



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA

# **Strategie di caratterizzazione innovative mirate al riciclo di rifiuti in plastica da imballaggio nell'ambito dell'economia circolare**

**Facoltà di Ingegneria Civile e Industriale**

**Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente**

**Paola Cucuzza**

Supervisore

Prof.ssa Silvia Serranti

A.A. 2021-2022



## SOMMARIO

Al fine di promuovere la transizione verso un'economia circolare e ambientalmente sostenibile, in alternativa al classico modello economico lineare, l'Unione Europea negli ultimi anni ha aggiornato la legislazione sulla gestione dei rifiuti, includendo piani d'azione per la loro riduzione e nuove strategie industriali, con particolare attenzione ai settori produttivi più cruciali e in crescita come, ad esempio, quello degli imballaggi in plastica.

In questo contesto, la presente tesi è finalizzata allo sviluppo di strategie di caratterizzazione innovative e orientate al riciclo della plastica, con lo scopo di tutelare e migliorare gli obiettivi di progresso industriale e di sostenibilità ambientale, seguendo le pratiche dell'economia circolare e gli obiettivi di riciclo per i materiali in plastica imposti dalle normative europee e dall'Agenda 2030 delle Nazioni Unite (SDGs, 8, 9, 11, 12, 13, 14 e 15). La presente ricerca mira, in particolare, a fornire delle soluzioni efficienti per reali esigenze industriali di riconoscimento automatico per i più comuni rifiuti in plastica da imballaggio.

A tale scopo sono state messe a punto delle procedure di classificazione di rifiuti in plastica, per il controllo qualità e il sorting on-line, mediante tecniche spettroscopiche e approcci di analisi statistica multivariata, per ottenere un'identificazione rapida e non invasiva dei materiali in esame, implementando quantitativamente e qualitativamente la resa degli impianti di riciclo per la produzione di materie prime secondarie in plastica di alta qualità e di alto valore economico.



## INDICE

<b>1.</b>	<b>INTRODUZIONE .....</b>	<b>10</b>
1.1.	<i>Contesto generale della tesi .....</i>	10
1.2.	<i>Struttura della tesi .....</i>	12
<b>2.</b>	<b>LA PLASTICA NELL'ECONOMIA CIRCOLARE .....</b>	<b>15</b>
2.1.	<i>Panoramica sull'economia circolare .....</i>	15
2.2.	<i>Il riciclo meccanico dei rifiuti in plastica .....</i>	24
<b>3.</b>	<b>LA SPETTROSCOPIA D'IMMAGINE.....</b>	<b>31</b>
3.1.	<i>I sensori ottici per il riciclo della plastica .....</i>	31
3.2.	<i>Hyperspectral imaging analysis (HSI).....</i>	35
<b>4.</b>	<b>TECNICHE ANALITICHE UTILIZZATE.....</b>	<b>39</b>
4.1.	<i>Imaging iperspettrale SWIR .....</i>	40
4.2.	<i>Imaging iperspettrale VIS - NIR.....</i>	43
4.3.	<i>Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR) .....</i>	45
4.4.	<i>Fluorescenza indotta da laser (UV-VIS) .....</i>	46
<b>5.</b>	<b>TECNICHE DI ANALISI STATISTICA MULTIVARIATA .....</b>	<b>47</b>
5.1.	<i>Metodi di pre-processamento .....</i>	48
5.2.	<i>Principal Component Analysis (PCA).....</i>	51
5.3.	<i>Partial Least Squares – Discriminant Analysis (PLS-DA).....</i>	52

5.4. Modelli gerarchici .....	54
5.5. Data Fusion.....	55
5.6. Parametri statistici di performance.....	57
<b>6. CASI STUDIO.....</b>	<b>59</b>
6.1. Identificazione di contaminanti in plastica in un flusso di scaglie di PET da imballaggio mediante HSI e selezione delle variabili .....	59
6.1.1. Approccio metodologico 1: interval-PLS-DA e VIP-PLS-DA .....	60
6.1.1.1. Materiali e Metodi.....	60
6.1.1.2. Risultati sperimentali.....	63
6.1.1.3. Conclusioni .....	70
6.1.2. Approccio metodologico 2: CARS - PLS-DA.....	71
6.1.2.1. Materiali e Metodi.....	71
6.1.2.2. Risultati sperimentali.....	73
6.1.2.3. Conclusioni .....	84
6.2. Classificazione per tipologia di colore di scaglie di polietilene ad alta densità da imballaggio mediante HSI e Hierarchical PLS-DA .....	85
6.2.1. Materiali e Metodi .....	86
6.2.2. Risultati sperimentali .....	92
6.2.3. Conclusioni .....	102
6.3. Riconoscimento simultaneo per tipologia di polimero e colore di rifiuti in plastica da imballaggio mediante HSI e approcci di data fusion.....	104

6.3.1.	<i>Materiali e Metodi</i> .....	105
6.3.2.	<i>Risultati sperimentali</i> .....	107
6.3.3.	<i>Conclusioni</i> .....	112
6.4.	<i>Classificazione di rifiuti in plastica nera da imballaggio mediante LIF e Hierarchical PLS-DA</i> .....	113
6.4.1.	<i>Materiali e metodi</i> .....	113
6.4.2.	<i>Risultati Sperimentali</i> .....	118
6.4.3.	<i>Conclusioni</i> .....	125
<b>7.</b>	<b>CONCLUSIONI GENERALI</b> .....	<b>127</b>

**Riferimenti bibliografici**

## Elenco delle Abbreviazioni

<b>CARS</b>	<i>Competitive Adaptive Reweighted Sampling</i>	<b>PLS-DA</b>	<i>Partial Least Squares – Discriminant Analysis</i>
<b>EC</b>	<i>Economia Circolare</i>	<b>PP</b>	<i>Polypropylene</i>
<b>EPS</b>	<i>Expanded Polystyrene</i>	<b>PS</b>	<i>Polystyrene</i>
<b>FT-IR</b>	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>	<b>RGB</b>	<i>Red Blue Green</i>
<b>HDPE</b>	<i>High-Density Polyethylene</i>	<b>RMSEC</b>	<i>Root Mean Square Error of Calibration</i>
<b>Hi-PLS-DA</b>	<i>Hierarchical Partial Least Squares Analysis</i>	<b>RMSECV</b>	<i>Root Mean Square Error of Cross Validation</i>
<b>HSI</b>	<i>Hyperspectral Imaging</i>	<b>RMSEP</b>	<i>Root Mean Square Error of Prediction</i>
<b>i-PLS-DA</b>	<i>interval-Partial Least Squares – Discriminant Analysis</i>	<b>SD</b>	<i>Sustainable Development</i>
<b>IR</b>	<i>InfraRed</i>	<b>SDGs</b>	<i>Sustainable Development Goals</i>
<b>LIF</b>	<i>Laser-Induced Fluorescence</i>	<b>S-G</b>	<i>Savitzky-Golay</i>
<b>LIBS</b>	<i>Laser Induced Breakdown Spectroscopy</i>	<b>SNV</b>	<i>Standard Normal Variate</i>
<b>LV</b>	<i>Latent Variable</i>	<b>SWIR</b>	<i>Short-wave Infrared</i>
<b>MC</b>	<i>Mean Center</i>	<b>THz</b>	<i>Terahertz</i>
<b>MIR</b>	<i>MIR</i>	<b>VIS</b>	<i>Visible</i>
<b>MSC</b>	<i>Multiplicative Scatter Correction</i>	<b>VIP</b>	<i>Variable Importance Projection</i>

<b>NIR</b>	<i>Near Infrared</i>	<b>UE</b>	<i>Unione Europea</i>
<b>nm</b>	<i>Nanometri</i>	<b>UV</b>	<i>Ultraviolet</i>
<b>PCA</b>	<i>Principal Component Analysis</i>	<b>XRF</b>	X-ray fluorescence
<b>PE</b>	<i>Polyethylene</i>		
<b>PET</b>	<i>Polyethylene Terephthalate</i>		
<b>PLS</b>	<i>Partial Least Squares</i>		

# 1. INTRODUZIONE

---

## *1.1. Contesto generale della tesi*

Una gestione ecologicamente corretta dei rifiuti in plastica è un traguardo fondamentale da raggiungere per creare una società che si basi su modelli sostenibili di consumo e produzione, in accordo con i principi dell'economia circolare. Uno dei limiti più grandi per una corretta gestione a fine vita dei prodotti in plastica è legato alla loro elevata variabilità, che rende il loro riciclo un obiettivo molto complesso. Ad oggi, gli impianti di riciclo che raccolgono, smistano e trattano i rifiuti in plastica hanno bisogno di essere implementati con strategie basate su un'accurata separazione per tipologia di prodotto, al fine di garantire standard qualitativi elevati per la plastica riciclata, intesa come materia prima secondaria, riducendo l'utilizzo di polimeri vergini, secondo le pratiche dell'economia circolare e un uso sostenibile delle risorse.

In questo contesto, la presente tesi di dottorato ha come obiettivo generale lo sviluppo di strategie finalizzate al riconoscimento automatico di rifiuti in plastica da imballaggio basato su sensori per il controllo qualità e il sorting on-line, con lo scopo di massimizzare la resa e l'efficienza degli impianti, ottenendo una materia prima secondaria di alta qualità. I quattro casi studio sviluppati, rappresentanti di reali esigenze del settore del riciclo dei rifiuti in plastica, hanno consentito di raggiungere i seguenti obiettivi:

- *Caso studio 1 - Identificazione di contaminanti in plastica in un flusso di scaglie di PET da imballaggio: definizione di soluzioni efficaci per una classificazione*

rapida e accurata di rifiuti in plastica, mediante un numero limitato di bande spettrali utili per velocizzare le procedure di controllo qualità e sorting on-line degli impianti di riciclo. A tal fine è stata utilizzata l'analisi d'immagine iperspettrale (HSI) nell'intervallo di lunghezze d'onda dell'infrarosso a onde corte (SWIR: 1000-2500 nm) e metodi di selezione delle variabili, quali interval – Partial Least Square-Discriminant Analysis (i-PLS-DA) e Variable Importance Projection (VIP), Competitive Adaptive Reweighted Sampling (CARS);

- *Caso studio 2 - Classificazione per tipologia di colore di scaglie di polietilene ad alta densità da imballaggio*: messa a punto di strategie di classificazione per il colore di scaglie da imballaggio in polietilene ad alta densità (HDPE), al fine di ottenere una materia prima secondaria che sia in grado di soddisfare le esigenze del mercato delle materie plastiche riciclate. Sono stati, dunque, sviluppati mediante HSI nell'intervallo del visibile (VIS: 400-750 nm) due modelli di classificazione con diverso livello di dettaglio, ovvero un modello PLS-DA per l'identificazione dei principali colori riscontrati nel campionamento e un modello gerarchizzato basato sull'algoritmo PLS-DA (Hi-PLS-DA) per l'identificazione delle sfumature di uno stesso colore;
- *Caso studio 3 - Riconoscimento simultaneo per tipologia di polimero e colore di rifiuti in plastica da imballaggio*: elaborazione di una logica di data fusion che permetta una classificazione simultanea per polimero e colore di scaglie da imballaggio in plastica, tra i più comuni nei rifiuti domestici, quali PE, PET, polipropilene (PP), polistirene (PS) e polistirene espanso (EPS). A tal fine, sono stati combinati in un'unica struttura gerarchica i risultati predittivi di più classificatori PLS-DA, basati su informazioni spettrali provenienti da due

differenti dispositivi HSI che lavorano rispettivamente nel VIS-NIR (400-1000 nm) e nello SWIR (1000-2500 nm);

- *Caso studio 4 - Classificazione di rifiuti in plastica nera da imballaggio*: sviluppo di una soluzione efficace e speditiva per la classificazione per tipologia di polimero di rifiuti in plastica di colore nero. È stato testato, dunque, l'utilizzo della fluorescenza indotta da laser (LIF) con eccitazione nell'ultravioletto a 266 nm, permettendo acquisizioni nell'intervallo 270-750 nm, in combinazione a tecniche di machine learning, come strumento rapido e non distruttivo di identificazione di rifiuti in plastica nera, tra i più comuni nei rifiuti domestici, ovvero EPS, PS, PP e PE. Nel dettaglio, è stato applicato un modello Hi-PLS-DA per testare la capacità di discriminazione dei dati LIF per le quattro classi di polimero in esame.

## *1.2. Struttura della tesi*

La presente tesi si articola nel seguente modo:

- *Capitolo 2 - La plastica nell'economia circolare*: in questo capitolo viene contestualizzato il progetto sviluppato per il dottorato di ricerca, fornendo una panoramica generale sui principi dell'economia circolare e sulle recenti statistiche europee e italiane riguardanti la produzione e il riciclo dei materiali in plastica. Inoltre, vengono riportati i passaggi principali che caratterizzano il riciclo meccanico, come processo attualmente più in linea con le pratiche dell'economia circolare, ponendo particolare attenzione ai processi di trattamento e recupero dei rifiuti in plastica;

- **Capitolo 3 - La spettroscopia d'immagine:** in questo capitolo vengono fornite informazioni riguardanti i sensori ottici e le loro applicazioni industriali per la caratterizzazione di materie prime secondarie, con particolare riferimento alle plastiche e alla spettroscopia d'immagine, come tecnica analitica più utilizzata per il riconoscimento automatico negli impianti di riciclo della plastica;
- **Capitolo 4 - Le tecniche analitiche utilizzate:** in questo capitolo sono riportate e descritte le specifiche tecniche degli strumenti adoperati nei quattro casi studio, nonché le procedure svolte per l'acquisizione dei dati spettrali;
- **Capitolo 5 - Tecniche di analisi statistica multivariata:** in questo capitolo vengono riportate le tecniche di analisi statistica multivariata applicate ai dati spettrali e utilizzate nella presente tesi;
- **Capitolo 6 - Casi di studio:** questo capitolo rappresenta il corpo centrale della presente tesi, in cui vengono riportati i quattro casi studio che hanno interessato l'attività di ricerca durante il percorso di dottorato. In particolare, sono descritte diverse strategie di classificazione di rifiuti in plastica da imballaggio, basate sull'utilizzo innovativo di tecniche spettroscopiche iperspettrali e di fluorescenza, in combinazione ad approcci di statistica multivariata e di machine learning, con lo scopo di ottenere logiche di riconoscimento automatico efficienti e risolutive di reali problematiche inerenti il settore del riciclo dei materiali in plastica.
- **Capitolo 7 - Conclusioni generali:** in questo capitolo conclusivo vengono riportate alcune considerazioni finali e prospettive future riguardo le

strategie di classificazione sviluppate nell'ambito del progetto di ricerca di dottorato.

## **2. LA PLASTICA NELL'ECONOMIA CIRCOLARE**

### *2.1. Panoramica sull'economia circolare*

L'aumento del consumo globale di materiali e il relativo incremento della produzione di rifiuti, esercitano una notevole pressione sull'ambiente, portando a conseguenze dannose e potenzialmente irreversibili, come i cambiamenti climatici e l'esaurimento delle risorse primarie. Da simili motivazioni prende piede il concetto di economia circolare (EC) come possibile soluzione per ottenere quei cambiamenti necessari che permettano un uso sostenibile delle risorse, riducendo gli impatti sull'ambientale.

Il concetto di EC è diventato popolare sulla base della crescita economica vissuta dalla Cina negli anni '90 e delle limitate risorse naturali disponibili per produrre beni e servizi. Gli studi condotti in quel periodo sulla EC concludevano che i sistemi di produzione mancavano di aspetti sociali e di sostenibilità (Tavera Romero et al., 2021). L'EC nasce, dunque, dalla consapevolezza che il classico modello di sviluppo economico lineare basato sullo schema "take-make-waste" (Figura 2.1) non consenta di fronteggiare adeguatamente la crescente domanda di materie prime e allo stesso tempo il loro esaurimento, senza danneggiare la società e l'ambiente. I punti cardine dell'economia lineare possono essere riassunti come segue: estrazione delle materie prime vergini (senza considerare la loro disponibilità nel tempo); produzione dei prodotti dalle materie prime e utilizzo degli stessi; smaltimento del prodotto ormai giunto a fine vita direttamente in discarica (senza possibilità di recupero e riciclo). Mentre, secondo uno degli enti più grandi operanti nel settore dell'EC e della sostenibilità, ovvero la Ellen

MacArthur Foundation, i tre principi su cui si fonda un'economia circolare sono i seguenti: progettazione di beni senza rifiuti e inquinamento; mantenimento di prodotti e materiali in uso; rigenerazione del sistema naturale (Figura 2.1). Un'economia circolare, dunque, è un approccio sistemico volto allo sviluppo economico progettato a beneficio delle imprese, della società e dell'ambiente. L'EC è, infatti, un modello di produzione e consumo che mira a creare opportunità per le industrie attraverso una crescita economica ambientalmente sostenibile, producendo nuovi modelli di business e logiche di mercato (Rosa et al., 2019).



Figura 2.1. Rappresentazione dei concetti principali dei modelli di sviluppo economico lineare e circolare (Parlamento Europeo, 2015).

Inoltre, l'EC implica azioni volte all'estensione del ciclo di vita dei prodotti attraverso il riutilizzo e il riciclo, generando nuovo valore e contribuendo a ridurre

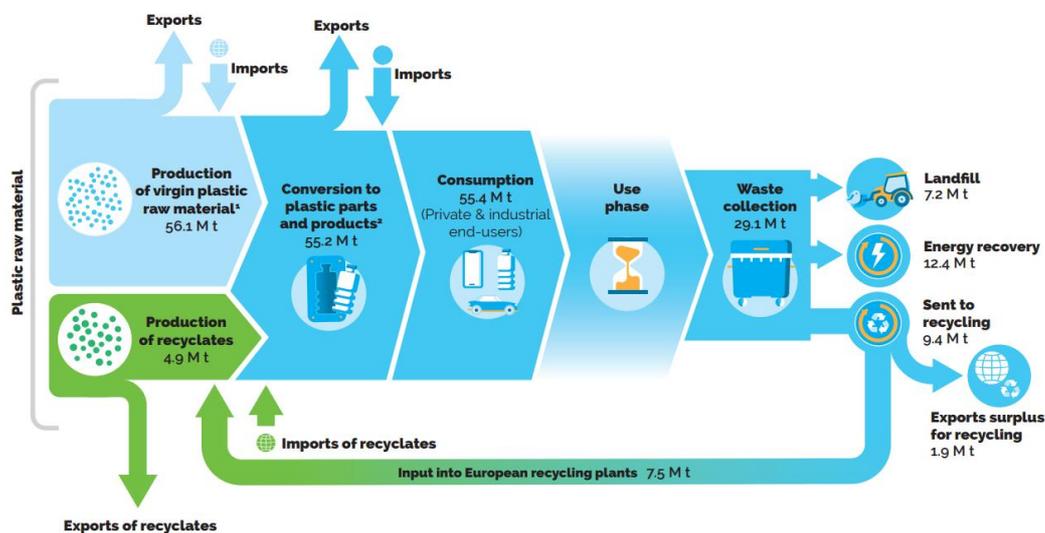
la quantità di rifiuti prodotti. Secondo tale visione, per ogni materiale si dovrebbe prevedere un circuito chiuso in cui tutti gli scarti vengono reintrodotti nella società, anche attraverso il riciclo, limitando così la necessità di utilizzare le risorse vergini. L'EC, dunque, si ispira al più ampio concetto di sviluppo sostenibile (SD), che mira a creare migliori opportunità di sviluppo economico, sociale e ambientale per le generazioni future, riprendendo i punti chiave degli obiettivi dell'Agenda 2030 (SDGs), dando grande importanza alle problematiche ambientali, alla prevenzione, riduzione, recupero, riutilizzo e riciclo dei rifiuti (Schroeder et al., 2019).

Negli ultimi anni l'UE ha posto una maggior attenzione politica sulle tematiche di transizione verso un'economia circolare, definendo rigidi obiettivi di riciclo per vari materiali (UE, 2018, EC, 2019; EC, 2020). Il 10 febbraio 2021 il Parlamento europeo ha deliberato la "Risoluzione del Parlamento europeo sul nuovo piano d'azione per l'economia circolare" (2020/2077(INI)), in linea con gli obiettivi di neutralità climatica da raggiungere entro il 2050 previsti dal Green Deal, includendo norme più severe sul riciclo, con obiettivi vincolanti per il 2030 sul consumo e l'impronta ecologica dei materiali basate su evidenze scientifiche, l'introduzione di misure contro il cosiddetto "greenwashing" e le false dichiarazioni ambientali, misure aggiuntive utili al raggiungimento di un'economia completamente circolare, sostenibile e a zero emissioni di carbonio entro il 2050.

Il raggiungimento di un'EC è da considerarsi fondamentale per ottenere modalità innovative di gestione e di creazione di valore, in linea con le esigenze ambientali, sociali ed economiche attuali e future. Nella transizione verso un'economia più circolare, conseguentemente, è essenziale implementare la qualità dei materiali

riciclati, al fine di raggiungere sistemi di riciclo efficienti, a sostegno di uno sviluppo sociale ambientalmente sostenibile.

Le materie plastiche hanno subito numerosi cambiamenti nella composizione e nella produzione da quando si sono affermate su larga scala negli anni '50. Ad oggi esistono molteplici tipologie di resine polimeriche che possono essere modificate per creare materiali con proprietà adeguate alle esigenze di una vasta gamma di applicazioni. Dalla tipologia di applicazione dei materiali in plastica dipende il periodo di utilizzo (da meno di un anno a cinquant'anni o più), basti pensare alla differenza che intercorre, ad esempio, tra le bottiglie per le bevande e le strutture di isolamento per gli edifici (PlasticsEurope, 2022). Questo spiega perché i volumi di rifiuti per un determinato anno sono considerevolmente inferiori rispetto al totale dei prodotti in plastica immessi sul mercato per lo stesso anno, come mostrato in Figura 2.2.



Above data were rounded  
 The present document focuses only on recyclates from post-consumer plastic waste; therefore no figures are shown individually for post-industrial plastic waste  
 1. Virgin materials plus post-industrial recyclates  
 2. Thereof 51.2 M t virgin material and 3.98 M t recyclates from post-consumer plastic waste

Figura 2.2. Schema rappresentativo del bilancio di massa lungo il ciclo di vita della plastica, in riferimento ai dati dei paesi dell'UE28+2 per l'anno 2018 (PlasticsEurope, 2019).

La produzione di plastica vergine in Europa, nel 2020, è stata di 49,1 milioni di tonnellate, in cui i polimeri più richiesti sono stati il polipropilene (PP), il polietilene a bassa densità (LDPE) e il polietilene ad alta densità (HDPE), raggiungendo rispettivamente il 19,7%, 17,4% e il 12,9% (Figure 2.3). Sempre nel 2020, tra i campi di applicazione più richiesti per le plastiche vergini primeggia il packaging con il 40,5%, seguito dal settore delle costruzioni e dall'automotive, raggiungendo rispettivamente il 20,4% e l'8,8% (Figura 2.4) (PlasticsEurope, 2021).

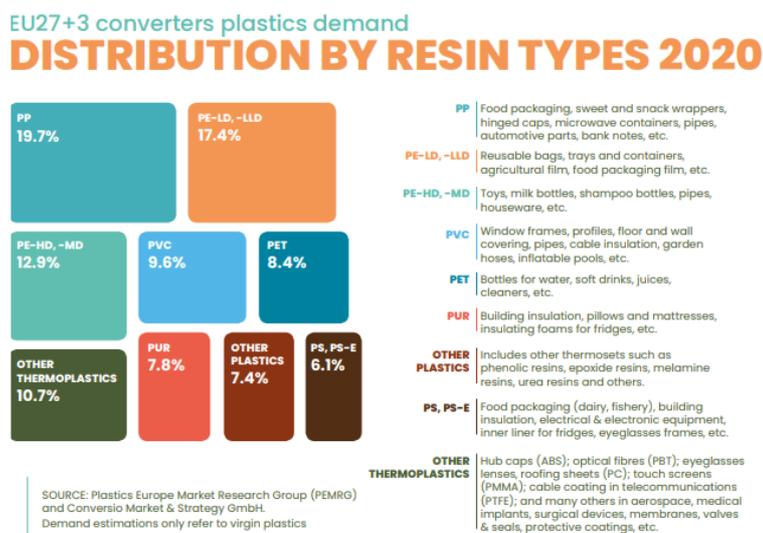


Figura 2.3. Richiesta di plastiche vergini per tipologia di polimero nel 2020 (PlasticsEurope, 2021).

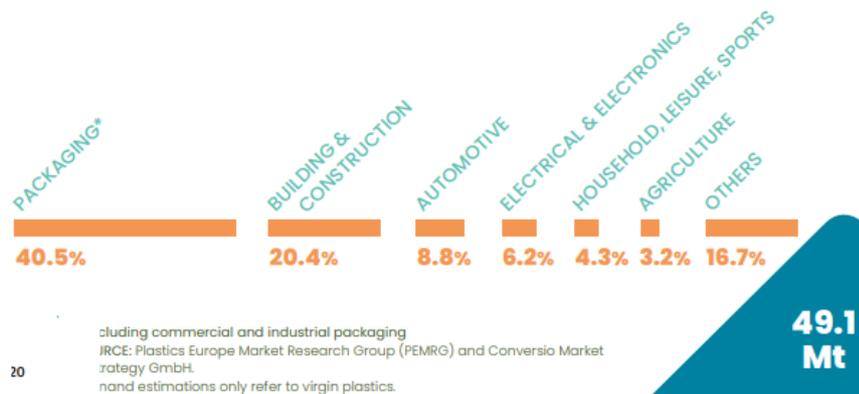


Figura 2.4. Mercati finali delle plastiche vergini in Europa (PlasticsEurope, 2021).

Nel 2020, sono state raccolte in Europa circa 29,5 milioni di tonnellate di rifiuti di plastica, di cui circa il 35% è stato avviato a riciclo (Figura 2.5a). In particolare, il tasso complessivo di riciclo europeo degli imballaggi in plastica ha raggiunto il 46%, mostrando un aumento del 9,5% circa rispetto al 42% del 2018 (Figura 2.5b).

Per quanto concerne le statistiche italiane del 2020 rispetto ai dati registrati nel 2006, queste rivelano un aumento del 77% della quantità di rifiuti in plastica avviata a riciclo, un aumento del 58% del recupero energetico e una diminuzione del 52% delle discariche (Figura 2.6a). In particolare, dal 2006 al 2020 le quantità italiane di rifiuti da imballaggio in plastica avviati a riciclo sono aumentate del 70%, il recupero energetico è aumentato del 53% e le discariche sono diminuite dell'83%. (Figura 2.6b) (PlasticsEurope, 2022).

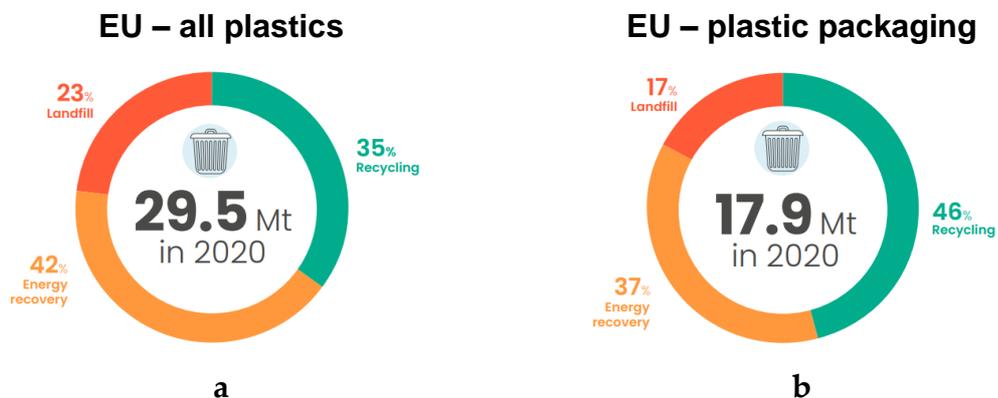


Figura 2.5. Infografica contenente alcuni dati statistici europei sui rifiuti in plastica (a) e in particolare sui rifiuti in plastica da imballaggio (b) (PlasticsEurope, 2022).

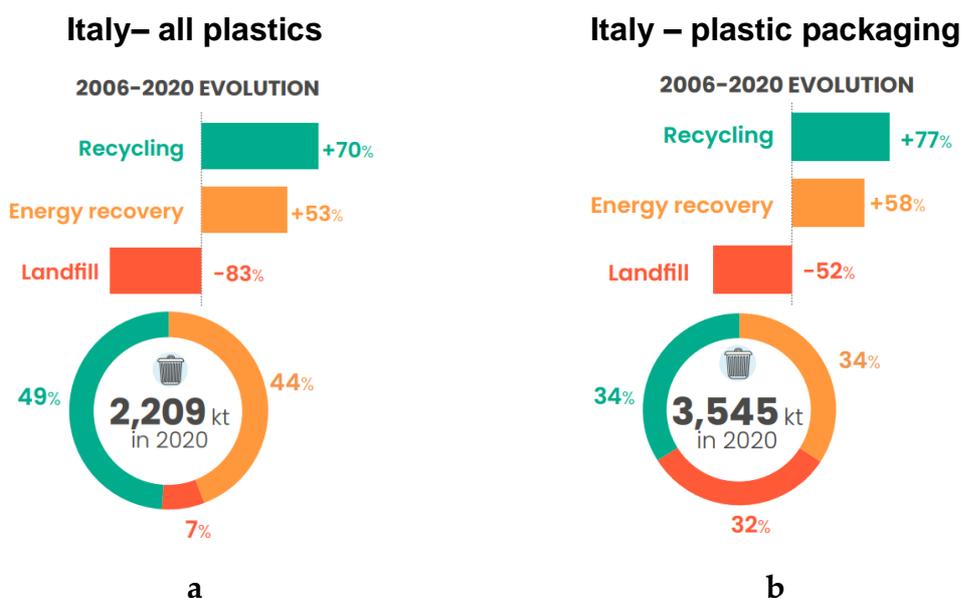


Figura 2.6. Infografica contenente alcuni dati importanti sull'evoluzione generale delle statistiche italiane dal 2006 al 2020 sui rifiuti in plastica post-consumo (a) e nel dettaglio, sui rifiuti in plastica da imballaggio (b) (PlasticsEurope, 2022).

Nonostante siano stati registrati degli incrementi a favore del riciclo, grazie alla crescente consapevolezza e alle iniziative in materia di smaltimento dei rifiuti in plastica degli ultimi anni, ad oggi le modalità con cui questi materiali vengono effettivamente prodotti, consumati e gestiti a fine vita non sono del tutto sostenibili.

In aggiunta, la pandemia di COVID-19 ha portato nuove sfide nel settore del riciclo, evidenziando una nuova e crescente necessità di plastica monouso nelle attività quotidiane. I potenziali rischi per la salute e i timori nei confronti di una possibile contaminazione ad opera del virus hanno aumentato il consumo di plastica monouso, fermando la crescita del riutilizzo e riducendo di conseguenza i tassi di riciclo. Ad esempio, i dispositivi di protezione individuale (DPI), precedentemente raccolti tramite procedure controllate e dedicate dei rifiuti sanitari, stanno ora comparando nei flussi di rifiuti urbani municipali, creando nuove criticità per i processi di selezione e riciclo (Silva et al., 2021).

Molte sono le criticità connesse al ciclo di vita delle plastiche, tra cui le emissioni di gas a effetto serra legate alla loro produzione, i tassi globali non sufficienti di riutilizzo e di riciclo, l'eccessivo avvio in discarica o agli impianti di termovalorizzazione, nonché l'elevata tossicità e alta persistenza nell'ambiente. Dal 1950, quasi la metà di tutta la plastica è finita in discarica o direttamente in natura e solo il 9% della plastica usata è stata adeguatamente riciclata (D'Ambrières, 2019). È stato stimato, inoltre, che ogni anno da 4 a 12 milioni di tonnellate di rifiuti di plastica si riversano negli oceani (Jambeck et al., 2015).

Altro fattore importante da considerare è l'estrema variabilità da paese a paese delle modalità con cui vengono gestiti e trattati i prodotti in plastica a fine vita. Da un lato, vi sono le economie sviluppate con normative rivolte a tematiche di sviluppo sostenibile ed economia circolare che raggiungono tassi di riciclo intorno

al 30%. Dall'altro lato, vi sono le economie in via di sviluppo con una base industriale minima e con tassi di riciclo vicini allo 0% (d'Ambrières, 2019).

