

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN SCIENZE E TECNOLOGIE PER L'AMBIENTE

Desorbimento con solvente di acido perfluorottanoico da carboni attivi granulari

Relatore: Prof.ssa Ester Marotta

Laureando: Francesco Faccini

1238076

Anno Accademico 2022/2023

Indice:

1 – Introduzione.....	1
- 1.1 – PFAS – Le sostanze perfluoroalchiliche.....	1
- 1.2 – PFOA – L’acido perfluoroottanoico.....	2
- 1.3 – Inquinamento delle acque da PFAS.....	3
- 1.4 – Carboni attivi.....	4
- 1.5 - Uso dei GAC nel trattamento delle acque inquinate.....	5
- 1.6 – Rigenerazione dei GAC tramite trattamento al plasma.....	6
2 – Obiettivi della tesi.....	8
3 – Materiale e metodi.....	9
- 3.1 – Reagenti utilizzati.....	9
- 3.2 – Strumentazione utilizzata.....	9
- 3.3 – Procedure sperimentali.....	10
4 – Risultati.....	12
- 4.1 – Retta di calibrazione.....	12
- 4.2 – Adsorbimento.....	13
- 4.3 – Test di desorbimento.....	13
5 – Conclusioni.....	20
6 – Bibliografia.....	21
7 – Ringraziamenti.....	23

1 - Introduzione

1.1 – PFAS – Le sostanze perfluoroalchiliche

Le sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) sono dei composti organici di sintesi fluorurati, che contengono almeno un gruppo metilico perfluorurato ($-\text{CF}_3$) o un gruppo metilenico perfluorurato ($-\text{CF}_2-$). Presentano una catena alchilica di lunghezza variabile (tipicamente compresa tra 4 e 14 atomi di carbonio), con caratteristiche idrofobiche, e un gruppo funzionale idrofilico (tipicamente un acido carbossilico o solfonico) [1].

L'elevato numero di legami tra atomi di carbonio e atomi di fluoro (legame di natura molto forte a causa dell'elevata elettronegatività del fluoro) conferisce ai PFAS particolari proprietà chimico-fisiche. Tra queste vi sono una forte stabilità termica, stabilità chimica in un ampio intervallo di pH, repellenza all'acqua e ai grassi e tensioattività. Riguardo a quest'ultima proprietà, la quantità e la localizzazione degli atomi di fluoro influenzano le proprietà surfattanti, e proprio per questo i PFAS a catena lunga sono estremamente efficienti nella riduzione della tensione superficiale, anche a basse concentrazioni [2].

Queste proprietà hanno fatto sì che i PFAS siano stati impiegati in numerose applicazioni in diversi settori industriali; infatti dagli anni '50 sono stati largamente utilizzati nella produzione di lubrificanti, adesivi, prodotti antimacchia, rivestimenti in carta con una migliore lucentezza e levigatezza, prodotti farmaceutici, insetticidi, cosmetici, schiume antincendio e rivestimenti antiaderenti [3].

D'altra parte, in seguito al loro rilascio durante la fabbricazione, all'utilizzo e allo smaltimento dei prodotti che le contengono, e grazie alla loro inerzia chimica e resistenza ai tipici processi di degradazione, le sostanze perfluoroalchiliche risultano essere molto persistenti e si ritrovano quindi sia nel suolo, che nell'aria e nell'acqua. Negli ultimi decenni è dunque progressivamente aumentata la preoccupazione riguardo a questi composti, tanto che nel 2009 molti sono stati classificati come POP (Persistent Organic Pollutants) [4].

Le principali fonti di esposizione ai PFAS per l'uomo possono essere l'ingestione di acqua potabile contaminata o di cibi contenenti alti livelli di queste sostanze, oppure che siano stati contaminati dagli imballaggi che li contengono. È presente anche un rischio di esposizione attraverso l'inalazione di aria contenente polveri o per contatto con superfici o suoli contaminati. Inoltre, nelle industrie che hanno prodotto o utilizzato sostanze perfluoroalchiliche, i lavoratori possono essere stati esposti a quantità anche elevate, e quindi riscontrare alti livelli di queste sostanze nel sangue. La popolazione

residente in località vicino a tali impianti può essere stata esposta ai PFAS più del resto della popolazione attraverso l'acqua potabile e/o la dieta [5].

