-F Lau, and Bernhard Wunderlich. The thermal properties of polypropylene. In *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, volume 71, pages 19–37. Wiley Online Library, 1984.
- [25] William M Haynes, David R Lide, and Thomas J Bruno. *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2016.
- [26] Giovanni Piccolo. Physical approaches for components identification: from spectroscopy to modelling. Tesi magistrale, Università degli Studi di Padova, 2022.