Sebbene, il riciclo secondo i principi dell'EC rappresenti una delle soluzioni migliori per il trattamento dei rifiuti in plastica, perché ne limita l'impatto ambientale generando guadagni socio-economici, in ogni fase del ciclo di vita della plastica permangono numerosi ostacoli per lo sviluppo di un processo di riciclo virtuoso ed efficiente.

## *2.2. Il riciclo meccanico dei rifiuti in plastica*

Il termine "plastica" deriva dalla parola greca "plastikos", che significa adatto per essere modellato; questo si riferisce alla malleabilità del materiale durante la produzione, il quale può essere fuso, stampato o estruso in varie forme. A seconda della tipologia di rifiuto in plastica recuperato, e avviato al processo di riciclo meccanico, è possibile ottenere diversi prodotti. In particolare, dai polimeri termoplastici macinati, è possibile produrre granuli o scaglie da utilizzare nella produzione di nuovi manufatti. Dalla macinazione dei polimeri termoindurenti, si possono recuperare delle frazioni di materiale utilizzabili come cariche inerti nella lavorazione di polimeri termoindurenti/termoplastici vergini, o riempitivi per altri prodotti poiché non possono essere rilavorati. Le materie plastiche possono essere principalmente suddivise in:

- Resine termoplastiche (Figura 2.7a): lunghe catene lineari di monomeri, [ad esempio cellulosiche (acetato di cellulosa), viniliche (cloruro di vinile), acriliche (poliacrilonitrile), olefiniche (polietilene, polipropilene, polietilentereftalato), polistirene e derivati, poliammidi (nylon), policarbonati, poliuretani], che possono subire ripetuti riprocessamenti in termini di successione di fusioni/solidificazioni (processo reversibile). Un polimero termoplastico, dunque, diventa flessibile e modellabile a temperature elevate, in particolare superando la temperatura di transizione vetrosa –  $T_g$ , grazie all'instaurarsi di moti a lungo raggio dei segmenti di catena. La temperatura alla quale le catene polimeriche subiscono questo enorme cambiamento di mobilità dipende, ovviamente, dalla struttura del polimero. Riportando la temperatura al di sotto della  $T_g$  il polimero ritorna allo stato rigido e fragile, ovvero il polimero si comporta come un solido

elastico, in modo lineare secondo la legge di Hooke ( $\sigma = E\varepsilon$ ), fino a quando non supera un certo valore di tensione dove il materiale arriva a rottura). Tale processo, nonostante comporti la perdita delle proprietà del materiale a seguito della degradazione per successivi riprocessamenti, è comunque considerato reversibile.

- Resine termoindurenti (Figura 2.7b): materiali polimerici caratterizzati solitamente da una struttura altamente reticolata, formatasi a seguito di reazioni di indurimento, che non si dissocia termicamente, anche ad alta temperatura (Okan et al., 2019). Fanno parte di questo gruppo di polimeri, ad esempio, i fenoplasti o le resine fenoliche, gli amminoplasti (urea-formaldeide), le resine epossidiche e siliconiche. Sono di grande interesse e trovano largo impiego nei settori dei rivestimenti, degli adesivi, dei compositi e dell'imballaggio elettronico, grazie alla loro eccellente stabilità dimensionale, buona resistenza chimica, eccezionali proprietà termiche e meccaniche (Pearson, 2000). Sono ideali per applicazioni elettroniche o automobilistiche ad alta temperatura, ma non possono essere rielaborate o riciclate né mediante fusione né mediante elaborazione della soluzione. Negli ultimi anni molti sono i ricercatori che si stanno focalizzando sulla creazione di termoindurenti reversibili, per combinare la desiderabile stabilità termica e chimica dei termoindurenti convenzionali con la riciclabilità (Long, 2014).

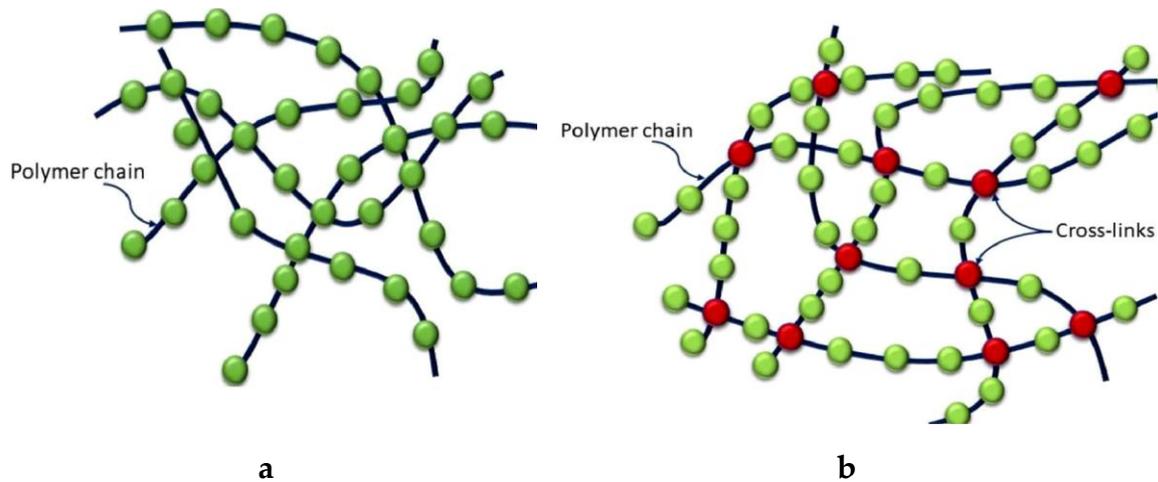


Figura 2.7. Rappresentazione dei materiali i termoplastici con deboli forze intermolecolari tra le catene polimeriche (a); termoisolanti, con forti legami covalenti (b) (Kazemi et al., 2021).

Attualmente il riciclo meccanico è il processo di riciclo più utilizzato in Europa, poiché il più ambientalmente ed economicamente sostenibile (PlasticsEurope, 2021).

Attraverso il riciclo meccanico i rifiuti in plastica, costituiti essenzialmente da resine termoplastiche, è possibile ottenere le materie prime secondarie senza alterare la struttura chimica del materiale. In generale, gli imballaggi sono gli oggetti di plastica che attualmente seguono maggiormente i processi di riciclo meccanico. Tuttavia, teoricamente è possibile riciclare meccanicamente tutti i prodotti termoplastici, se viene garantito un flusso omogeneo per tipologia di polimero e privo di contaminanti mediante un elevato livello di selezione.

I processi che principalmente caratterizzano il riciclo meccanico dei rifiuti in plastica sono di seguito elencati (Ragaert et al., 2017):

- La rimozione di frazioni metalliche residue tramite un metal detector, necessaria per evitare la loro azione usurante dei macchinari adoperati per

la successiva fase di macinazione e a limitare la contaminazione del prodotto riciclato;

- La macinazione meccanica con l'ausilio di mulini, spesso costituiti da lame rotanti, per ottenere frammenti omogenei per forma e dimensione (scaglie o flakes), divisi in rigidi (tridimensionali) e flessibili (bidimensionali);
- Il lavaggio per la rimozione di eventuali contaminanti (ad es. sostanze organiche) o per la depolverizzazione, seguita da una fase di asciugatura del materiale per rimuovere l'umidità residua;
- Il riconoscimento e la separazione in flussi di differenti materiali (omogenei o misti) in base alla densità, alla dimensione, alla tipologia di polimero e a volte al colore, tramite varie tecniche, quali la separazione per correnti indotte e flottazione (gravità/densità) (Figura 2.8), mediante sensori ottici e manuale;
- L'estrusione e la granulazione per la produzione di nuovi prodotti. In questa fase, spesso vengono aggiunti degli additivi per aumentare le prestazioni del materiale, contrastando l'effetto del downgrading a seguito della fusione nell'estrusore.

Tali azioni non seguono necessariamente l'ordine sopracitato e possono essere ripetute più volte lungo l'intero processo e in modo variabile seguendo le esigenze dell'impianto, come mostrato nelle Figure 2.9 e 2.10. In particolare, nella Figura 2.9 vengono riportate tre tipologie di processi di selezione e riciclo applicati a tre differenti imballaggi: una bottiglia trasparente, un flacone e un film. Le fasi di processo risultano simili fino a quando non si discostano nella fase di selezione

e nella fase conclusiva, seguendo percorsi dedicati per tipologia di materiale (CONAI, 2020). Mentre, nella Figura 2.10 viene mostrato un processo industriale relativo ad un sistema di raccolta differenziata in Belgio per la plastica, i metalli e il tetrapak (Ragaert et al., 2017).

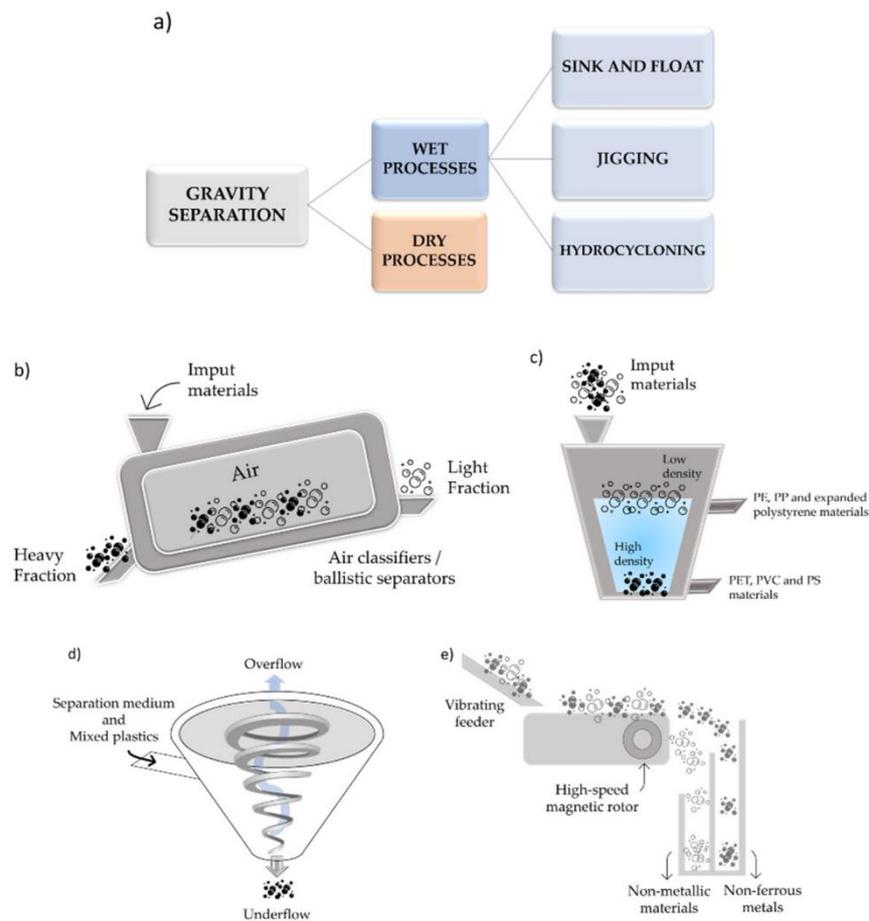


Figura 2.8. Diverse metodologie di separazione per gravità, che possono essere eseguite in un ambiente secco (classificatori d'aria o separatori balistici) o in presenza di acqua (tecniche sink e float, jigging e idrociclone) (a); segregazione secca (b); separazione sink and float (c); idrociclone (d); separatore di correnti parassite (e) (Beghetto et al., 2021).

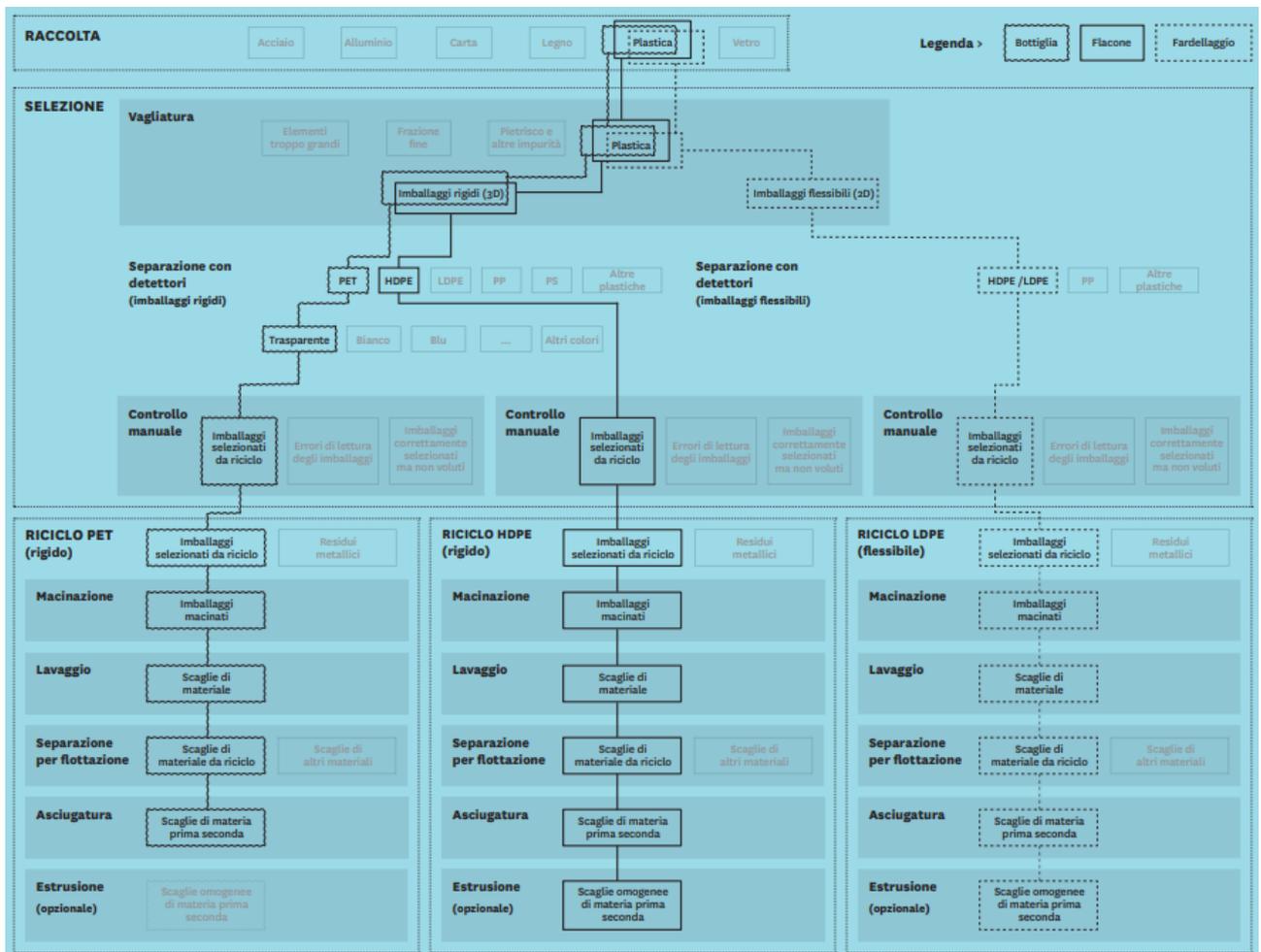


Figura 2.9. Schema esemplificativo delle operazioni incluse nel riciclo meccanico per tre differenti imballaggi: una bottiglia trasparente, un flacone e un film (CONAI, 2020).

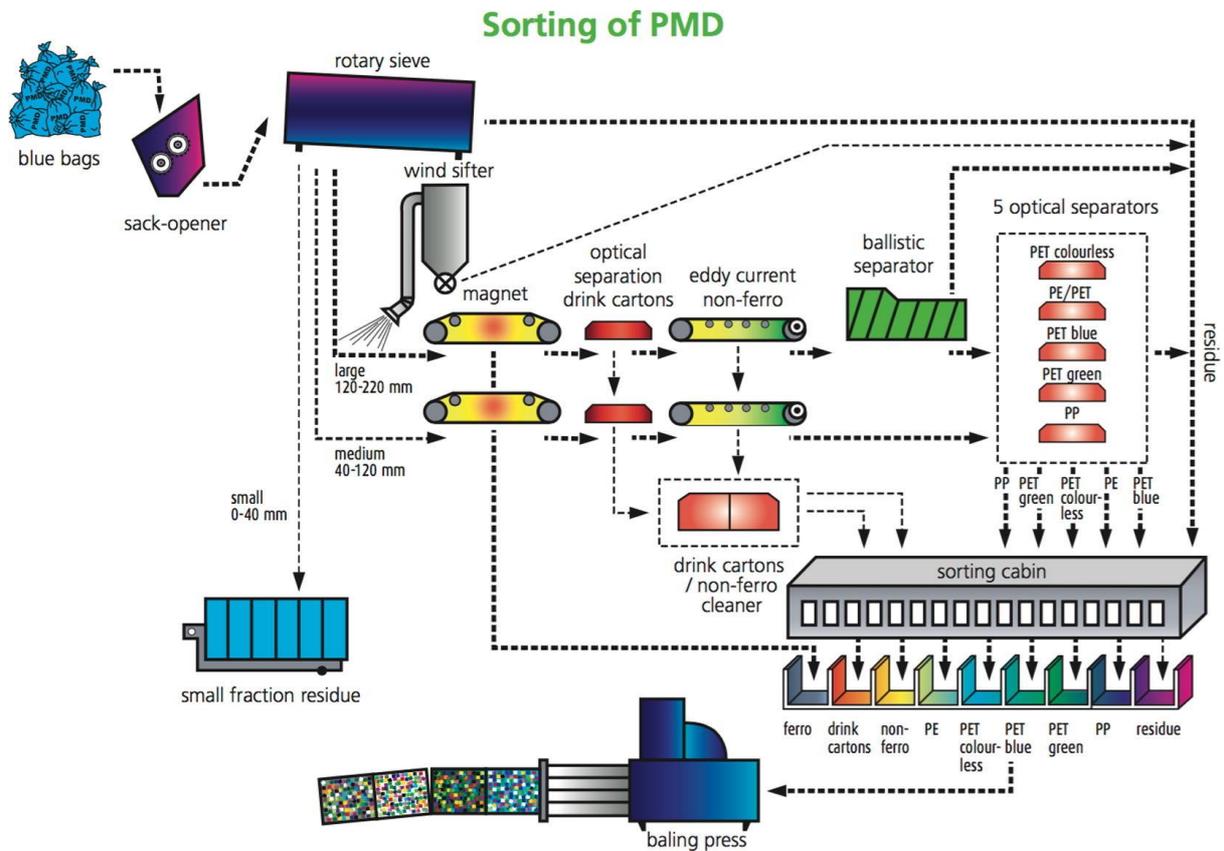


Figura 2.10. Schema del processo di selezione adoperato da un impianto in Belgio. PMD = Plastics (flaconi e contenitori per liquidi), Metals (lattine) e 'Drinkkarton' (TetraPak), (Ragaert et al., 2017).

### 3. LA SPETTROSCOPIA D'IMMAGINE

---

#### *3.1. I sensori ottici per il riciclo della plastica*

I sensori ottici sviluppati e applicati per la caratterizzazione non invasiva dei materiali, nonché per i rifiuti in plastica, generalmente utilizzano le regioni dell'ultravioletto (UV), del visibile (VIS) e dell'infrarosso (IR) (Beel, 2017; Flamme & Kramer, 2015; Küppers & Pomberger, 2017). In base al range di lunghezze d'onda selezionate e al sensore utilizzato (ad es. misure in riflettanza) possono essere raccolte diverse informazioni e caratteristiche del materiale in esame. Nonostante i diversi range di lunghezze d'onda possibili, quasi tutti i sensori attualmente utilizzati seguono lo stesso principio di misura: (i) un emettitore diffonde la radiazione elettromagnetica che interagisce con il materiale da caratterizzare; (ii) un rivelatore recepisce la radiazione riflessa o trasmessa; (iii) un algoritmo analizza i dati del sensore acquisiti per caratterizzare il materiale (Chen et al., 2021). Nel dettaglio, i sensori ottici possono essere basarsi sulla spettroscopia molecolare e spettroscopia atomica, sulla spettroscopia Raman (RS), sulla spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR), sulla spettroscopia nel vicino infrarosso (NIR), sulla spettroscopia terahertz (THz), sulla spettroscopia elementare come la spettroscopia di rottura indotta da laser (LIBS) e sulla spettroscopia di fluorescenza a raggi X (XRF) (Beghetto et al., 2022).

I sensori ottici vengono soprattutto utilizzati negli impianti di riciclo per il sorting on-line del flusso dei rifiuti in plastica, da cui è possibile ottenere la separazione per tipologia di materiale, in combinazione all'azione svolta dai getti d'aria. Nella Tabella 3.1 sono elencati i sensori ottici maggiormente adoperati per la caratterizzazione del flusso di materiali a livello industriale, in cui le caratteristiche

relative al materiale vengono misurate per ciascun punto o pixel. Per rilevare, ad esempio, l'intervallo del visibile vengono comunemente utilizzati due tipi di sensori: i sensori RGB (VIS-RGB), che catturano l'intensità su tre diversi canali di colore (rosso - R, verde - G e blu - B) e i sensori di imaging iperspettrale (HSI), che misurano l'intensità a più di 100 diversi bin di lunghezza d'onda (VIS-HSI). In aggiunta, sono disponibili sul mercato dei sensori che coprono dal visibile al vicino infrarosso (VIS-NIR).

La maggior parte dei sensori ottici può generare una rappresentazione spaziale, ovvero un'immagine, dell'area registrata (Jahne, 2005), che può essere ulteriormente analizzata a livello di particelle o flusso di materiale.

Tabella 3.1. Sensori ottici utilizzati per la caratterizzazione del flusso di materiali basata su sensori (Kroell et al., 2022).

Sensor technology		Wavelength range [nm]		Working principle	Pixel-based extractable characteristics
		from	to		
<b>LIF</b>	Laser-induced fluorescence	100 <sup>(a)</sup>	380 <sup>(a)</sup>	Fluorescence	Chemical composition
<b>VIS</b>	Visual	380	780	Reflection, absorption	Color
<b>RAMAN</b>	Raman spectroscopy	380 <sup>(a)</sup>	780 <sup>(a)</sup>	Raman effect	Chemical composition
<b>3DLT</b>	3D laser triangulation	–	–	Reflection + triangulation	Height
<b>NIR</b>	Near-infrared spectroscopy	780	2,500	Reflection, absorption	Chemical composition
<b>MIR</b>	Mid-infrared spectroscopy	2,500	25,000	Reflection, absorption	Chemical composition
<b>THz</b>	Terahertz	10 <sup>4</sup>	10 <sup>6</sup>	Transmission	Chemical composition

(a) LIF uses monochromatic excitation; the numerical values indicate typical application areas;

(b) for transparent objects, transmissive measurements are also possible;

(c) limited penetration depth.

In particolare, all'interno degli impianti di selezione e riciclo della plastica, i sensori ottici possono essere posizionati diversamente sulla stessa linea di

processo, con l'obiettivo di caratterizzare il flusso dei materiali o eseguire dei controlli di qualità. Tali metodiche possono essere classificate in *off-line*, *at-line*, *on-line* e *in-line* (Kessler, 2012): (i) l'analisi *off-line* implica il campionamento del materiale dal flusso principale seguito dall'analisi in laboratorio, ottenendo dei risultati con un notevole ritardo; (ii) le analisi *at-line* sono caratterizzate da un ritardo temporale ridotto, poiché l'analisi avviene in prossimità del processo industriale; (iii) l'analisi *on-line* analizza automaticamente il flusso di materiale durante il processo industriale; (iv) l'analisi *in-line* misura l'intero flusso di materiale, evitando così potenziali errori di campionamento. Per la caratterizzazione del flusso di rifiuti in tempo reale, dunque, come richiesto per le applicazioni industriali sono più indicati i metodi definiti *on-line* e *in-line*.

In questo contesto, secondo Kroell et al. 2022, l'analisi dei dati acquisiti mediante i sensori ottici può essere eseguita su quattro livelli di indagine (Figura 3.1):

- A livello di pixel: Le informazioni di un pixel sono rappresentate come una matrice unidimensionale (1D) contenente un valore numerico per ciascun canale. Ad esempio, l'array 1D di ciascun pixel può rappresentare altezze misurate (un canale), colori RGB (tre canali) o spettri VIS/NIR (> 100 canali). In questa tipologia di analisi, le informazioni di ciascun pixel vengono considerate in modo indipendente. Le caratteristiche estratte a livello di pixel includono, ad esempio, le classi di materiali;
- A livello di particelle/oggetto: Le informazioni provenienti da più pixel che rappresentano una particella vengono combinate tra loro. Le caratteristiche estratte a livello di particella includono, ad esempio, le classi di materiali (per particella) o le dimensioni delle particelle;

- A livello di flusso del materiale: Le caratteristiche di più particelle o più pixel vengono combinate per estrarre le caratteristiche del flusso di materiali in esame, come il volume del flusso;
- A livello di processo: Un processo coinvolge due o più flussi di materiale. Nell'analisi basata sui processi, diversi flussi di materiali (ad es. flusso di materiali in ingresso e in uscita) vengono combinati per caratterizzare o valutare un processo. Le caratteristiche estratte a livello di processo includono, ad esempio, gli indicatori di resa, dell'efficienza di screening e del rapporto di riduzione.

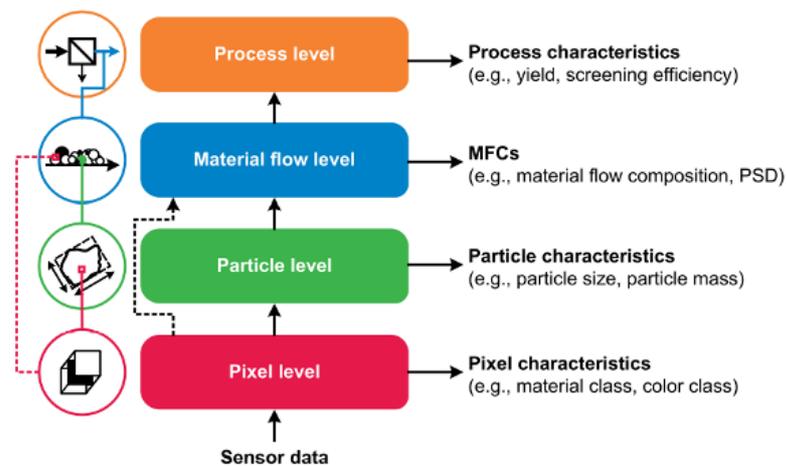


Figura 3.1. Diversi livelli di analisi dei dati provenienti da sensori per la caratterizzazione dei materiali a livello industriale (Beghetto et al., 2021).

### 3.2. *Hyperspectral imaging analysis (HSI)*

Inizialmente, l'elaborazione dei dati spettrali multibanda era riservata a pochissime applicazioni come il telerilevamento o la sorveglianza militare. Ad oggi, tale tecnica è ampiamente utilizzata in vari settori, dal monitoraggio ambientale al controllo di sistemi industriali di smistamento e trattamento di differenti tipologie di materiali. Tale successo è sicuramente dipeso dalla capacità di tale tecnica di fornire una caratterizzazione rapida e non distruttiva del materiale analizzato, fornendo informazioni spettrali e spaziali simultaneamente, in cui ad ogni pixel dell'immagine corrisponde un'intensità della luce rilevata in funzione sia della posizione (assi x e y) e sia della lunghezza d'onda (asse z) acquisita.

Negli ultimi anni, la sinergia tra l'enorme evoluzione di dispositivi ottici più performanti e l'implementazione di potenti algoritmi per l'elaborazione dei dati ha portato alla nascita degli attuali strumenti di analisi d'immagine iperspettrale (HSI: Hyperspectral imaging), in sostituzione dell'analisi d'immagine multispettrale, in cui il numero di lunghezze d'onda è di solito meno di venti (Figura 3.2) (Geladi et al., 2004). Dunque, l'HSI combina l'analisi di immagine digitale con la spettroscopia convenzionale, consentendo l'acquisizione simultanea di informazioni spettrali e spaziali di più immagini, attraverso la campionatura di più canali a differenti lunghezze d'onda, risultanti in strutture di dati tridimensionali, chiamati "ipercubi" (Amigo et al., 2015, Burger & Gowen, 2011). L'obiettivo finale dell'analisi HSI è di ottenere un'immagine contenente informazioni specifiche dei materiali o composti analizzati, che siano conformi alla natura della superficie misurata. Ogni pixel dell'ipercubo, dunque, contiene uno spettro che ne rappresenta le proprietà di assorbimento e riflessione della luce.

Questo spettro può essere utilizzato per stimare la composizione chimica e/o le proprietà fisiche nella regione spaziale rappresentata da quel pixel. Uno dei vantaggi dell'HSI è il grande volume di dati disponibile in ogni ipercubo da cui è possibile ricavare dei dataset di calibrazione e di validazione, per costruire modelli di classificazione utili al monitoraggio e al controllo qualità dei materiali in esame (Burger & Gowen, 2011).

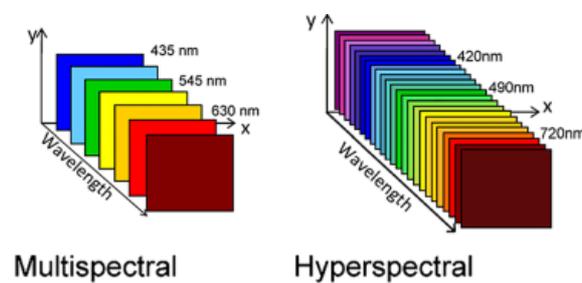


Figura 3.2. Schema esemplificativo delle tecniche multispettrali e iperspettrali (modificato da Mehta et al., 2018).

I sistemi HSI possono essere suddivisi in base alla modalità di acquisizione e alla metodologia hardware utilizzata per acquisire i dati iperspettrali in 3 categorie differenti, quali: *whisker-broom*, *push-broom* e *stare-down* (Figura 3.3) (Burgers & Gowen, 2011).

- In un sistema *whisk-broom*, detto anche configurazione *point mapping*, uno spettro completo ( $x$  con lunghezza  $l$ ) viene acquisito in un'unica posizione spaziale. Una rasterizzazione avanti e indietro di tutte le posizioni  $x$  e  $y$  ( $m \times n$ ), fornisce l'acquisizione di un ipercubo completo ( $m \times n \times l$ ). In questa modalità, i dati vengono salvati in sequenza, uno spettro alla volta. Tale formato è chiamato *Band Interleaved by Pixel* o *BIP*;

- Un sistema *push-broom*, detto anche *line imaging*, permette di acquisire l'ipercubo in maniera più veloce rispetto alla configurazione *whisk-broom*. Tale sistema utilizza un rivelatore bidimensionale (CCD) per acquisire simultaneamente una matrice di dati bidimensionale ( $X$ ) che rappresenta una "fetta" di un frame dell'immagine, con dimensioni spettrali ( $x$ ) e spaziali ( $m \times l$ ). La seconda dimensione spaziale dell'ipercubo ( $n$ ) si ottiene scansionando la superficie del campione in una direzione perpendicolare alla linea di imaging della fotocamera;
- Un sistema *stare-down* un ipercubo completo si ottiene raccogliendo una sequenza di questi frame ( $w$ ) acquisiti una banda di lunghezza d'onda alla volta. Tale configurazione prevede, a differenza delle altre due configurazioni, una acquisizione fissa e non sono previste parti in movimento.

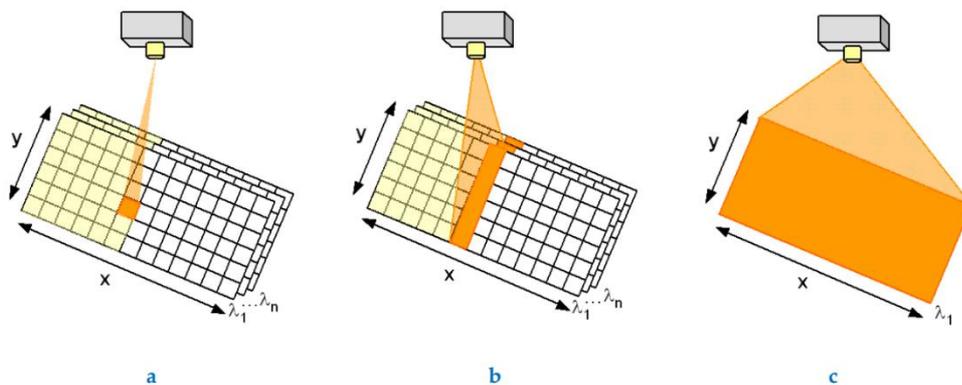


Figura 3.3. Le tre possibili configurazioni di un sistema HSI: *whisk-broom* (a); *push-broom* (b); *stare-down* (c).