Una volta che i PFAS entrano nel circolo sanguigno attraverso la digestione e/o la respirazione, essi si legano alle proteine presenti nel plasma sanguigno, in particolar modo all'albumina, e qui si bioaccumulano grazie alla loro forte stabilità biochimica. La distribuzione dei PFAS nei tessuti dipende principalmente dalla carica elettrica della molecola, dalla lunghezza della catena carboniosa e dall'entità dell'esposizione. Generalmente i PFAS tendono a bioaccumularsi in tessuti con abbondante presenza di sangue, inclusi il fegato, i reni e i polmoni. Una delle preoccupazioni riguardo agli effetti sulla salute è il tempo di permanenza dei PFAS nell'organismo. Il tempo di emivita biologico (ovvero il tempo necessario per eliminare dal corpo il 50% della quantità assunta) cambia tra i vari PFAS, con stime di 3.8 anni per l'acido perfluorooctanoico (PFOA), 5.4 anni per l'acido perfluorooctansolfonico (PFOS) e addirittura 8.5 anni per l'acido perfluoroesansolfonico (PFHxS). Gli studi sugli effetti dell'esposizione a queste sostanze indicano potenziali effetti dannosi principalmente allo sviluppo fetale, al sistema riproduttivo e al sistema immunitario [6].

1.2 – PFOA – L'acido perfluorooctanoico

L'acido perfluorooctanoico è l'acido carbossilico con una catena composta da otto atomi di carbonio, completamente fluorurato. Essendo presente tipicamente in forma ionica è idrosolubile, ed è quindi soggetto al trasporto tramite mezzo acquoso. Il PFOA è utilizzato prevalentemente come emulsionante nel processo di produzione del politetrafluoroetilene (PTFE, meglio noto con la denominazione commerciale Teflon) e di altri fluoropolimeri per la fabbricazione di rivestimenti antiaderenti per materiale da cucina, e nella produzione di membrane per indumenti impermeabili e traspiranti. La sintesi industriale di acido perfluorooctanoico può avvenire seguendo due diversi processi: la fluorurazione elettrochimica e la telomerizzazione [7].

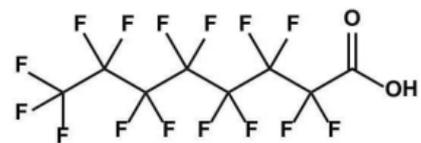


Figura 1. PFOA - struttura chimica

Tabella 1. PFOA – scheda tecnica

Nome IUPAC	Acido pentadecafluorooctanoico
Formula bruta	C ₈ HF ₁₅ O ₂
Massa molecolare	414,07 g/mol
Solubilità in acqua (a 25°C)	3300 mg/L
Temperatura di fusione	56°C
Temperatura di ebollizione	189°C

1.3 – Inquinamento delle acque da PFAS

Come molti altri inquinanti delle acque, i PFAS possono raggiungere i pozzi di acqua potabile grazie a processi di trasporto che coinvolgono le acque sotterranee. Tuttavia, a differenza di molte sostanze, i PFAS possono raggiungere le acque sotterranee anche in seguito all'emissione in atmosfera da complessi industriali nelle vicinanze, tramite deposizione delle molecole di inquinante dall'aria al suolo e successivo trasporto dal suolo alle falde. Una fonte addizionale di acido perfluorooctanoico nell'ambiente è data da processi di trasformazione di alcuni precursori volatili, quali per esempio alcuni alcoli fluorotelomeri (FTOH). Da questi può formarsi PFOA tramite reazioni chimiche in atmosfera o tramite biodegradazione in suolo, fanghi e acque reflue. Per quanto riguarda il trasporto a lunga distanza, sono state individuate due vie principali:

- Il trasporto atmosferico di precursori volatili (come il FTOH citato in precedenza), seguito da ossidazione di tali precursori a PFOA e altre sostanze perfluoroalchiliche, con successiva deposizione degli PFAS formati al suolo o nelle acque;
- Trasporto in soluzione acquosa di PFAS in forma anionica mediato da correnti oceaniche superficiali.

Questi meccanismi hanno permesso di rilevare concentrazioni di PFAS anche in località molto lontane dalle fonti di inquinamento, come per esempio in Artide [7].

Per quanto riguarda il territorio italiano, una ricerca svolta nel 2013 dal CNR e dal Ministero dell'Ambiente ha rilevato la presenza di PFAS in acque sotterranee, superficiali e potabili, in particolar modo nel territorio della regione Veneto. L'intervento di Arpav ha permesso di individuare, quale fonte di contaminazione nella provincia di Vicenza, gli scarichi della Miteni S.p.A, uno stabilimento chimico che, a partire dagli anni Sessanta, si è occupato della produzione di composti fluorurati. Il primo intervento per la messa in sicurezza del territorio contaminato è stato effettuato

già nel 2013, grazie ad un procedimento di bonifica che consisteva in alcuni pozzi-barriera per l'emungimento dell'acqua, posizionati più a sud dello stabilimento della Miteni, a valle idrogeologica della sorgente, e in un sistema di depurazione costituito da due gruppi di filtri a carbone attivo [8].

Convenzionalmente la depurazione delle acque avviene tramite una sequenza di trattamenti di tipo chimico, fisico e biologico, durante i quali i contaminanti vengono rimossi e concentrati in fanghi di depurazione. I principali trattamenti sono processi di tipo meccanico per la rimozione dei solidi (grigliatura, dissabbiatura, sgrassatura e sedimentazione), processi di tipo biologico per la riduzione del contenuto organico ed infine altri metodi chimico-fisici effettuati in base alla tipologia di contaminante presente nelle acque da trattare. Tuttavia, questi trattamenti non sono efficaci nella rimozione di inquinanti altamente persistenti come i PFAS. Per questo motivo si sono dimostrati necessari nuovi metodi per la rimozione delle sostanze perfluoroalchiliche dalle acque, tra questi i più rilevanti sono l'adsorbimento su carboni attivi o su resine a scambio ionico e la nanofiltrazione. Sono invece ancora in fase di studio processi distruttivi [9],[10].

1.4 – Carboni attivi

Carbone attivo è un termine che comprende un'ampia gamma di materiali carboniosi amorfi caratterizzati da un alto grado di porosità e da un'estesa area superficiale interna alle particelle. Derivano dalla combustione (completa o parziale) o dalla decomposizione termica di varie sostanze carboniose, e principalmente si trovano in forma granulare (GAC, *Granular Activated Carbon*) o in polvere (PAC, *Powdered Activated Carbon*). I carboni attivi granulari



Figura 2. Come si presentano i GAC

sono caratterizzati da una superficie interna molto estesa e da pori di piccole dimensioni, mentre i carboni attivi in polvere presentano pori più grandi ed una minore area superficiale interna. Grazie alla loro capacità di adsorbimento, sono ampiamente utilizzati in vari ambiti, tra i quali la rimozione di odori, colori e sapori indesiderabili, la rimozione di impurità organiche ed inorganiche da acque reflue domestiche e industriali e la purificazione dell'aria. L'elemento che costituisce in maggior parte i carboni attivi è appunto il carbonio, presente in media in percentuali che variano tra l'85 e il 95%. Il restante della composizione è dato da idrogeno, azoto, zolfo e ossigeno in varie concentrazioni. I carboni attivi usati per l'adsorbimento hanno tipicamente una superficie specifica compresa tra 800 e 1500 m²/g, e il volume dei pori varia tra 0,20 e 0,60 cm³/g. La produzione dei

carboni attivi comprende essenzialmente due processi: la carbonizzazione della materia prima a temperature inferiori agli 800°C in atmosfera inerte e l'attivazione dei carboni a temperature comprese tra i 950 e i 1000°C. Tutti i materiali carboniosi possono essere convertiti in carboni attivi, tuttavia le proprietà del prodotto finale saranno differenti, in relazione alla natura del materiale di partenza e alle condizioni del processo di attivazione. Durante il processo di carbonizzazione, la maggior parte degli elementi diversi dal carbonio vengono eliminati sotto forma di gas. Gli atomi di carbonio si raggruppano in pile di strati aromatici collegati tra loro in maniera casuale, lasciando dunque degli interstizi tra gli strati. Questi interstizi danno origine ai pori che rendono i carboni attivi ottimi adsorbenti. Il processo di attivazione serve poi per trasformare il prodotto appena ottenuto in una forma che abbia il maggior numero possibile di pori, distribuiti in maniera casuale, di diverse forme e dimensioni, dando vita ad un prodotto con un'area superficiale estremamente estesa [11].