Negli ultimi anni l'HSI sta avendo particolare successo nell'industria delle materie prime e nel settore del riciclo. In particolare, l'HSI nell'intervallo spettrale

NIR, in combinazione a logiche di machine learning e chemiometriche, rappresenta una tecnica ormai ampiamente approvata e in uso nel settore del riciclo della plastica. Ciò è legato alle capacità dell'HSI-NIR di fornire importanti informazioni spettrali della natura chimica della superficie dei rifiuti analizzati, diventando negli ultimi anni una preziosa tecnologia per il riconoscimento automatico, in applicazioni di sorting on-line e di controllo qualità (Serranti, 2020). L'utilizzo dell'HSI-NIR unito al machine learning e alla chemiometria, dunque, permette un'identificazione accurata per una grande varietà di materiali, mediante l'acquisizione e l'analisi di firme spettrali in riflettanza tipiche per ogni materiale (la cosiddetta "impronta digitale"). Il riconoscimento, ad esempio, dei rifiuti in plastica per tipologia di polimero è raggiungibile utilizzando dispositivi HSI nell'intervallo spettrale NIR-SWIR (da 780 a 2500 nm) basandosi principalmente sulle combinazioni e/o interazioni di vibrazioni delle molecole (ad es. CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>), ovvero sulle variazioni di lunghezza di legame (stretching) e sulle variazioni degli angoli di legame (bending), tra la seconda e la prima regione armonica e le prime bande di combinazione (Weyer, 2007 ). Il dispositivo che permette la misurazione dello spettro di radiazione elettromagnetica o le proprietà della luce in funzione della lunghezza d'onda è lo spettrometro. La maggior parte degli spettrometri utilizza il principio di interferenza per scomporre la radiazione luminosa nelle sue lunghezze d'onda e misurarne l'intensità su un fotodiodo.

## 4. TECNICHE ANALITICHE UTILIZZATE

---

Nella Tabella 4.1 si riportano le tecniche analitiche adoperate per i quattro casi studio svolti per la presente tesi.

Tabella 4.1. Elenco delle tecniche analitiche utilizzata per ciascun caso studio.

<b>Casi studio</b>	<b>Tecniche analitiche</b>
1) Identificazione di contaminanti in plastica in un flusso di scaglie di PET da imballaggio	<ul style="list-style-type: none"><li>• Imaging iperspettrale SWIR</li></ul>
2) Classificazione per tipologia di colore di scaglie di HDPE da imballaggio	<ul style="list-style-type: none"><li>• Imaging iperspettrale VIS-NIR</li></ul>
3) Riconoscimento simultaneo per tipologia di polimero e colore di rifiuti in plastica da imballaggio	<ul style="list-style-type: none"><li>• Imaging iperspettrale SWIR</li><li>• Imaging iperspettrale VIS-NIR</li></ul>
4) Classificazione di rifiuti in plastica nera da imballaggio	<ul style="list-style-type: none"><li>• Fourier transform infrared (FT-IR)</li><li>• Fluorescenza indotta da laser UV-VIS (sistema puntuale)</li></ul>

#### 4.1. *Imaging iperspettrale SWIR*

Il sistema di imaging iperspettrale utilizzato per le acquisizioni nel range SWIR (1000-2500 nm) è il SisuCHEMA™ XL Chemical Imaging workstation (Specim, Spectral Imaging Ltd, Oulu, Finlandia) (Figura 4.1), collocato presso il Laboratorio di Materie Prime (RawMaLab) del Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente (Sapienza Università di Roma). Tale sistema possiede uno spettrofotometro ImSpector Specim® modello N25E, una camera CCD, una risoluzione spettrale di 10 nm e campionamento spettrale/pixel di 6.3 nm, una piattaforma mobile su cui possono essere posizionati i campioni, un impianto di illuminazione a fonte alogena ed un sistema integrato di calibrazione del bianco che permette l'ottimizzazione della messa a fuoco dell'obiettivo (Tabella 4.2).

L'acquisizione avviene in modalità *push-broom*, in cui il sistema lavora come uno scanner, costruendo linea per linea l'immagine spettrale del campione in movimento e allo stesso tempo acquisendo per ogni linea le relative lunghezze d'onda. Tale configurazione risulta utile per la costruzione di dispositivi su ampia scala, ad esempio per il controllo in linea negli impianti di riciclo, in cui vi è un movimento continuo dei materiali in esame.



Figura 4.1. Sisuchema XLTM workstation (Specim Ltd.).

Tabella 4.2. Dettagli del SisuCHEMA XL™.

<b>Optical Characteristics</b>	
Spectrograph	Inspector N25E
Spectral Range	1000–2500 nm ±
Spectral resolution	10 nm (30 μm slit)
Spectral sampling/pixel	6.3 nm
Spatial resolution	Rms spot radius <15 μm (320)
Aberrations	Insignificant astigmatism, smile or keystone <5 μm
Numerical aperture	F/2.0
Slit width options	30 μm (50 or 80 μm optional)
Effective slit length	9.6 mm
Total efficiency (typical)	>50%, independent of polarization

Stray lighth	<0.5% (halogen lamp, 1400 nm notch filter)
Field of view (mm)	15mm lens 200
Pixel dimension (mm)	x 0.625 y (y dimension in mm × 0.03)/9.6
Scanning speed (mm/s)	72.50
Scanning rate	100 hyperspectral line images/s (max), corresponding to -60 mm/s with 600 micron pixel

#### **Electrical Characteristics**

Camera	MCT camera
Pixels in full frame	320 (spatial) × 256 (spectral)
Active pixels	320 (spatial) × 240 (spectral)
Pixel size on sample	Scalable from 30 to 300 μm
Cooling	4-stage Peltier for detector array, additional Peltier for active cooling of the detector package
Camera output	14-bit LVDS
Signal to noise ratio	800:1 (at max signal level)
Frame grabber	National Instruments PCL-1422

## 4.2. Imaging iperspettrale VIS - NIR

Le acquisizioni iperspettrali nel range del VIS (400-750 nm) sono state effettuate mediante un sistema costituito da un ImSpector V10E (Specim Ltd, Finlandia) (Figura 4.2) e una CCD Blaser A312F (Tabella 4.3), che permette misure nell'intervallo di lunghezze d'onda VIS-NIR (400-1000 nm), presso il Laboratorio di Materie Prime (RawMaLab) del Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente (Sapienza Università di Roma). L'acquisizione dell'immagine e degli spettri per ogni pixel è ottenuta in modalità *push-broom*, in cui la scansione linea per linea dei campioni in esame avviene tramite un nastro trasportatore che simula, su scala di laboratorio, il trasporto continuo dei materiali in un impianto industriale di riciclo. La procedura di bilanciamento viene eseguita registrando immagini di riferimento in bianco e nero, secondo la seguente equazione (12):

$$I = \frac{(I_0 - B)}{(W - B)} \quad (12)$$

Dove "I" rappresenta l'immagine iperspettrale in un'unità di riflettanza relativa, "I<sub>0</sub>" è l'immagine iperspettrale originale, "B" è l'immagine di riferimento del nero (0 di riflettanza) e "W" è l'immagine di riferimento del colore bianco (0,99 di riflettanza).



Figura 4.2. Sistema iperspettrale VIS-NIR: dispositivo ImSpector V10E.

Tabella 4.3. Caratteristiche tecniche dell'ImSpector V10E.

Sensor	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 2/3" CCD Array 780x580</li> <li>- firewire digital output</li> <li>- pixel resolution: 12 bit</li> </ul>
Spectral range	400 – 1000 nm
Spectral resolution	2.8 nm
Smile	< 1.5 $\mu\text{m}$
Keoneyst	< 1 $\mu\text{m}$
Entrance slit	30 $\mu\text{m}$ x 14.2 $\mu\text{m}$
Image size	6.5 mm x 14.2 mm
Numerical aperture	F/2.4
Illuminant	<ul style="list-style-type: none"> <li>- anodised aluminum cylinder</li> <li>- Barium sulfate internal coating</li> <li>- d/O illumination and viewing conditions</li> </ul>

- 
- adjustable height and distance
  - 150 W cooled halogen lamp
  - stabilised power source
- 

### *4.3. Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR)*

La spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR) in riflettanza totale attenuata (ATR), nell'intervallo di lunghezze d'onda 4000 a 350 $\text{cm}^{-1}$ , è stata utilizzata principalmente come tecnica analitica di controllo, con lo scopo di confermare i codici di identificazione del polimero riscontrati sui campioni in plastica nera esaminati nel quarto caso studio e per convalidare i risultati ottenuti mediante la fluorescenza indotta da laser, di seguito descritta. In particolare, è stato utilizzato lo spettrofotometro IRAffinity-1S (Shimadzu), mostrato in Figura 4.3. Tale strumento è dotato di un interferometro di Michelson (angolo di incidenza 30°) sigillato con essiccatore automatico, di un sistema di allineamento dinamico e risoluzione di 0,5, 1, 2, 4, 8, 16  $\text{cm}^{-1}$ .



Figura 4.3. Spettrofotometro IRAffinity-1S (Shimadzu).

#### *4.4. Fluorescenza indotta da laser (UV-VIS)*

Per la presente ricerca di dottorato è stato utilizzato un sistema di fluorescenza indotta da laser (LIF) a scansione puntuale (Lifart) (Spizzichino et al., 2016), sviluppato presso il Laboratorio di Diagnostica e Metrologia (DIM) dell'ENEA (Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile). Lo strumento opera fino a 10 m di distanza dal target ed è dotato di un laser a stato solido pompato a diodo che emette nell'UV a 266 nm. Per trasmettere la radiazione eccitante e ricevere i segnali di fluorescenza dal bersaglio studiato, è stato utilizzato un progetto ottico coassiale. Uno specchio con due servocomandi rotanti operanti ad alta precisione permette di ottenere la scansione del punto. L'apertura pratica della scansione è limitata dal gruppo di montaggio a circa  $\pm 45^\circ$  sia sull'asse orizzontale che su quello verticale. La radiazione di fluorescenza è focalizzata all'ingresso di una fibra ottica collegata a uno spettrometro compatto QE-Pro di Ocean Optics, consentendo acquisizioni nell'intervallo di 250-750 nm con una larghezza di banda di 2,5 nm.

La LIF è una tecnica di spettroscopia molecolare non invasiva e non distruttiva, basata sullo studio degli effetti dell'interazione della radiazione laser ultravioletta (UV) con i materiali (Demtröder, 1982). I campioni vengono irradiati da un raggio laser, un sistema ottico raccoglie le emissioni di fluorescenza indotta e le invia a un rivelatore. Per la spettroscopia di fluorescenza risolta in lunghezza d'onda, la radiazione retro-diffusa è tipicamente dispersa e rilevata da uno spettrometro o da un monocromatore accoppiato con fotomoltiplicatori o con una fotocamera con dispositivo ad accoppiamento di carica intensificato (ICCD) (Spizzichino et al., 2016).

## 5. TECNICHE DI ANALISI STATISTICA MULTIVARIATA

---

L'analisi statistica multivariata di dati relativi a sensori ottici applicati, in particolare, alla caratterizzazione di rifiuti in plastica negli impianti di riciclo implica la previsione di una caratteristica sconosciuta (ad esempio, la classe del materiale intesa come tipologia di polimero) da dati di sensori noti (ad esempio, spettri NIR). Nel machine learning (ML) la caratteristica sconosciuta è chiamata variabile target  $y$  e il dato del sensore noto è chiamato variabile di input  $X$  (Hastie et al., 2009). In tali problemi di predizione, l'obiettivo è sviluppare un modello matematico che preveda la variabile target  $y$  dalla variabile di input  $X$  nel modo più accurato possibile. Gli algoritmi ML denominati supervisionati possono risolvere problematiche di predizione senza essere programmati in modo esplicito apprendendo le relazioni tra  $X$  e  $y$  dai dati di calibrazione, ovvero variabili di input note e variabili target note (Marsland, 2014). I modelli ML addestrati possono, quindi, prevedere variabili target sconosciute da variabili di input note (Bishop, 2006). Si possono distinguere due tipi di problemi di machine learning supervisionati: i) problemi di classificazione, in cui la variabile target è discreta (le applicazioni comuni con problemi di classificazione sono, ad esempio, la predizione di classi di materiali, ad es. "PET", "PP" e "PE", o classi di colore, ad es. "rosso", "verde" e "blu", dai dati acquisiti tramite i sensori); ii) problemi di regressione, in cui la variabile target è continua (applicazioni comuni con problemi di regressione sono, ad esempio, la predizione delle percentuali sulla composizione dei materiali o sull'umidità contenuta nel campione (Rebala et al., 2019).

### 5.1. Metodi di pre-processamento

La pre-processamento o *pre-processing* dei dati è un processo di preparazione dei dati grezzi volto a renderli adatti a un modello di apprendimento automatico. Rappresenta il primo e cruciale passaggio durante la creazione di un modello di apprendimento automatico.

I dati grezzi dei sensori ottici, ad esempio, che descrivono dei parametri fisico-chimici attraverso dei dati spettrali, sono molto spesso affetti da errori legati allo scattering della luce, fenomeno registrato durante l'acquisizione. Tali fattori, se non opportunamente ridotti o eliminati, potrebbero compromettere il risultato interpretativo finale dei dati. Inoltre, la fase di pre-processamento è molto importante per enfatizzare le differenze spettrali inter- e intra-classe, informazioni essenziali per la corretta costruzione di modelli di classificazione (Rinnan et al., 2009). È possibile applicare diversi algoritmi o combinazioni di algoritmi in base alle caratteristiche dei dati, tenendo conto della possibile creazione di artefatti, ovvero falsi segnali, o rimozione di variazioni del segnale significative e utili all'interpretazione del dato. Gli algoritmi di pre-processamento possono essere suddivisi in base alla loro modalità di manipolazione del dato, in *column-wise* (agisce sulle colonne del set di dati) e *row-wise* (agisce variabile per variabile o segnale per segnale) (Oliveri et al., 2010). Un tipico esempio di metodo di pre-processamento di tipo *column-wise* è l'algoritmo Mean Center (MC). In particolare, la centratura è genericamente definita sulla seguente equazione:

$$\mathbf{X}_c = \mathbf{X} - \mathbf{1}\bar{\mathbf{x}}' \quad (6)$$

Dove  $\mathbf{X}_c$  è la matrice dei dati centrati,  $\mathbf{1}$  è un vettore colonna di valore unitario e  $\bar{\mathbf{x}}$  è un vettore che rappresenta il punto di riferimento per ciascuna variabile. Spesso il punto di riferimento è la media dei dati (Eigenvector Research Inc. 2013 ).

L'algoritmo MC viene adoperato per enfatizzare le differenze tra le variabili e conseguentemente il carattere informativo, annullando il valore medio. In genere, MC viene applicato alla fine di una serie di altri algoritmi di pre-processamento, calcolando la media di ciascuna colonna e poi sottraendo la media stessa da ciascuna colonna. Tale procedura ha come effetto grafico la traslazione dell'origine degli assi in corrispondenza del centroide dei dati.

In letteratura vengono utilizzati numerosi metodi di pre-processamento *row-wise* per migliorare e correggere le differenze sistematiche presenti nei dati acquisiti (come ad esempio i rumori strumentali, offset ed effetti dello scattering della luce). I più comuni adoperati sui dati spettrali (ad esempio nel NIR) e presenti in letteratura (Camacho & Karlsson, 2002; Rinnan et al., 2009; Esquerre et al., 2012; Vidal & Amigo, 2012; Bonifazi et al., 2018; Serranti et al., 2020; Bonifazi et al., 2021; Cucuzza et al. 2021) sono i seguenti: Standard Normal Variate (SNV) viene applicato per ridurre gli effetti di scattering della luce nei dati e per ottenere una linearizzazione generale della relazione tra segnale e concentrazione; Normalize viene adoperato per correggere gli effetti di ridimensionamento e moltiplicativi, utilizzando uno standard interno o un altro valore di riferimento pseudocostante; la derivazione Savitzky–Golay (S-G) è un metodo comunemente utilizzato per rimuovere il segnale di base non importante dai dati, e quando le variabili sono fortemente correlate tra loro; Multiplicative Scatter Correction (MSC) è ampiamente adoperato per i dati a infrarossi (come SNV e derivazione), per rimuovere artefatti o imperfezioni dai dati, come l'effetto dello scattering indesiderato; Smoothing viene impiegato come filtro passa basso per rimuovere il possibile rumore ad alta frequenza dovuto al processo di derivazione; Detrend

viene applicato sui dati spettrali per rimuovere gli effetti dello spostamento della linea di base e della curvilinearità.

## *5.2. Principal Component Analysis (PCA)*

La Principal Component Analysis (PCA), o analisi delle componenti principali, viene spesso applicata ai dati spettrali a scopo esplorativo, poiché risulta molto utile nel fornire una panoramica dei dati multivariati e per valutare la buona riuscita degli algoritmi selezionati nella fase di pre-processamento. La PCA, in sintesi, consente la scomposizione dei dati spettrali pre-elaborati in combinazioni lineari dei dati spettrali originali, ortogonali e indipendenti, chiamate componenti principali (PCs), raccogliendo le variazioni spettrali in un insieme ridotto di fattori. Le PCs descrivono la varianza catturata in percentuali progressive via via più inferiori, la percentuale maggiore della varianza viene espressa dalle le prime PCs.

Dunque, dalla rappresentazione grafica della PCA, il cosiddetto scores plot, è possibile visionare le posizioni assunte dagli scores, ovvero i valori delle coordinate proiettate nel nuovo spazio delle PCs per ogni campione, nello spazio delle PCs, e valutare le possibili relazioni e caratteristiche comuni dei campioni ed identificare eventuali anomalie o outliers in base alle distanze relative tra gli altri scores. Infatti, i campioni caratterizzati da firme spettrali simili tendono ad aggregarsi e i campioni spettralmente differenti tendono a trovarsi distanti nello scores plot (Bro & Smilde, 2014) (Figura 5.1).

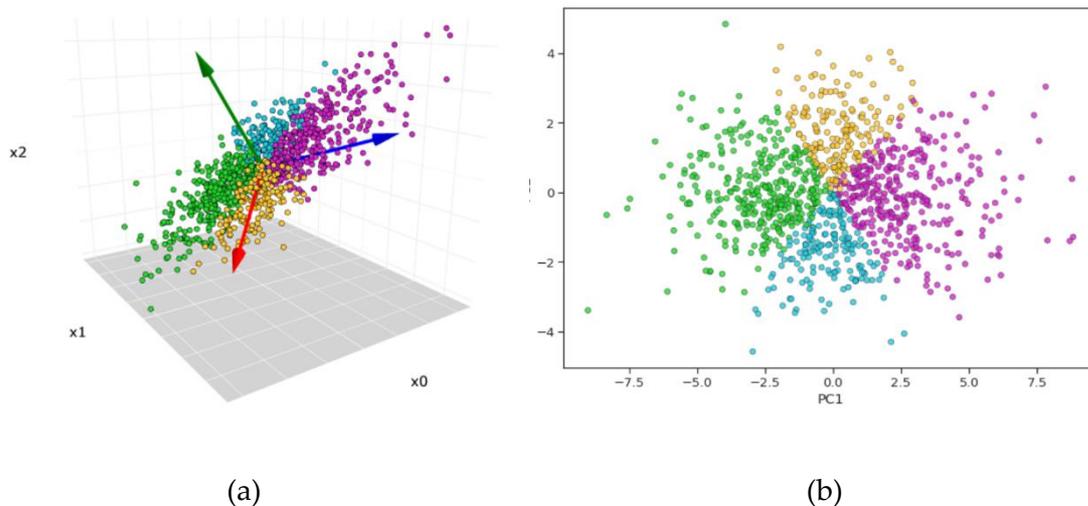


Figura 5.1. (a) Il set di dati tridimensionale originale. Le frecce rosse, blu e verdi indicano rispettivamente la direzione della prima, seconda e terza componente principale; (b) Grafico a dispersione dopo PCA ridotto da 3 dimensioni a 2 dimensioni (fonte dell'immagine: <https://towardsdatascience.com/principal-component-analysis-pca-explained-visually-with-zero-math-1cbf392b9e7d>).

### 5.3. Partial Least Squares – Discriminant Analysis (PLS-DA)

L'analisi parziale dei minimi quadrati (PLS-DA) è un algoritmo versatile che può essere utilizzato per la modellazione predittiva e descrittiva, nonché per la selezione di variabili discriminanti (Ballabio & Consonni, 2013; Lee et al., 2018). Questo metodo si basa sull'algoritmo PLS, introdotto per la prima volta per le attività di regressione (Wold, 1966, 1982). È, dunque, un algoritmo di tipo supervisionato che combina l'estrazione di caratteristiche e l'analisi discriminante in un unico algoritmo ed è ben applicabile per dati di grandi dimensioni. Teoricamente, la PLS-DA riesce a trasformare dei dati di grande dimensione in un sottospazio a dimensione inferiore, in cui i campioni di dati appartenenti a classi

diverse sono molto distanti. La strategia di modellazione PLS-DA prevede due procedure principali: (1) la costruzione di componenti PLS-DA (cioè una riduzione dimensionale) e (2) la costruzione di modelli predittivi (ovvero dell'analisi discriminante). Gli output della PLS-DA sono: l' $X$ -score (PLS-DA scores), che rappresenta il dato originale  $X$  in un sottospazio a dimensione inferiore; la matrice delle classi predette ( $Y_{pred}$ ), che stima le classi dei campioni in esame. In questo contesto, è importante definire il valore di adoperato per discernere l'appartenenza o meno dei campioni ad una precisa classe. Tale valore può essere fissato applicando un metodo bayesiano o sulla base dei valori di errore riferiti alla convalida incrociata (o cross-validation).

La cross-validation è un metodo con cui si può ottenere una validazione interna e intermedia (tra la fase di calibrazione e la fase di validazione finale), in cui avviene (i) la suddivisione del dataset di calibrazione in  $n$  gruppi di dati (definiti tramite varie tecniche), (ii) calcolo iterativo del modello utilizzando parti degli  $n$  gruppi per predire i restanti  $n$  gruppi, fino a quando tutti gli  $n$  gruppi siano stati eliminati almeno una volta.

Esistono differenti metodiche di cross-validation (Eigenvector Research Inc. 2016); tra questi, gli algoritmi più diffusi sono i seguenti (Figura 5.2):

- Venetian Blinds: ciascun dataset di test viene determinato selezionando ogni  $s$ -esimo oggetto nel dataset, a partire dall'oggetto 1 fino all'oggetto  $s$ ;
- Contiguous Blocks: ciascun dataset di test viene determinato selezionando dei blocchi continui di  $n/s$  oggetti, a partire dall'oggetto 1;
- Leave-one-out: ciascun oggetto nel dataset viene usato come dataset di test;

- Random Subsets: gli  $s$  dataset di test sono determinati selezionando in modo casuale  $n/s$  oggetti all'interno del dataset, in maniera tale che nessun singolo campione sia presente in più di un dataset di test.

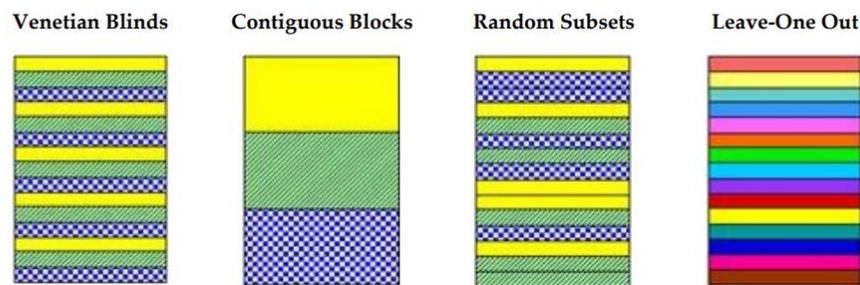


Figura 5.2. Schematizzazione dei metodi di cross-validation più conosciuti (Eigenvector Research Inc. 2020).

#### 5.4. Modelli gerarchici

I metodi gerarchici possono essere suddivisi in due macro categorie: i metodi divisivi e i metodi agglomerativi (Rani & Rohil, 2013). Nei modelli “divisivi”, da un unico cluster iniziale, contenente tutti gli individui, si ottengono diversi clusters quanti sono gli individui. I modelli “divisivi”, dunque, sono formati da un diagramma ad albero, ovvero un dendrogramma, che fornisce un'immagine delle relazioni esistenti tra le classi in esame. Mentre, nei modelli “agglomerativi o associativi”, il cluster finale è il risultato della fusione di due clusters del livello precedente. Il risultato finale, anche in questo caso, è dato da un dendrogramma, che permette un'analisi visiva altamente informativa delle relazioni esistenti tra le classi in esame.

### 5.5. *Data Fusion*

L'uso di metodologie di fusione dei dati, o *data fusion*, è aumentato di pari passo con la capacità dei moderni laboratori analitici ottenere informazioni sui campioni analizzati adoperando diverse strumentazioni. Quasi tutte le strategie di *data fusion* possono essere raggruppate in tre livelli, fondendo i dati in modo diverso con il solo scopo di ottenere una risposta migliore (qualitativa o quantitativa) rispetto a quella ottenuta dai singoli strumenti (Cocchi, 2019). Uno dei principali punti chiave per il successo di tali metodologie è la comprensione della struttura dei dati ottenuta da un particolare strumento. Si ritiene che il risultato dell'analisi sarà più affidabile e che i diversi fenomeni che si verificano nei campioni saranno più comprensibili se i dati vengono analizzati insieme. L'interesse è, il più delle volte, concentrato sulla valutazione dei punti in comune e delle differenze esistenti tra i diversi set di dati. La fusione dei dati provenienti da diversi strumenti analitici non è un passaggio ovvio a causa della diversa natura e della dimensionalità dei dati. Diverse piattaforme analitiche, infatti, richiedono diverse strategie di fusione e diverse strategie di analisi dei dati. La strategia da adoperare dipende fortemente dalla relazione tra i campioni e le variabili, la relazione all'interno delle variabili ottenute con uno strumento e la relazione tra i dati provenienti da strumenti diversi. Di conseguenza, conoscere la struttura dei dati risulta essenziale per scegliere la logica di *data fusion* più adeguata.

Nell'ambito dell'analisi chimica analitica, i metodi possibili di fusione dei dati sono generalmente raggruppati in tre strategie generali, a seconda della modalità di combinazione dei dati (Figura 5.3): basso livello (*Low-Level Data Fusion*), se i dati grezzi vengono utilizzati come input; livello intermedio (*Middle-Level Data Fusion*) quando vengono utilizzate le caratteristiche estratte dei dati; e

di alto livello (High-Level Data Fusion) quando i dati sono combinati a livello di decisione di classificazione/predizione. Tuttavia, all'interno di ciascun livello è possibile adottare un'ampia gamma di strategie diverse, a seconda principalmente della dimensionalità e della struttura dei dati (Azcarate et al., 2021).

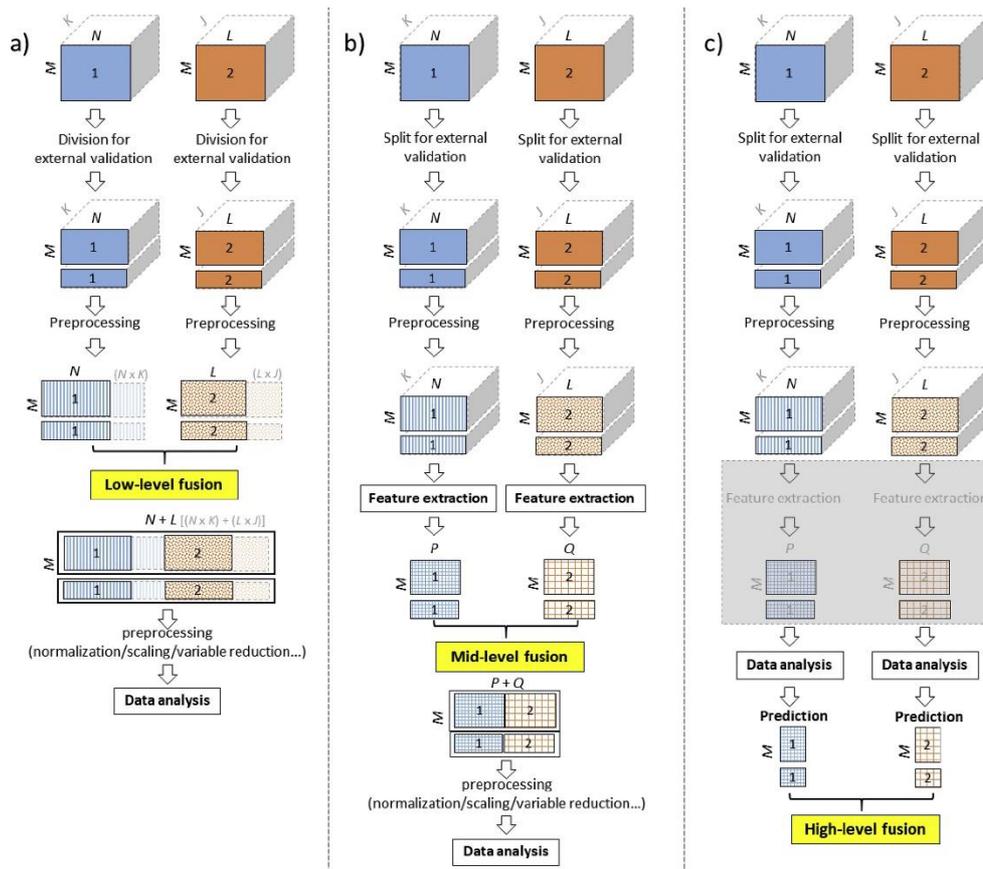


Figura 5.3. Rappresentazione schematica di: low-level (a), middle-level (b) e high-level (c) data fusion (Azcarate et al., 2021).

## 5.6. Parametri statistici di performance

Differenti metriche si possono utilizzare per stimare le prestazioni degli algoritmi ML supervisionati. Per questa valutazione, i campioni vengono suddivisi in due porzioni per calibrare (dataset di calibrazione) e validare (dataset di validazione) il modello di classificazione. Gli algoritmi ML vengono addestrati usando il dataset di calibrazione (variabili di input) e le previsioni degli algoritmi precedentemente addestrati vengono applicati al dataset di validazione. Successivamente i risultati della predizione vengono confrontati con le variabili target note del set di dati di validazione, per determinare l'accuratezza della previsione (Kuba, 2017).

Nei problemi di classificazione binaria,  $y$  può avere due valori: "positivo" (P) e "negativo" (N). Le previsioni vere (T) e false (F) possono quindi essere visualizzate in una matrice di confusione (Eq. 1) (Marsland, 2014).

$$\text{Confusion matrix : } \begin{bmatrix} TP & FP \\ FN & TN \end{bmatrix} \quad (1)$$

Sulla base della matrice di confusione, possono essere calcolate varie metriche di prestazione della classificazione, tra cui la sensibilità, la specificità e l'efficienza o accuratezza (Eq. 2, 3 e 4).

$$\text{Sensibilità} = \frac{TP}{TP+FN} \quad (2)$$

$$\text{Sensitività} = \frac{TN}{FP+TN} \quad (3)$$

$$\text{Accuratezza} = \frac{TN+TP}{FP+TN+FN+TP} \quad (4)$$

Per i problemi di classificazione multi-classe (> 2 classi), è possibile riformularli come una combinazione di problemi di classificazione binaria, in cui le metriche binarie calcolate possono essere aggregate tra loro per ottenere un'unica informazione di performance (Kubat, 2017).

I risultati di classificazione per i diversi modelli di classificazione basati sull'imaging iperspettrale, invece, possono essere espressi non solo mediante i parametri statistici di sensibilità, specificità, accuratezza e/o efficienza, ottenuti dalla matrice di confusione, ma anche a livello d'immagine predittiva, ad esempio, tramite la "class predicted member" o la "class predicted most probable", in cui i risultati di predizione per una determinata classe si basano sui valori di probabilità riscontrati su ciascun campione (Eigenvector Research Inc. 2021). Un campione, dunque, sarà indicato come membro di una determinata classe se e solo se la probabilità predetta per quella classe è stata > 0,50 (Eigenvector Research Inc. 2021).

## 6. CASI STUDIO

---

### *6.1. Identificazione di contaminanti in plastica in un flusso di scaglie di PET da imballaggio mediante HSI e selezione delle variabili*

Il presente caso studio è stato condotto per sviluppare delle strategie rapide ed efficienti per il riconoscimento automatico di contaminanti in plastica in un flusso omogeneo di scaglie di PET post-consumo, da applicare al controllo qualità e/o al sorting on-line negli impianti di riciclo, per produrre una materia prima secondaria di alta qualità. Nel dettaglio, la tecnica proposta si basa sull'imaging iperspettrale (HSI) nell'intervallo di lunghezze d'onda dell'infrarosso a onde corte (SWIR: 1000 - 2500 nm) in combinazione con tre differenti metodi di selezione delle variabili. Le tecniche di selezione delle variabili sono state testate con lo scopo di identificare un numero limitato di bande spettrali che permettano l'identificazione all'interno del prodotto in scaglie di PET e di altri polimeri considerati come contaminanti, riducendo i tempi di elaborazione dei dati come richiesto dalle applicazioni industriali di riconoscimento automatico. Nel dettaglio, sono state testate due approcci metodologici differenti: i) confronto tra i risultati predittivi di un modello PLS-DA a spettro completo e i risultati ottenuti con due metodi di selezione delle variabili, tra i più adoperati in letteratura, ovvero interval – Partial Least Square-Discriminant Analysis (i-PLS-DA) e Variable Importance Projection (VIP), per valutare il metodo con i valori di accuratezza più vicini a quelli ottenuti dal modello a spettro completo, considerato come modello ideale (pubblicato in Bonifazi et al., 2022); ii) la seconda strategia si basa sull'utilizzo di un metodo di recente applicazione denominato Competitive Adaptive Reweighted Sampling

(CARS), in associazione a differenti combinazioni di set di algoritmi di pre-processamento, tra i più usati per i dati nell'infrarosso (v. capitolo 5). In questo caso sono stati costruiti e confrontati diversi modelli predittivi PLS-DA per ciascun set di algoritmi di pre-processamento, combinati all'algoritmo CARS, per valutarne i risultati di accuratezza migliori (pubblicato in Cucuzza et al., 2021). Per entrambi i casi studio, i campioni in plastica post-consumo esaminati sono stati forniti dalla stessa azienda, in cui i materiali trattati hanno sorgenti di variabilità limitata e finita, consentendo, così, la possibilità di creare dei modelli predittivi rappresentativi con lunghezze d'onda definite.

### *6.1.1. Approccio metodologico 1: interval-PLS-DA e VIP-PLS-DA*

#### 6.1.1.1. Materiali e Metodi

I set di dati utilizzati per costruire e validare i classificatori interval-PLS-DA (o i-PLS-DA) e VIP-PLS-DA sono costituiti da 55 scaglie di PET e 55 scaglie di altri polimeri considerati come contaminanti (Figura 6.1a), suddivise in un set di calibrazione (33 PET e 33 contaminanti) e un set di validazione (22 PET e 22 contaminanti), come mostrato nella Figura 6.1b. In aggiunta, sono stati costruiti 3 dataset di test, composti da 389 particelle di plastica campionate casualmente (Figura 6.1c, d ed e).

L'acquisizione dei dati è stata effettuata mediante il sistema iperspettrale SISUChem XL™ Chemical Imaging Workstation (Specim, Spectral Imaging Ltd, Oulu, Finlandia) nella regione spettrale dello SWIR (1000 - 2500 nm) (v. capitolo 4).

Diversi algoritmi di pre-processamento sono stati testati seguendo gli esempi solitamente adottati in letteratura (v. capitolo 5), quali Multiplicative Scatter Correction (MSC) per rimuovere gli effetti di ridimensionamento e offset; la derivata prima è stata applicata per enfatizzare le differenze spettrali con il secondo ordine polinomiale e la finestra a 15 punti; l'algoritmo Smoothing (routine Savitzky–Golay) è stato utilizzato come filtro passa basso (15 punti) per rimuovere il rumore ad alta frequenza dovuto al processo di derivazione; l'algoritmo Mean Center (MC) che ha l'effetto di includere un'intercetta regolabile nei modelli multivariati. A seguito della fase di pre-processamento è stata effettuata l'analisi dei componenti principali (PCA) per scopi esplorativi (Bro e Smilde, 2014). Successivamente, è stato costruito un modello PLS-DA, sulla base delle informazioni raccolte mediante la PCA, seguito dall'applicazione del metodo i-PLS-DA e del metodo VIP-PLS-DA. Nel dettaglio, l'i-PLS-DA è stata effettuata in modalità "forward", con 3 intervalli di 10 lunghezze d'onda ciascuno. Tale metodo è caratterizzato dalla selezione di un sottoinsieme di variabili effettuando una ricerca sequenziale ed esaustiva della migliore variabile (o combinazione di variabili) esistente (Nergaard et al., 2000). Allo stesso modo, il metodo VIP è stato realizzato considerando 3 intervalli con una dimensione di 10 lunghezze d'onda. Gli scores individuati tramite il metodo VIP stimano l'importanza di ciascuna variabile nella proiezione utilizzata nel modello (Chong & Jun 2005).

La scelta sulla dimensione degli intervalli di lunghezza d'onda, per entrambi i metodi, corrisponde a un'ampia gamma spettrale di 60 nm, simile a quella dei comuni filtri a banda larga nell'infrarosso generalmente utilizzati negli impianti di riciclo. Mentre il numero di intervalli spettrali, ovvero 3 intervalli, è stato scelto per ottenere un'accuratezza vicina all'intero spettro SWIR utilizzando un numero minimo di lunghezze d'onda.

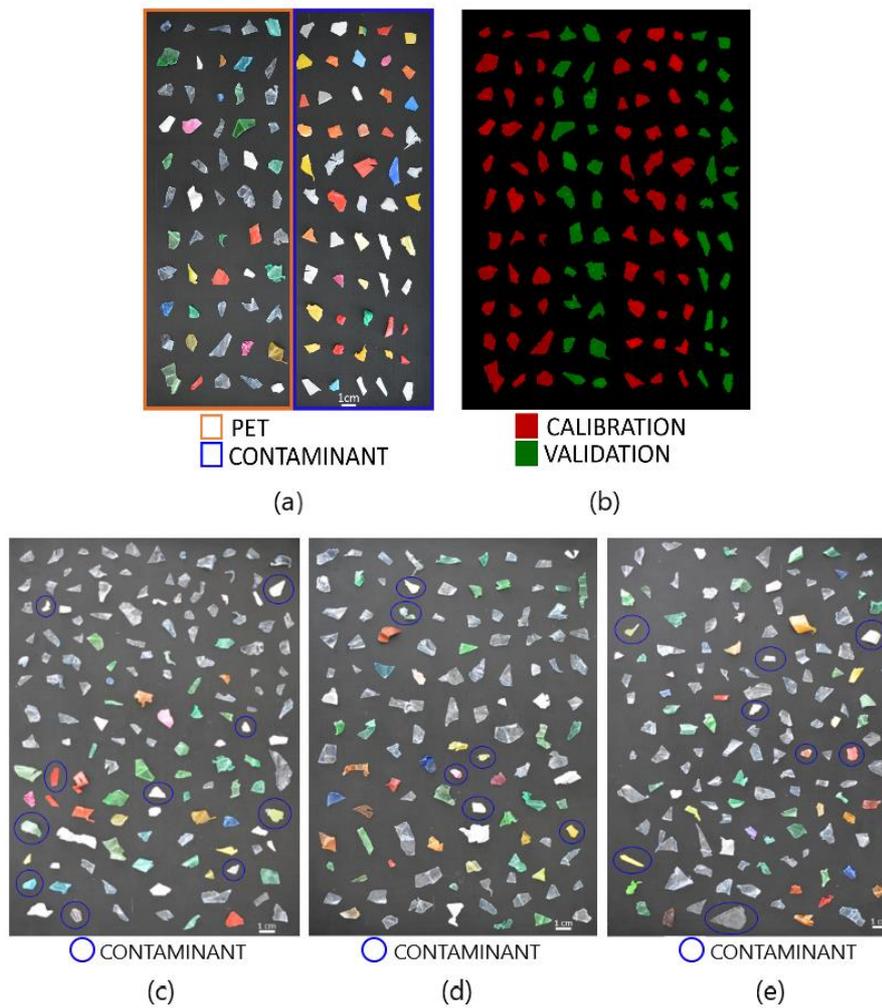


Figure 6.1. Immagine sorgente delle scaglie post-consumo campionate e divise in due gruppi: PET e contaminanti (a); immagine in falsi colori dei campioni suddivisi in un dataset di calibrazione (in rosso) e uno di validazione (in verde) (b); foto dei campioni selezionati in modo randomico (i contaminanti sono cerchiati in blu) per i dataset extra di test 1 (c), 2 (d) e 3 (e).

### 6.1.1.2. Risultati sperimentali

Gli spettri di riflettanza medi grezzi e pre-elaborati delle classi PET e contaminanti sono mostrati nella Figura 6.2. Lo spettro del PET è caratterizzato da bande di assorbimento di C-H<sub>2</sub> e C-H della terza regione armonica (1138 e 1180 nm), C-H della seconda regione armonica (1400, 1660, 1720, 1830, 1910 e 1955 nm) e vibrazioni di stretching CH + deformazione CH della prima regione di combinazione (2100, 2136, 2160, 2186 e 2261 nm). Lo spettro medio dei contaminanti risulta complesso a causa della presenza di diversi tipi di polimeri. Le principali bande di assorbimento rilevate per lo spettro medio dei contaminanti si localizzano intorno a 1220, 1400, 1735 e 2320 nm. Infine, gli spettri pre-elaborati hanno consentito una differenziazione tra le due classi in esame.

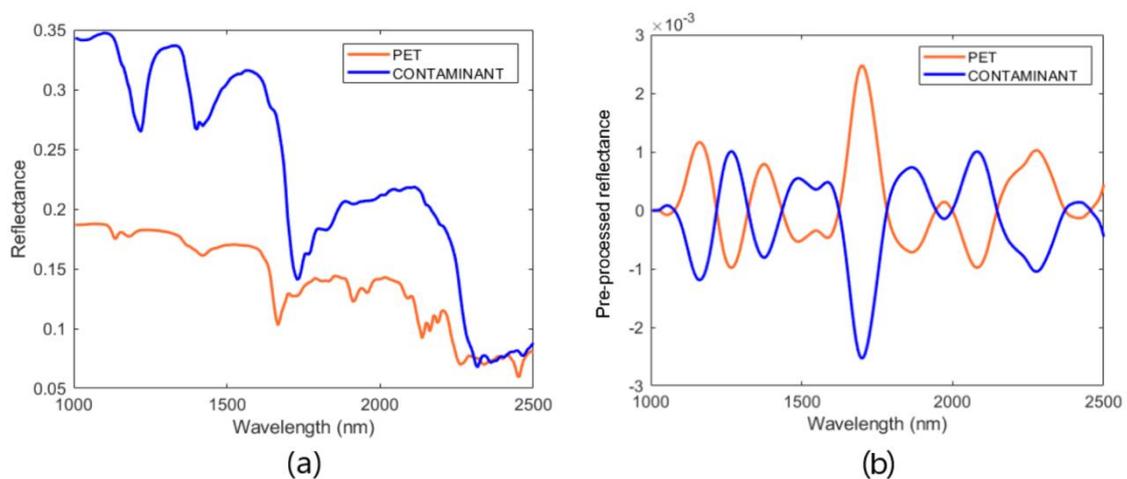


Figura 6.2. Spettri medi di riflettanza grezzi (a) e pre-elaborati (b) delle classi PET e contaminanti.

I risultati della PCA sono mostrati nella Figura 6.3. La maggior parte della varianza è stata catturata dalle prime due PCs, come mostrato nel scores plot PC1-PC2 (Figura 6.3a), dove PC1 e PC2 spiegano rispettivamente il 74,61% e il 13,76%

della varianza. Come evidenziato dallo scores plot della PCA, è stata ottenuta una buona separazione tra le nuvole degli scores delle due classi. Più in dettaglio, la classe dei contaminanti ha mostrato una maggiore variabilità, poiché rappresentata da diversi polimeri, presenti in più quadranti del grafico e caratterizzati principalmente dai valori negativi della PC1. Mentre, la classe PET è caratterizzata da un cluster contraddistinto dai valori positivi della PC1. Lo scores plot di PC1 e PC2 è mostrato nella Figura 6.3b. La principale variabilità di PC1 è data dalle lunghezze d'onda intorno a 1170, 1375, 1705 e 2235 nm per i valori positivi, mentre i valori negativi di PC1 sono definiti principalmente dalle lunghezze d'onda 1265, 1475, 1865 e 2090 nm. La PC2 è influenzata soprattutto dalle lunghezze d'onda intorno a 1100, 1350, 1650 e 2100 nm per i valori positivi, mentre i valori negativi sono più influenzati dalle lunghezze d'onda intorno a 1235, 1470, 1750 e 2270 nm.

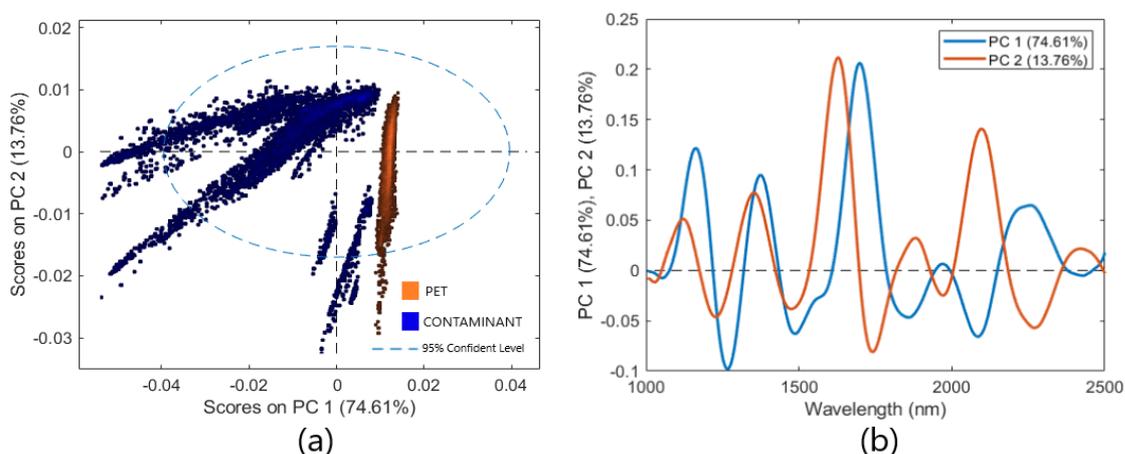


Figura 6.3. Scores plot della PCA (PC1 - PC2) (a) e loadings plot (b) in riferimento alle classi di PET e contaminanti.

I risultati del modello di classificazione PLS-DA a spettro completo (SWIR) applicato al dataset di validazione (Figura 6.4a) e ai dataset di test (Figura 6.4b, c e

d) sono riportati attraverso le immagini di predizione "class pred member" (v. capitolo 5). Le classi di PET e contaminanti risultano predette correttamente in tutti i set di dati (cfr. Figure 6.1 e 6.4). Nel dettaglio, il modello ha identificato correttamente nel dataset di validazione 22 scaglie di PET e 22 di contaminanti (cfr. Figure 6.1a, b e 6.4a), nel dataset Test-1 133 scaglie di PET e 10 scaglie di contaminanti (cfr. Figure 6.1c e 6.4b), nel dataset Test-2 106 scaglie di PET e 6 di contaminanti (cfr. Figure 6.1d e 6.4c), e nel dataset Test-3 126 scaglie di PET e 8 di contaminanti (cfr. Figure 6.1e e 6.4d).

I valori medi di sensibilità e specificità, basati sul rilevamento dei pixels, nelle fasi di calibrazione, cross-validation e predizione, evidenziano le buone prestazioni del modello, con valori di 1,00 per entrambi le classi (Tabella 6.1).

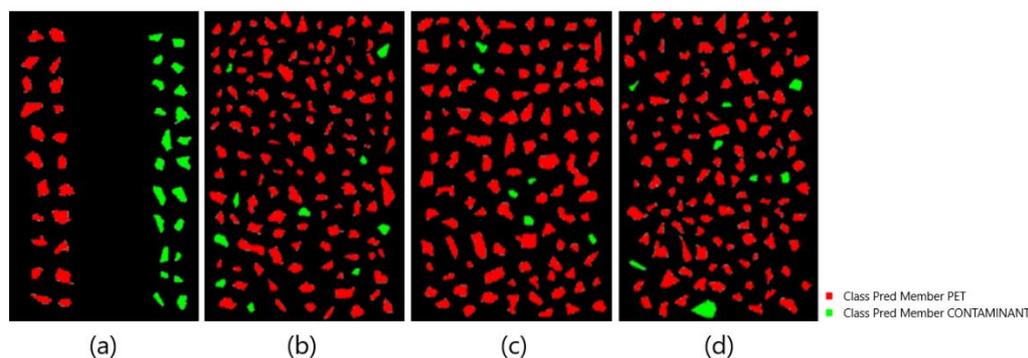


Figura 6.4. Mappe predittive "class pred member" della PLS-DA a spettro completo per i set di dati di validazione (a), test 1 (b), test 2 (c) e test 3 (d).

Tabella 6.1. Valori medi di prestazione della classificazione PLS-DA a spettro completo per la classe PET nelle fasi di calibrazione, cross-validation e predizione. 3 LVs selezionate.

Sensibilità	Specificità
-------------	-------------

<b>Calibrazione</b>	1.00	1.00
<b>Cross-validation</b>	1.00	1.00
<b>Predizione</b>	1.00	1.00

Dall'applicazione del metodo i-PLS-DA, sono state selezionate le lunghezze d'onda 1698-1754 nm corrispondenti al legame C-H della seconda regione armonica, 1949-2005 nm e 2199-2255 nm corrispondenti alle vibrazioni di stretching C-H + deformazione C-H della regione di combinata dello spettro PET. Mentre, con il metodo VIP sono state selezionate le bande spettrali 1138-1194 nm coincidenti con i legami C-H<sub>2</sub> e C-H della terza regione armonica, 1673-1729 nm corrispondenti al legame C-H della seconda regione armonica e 2267-2324 nm correlati alle vibrazioni di stretching di C-H + deformazione CH della regione di combinazione dello spettro PET. Le bande spettrali selezionate dai metodi i-PLS-DA e VIP sovrapposti agli spettri medi delle classi PET e contaminanti sono mostrate nella Figura 6.5.

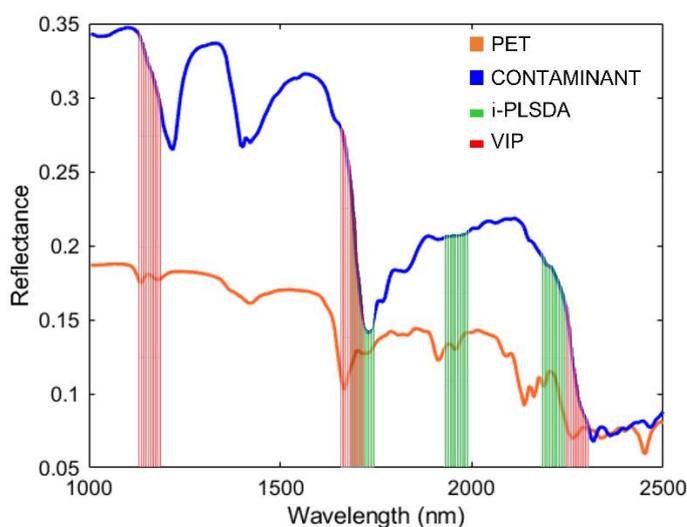


Figura 6.5. Grafico che mostra i risultati della sovrapposizione delle bande spettrali, selezionate dai metodi i-PLS-DA e VIP, sugli spettri grezzi medi delle classi PET e contaminanti.

I risultati del classificatore i-PLS-DA, in termini di immagini predittive, per i set di validazione e test sono mostrati nella Figura 6.6.

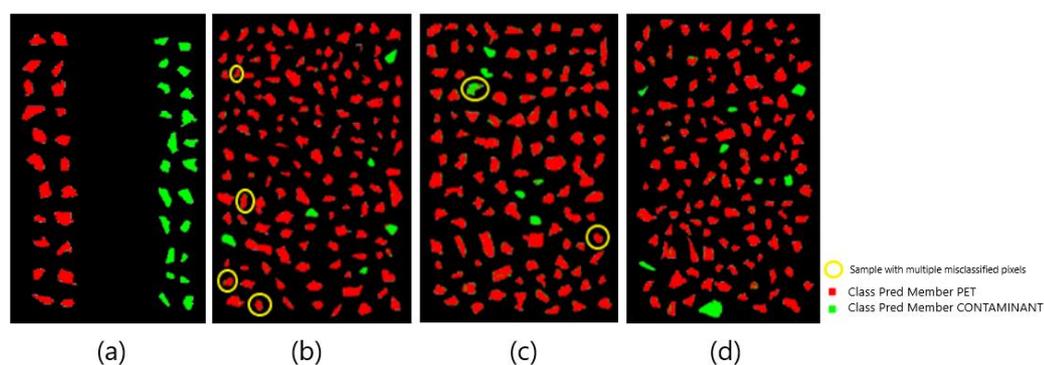


Figura 6.6. Mappe predittive ottenute con il classificatore i-PLS-DA per i set di dati di validazione (a), Test-1 (b), Test-2 (c) e Test-3 (d).

Le classi di PET e contaminanti sono state predette correttamente nel dataset di validazione (Figura 6.6a), mentre gli altri dataset mostrano alcuni pixels non correttamente classificati dovuti all'effetto bordo (Figure 6.6b, c e d) e alcuni campioni attribuiti alla classe errata (contrassegnati da cerchi gialli nelle Figure 6.6b e c), ovvero nel Test-1: 4 campioni mal assegnati (cfr. Figure 6.1c e 6.6b) e nel Test-2: 2 campioni con assegnazione errata (cfr. Figure 6.1d e 6.6c). Le prestazioni di classificazione, basate sul rilevamento dei pixels, ottenute tramite il modello i-PLS-DA hanno rivelato valori di sensibilità e specificità in calibrazione, cross-validation e predizione da 0,90 a 0,98 (Tabella 6.2).

I risultati della classificazione ottenuti dal classificatore VIP-PLS-DA sono mostrati tramite le mappe di predizione (Figura 6.7). Le classi di PET e contaminanti sono state predette correttamente nel dataset di validazione (Figura 6.7a), mentre gli altri dataset mostrano alcuni pixels, anche in questo caso, non correttamente classificati a causa dell'effetto bordo (Figure 6.7b, c e d) e alcuni campioni interamente assegnati alla classe errata (contrassegnati da cerchi gialli nelle Figure 6.7b e c), ovvero Test-1: 1 campione errato (cfr. Figure 6.1c e 6.7b) e Test-2: 2 campioni mal assegnati (cfr. Figure 6.1d e 6.7c). Le prestazioni di classificazione, basate sui pixels, ottenute dal classificatore VIP-PLS-DA mostrano valori di sensibilità e specificità, nelle fasi di calibrazione, cross-validation e predizione da 0,97 a 0,99 (Tabella 6.2).

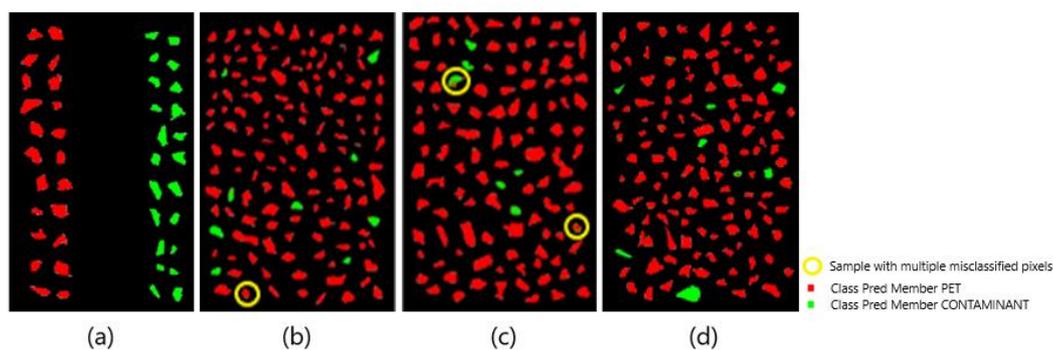


Figura 6.7. Mappe predittive del classificatore VIP-PLS-DA per i set di validazione (a), Test-1 (b), Test-2 (c) e Test-3 (d).

Tabella 6.2. Valori medi delle prestazioni dei classificatori i-PLSDA e VIP-PLS-DA per la classe PET nelle fasi di calibrazione, cross-validation e predizione. LVs adoperati: 3.

i-PLS-DA	Sensibilità		Specificità	
	Calibrazione	0,97	0,98	

	<b>Cross-validation</b>	0,97	0,97
	<b>Predizione</b>	0.97	0.90
	<b>Calibrazione</b>	0.99	0.98
<b>VIP</b>	<b>Cross-validation</b>	0.99	0.98
	<b>Predizione</b>	0.99	0.97

Le prestazioni di accuratezza, in termini di pixel, nelle fasi di cross-validation e di predizione, sono state confrontate nella Tabella 6.3.

Più in dettaglio, buone prestazioni sono state ottenute con entrambi i metodi di selezione delle variabili (ad es. accuratezza in predizione (i-PLSDA) = 0,94 e l'accuratezza in predizione (VIP-PLS-DA) = 0,98). Inoltre, i risultati risultano molto vicini a quelli raggiunti con il modello PLS-DA a spettro completo (considerata una classificazione ideale) con un'accuratezza in predizione di 1,00.

In conclusione, il classificatore VIP-PLS-DA è stata la migliore tecnica di riduzione delle variabili in termini di valori medi di sensibilità, specificità ed accuratezza.

Tabella 6.3. Performance di classificazione nelle fasi di predizione e di cross-validation in termini di valori medi di accuratezza.

<b>Modelli</b>	<b>Accuratezza (Pred)</b>
Full spectrum PLS-DA	1,00
i-PLS-DA	0,94
VIP-PLS-DA	0,98

### 6.1.1.3. Conclusioni

I risultati hanno dimostrato la possibilità di ottenere una buona identificazione del contaminante in plastica in un prodotto omogeneo post-consumo in scaglie, in questo caso fatto di PET, non solo considerando l'intero intervallo spettrale investigato, ma anche utilizzando un numero ridotto di lunghezze d'onda. I migliori risultati di predizione sono stati forniti dal metodo VIP-PLS-DA, con valori medi di sensibilità, specificità ed accuratezza vicini alla PLS-DA a spettro completo, considerato come modello predittivo ideale, con una riduzione spettrale da 240 a 30, consentendo l'aumento della velocità di elaborazione nel riconoscimento automatico dei rifiuti in plastica esaminati. Concludendo, tale ricerca ha consentito la costruzione di una logica analitica più semplice e potenzialmente raggiungibile con costi energetici ridotti se applicata a livello industriale, entrambi requisiti necessari per uno sviluppo sostenibile delle risorse.

## 6.1.2. Approccio metodologico 2: CARS - PLS-DA

### 6.1.2.1. Materiali e Metodi

I campioni selezionati per il presente caso studio sono costituiti da 72 scaglie suddivise in un dataset di calibrazione (18 scaglie di PET e 18 contaminanti) (Figura 6.8a) e in un dataset di validazione (18 PET e 18 di contaminanti) (Figura 6.8b).

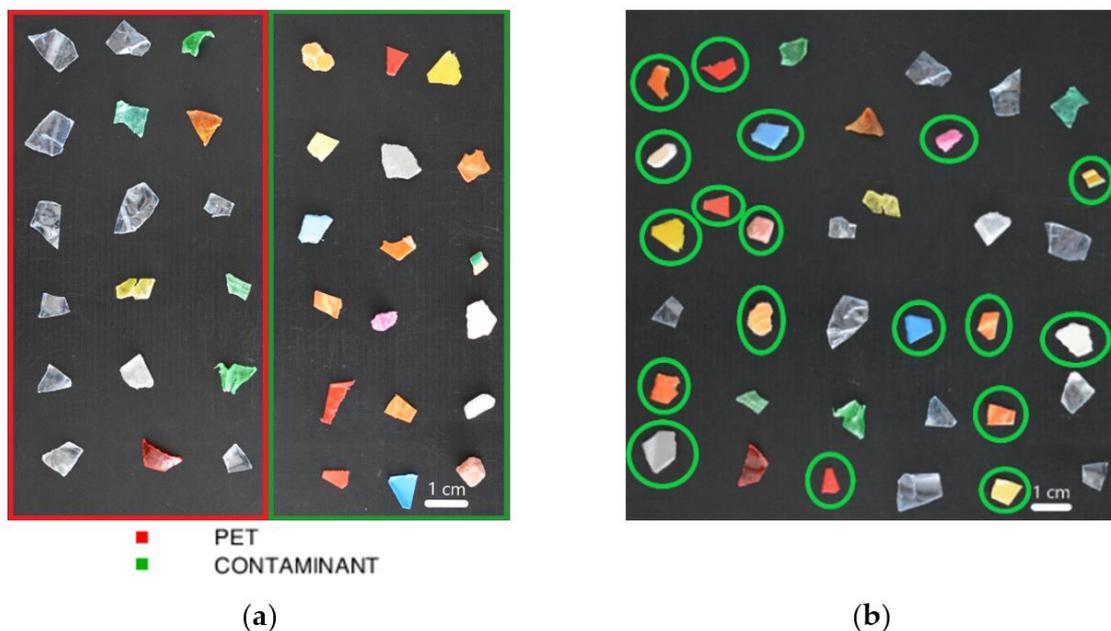


Figura 6.8. Immagine sorgente del dataset di calibrazione che mostra le scaglie di PET (nel riquadrato rosso) e i contaminanti (nel riquadrato verde) (a); foto del dataset di validazione che mostra le scaglie di PET e i contaminanti (quest'ultimi contrassegnati da cerchi verdi) (b).

L'acquisizione dei dati è stata effettuata mediante il sistema iperspettrale SISUChem XL™ Chemical Imaging Workstation (Specim, Spectral Imaging Ltd,

Oulu, Finlandia) (v. capitolo 4), che lavora nella regione spettrale dello SWIR (1000 - 2500 nm). Mentre, per l'elaborazione dei dati e la costruzione del modello di classificazione, è stato utilizzato il PLS\_toolbox (versione 9.0; Eigenvector Research, Inc.) in ambiente Matlab® (versione R2021a, The Mathworks, Inc.). In particolare, sono state eseguite una fase di pre-processamento dei dati per migliorare le caratteristiche spettrali acquisite e un'analisi esplorativa dei dati basata sull'analisi dei componenti principali (PCA) per eseguire un'analisi esplorativa dei dati, per identificare e rimuovere i valori anomali (Bro e Smilde, 2014).

È stato applicato il metodo CARS, che simula la teoria dell'evoluzione darwiniana della "sopravvivenza del più adatto" (Li et al., 2009; Wang et al., 2018), per eliminare le variabili irrilevanti e per selezionare una combinazione ottimale di lunghezze d'onda efficaci e utili a riconoscere le classi in esame.

Sono state testate diverse strategie di pre-processamento dei dati, in base a quelle più applicate ai dati nell'infrarosso (v. capitolo 5), quali l'algoritmo SNV, applicato per ridurre gli effetti di scattering nei dati spettrali e per ottenere una linearizzazione generale della relazione tra segnale e concentrazione ; la derivazione (metodo Savitzky–Golay), utilizzato per rimuovere il segnale di base non importante dai dati e per enfatizzare le differenze spettrali con il secondo ordine polinomiale e una finestra a 15 punti; l'algoritmo MSC, utilizzato per rimuovere artefatti o imperfezioni dai dati, come l'effetto dello scattering indesiderato della luce; lo Smoothing (routine Savitzky–Golay), utilizzato come filtro passa basso (con una finestra di 15 punti) per rimuovere il rumore ad alta frequenza dovuto al processo di derivazione; l'algoritmo Detrend, applicato per rimuovere gli effetti dello spostamento della linea di base e della curvilinearità; l'algoritmo Mean Center (MC), adoperato come metodo di centraggio dei dati.

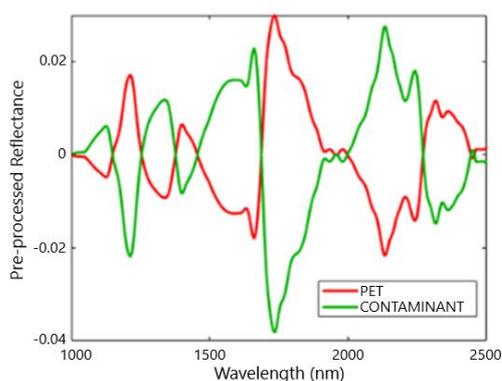
I set di pre-processamento utilizzati, dunque, per la presente sperimentazione sono i seguenti:

- Set 1: Detrend + Smoothing + MC;
- Serie 2: SNV + MC;
- Set 3: MSC + Derivato + MC.