1.5 – Uso dei GAC nel trattamento delle acque inquinate

I carboni attivi sono utilizzati per il trattamento delle acque in tutti quei casi dove i convenzionali trattamenti non siano sufficienti, tra questi casi è compreso l'inquinamento da sostanze perfluoroalchiliche. Il processo con il quale i carboni attivi riescono ad eliminare queste sostanze dalle acque è quello dell'adsorbimento. Quest'ultimo è definito come un processo chimico-fisico che consiste nel trattenere e concentrare sulla propria superficie uno o più componenti (atomi, molecole o ioni) di altre sostanze. Tale fenomeno si differenzia da quello dell'assorbimento, che comporta invece la penetrazione di sostanze nella massa di un solido o di un liquido.

Il trattenimento dell'adsorbito sulla superficie dell'adsorbente è dato sia da interazioni di tipo fisico sia dalla formazione di legami chimici (in questo caso si parla di chemiadsorbimento). Essendo un processo che dipende in larga misura dalle interazioni tra la superficie adsorbente e le particelle adsorbite, assume grande importanza il valore della superficie specifica. I carboni attivi, grazie alla numerosa presenza di pori, hanno un'elevata superficie specifica, e questo dona loro una grande capacità adsorbente.

Il processo di rimozione di PFAS dalle acque con i carboni attivi è efficace, ed infatti è largamente utilizzato, tuttavia non induce la degradazione dei composti adsorbiti. I carboni attivi devono infatti essere sostituiti quando raggiungono il livello di saturazione. Il tempo di saturazione dei carboni attivi dipende da molti fattori, inclusi il tipo di inquinante adsorbito, la sua concentrazione in acqua, l'eventuale presenza di altre sostanze inquinanti e la qualità dell'acqua. In alcuni casi possono passare anni prima che i PFAS saturino le superfici adsorbenti dei carboni attivi, tuttavia, soprattutto quando

la concentrazione di inquinanti in acqua è molto elevata, il tempo necessario alla saturazione si può abbreviare anche di molto, comportando la necessità di sostituire i carboni attivi più frequentemente e un conseguente aumento dei costi. Si rendono dunque necessarie tecniche per la rigenerazione o lo smaltimento dei carboni attivi saturi. Il metodo di rigenerazione più comunemente utilizzato è il riscaldamento dei carboni attivi saturi a temperature molto elevate (800 – 1000°C) in modo da distruggere termicamente i PFAS adsorbiti. Tuttavia, questo metodo presenta il rischio concreto di disperdere in aria gli PFAS, e quindi risulterebbe essere un trasferimento del problema dalle acque all'atmosfera. Inoltre, le proprietà chimico-fisiche dei carboni attivi rigenerati in questo modo risultano essere differenti in seguito ad ogni ciclo di rigenerazione, cambiamento dovuto all'esposizione alle alte temperature, che possono inficiare sulla capacità adsorbente [3].

Le difficoltà legate alla rigenerazione tramite trattamento termico dei carboni attivi saturi hanno portato agli studi sulla rigenerazione tramite plasma non-termico, dai quali ha origine questo lavoro di tesi.

1.6 – Rigenerazione dei GAC tramite trattamento al plasma

Il plasma è un gas ionizzato, ovvero uno stato della materia, distinto dagli stati solido, liquido e gassoso, costituito da un sistema gassoso contenente elettroni liberi, ioni, radicali, specie eccitate e specie neutre, che si presenta globalmente elettricamente neutro, ma altamente conduttivo. Il termine “ionizzato” indica che gli elettroni sono liberi, e quindi separati dai rispettivi atomi di appartenenza. L'energia richiesta per generare un plasma può essere fornita al sistema sotto forma di calore, corrente elettrica o radiazioni elettromagnetiche. Artificialmente possono essere prodotte due diverse tipologie di plasmi: plasmi termici e plasmi non-termici. I primi richiedono una grande quantità di energia per essere prodotti e sono caratterizzati da un elevato grado di ionizzazione. I plasmi non-termici invece presentano un grado di ionizzazione inferiore e possono essere prodotti impiegando generatori di potenza in corrente alternata, continua o pulsata, tramite l'applicazione di diverse tipologie di scarica elettrica oppure tramite l'uso di fasci di elettroni ad alta energia. Il plasma non-termico può essere prodotto a pressione atmosferica e con un minor consumo di energia rispetto al plasma termico [12].