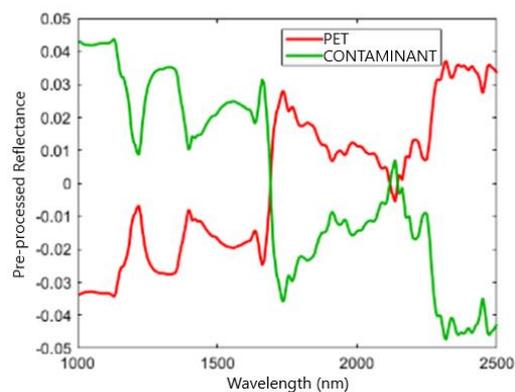
Per ciascun set di algoritmi sono stati costruiti dei modelli PLS-DA, al fine di valutare quello che mostra la migliore accuratezza nell'identificare le due classi di polimero, ovvero PET e contaminanti.

#### 6.1.2.2. Risultati sperimentali

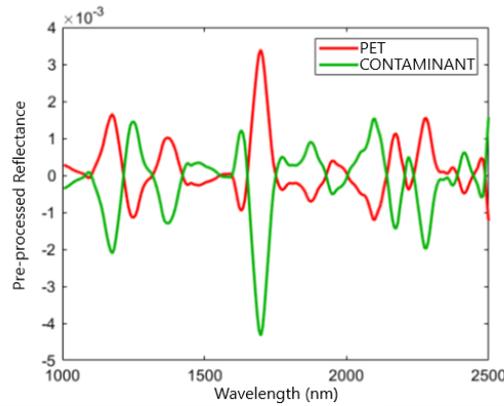
Gli spettri di riflettanza medi grezzi sono mostrati in Figura 6.2. Mentre, gli spettri pre-processati per i tre set di pre-processamento utilizzati sono mostrati in Figura 6.9.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.9. Spettri medi pre-processati delle classi PET e contaminanti nell'intervallo SWIR per le tre combinazioni di pre-processamento: Set 1: Detrend + Smoothing + MC (a); Set 2: SNV + MC (b); e Set 3: MSC + Derivato + MC (c).

Le lunghezze d'onda selezionate con il metodo CARS, per ciascun set di pre-processamento sono mostrate nella Tabella 6.4.

Tabella 6.4. Elenco delle lunghezze d'onda selezionate utilizzando il metodo CARS per i tre set di pre-processamento.

Set	Algoritmi di Pre-processamento	Lunghezze d'onda selezionate (nm)	Numero di lunghezze d'onda
1	Detrend + Smoothing + MC	1000, 1018, 1024, 1030, 1308, 1314, 1320, 1327, 1333, 1339, 1723, 1729, 1905, 1911, 1917, 2086, 2092, 2099, 2105, 2249, 2255, 2261, 2442, 2448 and 2454	25
2	SNV + MC	1000, 1018, 1024, 1030, 1131, 1207, 1308, 1314, 1320, 1327, 1333, 1339, 1346, 1346, 1654, 1723, 1911, 1917, 1923, 2249,	29

		2255, 2261, 2448, 2454, 2479, 2486, 2492, 2498 and 2500	
3	MSC + Derivative + MC	1049, 1055, 1062, 1119, 1291, 2217, 2224, 2274, 2280, 2286, 2292, 2299, 2411 and 2417	14

I risultati della PCA associata al Set 1 (Detrend + Smoothing + MC) sono mostrati di seguito. Lo scores plot della PCA e i relativi loadings sono mostrati nella Figura 6.10. La maggior parte della varianza è stata catturata dalle prime due PCs, come mostrato nello scores plot (Figura 6.10a), dove PC1 e PC2 esprimono rispettivamente il 74,09% e il 21,07% della varianza catturata. Dallo scores plot della PCA, inoltre, è possibile visualizzare una soddisfacente separazione tra le nuvole degli scores delle due classi analizzate (ovvero PET e contaminanti), con una bassa sovrapposizione di nuvole nel quarto quadrante. Più in dettaglio, gli scores della classe PET, a causa della bassa varianza spettrale e dell'elevata uniformità rilevata nei campioni, si presentano più raggruppati rispetto agli scores della classe dei contaminanti. La varianza di quest'ultima è, infatti, maggiore della classe PET, poiché influenzata dalla combinazione spettrale di diversi polimeri, come ben evidente nello scores plot della PCA.

Il loadings plot delle PC1 e PC2 è mostrato nella Figura 6.10b. La principale varianza per la PC1 è data dalle lunghezze d'onda intorno a 1240 e 1720 nm per i valori positivi, mentre per i valori negativi è data principalmente dalle lunghezze d'onda intorno a 1320 e 2100 nm. La PC2 è stata principalmente influenzata da lunghezze d'onda intorno a 1730, 1910 e 2100 nm per valori positivi, mentre i valori negativi sono stati evidenziati dalle lunghezze d'onda intorno a 1005 e 2450 nm.

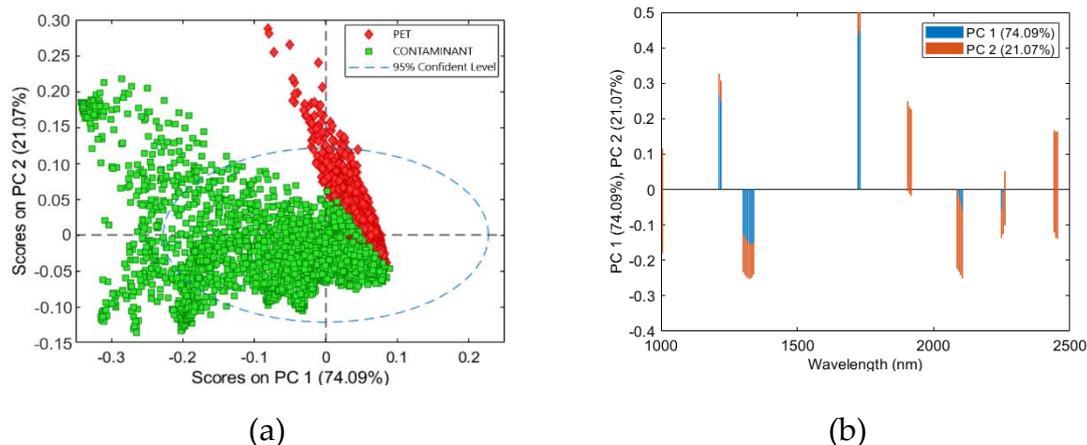


Figura 6.10. Risultati della PCA per il set di pre-processamento 1 (Detrend + Smoothing + MC): scores plot (PC1-PC2) (a) e loadings plot di PC1 e PC2 relativi alle classi PET e contaminanti (b).

I risultati della PCA associata al Set 2 (SNV + MC) sono mostrati di seguito. Lo scores plot della PCA e il loadings plot sono mostrati nella Figura 6.11. La PCA ha mostrato una varianza catturata del 95,07% con 3 PCs. La migliore separazione tra i clusters delle classi PET e contaminanti è stata consentita tramite la combinazione PC1 - PC2, come mostrato nello scores plot (Figura 6.11a). La separazione dei clusters risulta molto evidente con pochi pixels sovrapposti rispetto ai precedenti set di pre-processamento. Il cluster della classe PET si trova, quindi, localizzato principalmente nel primo e nel secondo quadrante, mentre la distribuzione degli scores della classe contaminanti è localizzata principalmente nel terzo e nel quarto quadrante. Entrambi i clusters, dunque, hanno mostrato una distribuzione della varianza simile. Pertanto, l'approccio Set 2 di pre-processamento (SNV + MC) ha consentito di ridurre al minimo la varianza intra-classe, enfatizzando le differenze tra le due classi in esame. Il loadings plot di PC1 - PC2 è mostrato nella Figura 6.11b. La varianza PC1 è stata data principalmente per valori positivi dalle lunghezze d'onda intorno a 1720, 2250 e 2480 nm e per

valori negativi dalle lunghezze d'onda intorno a 1020, 1130 e 1326 nm. PC2 è stato per lo più contrassegnato per i valori positivi dalle lunghezze d'onda intorno a 1206, 1720 e 1920 nm e per i valori negativi dalle lunghezze d'onda intorno a 1650 e 2255 nm.

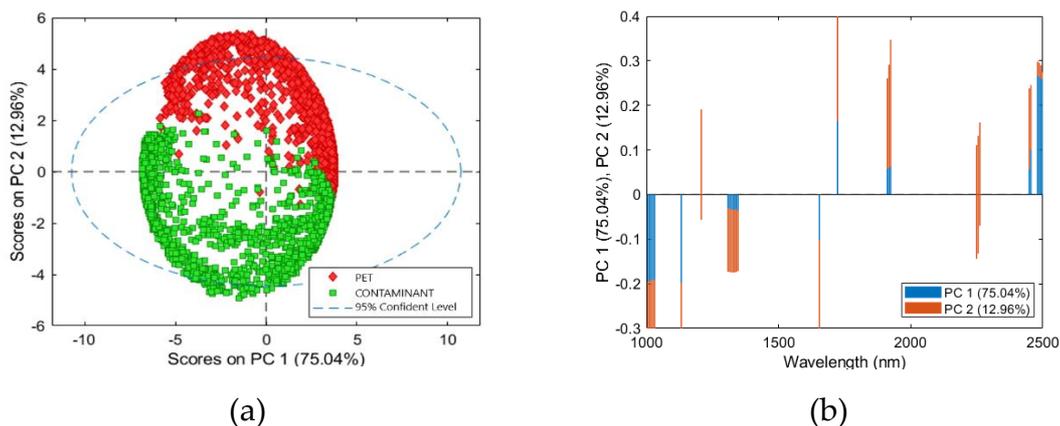


Figura 6.11. Risultati della PCA per il set di pre-processamento 2 (SNV + MC): scores plot (PC1-PC2) (a) e loadings plot di PC1 e PC2 relativi alle classi PET e contaminanti (b).

I risultati della PCA associata al Set 3 (MSC + 1°Derivata + MC) sono mostrati di seguito. Lo scores plot della PCA e il loadings plot sono mostrati nella Figura 6.12. La PCA ha mostrato una varianza catturata del 95,59% con 3 PCs. La migliore separazione tra PET e contaminanti è stata raggiunta da PC1 - PC2. Lo scores plot, inoltre, mostra la separazione delle due classi PET e contaminanti in due clusters e una bassa sovrapposizione nella zona centrale (Figura 6.12a). La nuvola degli scores della classe PET è localizzata principalmente nel primo quadrante, mentre gli scores della classe contaminanti sono localizzati principalmente nel secondo quadrante. Pertanto, anche il Set 3 ha consentito di ridurre al minimo la varianza intra-classe e di preservare le differenze spettrali tra

le due classi. Lo scores plot PC1- PC2 è mostrato nella Figura 6.12b. La varianza della PC1 è data principalmente, per i valori positivi, dalle lunghezze d'onda intorno a 2274 nm, e per i valori negativi dalle lunghezze d'onda intorno a 2300 nm. Mentre, la PC2 è influenzata principalmente per i valori positivi dalle lunghezze d'onda intorno a 1050 nm e per i valori negativi dalle lunghezze d'onda intorno a 1060 nm.

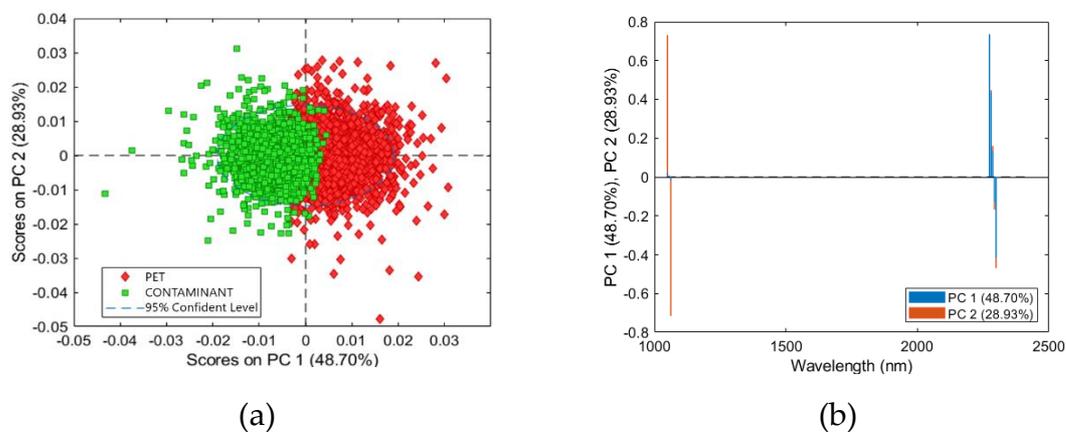


Figura 6.12. Risultati della PCA per il Set 3 (MSC + Derivato + MC): scores plot (PC1-PC2) (a) e loadings plot di PC1 e PC2 relativi alle classi PET e contaminanti (b).

Partendo dalle caratteristiche rilevate dall'analisi esplorativa mediante PCA per ciascun set di pre-processamento, combinati alle variabili selezionate con il metodo CARS, è stato costruito un modello PLS-DA. Il numero corretto di LVs è stato scelto in base alla differenza più piccola esistente tra l'errore quadratico medio per la calibrazione (RMSEC) e per la cross-validation (RMSECV) (Tabella 6.5). Nel dettaglio, il modello PLS-DA + Set 1 (Detrend + Smoothing + MC) ha mostrato una varianza catturata del 96,66% con 4 LVs; il modello PLS-DA + Set 2 (SNV + MC) ha mostrato una varianza catturata del 98,64% con 3 LVs e, infine, il

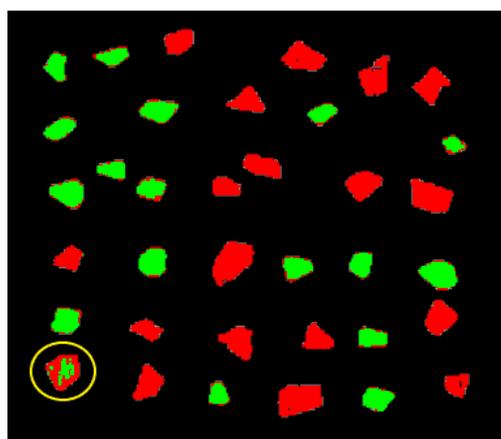
modello PLS-DA + Set 3 (MSC + Derivative + MC) ha mostrato una varianza catturata del 93,68% con 3 LVs.

Le mappe predittive risultanti dall'utilizzo preliminare delle 3 diverse strategie di pre-processamento (ovvero, Set 1: Detrend + Smoothing + MC, Set 2: SNV + MC e Set 3: MSC + Derivative + MC) applicate all'insieme ridotto di lunghezze d'onda, risultanti dall'elaborazione CARS e l'ulteriore modellazione PLS-DA sono mostrate in Figura 6.13. Complessivamente, in tutti i modelli, i campioni di PET e i contaminanti sono stati correttamente riconosciuti. L'unica eccezione si riscontra nei risultati ottenuti con il Set 1 (Detrend + Smoothing + MC), che mostra un campione non perfettamente classificato (evidenziati con un cerchio giallo nella Figura 6.13). I risultati ottenuti dai modelli PLS-DA relativi al Set 2 (SNV + MC) e Set 3 (MSC + 1°Derivata + MC) hanno mostrato una qualità di previsione simile, con pochi pixels di errata classificazione principalmente dovuti all'effetto bordo, i quali non influiscono in modo significativo sul corretto riconoscimento complessivo dei campioni.

Le prestazioni di classificazione sono mostrate nella Tabella 6.6, rivelando valori di sensibilità e specificità in calibrazione, cross-validation e predizione che vanno da 0,95 a 0,99. Mentre, i valori di accuratezza nella predizione variano da 0,96 a 0,99, confermando la buona qualità di tutti i modelli PLS-DA combinati con la selezione delle variabili. Sulla base dei parametri di prestazione misurati, i Set 2 e Set 3 mostrano un risultato simile in termini di sensibilità e specificità ed accuratezza. Tuttavia, il Set 3 risulta preferibile poiché utilizza un numero minore di lunghezze d'onda (14 per il Set 3 contro 29 per il Set 2).

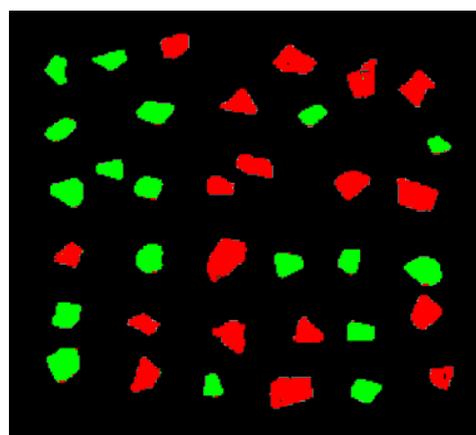
Tabella 6.5. RMSEC e RMSECV per i tre modelli PLS-DA costruiti con i set di pre-processamento: Set 1, 2 e 3.

Set	Classi	RMSEC	RMSECV	LVs
Set 1	PET	0.247965	0.248336	4
(Detrend + Smoothing + MC)	Contaminanti	0.247965	0.248336	
Set 2	PET	0.237705	0.237803	3
(SNV + MC)	Contaminanti	0.237705	0.237803	
Set 3	PET	0.126412	0.126612	3
(MSC + Derivative + MC)	Contaminanti	0.126412	0.126612	



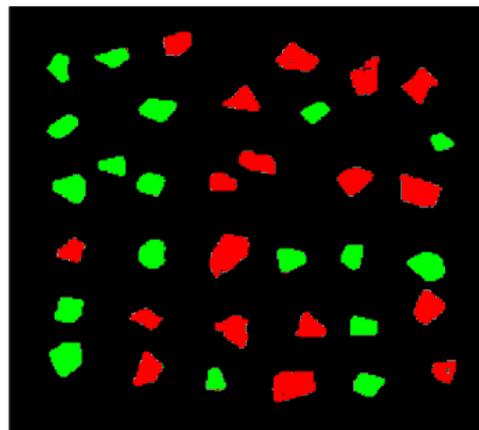
■ PET  
■ CONTAMINANT  
○ Sample with multiple misclassified pixels

(a)



■ PET  
■ CONTAMINANT

(b)



■ PET  
■ CONTAMINANT

(c)

Figura 6.13. Mappe predittive dei modelli PLS-DA per le 3 combinazioni di algoritmi e le relative lunghezze d'onda: Set 1 (a), Set 2 (b) e Set 3 (c).

Tabella 6.6. Performance di classificazione dei modelli PLS-DA, con variabili ridotte, per le fasi di calibrazione (CAL), cross-validation (CV) e predizione (Pred).

Modelli PLS-DA	Classi	Sensibilità	Specificità	Accuratezza (Pred)	
Set 1 + PLS-DA (4 LVs)	CAL	PET	0.974	0.989	
		Contaminanti	0.989	0.974	
	CV	PET	0.974	0.988	0.969
		Contaminanti	0.988	0.974	
	PRED	PET	0.983	0.957	
		Contaminanti	0.957	0.983	
Set 2+ PLS-DA (3 LVs)	CAL	PET	0.992	0.999	
		Contaminanti	0.999	0.992	0.987
	CV	PET	0.992	0.999	

		Contaminanti	0.999	0.992	
	<b>PRED</b>	PET	0.995	0.979	
		Contaminanti	0.979	0.995	
<b>Set 3+ PLS-DA</b> (3 LVs)	<b>CAL</b>	PET	0.986	0.998	
		Contaminanti	0.998	0.986	
	<b>CV</b>	PET	0.986	0.998	0.991
		Contaminanti	0.998	0.986	
	<b>PRED</b>	PET	0.994	0.988	
		Contaminanti	0.988	0.994	

Le prestazioni del classificatore PLS-DA a spettro completo combinato al Set 3 sono state confrontate con quelle ottenute in modalità di selezione delle variabili (CARS) con lo stesso set di pre-processamento. In dettaglio, il modello PLS-DA a spettro completo ha mostrato una varianza catturata del 99,39% con 5 LVs. I risultati della predizione della PLS-DA a spettro completo sono mostrati nella Figura 5.1.14. In particolare, entrambe le classi risultano predette correttamente, con valori di sensibilità, specificità ed accuratezza da 0,98 a 1,00 per entrambe le classi (Tabella 6.7).

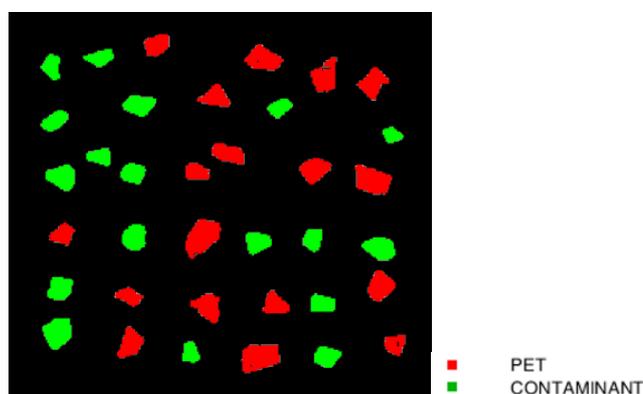


Figura 6.14. Mappe predittive per il modello PLS-DA a spettro completo costruito con il Set 3.

Tabella 6.7. Prestazioni di classificazione del modello Full spectrum PLS-DA utilizzando il Set 3: MSC + Derivata + MC, per le fasi di calibrazione (CAL), cross-validation (CV) e predizione (Pred).

Full spectrum PLS-DA model		Classi	Sensitività	Specificità	Accuratezza (Pred)
Full spectrum PLS-DA + Set 3	CAL	PET	0.98	0.99	1.00
		Contaminanti	0.99	0.98	
	CV	PET	0.98	0.99	
		Contaminanti	0.99	0.98	
	PRED	PET	1.00	1.00	
		Contaminanti	1.00	1.00	

Il modello PLS-DA + Set 3 applicato all'ipercubo a spettro completo ha mostrato risultati di predizione simili al modello PLS-DA + Set 3 + CARS (14 lunghezze d'onda). In dettaglio, dai valori di sensibilità, specificità ed accuratezza dei due modelli, si può notare un leggero aumento di pixel/spettri errati nel modello PLS-DA con le 14 variabili selezione. Tuttavia, dall'osservazione dell'immagine di predizione si nota che questi pixels classificati erroneamente si trovano principalmente lungo il bordo dei campioni.

### 6.1.2.3. Conclusioni

L'applicazione dell'imaging iperspettrale nell'intervallo spettrale dello SWIR è stata studiata per valutare la fattibilità di un metodo rapido e non distruttivo per l'identificazione di contaminanti di plastica in un prodotto post-consumo di scaglie in PET, producendo una materia prima secondaria di alta qualità. L'algoritmo CARS è stato testato come metodo di selezione delle variabili dopo l'applicazione di tre diverse sequenze di pre-processamento, per identificare la migliore combinazione per il riconoscimento di contaminanti con un numero limitato di lunghezze d'onda. Ciascun insieme di lunghezze d'onda selezionate con il metodo CARS sono state valutate da un modello PLS-DA. I migliori risultati di predizione nelle fasi di calibrazione e cross-validation sono stati forniti dalla combinazione di CARS e del Set 3 (MSC + derivato + MC), con una riduzione dei dati spettrali da 240 a 14 lunghezze d'onda. Inoltre, è stato effettuato un confronto tra le prestazioni del modello PLS-DA a spettro completo utilizzando il Set 3 (MSC + Derivative + MC) e quelle ottenute in modalità di selezione delle variabili con lo stesso set di pre-processamento. I risultati hanno dimostrato risultati predittivi simili, evidenziando ulteriormente la possibilità di identificare i contaminanti plastici all'interno di un prodotto di scaglie di PET post-consumo utilizzando un numero limitato di lunghezze d'onda, utili per velocizzare l'elaborazione dei dati nelle applicazioni di sorting on-line e controllo qualità.

## *6.2. Classificazione per tipologia di colore di scaglie di polietilene ad alta densità da imballaggio mediante HSI e Hierarchical PLS-DA*

Il presente studio è stato condotto per realizzare una strategia di classificazione del colore automatizzata, rapida ed efficiente, da applicare alla produzione industriale di scaglie di HDPE da imballaggio post-consumo di alta qualità. Le logiche di classificazione sviluppate si basano sull'HSI nel range del VIS (400-750 nm), in combinazione ad approcci di machine learning.

Sono stati, dunque, sviluppati due modelli di classificazione di diverso livello di dettaglio: 1) un modello PLS-DA per l'identificazione di 6 macro-classi di colore HDPE (ovvero bianco, blu, verde, rosso, arancione e giallo) e 2) un modello gerarchico basato sulla PLS-DA (Hi-PLS-DA) per una maggiore precisione e discriminazione delle diverse tonalità di colore delle scaglie di HDPE in esame, fornendo come output 14 classi di colore (quali due tipi di bianco, quattro tipi di blu, tre di verde, uno di rosso, due di arancione e due di giallo).

Tali approcci metodologici vengono proposti come logiche di smistamento basata su sensori ottici da applicare agli impianti di riciclo della plastica, ottimizzando l'output in base alle esigenze dell'impianto di riciclo stesso, consentendo di ottenere una materia prima secondaria di HDPE di diversi colori e di alta qualità, ottimizzando il processo di riciclo della plastica, in accordo con i principi dell'economia circolare.

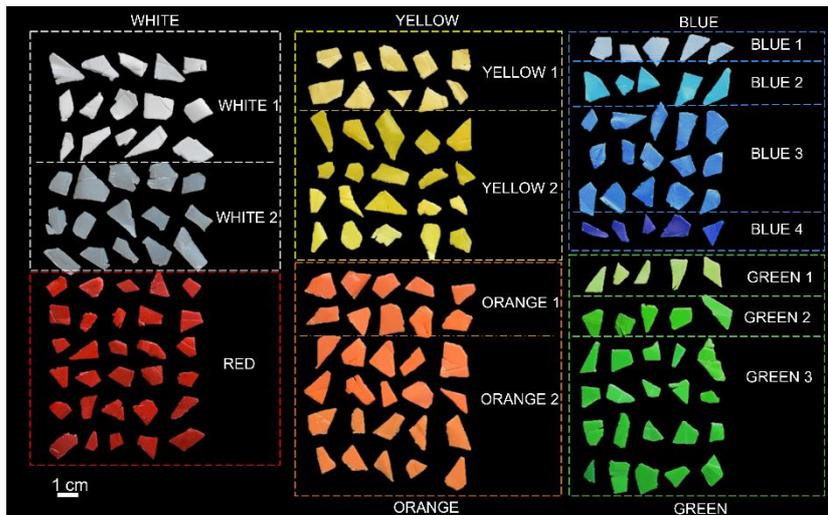
## 6.2.1. Materiali e Metodi

I campioni di plastica in esame sono stati forniti dall'impianto di riciclo Ecosistem s.r.l. situato a Lamezia Terme (Italia) (Figura 6.2.1a). Sono costituiti da rifiuti in scaglie di vario colore di flaconi di HDPE. Nel dettaglio, sono state selezionate 180 scaglie di vari colori (Figura 6.2.1b), suddivise in un dataset di calibrazione e uno di validazione, costituiti rispettivamente da circa il 70% e il 30% dei campioni (Figura 6.2.1c), per costruire e validare i modelli di classificazione.

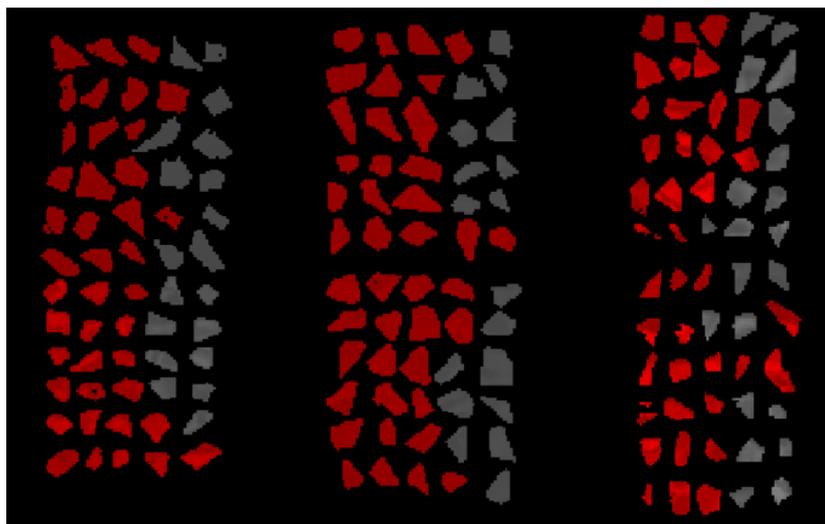
Le firme spettrali medie grezze nel VIS dei campioni di HDPE sono state inizialmente analizzate "visivamente" per rilevare e confrontare le loro caratteristiche, identificando sei classi principali di colore (bianco, blu, verde, rosso, arancione e giallo), come mostrato nella Figura 6.2.2b. Le sei classi di colore sono state ulteriormente suddivise in 14 sottoclassi in base alle sfumature di ciascun colore principale (due tipi di bianco, quattro tipi di blu, tre di verde, uno di rosso, due di arancione e due di giallo) (Figura 6.2.2b).



(a)



(b)



■ Calibration dataset    ■ Validation dataset

(c)

Figura 6.2.1. Campioni di HDPE in esame (a); foto dei campioni di HDPE suddivisi per le diverse classi colorimetriche (b); spettri medi grezzi delle sei classi principali di colori (c); immagine concettuale che delinea la suddivisione dei campioni nei dataset di calibrazione (in rosso) e di validazione (in grigio) (d).

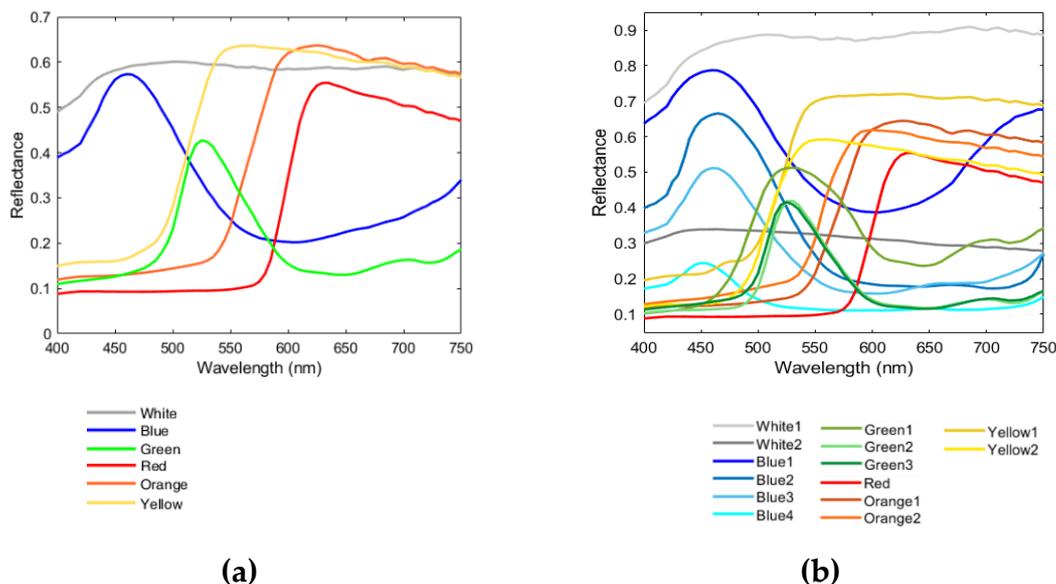


Figura 6.2.2. Spettri medi grezzi acquisiti nel VIS (400-750 nm) relativi alle 6 principali classi di colore (a) e delle 14 sottoclassi di colore (b) riscontrate nei campioni di HDPE.

L'acquisizione dei dati è stata eseguita tramite un sistema iperspettrale che lavora nel VIS, equipaggiato con un ImSpector V10E (Specim Ltd, Finlandia) (v. capitolo 4), con velocità di acquisizione di 12 mm/s e 850 frame. Per l'elaborazione dei dati e la costruzione dei modelli di classificazione, è stato utilizzato il PLS\_toolbox (versione 8.8; Eigenvector Research, Inc.) in ambiente Matlab® (versione R2020a, The Mathworks, Inc.).

Sono state adottate diverse strategie di pre-processamento, volte a ridurre il rumore derivato dall'acquisizione (come lo scattering della luce) e a evidenziare le differenze spettrali tra le classi studiate, seguendo le logiche comunemente adottate in letteratura (v. capitolo 5). Nel dettaglio, è stato scelto l'algoritmo SNV, per ridurre l'effetto di diffusione della luce prodotto durante l'acquisizione;

l'algoritmo Smoothing, come filtro passa basso utile a rimuovere il rumore ad alta frequenza dagli spettri con una finestra di 15 punti; la derivazione come filtro passa-alto con diversi punti finestra; l'algoritmo MC come metodo di centraggio dei dati.

L'analisi esplorativa dei dati iperspettrali è stata eseguita tramite PCA, con l'obiettivo di fornire una panoramica dei dati multivariati e di esplorare la variabilità intra- e inter-classe.

Per raggiungere diversi livelli di discriminazione del colore dei rifiuti in plastica, seguendo le esigenze del mercato e degli impianti di riciclo, sono stati costruiti i seguenti modelli di classificazione:

- un modello PLS-DA a 6 classi di colore per l'identificazione delle principali tipologie di colore riscontrate nelle scaglie di HDPE in esame, quali: bianco, blu, verde, rosso, arancione e giallo;
- un modello Hi-PLS-DA di 14 classi di colore per l'identificazione delle diverse sfumature delle suddette 6 classi di colore principali, ovvero: due tipi di bianco, quattro tipi di blu, tre di verde, uno di rosso, due di arancione e due di giallo.

L'approccio multi-livello scelto, basato sulla modellazione gerarchica di più modelli PLS-DA, prevede la risoluzione di problemi caratterizzati da più passaggi, andando dal più semplice al più complesso, combinati in un'unica struttura gerarchica (Sendin et al., 2021). La struttura finale del modello sviluppato a 14 classi-Hi-PLS-DA, basato su 10 rules/nodi è mostrata nella Figura 6.2.3, da cui è possibile comprendere a livello visivo le relazioni esistenti tra i vari nodi. Mentre, nella Tabella 6.2.1 sono elencati gli algoritmi di pre-processamento utilizzati per

agevolare l'analisi esplorativa e conseguentemente la costruzione del modello a 6 classi e il modello a 14 classi.

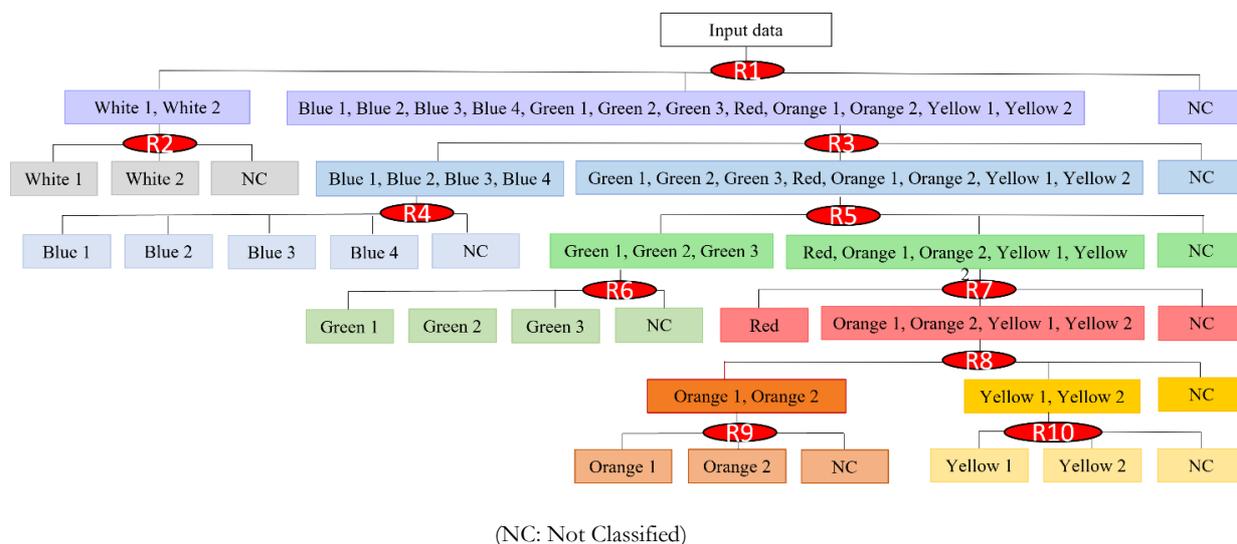


Figura 6.2.3. Struttura del classificatore Hi-PLS-DA, simile a un dendrogramma, sviluppata per le 14 classi di colore dei campioni in scaglie di HDPE, ovvero: White 1, White 2, Blue 1, Blue 2, Blue 3, Blue 4, Green 1, Green 2, Green 3, Red, Orange 1, Orange 2, Yellow 1 e Yellow 2.

In aggiunta, al fine di valutare la complessità dei modelli di classificazione e selezionare il numero appropriato di LVs, ciascun modello è stato convalidato utilizzando il metodo Venetian blind (v. capitolo 5) e assumendo un numero di suddivisioni di dati pari a 10. Inoltre, le prestazioni di classificazione dei modelli PLS-DA e Hi-PLS-DA sono state valutate dalla matrice di confusione (dove le celle diagonali corrispondono al numero di pixel classificati correttamente e le altre celle corrispondono al numero di pixel non correttamente classificati) e dalle metriche di prestazione comunemente utilizzate, vale a dire, sensibilità (Sen), specificità (Spe) e accuratezza (Acc), (v. capitolo 5).

Tabella 6.2.1. Algoritmi di pre-processamento selezionati per i modelli PLS-DA e Hi-PLS-DA.

<b>Algoritmi di pre-processamento</b>	
<b>PLS-DA</b>	SNV, Smoothing
<b>6 classi di colore</b>	(finestra: 15 punti), MC
<b>Rule 1: White 1-2 vs altre classi</b>	SNV, Smoothing (finestra: 15 punti), MC
<b>Rule 2: White 1 vs White 2</b>	SNV, 1° Derivata (ordine: 2, finestra: 33 punti), MC
<b>Rule 3: Blue 1-2-3-4 vs altre classi</b>	SNV, MC
<b>Hi-PLS-DA</b>	SNV, 1° Derivata (ordine: 2, finestra: 15 punti), MC
<b>14 classi di colore</b>	1° Derivata (ordine: 2, finestra: 15 punti), MC
<b>Rule 4: Blue 1 vs Blue 2 vs Blue 3 vs Blue 4</b>	SNV, 1° Derivata (ordine: 2, finestra: 15 punti), MC
<b>Rule 5: Green 1-2-3 vs altre classi</b>	1° Derivata (ordine: 2, finestra: 15 punti), MC
<b>Rule 6: Green 1 vs Green 2 vs Green 3</b>	SNV, 1° Derivata (ordine: 2, finestra: 15 punti), MC
<b>Rule 7: Red vs altre classi</b>	1° Derivata (ordine: 2, finestra: 15 punti), MC
<b>Rule 8: Orange 1-2 vs Yellow 1-2</b>	1° Derivata (ordine: 2, finestra: 15 punti), MC

<b>Rule 9: Orange 1 vs Orange 2</b>	1° Derivata (ordine: 2, finestra: 15 punti), MC
<b>Rule 10: Yellow 1 vs Yellow 2</b>	SNV, MC

## 6.2.2. Risultati sperimentali

Di seguito viene descritta l'analisi esplorativa ottenuta mediante PCA, le cui informazioni sono state utili alla costruzione del modello PLS-DA a 6 classi.

Come mostrato nella Figura 6.2.4, la maggior parte della varianza è espressa dalle prime due PCs, dove PC1 e PC2 spiegano rispettivamente il 72,44% e il 22,24% della varianza totale. In dettaglio, lo scores plot PC1- PC2 ha evidenziato 6 nuvole corrispondenti a 6 classi di colore: blu, verde, arancione, rosso, bianco e giallo. Nel dettaglio, la nuvola degli scores relativi alla classe bianco (White) mostra un'elevata variabilità ed è distribuita in un'area abbastanza centrale del grafico, con una maggiore prevalenza nel primo e nel secondo quadrante. Gli scores della classe verde (Green) sono localizzati principalmente nel primo quadrante e una piccola parte nel secondo. Gli scores della classe giallo (Yellow) sono identificati nel secondo quadrante. Gli scores della classe arancione (Orange) e rosso (Red) sono localizzati nel terzo quadrante e infine la nuvola degli scores della classe blu (Blue) si trova nel quarto quadrante.

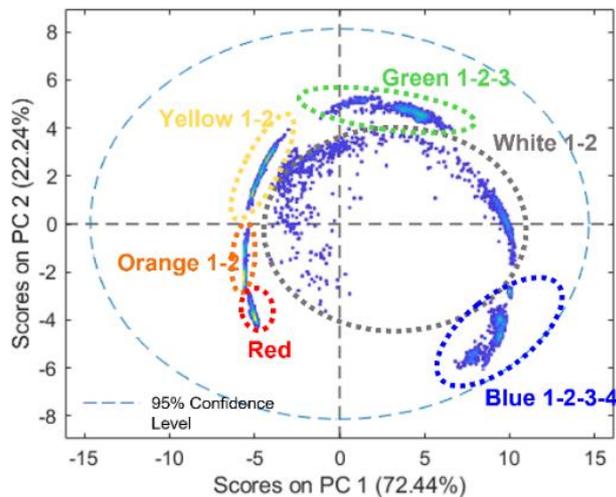


Figura 6.2.4. Scores plot PC1 - PC2 relativo al dataset di calibrazione.

Per quanto concerne le informazioni raccolte per il modello Hi-PLS-DA a 14 classi di colore, lo scores plot della PCA mostrato nella Figura 6.2.4 è stato utile per costruire la Rule 1 del classificatore gerarchico, considerando due cluster di pixels: un primo gruppo relativo alle scaglie bianche (White 1-2) e un secondo -gruppo relativo alle altre classi di colore. Di conseguenza, la Rule 1 ha permesso la separazione in due classi: scaglie bianche e scaglie di altri colori. Mentre, gli scores plot della PCA dalla Rule 2 alla Rule 10 sono riportati nella Figura 6.2.5.

Per distinguere le classi di colore “White 1” da “White 2”, è stata creata la Rule 2. Nel dettaglio, lo scores plot della PCA (Figura 6.2.5a) mostra come le prime due PCs siano state utili a separare le due classi, in cui PC1 e PC2 rappresentano rispettivamente il 71,40% e il 16,87% della varianza totale. Inoltre, gli scores del “White 1” e del “White 2” (rispettivamente secondo e quarto quadrante) appaiono abbastanza distinti in due nuvole.

La Rule 3, invece, ha permesso di distinguere il macro-gruppo dei blu (“Blue 1-2-3-4”) dalle altre classi (“Green 1-2-3”, “Red”, “Orange 1-2” e “Yellow 1-2”). Lo scores plot della PCA delle prime due PCs è mostrato nella Figura 5.2.5b, dove PC1

e PC2 spiegano rispettivamente il 57,93% e il 36,00% della varianza totale. Nel dettaglio, è stata ottenuta una significativa separazione del gruppo dei “blu” dalle altre classi nel quarto quadrante.

La separazione tra campioni di diverse sfumature di blu è stata ottenuta con la Rule 4. Lo scores plot delle prime due PCs è mostrato nella Figura 6.2.5c. In particolare, la PC1 e la PC2 spiegano rispettivamente il 55,63% e il 34,56% della varianza totale. Come mostrato nello scores plot della PCA, è stata ottenuta una buona separazione tra le quattro nuvole presenti. In dettaglio, “Blue 1” è localizzato tra il primo e il secondo quadrante, “Blue 2” e “Blue 3” rispettivamente nel terzo e quarto quadrante, e “Blue 4” è posizionato nella zona centrale del grafico, con una concentrazione principale nel quarto quadrante.

La separazione tra il macro gruppo “Green 1-2-3” dalle altre classi (“Red”, “Orange 1-2” e “Yellow 1-2”) è stata ottenuta con la Rule 5. Nel dettaglio, la PC1 e la PC2 spiegano rispettivamente il 67,29% e il 21,99% della varianza totale (Figura 6.2.5d). Lo scores plot della PCA ha mostrato come, in questa modalità, una separazione tra le classi coinvolte in questo set di dati può essere facilmente eseguita. In particolare, la nuvola degli scores della macro-classe “Orange 1-2” si trova nel primo quadrante, la nuvola degli scores della macro-classe “Yellow 1-2” nel secondo quadrante, la nuvola degli scores della macro-classe “Green 1-2-3” nel terzo quadrante e la nuvola degli scores della classe “Red” nel quarto quadrante.

La separazione tra i campioni di diverse sfumature di verde è stata ottenuta con la Rule 6. Le prime tre PCs ottenute dalla PCA sono state le più significative per effettuare la separazione tra le classi coinvolte. In particolare, lo scores plot PC1-PC3 è mostrato nella Figura 6.2.5e, dove PC1 e PC3 spiegano rispettivamente il 68,44% e il 7,30% della varianza totale. Gli scores della classe “Green 1” si trovano ben isolati nel primo e nel quarto quadrante del grafico, gli scores della classe

“Green 2” nel secondo quadrante, mentre gli scores della classe “Green 3” hanno una distribuzione più centrale e ampia tra il secondo e il terzo quadrante.

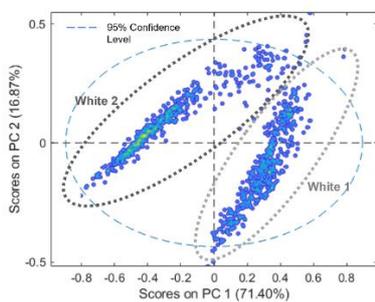
Per discriminare la classe di colore “Red” dalle altre classi (“Orange 1-2” e “Yellow 1-2”) è stata costruita la Rule 7. La PCA ha mostrato come le prime due PCs siano sufficienti per ottenere una buona separazione delle classi, in cui PC1 e PC2 rappresentano rispettivamente il 75,99% e il 18,75% della varianza catturata. Lo scores plot della PCA (Figura 6.2.5f), inoltre, mostra la nuvola degli scores della classe “Red” situata nel terzo quadrante, la nuvola degli scores della classe “Orange 1-2” nel secondo quadrante, la nuvola degli scores della classe “Yellow 1-2” nel primo e nel quarto quadrante.

La separazione tra le classi “Orange 1-2” e “Yellow 1-2” è stata ottenuta con la Rule 8. Lo scores plot delle prime due PCs è mostrato nella Figura 6.2.5g, dove PC1 e PC2 spiegano rispettivamente il 73,13% e il 22,01% della varianza totale. Lo scores plot della PCA, inoltre, mostra una notevole separazione delle due classi coinvolte, in cui gli scores della classe “Yellow 1-2” si trovano principalmente tra il primo e il secondo quadrante, mentre gli scores della classe “Orange 1-2” tra il terzo e il quarto quadrante.

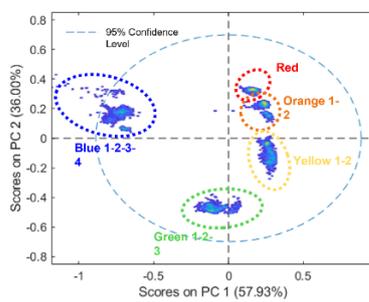
Per ottenere la separazione tra “Orange 1” e “Orange 2”, è stata costruita la Rule 9. Lo scores plot delle prime due PCs è mostrato nella Figura 6.2.5h, dove PC1 e PC2 spiegano rispettivamente il 59,02% e il 29,77% della varianza catturata. La nuvola degli scores della classe “Orange 1” ha mostrato una variabilità maggiore, localizzandosi nell'area centrale del grafico, in particolare tra il primo, il terzo e il quarto quadrante, mentre la nuvola degli scores della classe “Orange 2” è localizzata principalmente nel secondo quadrante.

La separazione tra “Yellow 1” e “Yellow 2” è stata raggiunta con la Rule 10. Dalla PCA si evinse come le prime tre PCs sono state utili per ottenere una buona

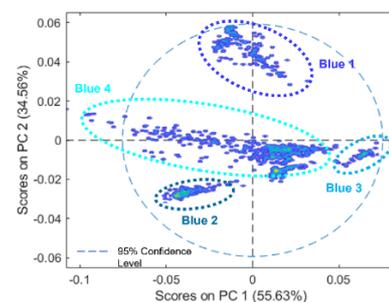
separazione tra le classi in esame. Lo scores plot PC1-PC2 è mostrato nella Figura 6.2.5i, in cui PC1 e PC2 descrivono rispettivamente il 92,45% e il 3,74% della varianza catturata totale. Le classi coinvolte hanno mostrato un'ampia distribuzione nel grafico, in particolare gli scores della classe "Yellow 1" sono localizzati principalmente tra il primo e il quarto quadrante, mentre gli scores della classe "Yellow 2" sono concentrati tra il secondo e il terzo quadrante.



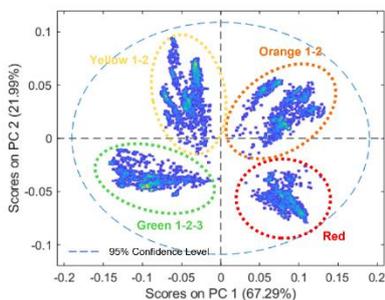
(a)



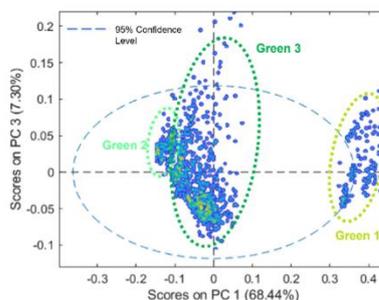
(b)



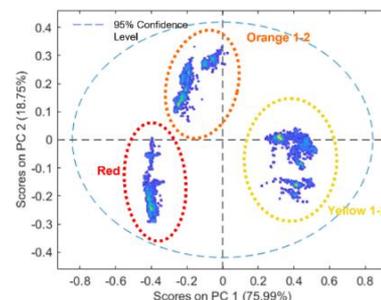
(c)



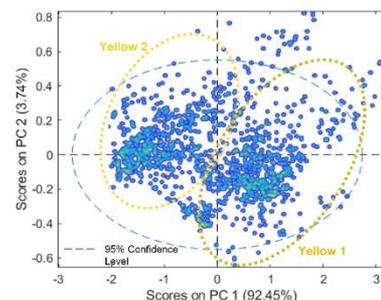
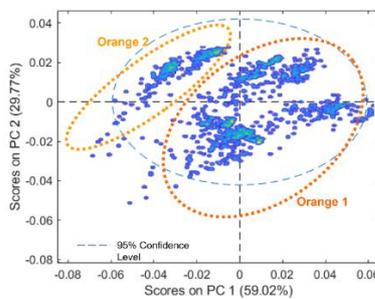
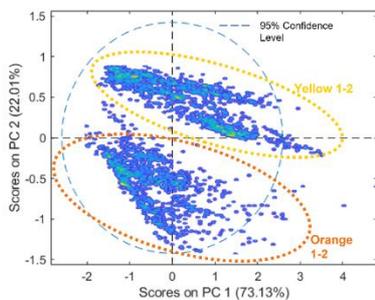
(d)



(e)



(f)



**(g)**

**(h)**

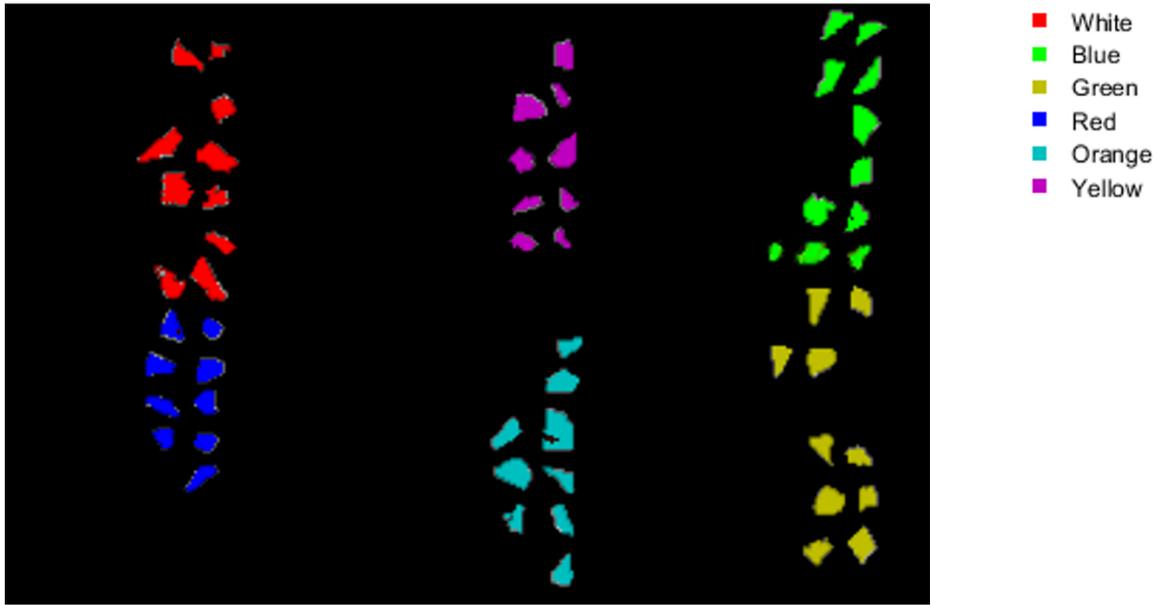
**(i)**

Figura 6.2.5. Scores plots relativi alle differenti PCA per la Rule 2 (a); Rule 3 (b); Rule 4 (c); Rule 5 (d); Rule 6 (e); Rule 7 (f); Rule 8 (g); Rule 9 (h); Rule 10 (i).

Il modello PLS-DA costruito per il riconoscimento di campioni di HDPE per 6 classi di colore (cioè White, Blue, Green, Red, Orange e Yellow), evidenzia una varianza catturata del 70,58% con le prime tre LVs. La Figura 6.2.6a mostra i risultati di predizione del dataset di validazione, per le 6 classi di colori.

Un'ottima classificazione è raggiunta per ciascuna classe, fatta eccezione per alcuni pixels della classe "Red" erroneamente assegnati alla classe "Orange" e pochi altri pixels classificati in modo errato, relativi all'"effetto bordo", come mostrato anche nella matrice di confusione (Figura 6.2.6b). Tuttavia, questi errati pixels essendo pochi, per la maggior parte localizzati al bordo dei campioni, non incidono sostanzialmente sul riconoscimento complessivo dell'oggetto (cioè della singola scaglia).

I valori di sensibilità e specificità nelle fasi di calibrazione (Cal), cross-validation (CV), predizione (Pred) e l'accuratezza (Pred) sono mostrati nella Figura 6.2.6c. Infine, i risultati indicano che il modello ha prestazioni di classificazione eccellenti, con metriche di performance da 0,95 a 1,00.



(a)

Blue	573					
Green		563				
Orange			525			
Red			1	401		
White	1				575	
Yellow						378
	Blue	Green	Orange	Red	White	Yellow

Predicted Class

(b)

<b>Classes</b>	<b>Sen (Cal)</b>	<b>Spe (Cal)</b>	<b>Sen (CV)</b>	<b>Spe (CV)</b>	<b>Sen (Pred)</b>	<b>Spe (Pred)</b>	<b>Acc (Pred)</b>
White	1.00	0.99	1.00	0.99	1.00	0.99	0.99
Blue	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	1.00	0.99
Green	0.99	1.00	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00
Red	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	1.00	0.99
Orange	0.99	0.95	0.99	0.95	0.98	0.98	0.98
Yellow	0.99	0.99	0.99	0.99	1.00	0.99	0.99

(c)

Figura 6.2.6. Immagine di predizione delle 6 classi di colore dei campioni di HDPE (in falsi colori) del dataset di validazione (a); matrice di confusione delle classi reali e predette relative al dataset di validazione (b); Prestazioni del modello PLS-DA in termini di sensibilità (Sen), specificità (Spe) e accuratezza (Acc) (numero LVs: 3).

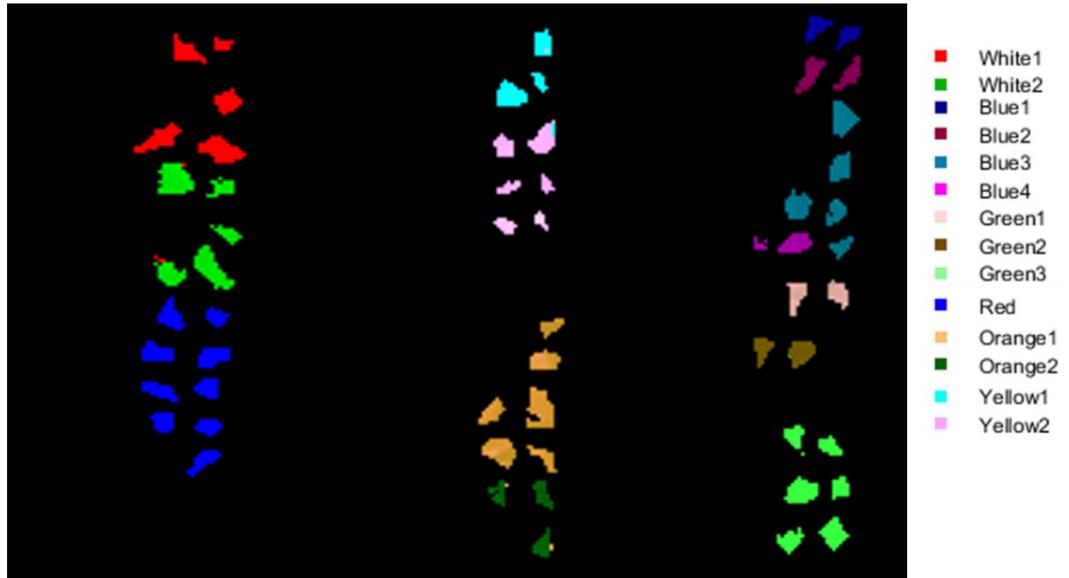
I risultati di predizione ottenuti dall'applicazione del modello Hi-PLS-DA al set di dati di validazione sono mostrati nella Figura 6.2.7a.

Nel dettaglio, è stata ottenuta una classificazione efficiente per ciascuna tonalità di colore, ad eccezione di alcuni pixels assegnati in modo errato. Questi pochi pixels sono dovuti principalmente all'"effetto bordo" o alla riflettanza della luce residua dalla fase di pre-processamento. Tuttavia, anche in questo caso, questi pixels classificati in modo errato non danneggiano la rilevazione complessiva delle classi di colore. Gli ottimi risultati della classificazione sono confermati dalla matrice di confusione (Figura 6.2.7b) e dai parametri di prestazione del modello, calcolati dalla matrice di confusione (Figura 6.2.7c). I risultati dettagliati in termini di valori di sensibilità e specificità nelle fasi di calibrazione e cross-validation per ciascun nodo del modello Hi-PLS-DA sono riportati nella Tabella 6.2.2, i quali mostrano valori superiori a 0,90 in tutti i casi.

Tabella 6.2.2. Prestazioni dei diversi nodi del classificatore Hi-PLS-DA in termini di valori di sensibilità (Sen) e specificità (Spe) in calibrazione (Cal) e cross-validation (CV).

	<b>Classi</b>	<b>Sensibilità (Cal)</b>	<b>Specificità (Cal)</b>	<b>Sensibilità (CV)</b>	<b>Specificità (CV)</b>
<b>Rule 1</b>	<b>White 1-2</b>	0.99	0.96	0.99	0.96
	<b>Altre classi</b>	0.96	0.99	0.96	0.99
<b>Rule2</b>	<b>White 1</b>	1.00	0.98	1.00	0.98
	<b>White 2</b>	0.98	1.00	0.98	1.00
<b>Rule 3</b>	<b>Blue 1-2-3-4</b>	1.00	1.00	1.00	1.00
	<b>Altre classi</b>	1.00	1.00	1.00	1.00
<b>Rule 4</b>	<b>Blue 1</b>	1.00	1.00	1.00	1.00
	<b>Blue 2</b>	1.00	1.00	1.00	1.00
	<b>Blue 3</b>	0.98	0.99	0.99	0.98
	<b>Blue 4</b>	1.00	1.00	1.00	1.00
<b>Rule 5</b>	<b>Green 1-2-3</b>	1.00	1.00	1.00	1.00
	<b>Altre classi</b>	1.00	1.00	1.00	1.00
<b>Rule 6</b>	<b>Green 1</b>	1.00	1.00	1.00	1.00
	<b>Green 2</b>	0.98	0.99	0.99	0.98
	<b>Green 3</b>	0.98	0.99	0.99	0.98
<b>Rule 7</b>	<b>Red</b>	1.00	1.00	1.00	1.00
	<b>Altre classi</b>	1.00	1.00	1.00	1.00
<b>Rule 8</b>	<b>Orange 1-2</b>	1.00	1.00	1.00	1.00
	<b>Yellow 1-2</b>	1.00	1.00	1.00	1.00
<b>Rule 9</b>	<b>Orange 1</b>	1.00	0.98	1.00	0.98

	<b>Orange 2</b>	0.98	1.00	0.98	1.00
<b>Rule 10</b>	<b>Yellow 1</b>	1.00	1.00	1.00	1.00
	<b>Yellow 2</b>	1.00	1.00	1.00	1.00



(a)

Blue1	88																		
Blue2		118																	1
Blue3			289																
Blue4				79															
Green1					114														
Green2						116	4												
Green3							329												
Orange1								393											
Orange2									4	129									
Red											401								
White1												276							
White2													4	296					
Yellow1															151	3			
Yellow2																9	215		
	Blue1	Blue2	Blue3	Blue4	Green1	Green2	Green3	Orange1	Orange2	Red	White1	White2	Yellow1	Yellow2					

(b)

Classes	Sen (Pred)	Spe (Pred)	Acc (Pred)
White1	1.00	1.00	1.00
White2	0.99	1.00	1.00
Blue1	1.00	1.00	1.00
Blue2	0.97	1.00	0.98
Blue3	1.00	1.00	1.00
Blue4	1.00	1.00	1.00
Green1	0.98	1.00	0.99
Green2	0.98	1.00	0.99
Green3	0.96	1.00	0.98
Red	1.00	1.00	1.00
Orange1	0.97	1.00	0.98
Orange2	1.00	1.00	1.00
Yellow1	1.00	1.00	1.00
Yellow2	1.00	1.00	1.00

(c)

Figura 6.2.7. Risultati del modello a 14 classi Hi-PLS-DA applicato al dataset di validazione: immagine di predizione (in falsi colori) (a); matrice di confusione delle 14 classi vere e previste (b); valori di sensibilità (Sen), specificità (Spe) e accuratezza (Acc) in predizione (Pred) (c).

### 6.2.3. Conclusioni

Sono stati sviluppati due modelli di classificazione del colore di rifiuti in plastica utilizzando l'imaging iperspettrale nel range del VIS combinata con logiche di machine learning: 1) un modello PLS-DA per l'identificazione dei macro-colori; 2) un modello gerarchico PLS-DA (Hi-PLS-DA) in grado di discernere nel dettaglio diverse sfumature di colore. I risultati hanno mostrato

un'elevata accuratezza in fase di predizione per entrambi i modelli, evidenziando la possibilità di applicare gli approcci metodologici proposti per il riconoscimento automatizzato del colore, per aumentare la qualità e la quantità degli imballaggi in plastica riciclata, in questo caso scaglie di HDPE da flaconi. Gli approcci descritti possono rappresentare soluzioni interessanti e flessibili per un sistema di smistamento che risponde alle sfide di uno scenario di mercato dinamico, come quello degli imballaggi in plastica, secondo un uso sostenibile delle risorse.

### *6.3. Riconoscimento simultaneo per tipologia di polimero e colore di rifiuti in plastica da imballaggio mediante HSI e approcci di data fusion*

Nella presente sperimentazione è stato testato un approccio basato sull'imaging iperspettrale in due intervalli di lunghezze d'onda, ovvero VIS-NIR (400-1000 nm) e SWIR (1000-2500 nm), in combinazione ad un approccio di data fusion, per lo sviluppo di una strategia di identificazione simultanea per polimero e colore di rifiuti di imballaggi in plastica, ottimizzando l'efficienza degli impianti di riciclo, velocizzando le procedure industriali di sorting on-line e di controllo qualità.