Il plasma non-termico si è dimostrato efficiente nel trattamento di acque contaminate da inquinanti organici. Esso rende infatti possibile la generazione di molte specie reattive che possono reagire con i composti da degradare sulla superficie dell'acqua e/o dissolvendosi in acqua. Le specie reattive contenute nel plasma possono inoltre, nel contatto con l'acqua, dar luogo alla formazione di radicali secondari in grado anch'essi di indurre la decomposizione dei contaminanti.

Il plasma non-termico applicato sulla superficie dell'acqua si è rivelato in grado di degradare anche le sostanze perfluoroalchiliche. Per questo motivo molti studi si concentrano sull'utilizzo di questa tecnologia per i trattamenti di depurazione delle acque contaminate da PFAS [13],[14],[15].

Un approccio alternativo consiste invece nell'impiegare il plasma non-termico per realizzare un processo in grado di desorbire i PFAS dai carboni attivi e degradarli.

2 – Obiettivi della tesi

Lo studio trattato in questo lavoro di tesi si colloca all'interno di un progetto più esteso, che coinvolge tutto il gruppo di ricerca della professoressa Marotta. Il gruppo si concentra nello studio di processi attivati da plasma non-termico per la degradazione di contaminanti organici nelle acque, e in particolare di PFAS. Tra le sostanze perfluoroalchiliche, quella finora maggiormente considerata, sia in letteratura che nelle ricerche svolte dal gruppo, è l'acido perfluorooottanoico. Esso è infatti il PFAS rilevato più frequentemente nelle acque.

I precedenti studi del gruppo di ricerca si concentravano maggiormente nello studio delle reazioni responsabili della degradazione indotta dal plasma non-termico prodotto sulla superficie della soluzione contaminata da PFAS. Tuttavia, nonostante il metodo sia efficace in laboratorio, rischia di essere difficilmente praticabile su larga scala nel caso di grandi volumi di acqua da trattare contenenti basse concentrazioni di PFAS. Da qui l'idea di trattare i PFAS preconcentrati sui carboni attivi piuttosto che l'acqua. Anche in questo caso la sperimentazione viene svolta con il PFOA. Quando i carboni attivi saturi di PFOA vengono trattati col plasma, per valutare l'efficacia del trattamento è necessario quantificare il PFOA e i suoi prodotti di degradazione rimasti adsorbiti sui carboni attivi. Il mio progetto di tesi si è dunque focalizzato nella ricerca di un solvente in grado di desorbire il PFOA dai carboni attivi.

Concretamente, lo studio effettuato si può dividere in tre fasi: una prima fase di adsorbimento di PFOA sui carboni attivi, una seconda fase di desorbimento in solvente e infine l'analisi quantitativa di PFOA nei campioni ottenuti. I solventi utilizzati per le prove di desorbimento sono stati metanolo, metanolo contenente idrossido di sodio in concentrazione 0,1 M, una miscela di metanolo e acqua 1:1 contenente idrossido di sodio in concentrazione 0,1 M ed infine etanolo contenente idrossido di ammonio 0,5% v/v.

3 – Materiali e metodi

3.1 – Reagenti utilizzati

Per la fase di adsorbimento:

- Acido perfluorooottanoico (PFOA, $C_8HF_{15}O_2$), purezza al 96%, prodotto da Sigma-Aldrich;
- Carboni attivi granulari (GAC), “Activated Charcoal Norit[®]”, prodotti da Sigma-Aldrich;

Per le prove di desorbimento:

- Metanolo (CH_3OH), purezza al 99,9%, prodotto da Carlo Erba Reagents;
- Acqua milliQ, ottenuta per purificazione tramite sistema Millipore[®] dotato di resine a scambio ionico, resine a carbone attivo e lampada UV;
- Etanolo (C_2H_5OH), prodotto da Sigma-Aldrich;
- Idrossido di sodio (NaOH), prodotto da Sigma-Aldrich;
- Idrossido di ammonio (NH_4OH), prodotto da Sigma-Aldrich;

Per l’analisi HPLC-ESI/MS:

- Acqua milliQ, ottenuta per purificazione tramite sistema Millipore[®] dotato di resine a scambio ionico, resine a carbone attivo e lampada UV;
- Metanolo (CH_3OH), purezza al 99,9%, prodotto da Carlo Erba Reagents;
- Ammonio acetato ($C_2H_7NO_2$), purezza al 98%, prodotto da Honeywell-Fluka;
- Acido perfluorononanoico (PFNA, $C_9HF_{17}O_2$), utilizzato come standard interno, purezza al 96,5%, prodotto da Sigma-Aldrich.