La data fusion offre solitamente maggiori benefici dovuti a una più completa caratterizzazione dei campioni, grazie alla possibilità di analizzare contemporaneamente le informazioni acquisite con diversi dispositivi. Pertanto, sono state acquisite le immagini iperspettrali di rifiuti da imballaggio domestici, tra i più comuni, costituiti da vari polimeri di diversi colori, utilizzando due differenti dispositivi operanti rispettivamente nel range VIS-NIR e SWIR. Per enfatizzare le caratteristiche spettrali delle classi coinvolte sono state applicate varie combinazioni di pre-processamenti. Successivamente è stata applicata la PCA per esplorare ed estrarre le informazioni spettrali. Dalle informazioni ottenute mediante PCA sono stati costruiti diversi classificatori PLS-DA, alcuni per l'identificazione del polimero e altri del colore dei campioni, successivamente assemblati in una struttura gerarchizzata in modo da ottenere un unico risultato di classificazione.

### 6.3.1. Materiali e Metodi

I campioni di plastica studiati sono stati campionati dai rifiuti di imballaggio domestici, tra i più comuni, ovvero PS, PET, EPS, PE e PP e di vari colori. Successivamente i campioni sono stati triturati con un mulino a coltelli, ottenendo scaglie di circa 15 mm. In totale, i campioni utilizzati sono 130 campioni suddivisi in due dataset, per calibrare e validare i modelli di classificazione (Figura 6.3.1).

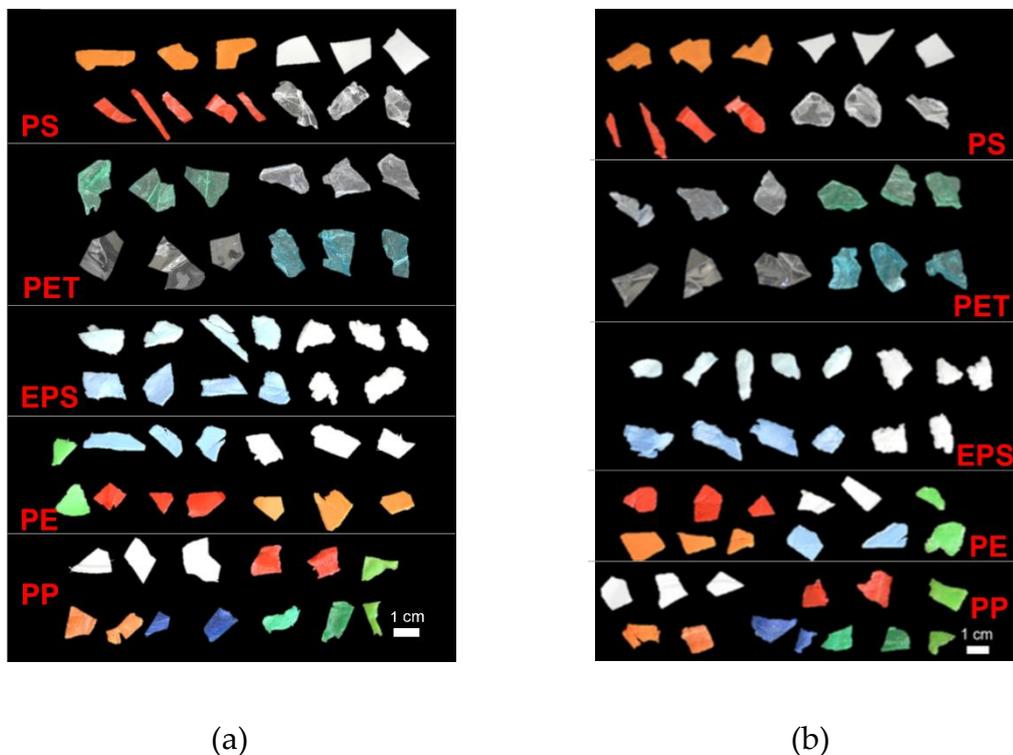


Figura 6.3.1. Dataset di calibrazione (a); dataset di validazione (b).

Le immagini iperspettrali dei campioni sono state acquisite tramite SISUChem XL™ Chemical Imaging Workstation (Specim, Spectral Imaging Ltd, Oulu, Finlandia) operante nel range spettrale SWIR (1000–2500 nm) e da una

strumentazione HSI con sensore ImSpector V10E (Specim Ltd, Finlandia) dotato di una VIS-NIR (400-1000 nm) Blaser A312F CCD camera, con velocità di acquisizione di 12 mm/s e 850 frame (v. capitolo 4).

Per l'elaborazione dei dati e la costruzione del modello di classificazione, le immagini iperspettrali sono state importate in ambiente Matlab® (versione R2021b, The Mathworks, Inc.) e successivamente analizzate utilizzando il PLS\_toolbox (versione 9.0; Eigenvector Research, Inc.). Le tecniche di pre-processamento dei dati sono state utilizzate per ridurre l'eventuale rumore formatosi durante l'acquisizione e per enfatizzare le informazioni spettrali. Successivamente è stata applicata un'analisi delle componenti principali (PCA) per l'esplorazione dei dati e l'impostazione delle classi. Le tecniche di classificazione basate sull'analisi discriminante dei minimi quadrati parziali (PLS-DA) sono state utilizzate per creare singoli modelli per l'identificazione del polimero nel range dello SWIR e del colore nel range del VIS. Successivamente i classificatori PLS-DA sono stati assemblati in un'unica struttura gerarchica in modo da ottenere come output finale un'identificazione simultanea per polimero e colore. È stata scelta, dunque, una strategia di pre-processamento dinamica che varia durante i nodi del modello per differenziare al meglio i campioni per tipologia di polimero e colore.

Al fine di valutare la complessità dei modelli e selezionare il numero appropriato di LVs, ciascun modello PLS-DA è stato convalidato utilizzando il metodo delle Venetian blind (v. capitolo 5) e assumendo un numero di suddivisioni di dati pari a 10. Infine, le prestazioni di classificazione sono state valutate mediante la matrice di confusione, in termini di sensibilità, specificità ed accuratezza (v. capitolo 5). Per sviluppare i due modelli di classificazione sono state adottate diverse strategie di pre-processamento, seguendo le logiche

comunemente adottate in letteratura (v. capitolo 5), quali: la derivazione con una finestra a 15 e a 33 punti e una tipologia alternativa di derivazione denominata Gap Segment 1° Derivative (gap: 5, segment: 5) (Eigenvector Inc. 2014); Normalize; Multiplicative Scatter Correction; Standard Normal Variate; Mean Center (MC).

### 6.3.2. Risultati sperimentali

Gli spettri di riflettanza medi grezzi dei campioni in esame (PS orange, PS red, PS white, PS transparent, PET green, PET transparent, PET blue, EPS white, EPS blue e PE green) negli intervalli di lunghezza d'onda del VIS e dello SWIR sono riportati nella Figura 6.3.2. In particolare, i polimeri presentano firme spettrali differenti sia nell'intervallo del VIS e sia nell'intervallo dello SWIR. Gli spettri del PS e dell'EPS sono principalmente caratterizzati dall'assorbimento di C-H<sub>2</sub> e C-H della regione di terza armonica (1043, 1151, 1214 e 1308 nm), di C-H<sub>2</sub> e δC-H<sub>2</sub> nella seconda regione armonica (1352, 1415, 1648 nm) e del gruppo C-H nella prima regione di combinazione (1817, 1868, 1918, 2012, 2074 nm). Lo spettro del PET è caratterizzato da bande di assorbimento di C-H<sub>2</sub> e C-H della regione di terza armonica (1138 e 1180 nm), C-H della seconda armonica regione (1400, 1660, 1720, 1830, 1910 e 1955 nm) e vibrazioni di stretching CH + deformazione CH della prima regione di combinazione (2100, 2136, 2160, 2186 e 2261 nm). Lo spettro del PE è caratterizzato dall'assorbimento di C-H<sub>2</sub> nella terza regione armonica (1050, 1119, 1182, 1220 nm), di C-H nella seconda regione armonica (1308, 1396, 1422, 1547, 1714 nm) e dell'allungamento C-H + deformazione C-H nella prima regione di combinazione (2018, 2149 nm). Lo spettro medio del PP è caratterizzato dall'assorbimento di C-H<sub>2</sub> e C-H<sub>3</sub> nella terza regione armonica (1024, 1157, 1195, 1220 nm), -H<sub>2</sub> nella seconda regione armonica (1403, 1497, 1642, 1774 nm) e un

basso assorbimento a 2193 nm a causa del tratto C-H nella prima regione di combinazione.

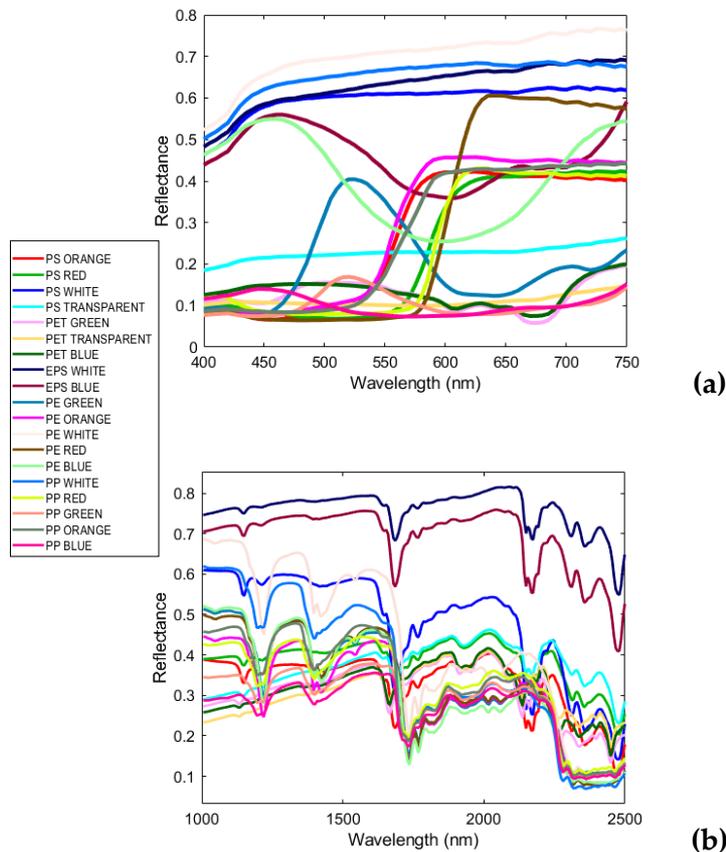
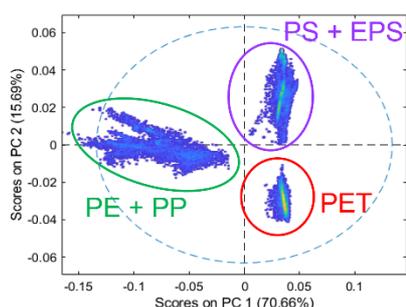


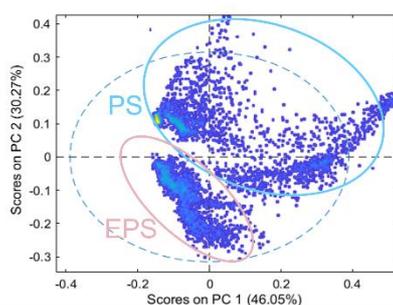
Figura 6.3.2. Spettri medi grezzi nel VIS (a) e nello SWIR (b) delle classi in esame.

Le bande di assorbimento descritte nelle regioni armoniche e di combinazione, relative ai diversi campioni studiati, sono state evidenziate grazie all'applicazione di algoritmi di pre-processamento selezionati per i diversi nodi. Di seguito vengono riportati e discussi i risultati ottenuti per le diverse combinazioni di pre-processamento e le corrispondenti PCA, i cui scores plot sono riportati nella Figura 6.3.3, utili per definire le Rules del classificatore Hi-PLS-DA. Nel dettaglio, la Rule 1 permette la separazione tra la classe "PET" e le altre classi, la Rule 2 permette la divisione tra le classi "PS" e "EPS", la Rule 3 permette di

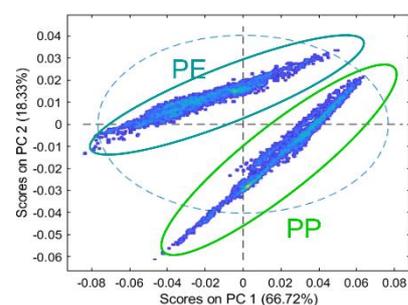
dividere i campioni di "PE" e di "PP", la Rule 4 consente la separazione dei campioni di "PET" per colore, la Rule 5 permette la separazione dei campioni di "PS" per colore, la Rule 6 consente la distinzione tra le particelle di "EPS" per colore, la Rule 7 tra le particelle di "PE" per colore e infine la Rule 9 divide per colore i campioni di "PP".



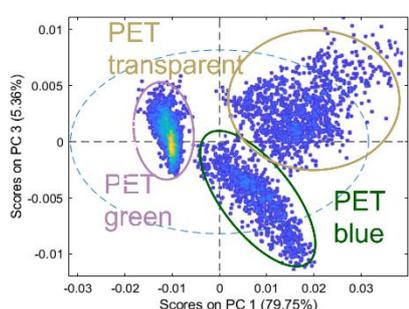
(a)



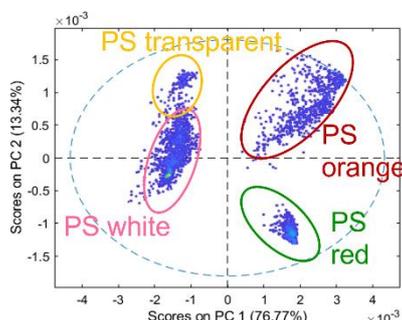
(b)



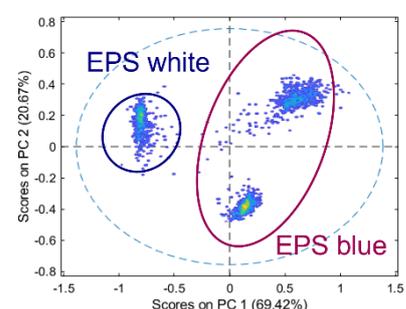
(c)



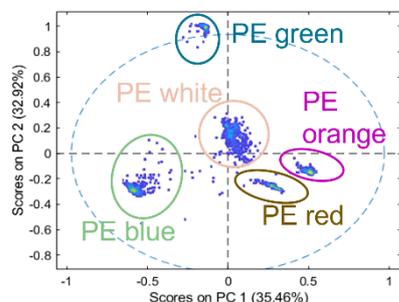
(d)



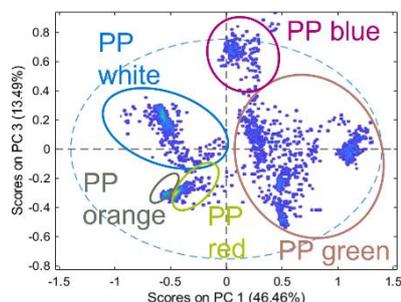
(e)



(f)



(g)



(h)

Figura 6.3.3. Scores plot delle PCA per le 9 Rules del modello Hi-PLS-DA: scores plot (PC1-PC2) per la Rule 1 (a); scores plot (PC1-PC2) per la Rule 2 (b); scores plot (PC1-PC2) per la Rule 3 (c); scores plot (PC1-PC3) per la Rule 4 (d); scores plot (PC1-PC2) per la Rule 5 (e); scores plot (PC1-PC2) per la Rule 6 (f); scores plot (PC1-PC2) per la Rule 7 (g); scores plot (PC1-PC3) per la Rule 8 (h).

Il risultato della classificazione del modello Hi-PLS-DA (composto da 8 nodi con 8 differenti PLS-DA ) applicato al dataset di validazione è mostrate in Figura 6.3.4, tramite la mappa di predizione “class pred member”. È stata ottenuta una classificazione efficiente per ogni classe, fatta eccezione per alcuni pixels posti al centro di alcuni campioni che risultano non associati a nessuna classe e quindi non classificati dal modello. Ciò è probabilmente dovuto ai residui dello scattering della luce connessi alla fase di acquisizione. Tuttavia, il riconoscimento complessivo delle particelle coinvolte non viene compromesso essendo la maggior parte dei pixels dei campioni sono classificati correttamente.

Infine, i risultati della classificazione Hi-PLS-DA, in termini di valori di sensibilità, specificità ed accuratezza nella fase di predizione (Pred), confermano i soddisfacenti risultati del modello con valori da 0,89 a 1,00 (Tabella 6.3.1).

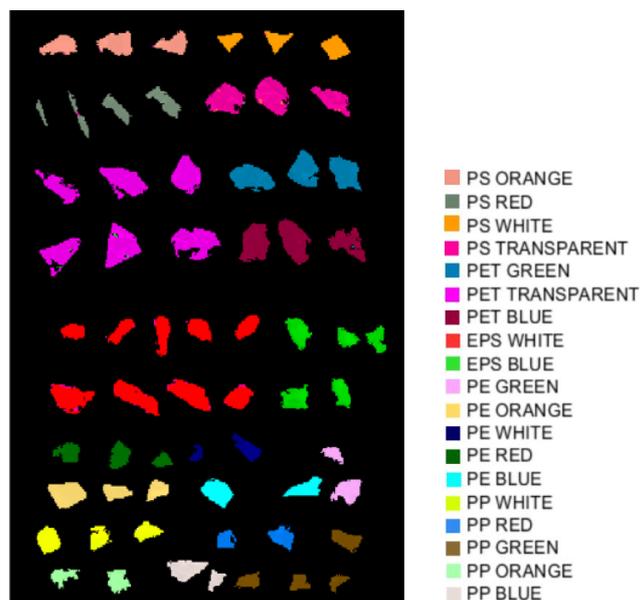


Figura 6.3.4. Mappa di predizione Hi-PLS-DA per il riconoscimento simultaneo delle classi di polimero + colore.

Tabella 6.3.1. Performance di classificazione del modello Hi-PLS-DA nella fase di predizione.

Classi	Accuratezza (Pred)
PS orange	0.94
PS red	0.99
PS white	0.92
PS transparent	0.99
PET green	0.97
PET transparent	1.00
PET blue	0.97
EPS white	0.99

<b>EPS blue</b>	0.94
<b>PE green</b>	0.89
<b>PE orange</b>	0.95
<b>PE white</b>	0.96
<b>PE red</b>	0.98
<b>PE blue</b>	0.96
<b>PP white</b>	0.96
<b>PP red</b>	0.99
<b>PP green</b>	0.97
<b>PP orange</b>	0.90
<b>PP blue</b>	0.92

---

### 6.3.3. Conclusioni

I risultati ottenuti hanno dimostrato come l'utilizzo dell'imaging iperspettrale combinato con un approccio di data fusion e di modellazione gerarchica può rappresentare una strategia multi-sensore valida per eseguire un corretto riconoscimento di dettaglio di rifiuti in plastica simultaneamente per tipologia di polimero e di colore. Tale approccio, quindi, potrebbe essere una soluzione promettente in applicazione di sorting on-line e controllo qualità di rifiuti in plastica, consentendo di ridurre i tempi e i costi di lavorazione. Inoltre, l'applicazione a livello industriale di tali strategie consentirebbe non solo di accelerare il processo di riconoscimento ma anche di rendere più efficace la selezione dei materiali, aumentando la quantità e la qualità delle materie prime secondarie così prodotte.

#### *6.4. Classificazione di rifiuti in plastica nera da imballaggio mediante LIF e Hierarchical PLS-DA*

Lo studio proposto è stato condotto per sviluppare una strategia di riconoscimento automatico efficiente per i rifiuti in plastica di colore nero da imballaggio da applicare al sorting *on-line* e al controllo qualità negli impianti di riciclo, basata sulla tecnica della fluorescenza indotta da laser (LIF).

La plastica nera non è facilmente riciclabile a causa della bassa riflettanza dei pigmenti neri registrata dai sensori convenzionali che lavorano nel vicino infrarosso. Il dispositivo LIF viene proposto, dunque, come strumento di identificazione dei rifiuti in plastica nera da imballaggio, al fine di permettere il loro recupero e riciclo, seguendo le pratiche dell'economia circolare. Il sistema LIF a scansione puntuale nell'intervallo spettrale 270-750 nm è stato utilizzato su imballaggi in plastica nera provenienti da rifiuti domestici. Ulteriori test sono stati eseguiti utilizzando la spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier in riflessione totale attenuata (FT-IR/ATR), per confermare i codici identificativi della tipologia di polimero trovati sui campioni e per convalidare i risultati dell'identificazione mediante LIF. Diverse tecniche di pre-processamento e PCA sono state applicate alle misurazioni LIF con scopi esplorativi. Un modello di classificazione gerarchico basato sulla PLS-DA è stato costruito sui dati LIF e sono stati valutati i risultati delle sue prestazioni.

##### **6.4.1. Materiali e metodi**

Sono stati selezionati 12 campioni di imballaggi in plastica nera tra quelli che si trovano maggiormente nei rifiuti domestici, come bottiglie di plastica,

contenitori per alimenti e tappi di bottiglia, etichettati con codici identificativi in resina per la plastica come EPS, PS, PE e PP, come mostrato nella Tabella 6.4.1.

Tabella 6.4.1. Descrizione dei campioni di rifiuti di plastica nera da imballaggio in esame.

Campioni	Tipologia di rifiuti casalinghi	Immagine	Tipologia di polimero
EPS1	Contenitore per il cibo		EPS
EPS2	Contenitore per il cibo		EPS
EPS3	Contenitore per il cibo		EPS
PS1	Packaging per dispositivo elettronico		PS
PS2	Contenitore per il cibo		PS
PS3	Contenitore per il cibo		PS
PP1	Tappo di bottiglia		PP

PP2	Tappo di bottiglia		PP
PP3	Contenitore per il cibo		PP
PE1	Bottiglia per il detersivo		HDPE
PE2	Bottiglia per lo shampoo		HDPE
PE3	Bottiglia per il detersivo		HDPE

La spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR) con riflettanza totale attenuata (ATR) funzionante nell'intervallo  $4000-550\text{ cm}^{-1}$ , è stata impiegata per confermare i codici di identificazione della resina trovati sui campioni e per convalidare i risultati dell'identificazione del polimero, utilizzando lo spettrofotometro IRAffinity-1S (Shimadzu) (v. capitolo 5). Per ogni elemento elencato nella Tabella 6.4.1, è stato ottenuto e analizzato un piccolo campione di  $0,7\text{ cm} \times 0,7\text{ cm}$ , impostando 45 scansioni per misura. Per ogni campione sono state testate sia la faccia interna che quella esterna, al fine di escludere la presenza di sottili strati di rivestimento in grado di rappresentare in modo errato il materiale dichiarato durante le misurazioni LIF. Gli spettri FT-IR ottenuti sono stati elaborati automaticamente e confrontati con il database dei polimeri messo a disposizione da Shimadzu (Japan).

L'acquisizione dei dati LIF è stata eseguita presso il Laboratorio di Diagnostica e Metrologia (DIM) del Centro Ricerche ENEA di Frascati - Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie, l'Energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile. Su ciascun campione, ovvero 3 EPS, 3 PP, 3 PE e 3 PS, sono state effettuate 32 misure di fluorescenza, acquisite in due diverse aree di circa 4 cm<sup>2</sup>, utilizzando un sistema LIF a scansione puntuale (Lifart) (Colao et al., 2010) e sviluppato presso il Laboratorio di Diagnostica e Metrologia (DIM) dell'ENEA. Lo strumento utilizzato funziona fino a 10 m di distanza dal target, è dotato di un laser a stato solido pompato a diodo che emette nell'UV a 266 nm, consentendo acquisizioni nell'intervallo di 270-900 nm con una larghezza di banda di 2,5 nm (v. capitolo 4).

Su ciascun campione di plastica sono state effettuate due misurazioni di 4x4 pixel su due diverse aree di circa 4 cm<sup>2</sup>, al fine di verificare e tenere conto di eventuali disomogeneità del campione. In questo modo, per ogni articolo, sono stati ottenuti 32 spettri di fluorescenza. In totale, dunque, sono state acquisite 384 misurazioni di fluorescenza, suddivise in un dataset di calibrazione (256 spettri LIF) e uno di validazione (128 spettri LIF) per costruire e valutare le prestazioni di classificazione del modello gerarchico Hi-PLS-DA. Per l'elaborazione dei dati sono stati considerati solo i canali corrispondenti all'intervallo spettrale 270 - 750 nm, poiché prima della lunghezza d'onda di eccitazione non può essere presente alcun segnale, dopo 750 nm termina l'emissione di fluorescenza e sono presenti solo segnali interferenti. Tuttavia, dopo 550 nm non è stato trovato alcun segnale e per tale ragione, al fine di ridurre il numero di lunghezze d'onda da elaborare, l'intervallo selezionato per questo caso di studio è stato compreso tra 270 e 550 nm.

L'analisi dei dati è stata eseguita presso il Laboratorio di Materie Prime (RawMaLab) del Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente della

Sapienza Università di Roma, utilizzando il PLS\_toolbox (ver. 9.0 Eigenvector Research, Inc.) in ambiente Matlab (versione R2021b , The Mathworks, Inc.).

In primo luogo, sono stati applicati diversi algoritmi di preelaborazione per evidenziare le differenze tra gli spettri di diversi polimeri, secondo la seguente sequenza (v. capitolo 5): Normalize (1-Norm. area = 1, corrisponde a una divisione di ciascuna variabile per la somma del valore assoluto di tutte le variabili selezionate per il dato campione); la derivazione (applicata per enfatizzare le differenze spettrali con il secondo ordine polinomiale e una finestra di 21 punti); Mean Center – MC. La PCA è stata scelta per eseguire l’analisi esplorativa sulla variabilità spettrale dei dati. Infine, tre diversi modelli PLS-DA (Rule 1, 2 e 3) sono stati assemblati in una struttura gerarchica (Hi-PLS-DA), per ottenere un unico modello di classificazione aggregato, come mostrato nella Figura 6.4.1, e per ottimizzare i risultati della classificazione. Come metodo di cross-validation è stato applicato l’algoritmo Venetian blind (v. capitolo 5) con un numero di split di dati pari a 10, al fine di valutare la complessità del modello e selezionare il numero appropriato di variabili latenti (LVs).

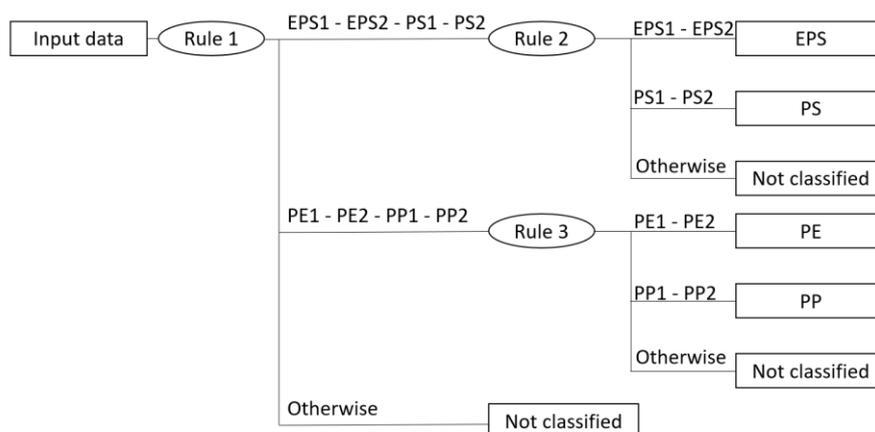


Figura 6.4.1. Struttura gerarchica Hi-PLS-DA sviluppata in base ai dati LIF acquisiti.

I risultati delle performance predittive del classificatore Hi-PLS-DA sono stati valutati in termini di sensibilità e specificità (v. capitolo 5) nelle fasi di calibrazione, cross-validation e predizione.

## 6.4.2. Risultati Sperimentali

Gli spettri FT-IR/ATR dei campioni esaminati sono mostrati nella Figura 6.4.2, a conferma dei codici di identificazione della resina trovati sui campioni. In dettaglio, lo spettro IR in rosso, mostra le caratteristiche principalmente attribuibili all'EPS, come le bande a 693 e 723  $\text{cm}^{-1}$  (bending fuori dal piano C-H dell'anello aromatico), 1452  $\text{cm}^{-1}$  (bending  $\text{CH}_2$ ), 2854  $\text{cm}^{-1}$  (stretching C-H) e 3026  $\text{cm}^{-1}$  (stretching C-H dell'anello aromatico). Lo spettro IR in verde mostra bande attribuibili al PP, come 2950, 2915 e 2838  $\text{cm}^{-1}$  (stretching C-H), 1454  $\text{cm}^{-1}$  (bending  $\text{CH}_2$ ) e 1377  $\text{cm}^{-1}$  (bending  $\text{CH}_3$ ). Lo spettro IR in blu mostra bande attribuibili al PE, come 2915 e 2845  $\text{cm}^{-1}$  (stretching C-H), 1472 e 1462  $\text{cm}^{-1}$  (bending  $\text{CH}_2$ ), 731 e 718  $\text{cm}^{-1}$  (rocking  $\text{CH}_2$ ).

Lo spettro IR in azzurro mostra bande principalmente attribuibili a PS, come 696 e 758  $\text{cm}^{-1}$  (bending fuori dal piano C-H dell'anello aromatico), 1454  $\text{cm}^{-1}$  (bending  $\text{CH}_2$ ), 1604  $\text{cm}^{-1}$  (stretching dell'anello aromatico), 2848  $\text{cm}^{-1}$  (stretching C-H) e 3028  $\text{cm}^{-1}$  (stretching C-H dell'anello aromatico).

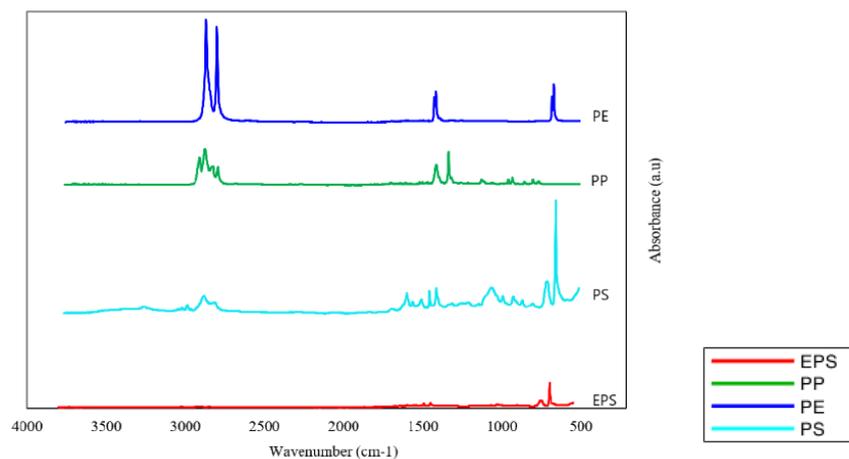
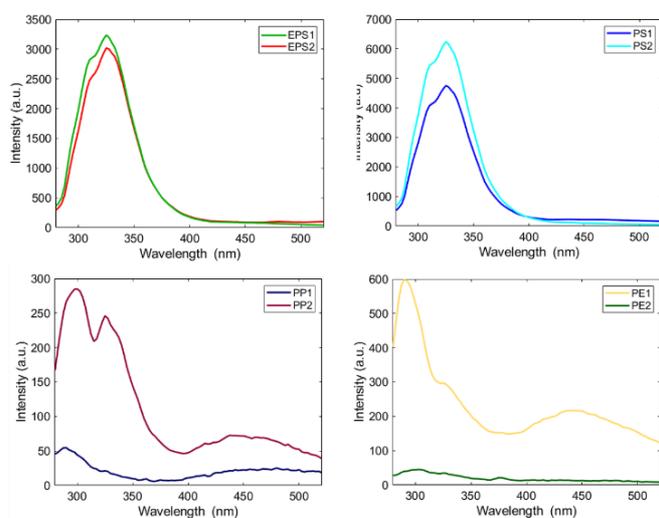
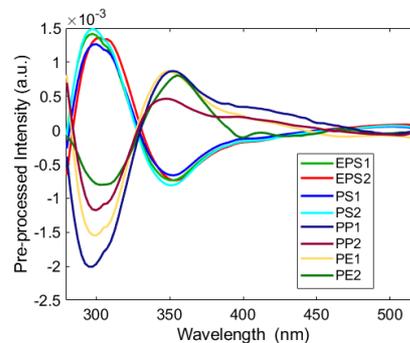


Figura 6.4.2. Spettri FT-IR/ATR dei campioni studiati e le relative bande di assorbimento attribuibili ai polimeri EPS, PP, PE e PS.

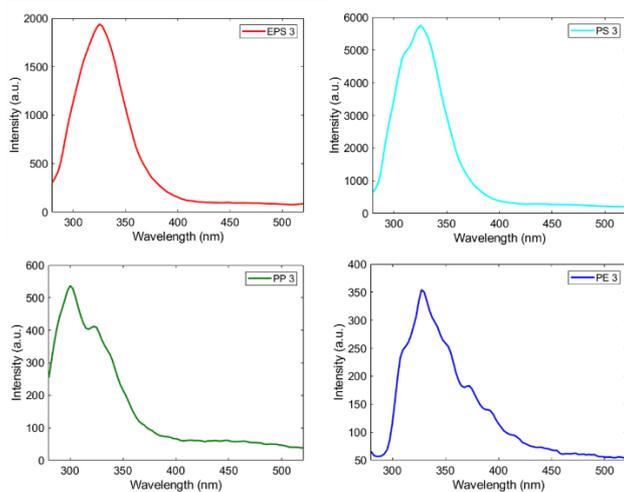
Gli spettri di fluorescenza medi grezzi e pre-processati relativi al dataset di calibrazione sono mostrati nella Figura 6.4.3. Il confronto tra le intensità di emissione negli spettri grezzi e pre-processati ha evidenziato una notevole diversificazione tra i profili di fluorescenza, consentendo di discriminare i differenti campioni di plastica in esame. Inoltre, per facilitare la comprensione di tali differenze e identificare le bande più significative, ovvero con la varianza più alta, è stata utilizzata la PCA.



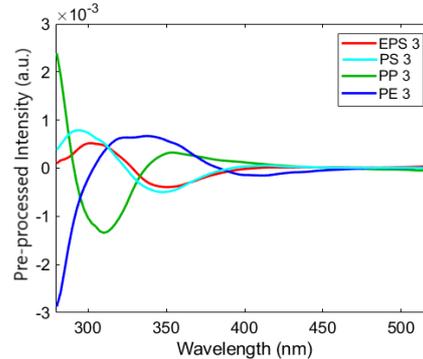
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.4.3. Spettri di fluorescenza medi grezzi (a) e pre-processati (b) del set di dati di calibrazione; spettri di fluorescenza medi grezzi (c) e pre-processati (d) del set di dati di validazione dei campioni di plastica nera studiati.

L'analisi delle componenti principali, dunque, è stata adoperata per la definizione dei tre nodi del modello gerarchico PLS-DA. I tre scores plots della PCA e i corrispondenti loadings plots relativi alle 4 classi di polimeri neri analizzati (ovvero EPS, PS, PP e PE) sono mostrati nella Figura 6.4.4, con riferimento alla Rule 1, alla Rule 2 e alla Rule 3 del modello gerarchico PLS-DA. Di seguito viene riportata la descrizione delle tre regole:

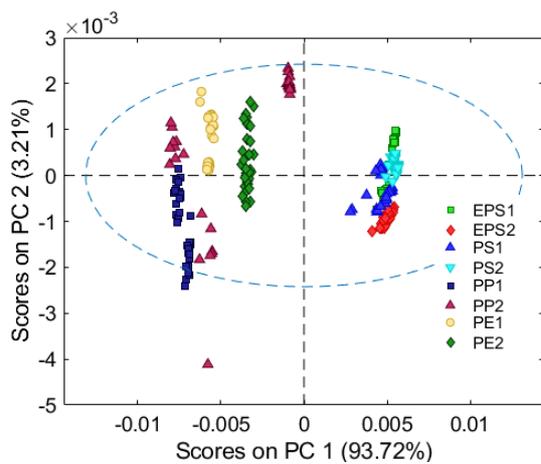
**Rule 1:** Lo scores plot della PCA e il loadings plot dei dati LIF sono stati riportati nelle Figure 7.1.4a e b. Come mostrato nello scores plot della PCA (Figura 6.4.4a), i dati spettrali dei quattro polimeri investigati si presentano raggruppati in due gruppi. Più in dettaglio la PC1 permette la separazione tra EPS + PS da PP + PE.

Dalla Figura 6.4.4b si può, inoltre, notare come i valori positivi di PC1 siano maggiormente influenzati dalle lunghezze d'onda intorno a 310 nm e i valori negativi dalle lunghezze d'onda intorno a 350 nm. Mentre, la PC2 è stata per lo più condizionata per i valori positivi dalle lunghezze d'onda intorno a 270 nm e per i valori negativi dalle lunghezze d'onda tra 320 e 425 nm.

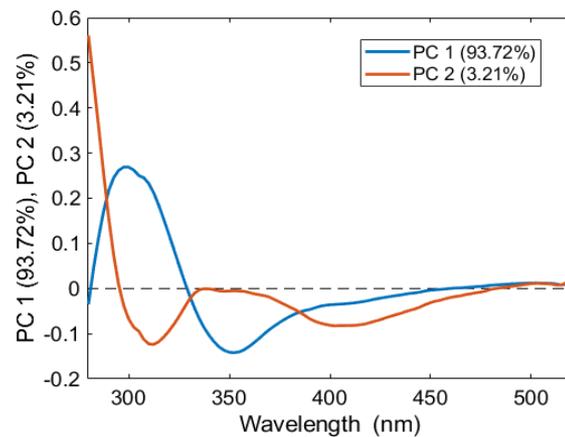
**Rule 2:** Lo scores plot della PCA e il loadings plot degli spettri LIF relativi a EPS e PS sono mostrati nella Figura 6.4.6c e d. In particolare, lo scores plot (Figura 6.4.4c) mostra due raggruppamenti distinti e, dunque, una separazione tra i due polimeri tramite la PC1. Il loadings plot di PC1 e PC2 è mostrato nella Figura 6.4.4d. La principale varianza di PC1 è data dalle lunghezze d'onda intorno a 290 nm per i valori positivi e intorno a 350 nm per i valori negativi. Mentre, la PC2 è principalmente influenzata dalle lunghezze d'onda intorno a 280 e a 360 nm per i valori positivi, mentre i valori negativi sono principalmente dovuti alla varianza

intorno a 315 nm. Queste caratteristiche spettrali sono alla base delle differenze di riconoscimento tra i due polimeri, creando piccole variazioni nel loro segnale.

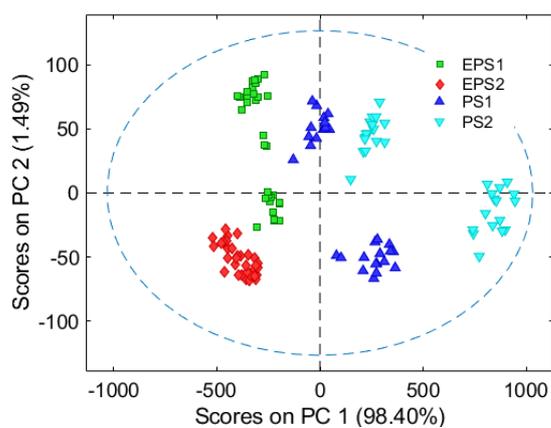
**Rule 3:** Per valutare la differenza spettrale tra PP e PE, è stato sviluppato l'ultimo modello PCA. Nel dettaglio, lo scores plot della PCA (Figura 6.4.4e) ha mostrato una separazione tra PP e PE principalmente attraverso la PC3. Il loadings plot di PC1 e PC3 è mostrato nella Figura 6.4.4f. La principale varianza della PC1 è data dalle lunghezze d'onda intorno a 288 nm per i valori positivi e intorno a 316 nm per i valori negativi. Mentre, la principale varianza della PC3 è data dalle lunghezze d'onda intorno a 280, 330 e 510 nm per i valori positivi e intorno a 295 e 370 nm per i valori negativi.



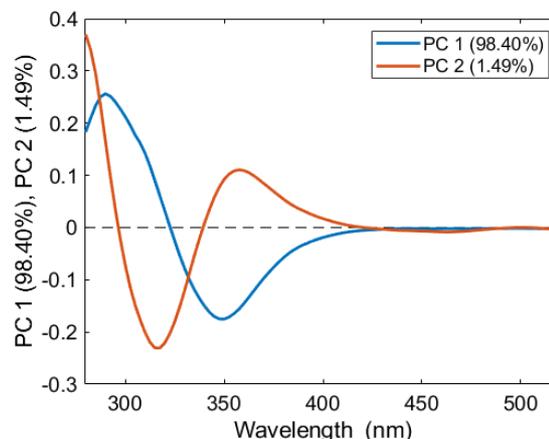
(a)



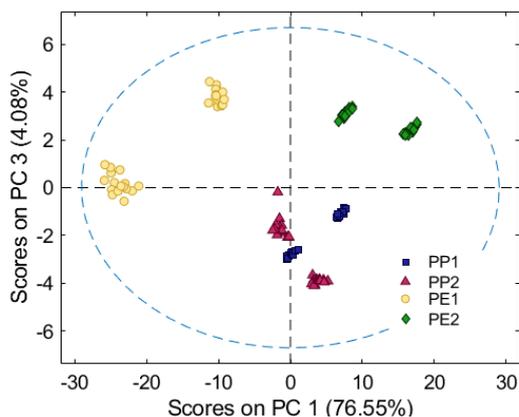
(b)



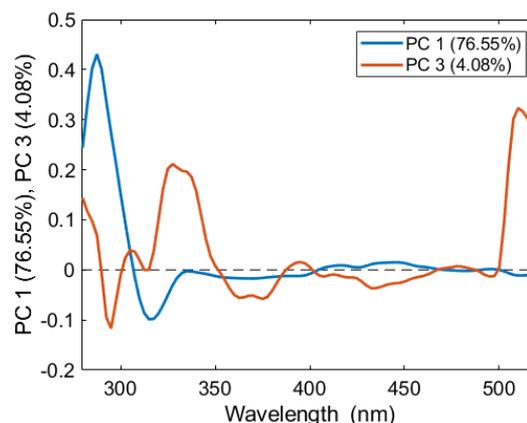
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 6.4.4. Scores plot (a) e loadings plot (b) di PC1 e PC2 relativi alla Rule 1 (cioè, EPS, PS, PP e PE). Scores plot (c) e loadings plot (d) di PC1 e PC2 relativi alla Rule 2 (cioè, EPS e PS). Scores plot (e) e loadings plot (f) di PC1 e PC3 in relazione alla Rule 3 (cioè, PP e PE).

Partendo dalle informazioni visualizzate ed esplorate tramite la PCA, è stato definito il modello PLS-DA gerarchico (Hi-PLS-DA) a quattro classi. Il modello PLS-DA utilizzato per la Rule 1 e quindi per ottenere la separazione in

due gruppi, ovvero EPS/PS e PP/PE, ha permesso di catturare il 99,65% della varianza con sette LVs. Il modello PLS-DA per la Rule 2, ovvero per consentire la separazione tra EPS e PS, ha permesso di catturare il 99,43% della varianza con cinque LVs. Il modello PLS-DA per la Rule 3, ovvero per raggiungere la separazione tra PP e PE, ha permesso di catturare il 96,07% della varianza con cinque LVs.

I risultati del classificatore Hi-PLS-DA applicato ai 128 spettri LIF, che costituiscono il set di validazione per le quattro classi di polimeri neri (32 spettri ciascuna), sono riportati nella Figura 6.4.5, in termini di attribuzione di un valore di predizione (ovvero di una classe) per ciascuno spettro misurato (Eigenvector Research Inc., 2021). Dalla Figura 6.4.5 si può notare come tutte le classi di polimeri neri siano correttamente identificate e classificate. La correttezza del modello di classificazione è confermata, inoltre, dai valori di sensibilità e specificità in calibrazione (Cal), cross-validation (CV) e predizione (Pred), come mostrato nella Tabella 6.4.2, con valori da 0,98 a 1,00.

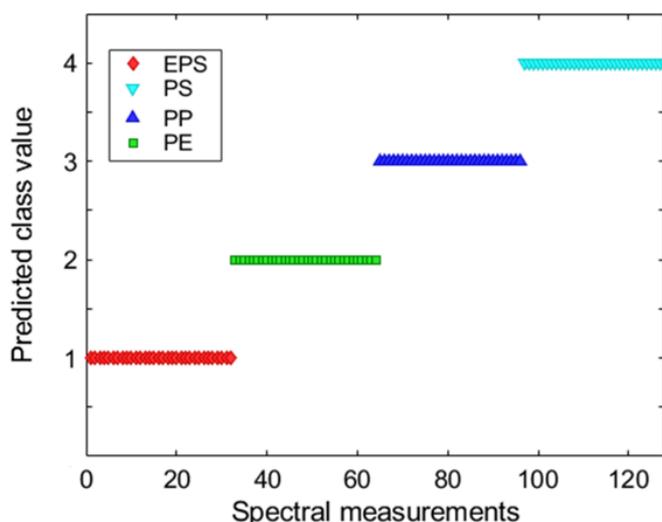


Figura 6.4.5. Valore (o classe) predetto delle classi EPS, PS, PP e PE per ogni spettro LIF misurato nel dataset di validazione.

Tabella 6.4.2. Risultati delle prestazioni del modello Hierarchical PLS-DA nelle fasi di calibrazione (Cal), cross-validation (CV) e predizione (Pred) per le diverse regole.

Rule	Output di classificazione	Sensibilità (Cal)	Specificità (Cal)	Sensibilità (CV)	Specificità (CV)	Sensibilità (Pred)	Specificità (Pred)
1	a) PP/PE	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	b) EPS/PS	1.00	1.00	1.00	1.000	1.00	1.00
2	c) EPS	1.00	1.00	0.98	1.000	1.00	1.00
	d) PS	1.00	1.00	1.00	0.98	1.00	1.00
3	e) PP	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	f) PE	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

### 6.4.3. Conclusioni

È stato condotto il presente caso studio per indagare la possibilità di classificare tramite la tecnica LIF diversi polimeri neri post-consumo (il cui riconoscimento negli impianti di riciclo continua ad essere piuttosto difficoltoso), al fine di fornire una logica di riconoscimento automatico che possa migliorare il riciclo della plastica, includendo le plastiche nere, sia in termini di quantità che di qualità. Nel dettaglio, è stato quindi sviluppato e applicato ai dati LIF un approccio di classificazione gerarchica basata sulla PLS-DA (Hi-PLS-DA), i cui risultati sono stati valutati in termini di efficienza e affidabilità, con l'obiettivo specifico di progettare e mettere a punto strategie multivariate di elaborazione/riconoscimento che massimizzino l'identificazione dei rifiuti di plastica nera.

Combinando la tecnica LIF con l'approccio chemiometrico presentato, sono stati raggiunti diversi obiettivi, ovvero:

- Identificazione delle plastiche nere EPS, PS PP e PE, una questione non facile da raggiungere con un approccio classico;
- Acquisizione di informazioni spettrali, nel range UV, che consentono di effettuare la discriminazione delle plastiche nere, attraverso una strategia di pre-processamento in grado di evidenziare le differenze spettrali dei polimeri (es. definizione di dataset di calibrazione);
- Definizione di un modello gerarchico, che consenta di discriminare contemporaneamente diverse plastiche nere, applicabile per un migliore e più rigoroso controllo delle fasi del processo di sorting on-line basato su sensori ottici;

Infine, è importante sottolineare che l'approccio proposto potrebbe essere proficuamente applicato, in un prossimo futuro, grazie alla crescita delle tecnologie LIF e delle metodologie di analisi dei dati e chemiometriche, per svolgere, oltre al controllo di qualità, anche azioni di smistamento, nel rispetto dei rifiuti in plastica nera. Il lavoro futuro sarà indirizzato, dunque, al rafforzamento delle logiche presentate in questo lavoro in una prospettiva applicativa su scala industriale completa.

## 7. CONCLUSIONI GENERALI

---

Il modo di pensare al ciclo di vita della plastica è attualmente focalizzato sulla crescente conversione dei rifiuti in prodotti riciclati di alta qualità. Purtroppo, le attuali pratiche industriali di riciclo dei rifiuti in plastica sono affette da notevoli livelli di contaminazione e di perdite di materiale. Per tali ragioni aumentare l'efficienza degli impianti di riciclo e conseguentemente la qualità della materia prima secondaria derivante, riducendo l'uso dei polimeri vergini per la realizzazione di nuovi prodotti, risulta ad oggi di fondamentale importanza. In questo contesto lo sviluppo di procedure efficaci e rapide per la caratterizzazione e il riconoscimento automatico di rifiuti in plastica, gioca un ruolo importante per il miglioramento della resa degli impianti di riciclo della plastica.

In tale contesto la presente attività di ricerca vuole dimostrare la possibilità di utilizzare le strategie proposte come efficaci procedure di classificazione di rifiuti in plastica per lo sviluppo di strategie di riconoscimento automatico basato su sensori ottici, in applicazioni di sorting on-line e di controllo qualità. Particolare attenzione è stata rivolta, dunque, all'utilizzo di tecniche spettroscopiche rapide e non invasive in associazione ad approcci innovativi chemiometrici e di machine learning. Nel dettaglio, la sperimentazione di tali metodiche ha permesso di raggiungere i seguenti risultati:

- Le strategie sviluppate per l'identificazione di contaminanti in plastica all'interno di scaglie in PET post-consumo, costruite con un numero ridotto di lunghezze d'onda (mediante l'utilizzo di modelli di classificazione e metodi di selezione delle variabili: interval-PLS-DA, VIP-PLS-DA e CARS-PLS-DA) si sono dimostrate delle valide alternative al modello predittivo

che utilizza l'intero intervallo spettrale dello SWIR, riducendo i tempi di elaborazione come richiesto dai processi industriali di riconoscimento automatico;

- I risultati della classificazione per tipologia di colore di scaglie di HDPE post-consumo, mediante i classificatori PLS-DA e Hi-PLSDA, sono stati ampiamente soddisfacenti dimostrando come gli approcci proposti possono essere utilizzati come logiche di classificazione flessibili per ottenere una materia prima secondaria di alta qualità, adeguando la produzione in base alle esigenze industriali;
- Gli ottimi risultati ottenuti per il riconoscimento simultaneo e dettagliato per polimero e colore di differenti rifiuti in plastica da imballaggio, mediante approcci multi-sensore e di data fusion basati sull'HSI nel range dello SWIR e del VIS e modellazione gerarchica (Hi-PLS-DA), hanno dimostrato come tale metodica può rappresentare una strategia efficiente per ottenere delle materie prime secondarie in plastica di alta qualità, con tempi e costi di elaborazione ridotti rispetto ad un approccio di identificazione a cascata, in cui viene identificato prima il polimero e successivamente il colore dei rifiuti in plastica;
- I risultati raggiunti per l'identificazione di rifiuti in plastica nera da imballaggio, tramite la sperimentazione della tecnica LIF associata ad un approccio chemiometrico e di modellazione gerarchica (Hi-PLS-DA), sono stati ampiamente soddisfacenti, mostrando un corretto riconoscimento dei diversi campioni esaminati in base alle loro firme di fluorescenza. Questo studio, dunque, può essere considerato un importante punto di partenza per lo sviluppo di un sistema automatizzato di riconoscimento su scala

industriale basato sulla tecnica LIF, che consenta ai rifiuti in plastica nera di essere correttamente identificati, selezionati e conseguentemente riciclati.

In conclusione, la presente tesi mostra complessivamente dei risultati promettenti, fornendo logiche efficienti di classificazione rapide e non invasive per i più comuni rifiuti in plastica da imballaggio, contribuendo all'ottimizzazione dei processi di riciclo, al miglioramento della qualità delle materie prime secondarie in plastica, al raggiungimento delle pratiche di economia circolare, degli obiettivi di riciclo per i materiali in plastica imposti dalle normative europee e dall'Agenda 2030 delle Nazioni Unite, relativamente alle materie prime e al riciclo (SDGs, 8, 9, 11, 12, 13, 14 e 15) (Figura 7.1).



Figura 7.1. Sustainable Development Goals (SDGs).

## Riferimenti bibliografici

- Abdi, H., 2003. Partial Least Squares (PLS) Regression. In Lewis-Beck, M. & Bryman, A., *Encyclopedia of Social Sciences Research Methods*. Thousand Oaks (CA): Sage.
- Amigo, J. M., Babamoradi, H., & Elcoroaristizabal, S., 2015. Hyperspectral image analysis. A tutorial. *Analytica chimica acta*, 896, pp. 34-51.
- Azcarate, S. M., Ríos-Reina, R., Amigo, J. M., & Goicoechea, H. C., 2021. Data handling in data fusion: methodologies and applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 143, 116355.
- Ballabio, D.; Consonni, V., 2013. Classification tools in chemistry. Part 1: Linear models. *PLSDA. Anal. Methods*, 5, pp. 3790–3798.
- Beghetto, V., Sole, R., Buranello, C., Al-Abkal, M., & Facchin, M., 2021. Recent advancements in plastic packaging recycling: a mini-review. *Materials*, 14 (17), 4782.
- Beyerer, J., Puente Leon, F., Frese, C., 2016. *Machine Vision*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, p. 802.
- Bishop, C.M., 2006. *Pattern recognition and machine learning*. Springer, New York, NY, 738.
- Bonifazi, G., Capobianco, G., & Serranti, S., 2018. A hierarchical classification approach for recognition of low-density (LDPE) and high-density polyethylene (HDPE) in mixed plastic waste based on short-wave infrared (SWIR) hyperspectral imaging. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 198, pp. 115-122.
- Bonifazi, G., Gasbarrone, R., & Serranti, S., 2021. Detecting contaminants in post-consumer plastic packaging waste by a NIR hyperspectral imaging-based cascade detection approach. *Detritus*, (15).

- Bonifazi, G., Capobianco, G., Cucuzza, P., Serranti, S., & Uzzo, A., 2022. Recycling-oriented characterization of pet waste stream by SWIR hyperspectral imaging and variable selection methods. *Detritus*, 18, 42-49.
- Bro, R. & Smilde, A.K., 2014. Principal component analysis. *Anal. Methods*, 6, pp.2812–2831.
- Burger, J., & Gowen, A., 2011. Data handling in hyperspectral image analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 108(1), pp. 13-22.
- Camacho, W. Karlsson, S., 2002. Quantification of antioxidants in polyethylene by near infrared (NIR) analysis and partial least squares (PLS) regression. *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 7, pp. 41–51.
- Chen, J., Lu, W., Xue, F., 2021. “Looking beneath the surface”: A visual-physical feature hybrid approach for unattended gauging of construction waste composition. *Journal of environmental management*, 286, 112233.
- Chong, I., and Jun, C., 2005. Performance of some variable selection methods when multicollinearity is present, *Chemo. Intell. Lab. Sys.* 78, pp. 103-112.
- Cocchi, M., 2019. Introduction: Ways and means to deal with data from multiple sources. In *Data handling in science and technology*, Elsevier, 31, pp. 1-26.
- CONAI, 2020. Linee guida per la facilitazione delle attività di riciclo degli imballaggi in materiale plastico.
- Cucuzza, P., Serranti, S., Bonifazi, G., & Capobianco, G., 2021. Effective recycling solutions for the production of high-quality PET flakes based on hyperspectral imaging and variable selection. *Journal of Imaging*, 7(9), 181.
- D’Ambrières, W., 2019. Plastics recycling worldwide: current overview and desirable changes. *Field Actions Science Reports*. The journal of field actions, (Special Issue 19), 12-21.
- Demtröder, W., 1982. *Laser Spectroscopy*; Springer: New York, NY, USA, pp. 417–423.

- EC, 2019. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the Economic and Social Committee and the Committee of the Regions — The European Green Deal (COM/2019/640 final).
- EC, 2020. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the Economic and Social Committee and the Committee of the Regions — A new circular economy action plan for a cleaner and more competitive Europe (COM(2020) 98 final of 11 March 2020).
- Eigenvector Research Inc., 2013. Advanced Preprocessing: Multivariate Filtering. [wiki.eigenvector.com/index.php?title=Advanced\\_Preprocessing:\\_Variable\\_Centering](http://wiki.eigenvector.com/index.php?title=Advanced_Preprocessing:_Variable_Centering)
- Eigenvector Research Inc., 2014. Gapsegment. [wiki.eigenvector.com/index.php?title=Gapsegment](http://wiki.eigenvector.com/index.php?title=Gapsegment)
- Eigenvector Research Inc., 2020. Using Cross-Validation. [wiki.eigenvector.com/index.php?title=Using\\_Cross-Validation](http://wiki.eigenvector.com/index.php?title=Using_Cross-Validation)
- Eigenvector Research Inc., 2021. Sample Classification Predictions. [wiki.eigenvector.com/index.php?title=Sample\\_Classification\\_Predictions#Class\\_Pred\\_Member\\_.3CClassID.3E](http://wiki.eigenvector.com/index.php?title=Sample_Classification_Predictions#Class_Pred_Member_.3CClassID.3E)
- Esquerre, C.; Gowen, A.A.; Burger, J.; Downey, G.; O'Donnell, C.P., 2012. Suppressing sample morphology effects in near infrared spectral imaging using chemometric data pre-treatments. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 117, pp. 129–137.
- Geladi, P., & Kowalski, B. R., 1986. Partial least-squares regression: a tutorial. *Analytica Chimica Acta*, 185, pp. 1- 17.
- Geladi, P., Burger, J., Lestander, T., 2004. Hyperspectral imaging: calibration problems and solutions. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 72, 2, pp. 209-217.
- Hastie, T., Tibshirani, R., Friedman, J. H., 2009. *The elements of statistical learning: Data mining, inference, and prediction*. Springer, New York, p. 745.

- Jahne, B., 2005. *Digital Image Processing*, 1st ed. Springer-Verlag, s.l., p. 607.
- Jambeck, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A. & Law, K. L., 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347(6223), 768-771.
- Kazemi, M., Kabir, S. F., & Fini, E. H., 2021. State of the art in recycling waste thermoplastics and thermosets and their applications in construction. *Resources, Conservation and Recycling*, 174, 105776.
- Kessler, R.W., 2012. *Prozessanalytik: Strategien und Fallbeispiele aus der industriellen Praxis*. Wiley, Somerset, p. 755.
- Kroell, N., Chen, X., Greiff, K., & Feil, A., 2022. Optical sensors and machine learning algorithms in sensor-based material flow characterization for mechanical recycling processes: A systematic literature review. *Waste Management*, 149, pp. 259-290.
- Kubat, M., 2017. *An introduction to machine learning*. Springer, Cham, Switzerland, p. 348
- Küch, C., Gaastra, M., 2014. Principles of laser-induced fluorescence. In: Nienhaus, K. (Ed.), *Sensor technologies: Impulses for the raw materials industry*. Shaker, Aachen, pp. 64-73.
- Lee, L. C., Liong, C. Y., & Jemain, A. A., 2018. Partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA) for classification of high-dimensional (HD) data: a review of contemporary practice strategies and knowledge gaps. *Analyst*, 143(15), pp.3526-3539.
- Li, H., Liang, Y., Xu, Q., Cao, D., 2009. Key wavelengths screening using competitive adaptive reweighted sampling method for multivariate calibration. *Anal. Chim. Acta*, 648, pp. 77-84.
- Long, T. E., 2014. Toward recyclable thermosets. *Science*, 344 (6185), 706-707.

- Mehta, N., Shaik, S., Devireddy, R., & Gartia, M. R., 2018. Single-cell analysis using hyperspectral imaging modalities. *Journal of biomechanical engineering*, 140(2).
- Marsland, S., 2014. *Machine Learning: An Algorithmic Perspective*, Second Edition, 2nd ed. CRC Press, Hoboken, p. 452.
- Martens, H. & Naes, T., 1989. *Multivariate Calibration*. Chichester: John Wiley & Sons Ltd.
- Maul, A., Nagel, M., 2014. Principles of terahertz technology. In: Nienhaus, K. (Ed.), *Sensor technologies: Impulses for the raw materials industry*. Shaker, Aachen, pp. 141–150.
- Naes, T., 2002. *User Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification*. NIR Publications.
- Nergaard, L., Saudland, A., Wagner, J., Nielsen, J. P., Munck, L., and Engelsen, S. B., 2000. Interval Partial Least-Squares Regression (iPLS): A Comparative Chemometric Study with an Example from Near-Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 54 (3), pp. 413- 419.
- Okan, M., Aydin, H. M., & Barsbay, M., 2019. Current approaches to waste polymer utilization and minimization: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94(1), pp. 8-21.
- Oliveri, P., Casolino, M. C. & Forina, M., 2010. Chemometric Brains for Artificial Tongues. *Advances in Food and Nutrition Research*, 61, pp. 57-117.
- Ozaki, Y., Huck, C., Tsuchikawa, S., & Engelsen, S. B., 2021. *Near-infrared spectroscopy: theory, spectral analysis, instrumentation, and applications*. Berlin/Heidelberg, Germany: Springer.
- Pearson, R. A., 2000. Thermosetting plastics. *Applied Polymer Science: 21st Century*; Craver, CD, Carraher, CE, Jr., pp. 197-207.

- PlasticsEurope, 2019. Plastics TheFacts 2019 - An analysis of European plastics production, demand and waste data. <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/10/2019-Plastics-the-facts.pdf>
- PlasticsEurope, 2021. Plastics The Facts 2021 - An analysis of European plastics production, demand and waste data <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/>
- PlasticsEurope, 2022. The Circular Economy for Plastics – An European Overview. [https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2022/06/PlasticsEurope-CircularityReport-2022\\_2804-Light.pdf](https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2022/06/PlasticsEurope-CircularityReport-2022_2804-Light.pdf)
- Ragaert, K., Delva, L., Van Geem, K., 2017. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*, 69, pp.24-58.
- Rani, Y., & Rohil, H., 2013. A study of hierarchical clustering algorithm. *International Journal of Information and Computation Technology*, 3, 10, pp. 1115-1122.
- Rosa, P., Sassanelli, C., Urbinati, A., Chiaroni, D., Terzi, S., 2019. Assessing relations between Circular Economy and Industry 4.0: A systematic literature review. *Int. J. Prod. Res.*, 58, pp. 1662–1687.
- Rebala, G., Ravi, A., & Churiwala, S., 2019. An introduction to machine learning. Springer.
- Rinnan, Å., van den Berg, F. & Engelsen, S. B., 2009. Review of the most common pre-processamento techniques for near-infrared spectra. *Trends in Analytical Chemistry*, 28(10), pp. 1201-1222.
- Sendin, K., Marini, F., Williams, P.J., 2021. Hierarchical classification pathway for white maize, defect and foreign material classification using spectral imaging. *Microchemical Journal*, 162, 105824.
- Serranti, S., Cucuzza, P., & Bonifazi, G., 2020. Hyperspectral imaging for VIS-SWIR classification of post-consumer plastic packaging products by polymer and color. In *SPIE Future Sensing Technologies Proceedings*, 11525, pp. 212-217.

- Serranti, S., 2019. Plastic waste monitoring and recycling by hyperspectral imaging technology. In *SPIE Future Sensing Technologies Proceedings*, 11197, pp. 7-11.
- Silva, A. L. P., Prata, J. C., Walker, T. R., Duarte, A. C., Ouyang, W., Barcelò, D., & Rocha-Santos, T., 2021. Increased plastic pollution due to COVID-19 pandemic: Challenges and recommendations. *Chemical Engineering Journal*, 405, 126683.
- Spizzichino, V., Caneve, L., Colao, F., Ruggiero, L., 2016. Characterization and Discrimination of Plastic Materials Using Laser-Induced Fluorescence. *Appl. Spectrosc.*, 70 (6), pp. 1001–1008.
- Sun, D. W., 2009. *Infrared spectroscopy for food quality analysis and control*. Academic press.
- Tavera Romero, C. A., Castro, D. F., Ortiz, J. H., Khalaf, O. I., & Vargas, M. A., 2021. Synergy between circular economy and industry 4.0: A literature review. *Sustainability*, 13(8), 4331.
- Vidal, M., Amigo, J.M., 2012. Preprocessing of hyperspectral images. Essential steps before image analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 117, pp. 138–148.
- Wang, Y., Jiang, F., Gupta, B.B., Rho, S., Liu, Q., Hou, H., Jing, D., Shen, W., 2018. Variable Selection and Optimization in Rapid Detection of Soybean Straw Biomass Based on CARS. *IEEE Access*, 6, pp. 5290–5299.
- Wold, H., 1966. Estimation of principal components and related models by iterative least squares. *Multivariate Analysis*; Academic Press, pp. 391–420.
- Wold, H., 1982. *Soft modeling: the basic design and some extensions*. Systems under Indirect Observation; North Holland Publishing Co.; 2, p.343.
- Wold, S., Sjöström, M. & Eriksson, L., 2001. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 58(2), pp. 109-130.

Weyer, L., 2007. Practical guide to interpretive near-infrared spectroscopy. CRC press.

UE, (2018). New Circular Economy Action Plan 2020/2077(INI). [https://environment.ec.europa.eu/strategy/circular-economy-action-plan\\_en](https://environment.ec.europa.eu/strategy/circular-economy-action-plan_en)