3.2 – Strumentazione utilizzata

- Agitatore orbitale:
utilizzato per mantenere in agitazione le soluzioni contenenti i carboni attivi durante le fasi di adsorbimento e di desorbimento;
- HPLC accoppiata con spettrometria di massa (HPLC-ESI/MS):
spettrometro di massa a trappola ionica lineare Thermo Scientific LTQ XL mass con sorgente elettrospray operante in modalità negativa (ESI-), accoppiato ad un cromatografo liquido (HPLC), Agilent Technologies serie 1200.

3.3 – Procedure sperimentali

3.3.1 – Procedure per adsorbimento

In laboratorio è stata preparata una soluzione di PFOA in concentrazione $1,00 \cdot 10^{-3}$ M. Sono stati pesati 200 mg di GAC con l'utilizzo di una bilancia analitica, poi inseriti in una beuta in polipropilene insieme a 50 mL della soluzione preparata precedentemente. La beuta è stata lasciata per 72 ore in agitatore orbitale, alla velocità di 150 rpm. Una volta completato il processo di adsorbimento, i carboni attivi saturi sono stati recuperati dalla soluzione mediante l'utilizzo di filtri in cellulosa (porosità $0,2 \mu\text{m}$). Dopo l'adsorbimento, la concentrazione della soluzione è stata analizzata in modo da poter calcolare, per differenza, il numero di moli effettivamente adsorbite sulla superficie dei carboni attivi.

3.3.2 – Procedure per desorbimento

Per i test di desorbimento sono stati sperimentati 4 diversi solventi: metanolo, metanolo contenente idrossido di sodio in concentrazione 0,1 M, una miscela di metanolo e acqua 1:1 contenente idrossido di sodio in concentrazione 0,1 M ed infine etanolo contenente idrossido di ammonio 0,5% v/v. Per ognuno di essi sono state seguite due diverse metodologie. In entrambi i casi, 200 mg di GAC saturi sono stati pesati e trasferiti in una beuta in polipropilene con 20 mL di solvente. La beuta è stata posta in agitatore orbitale, con velocità pari a 150 rpm. A questo punto le due procedure si differenziavano: la prima prevedeva l'impiego di tre diverse porzioni di solvente sostituite ogni 2 ore, la seconda mirava a seguire il desorbimento nelle prime 2 ore senza sostituire il solvente.

Per il metodo 1 il desorbimento in agitatore orbitale durava in totale 6 ore. Ogni 2 ore si procedeva con la preparazione di un campione da analizzare: i primi 17 mL di solvente venivano prelevati dalla beuta, filtrati e scartati (procedura necessaria per l'equilibratura del filtro). Il rimanente volume di solvente veniva prelevato, filtrato ed utilizzato per la preparazione del campione in provetta vial con diluizione 1:500 oppure 1:1000 (con miscela milliQ, metanolo e ammonio acetato) e l'aggiunta dello standard interno (acido perfluorononanoico, PFNA). I GAC venivano filtrati con filtro in cellulosa e posizionati in una nuova beuta in polipropilene con altri 20 mL di solvente, per essere portati nuovamente in agitatore orbitale. In questo modo sono stati ottenuti tre campioni per ogni test di desorbimento, rispettivamente uno dopo 2 ore, uno dopo 4 ore e uno dopo 6 ore.

Per il metodo 2 invece il desorbimento in agitatore orbitale durava per un totale di 2 ore, con prelievo e preparazione dei campioni ogni 30 minuti, per un totale di 4 campioni per ogni test di desorbimento. Per la preparazione del campione veniva ogni volta prelevato circa 1 mL di solvente, filtrato e utilizzato per la diluizione 1:500 oppure 1:1000 in provetta vial con le stesse modalità del metodo 1.

Il solvente prelevato che non veniva utilizzato per la preparazione del campione veniva reinserito nella beuta, e quest'ultima riportata in agitatore orbitale.

L'analisi dei campioni è sempre stata effettuata tramite cromatografia liquida accoppiata con spettrometria di massa (HPLC-ESI/MS).

4 – Risultati

4.1 – Retta di calibrazione

Per l'interpretazione dei dati forniti dalle analisi svolte con HPLC-ESI/MS è stata necessaria la costruzione di una retta di calibrazione, in modo da poter correlare i valori delle aree cromatografiche fornite dalle analisi a valori di effettive concentrazioni. La creazione della retta di calibrazione consiste nella preparazione e analisi di soluzioni di PFOA a concentrazione nota contenenti una concentrazione costante di PFNA, usato come standard interno. Il rapporto delle aree dei picchi di PFOA e PFNA risultanti dall'analisi viene riportato in un grafico come variabile dipendente, dove la variabile indipendente è rappresentata dalla corrispondente concentrazione nota. Dall'interpolazione dei punti ottenuti per ogni concentrazione si ottiene la corrispondente retta di calibrazione. A questo punto i valori di intercetta con l'asse y e di pendenza vengono impiegati per il calcolo della concentrazione incognita, utilizzando la formula:

$$\text{Concentrazione} = \frac{\frac{\text{area picco PFOA}}{\text{area picco PFNA}} - \text{intercetta}}{\text{pendenza}}$$

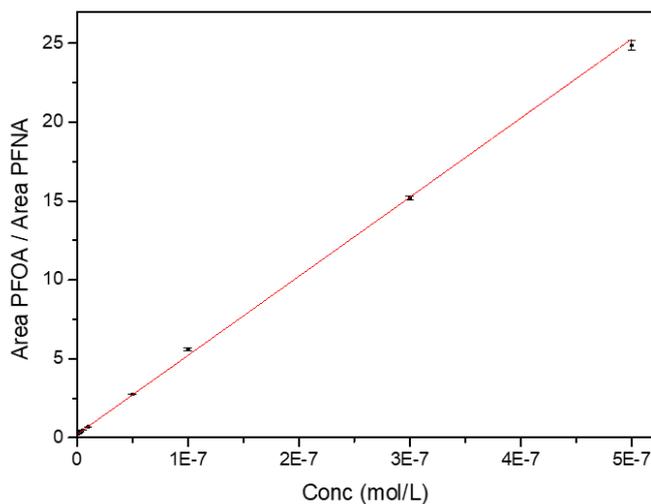


Figura 3. Retta di calibrazione

L'equazione della retta di calibrazione ottenuta è:

$$y = (5,01 \pm 0,07) \cdot x + (0,212 \pm 0,04)$$

Dove x e y rappresentano rispettivamente la concentrazione di PFOA (in mol/L) e il rapporto tra i picchi cromatografici di PFOA e PFNA.

4.2 – Adsorbimento

I GAC sono stati saturati di PFOA applicando un tempo di adsorbimento di 72 ore. Il numero di moli adsorbite è stato rispettivamente, di, $4,55 \cdot 10^{-5}$ moli per i GAC sottoposti ai test di desorbimento in metanolo e in metanolo contenente idrossido di sodio, $4,57 \cdot 10^{-5}$ moli per i GAC sottoposti ai test in miscela metanolo:acqua contenente idrossido di sodio e $4,56 \cdot 10^{-5}$ moli per i test in etanolo contenente idrossido di ammonio. Come si può desumere dai numeri, il processo di adsorbimento si è rilevato altamente riproducibile.

Per ricavare il numero di moli, la soluzione di PFOA prima e dopo il contatto con i GAC è stata diluita e analizzata tramite HPLC-ESI/MS.

Dai valori delle aree cromatografiche ottenute nelle analisi inserite nell'equazione della retta di calibrazione, sono state ricavate le concentrazioni delle soluzioni diluite. I valori di concentrazione reale sono stati ottenuti moltiplicando i valori di ogni concentrazione diluita per il fattore di diluizione, pari a 1000. I valori relativi al numero di moli sono stati calcolati moltiplicando i valori di concentrazione reale per il volume della soluzione di PFOA, pari a 50 mL.

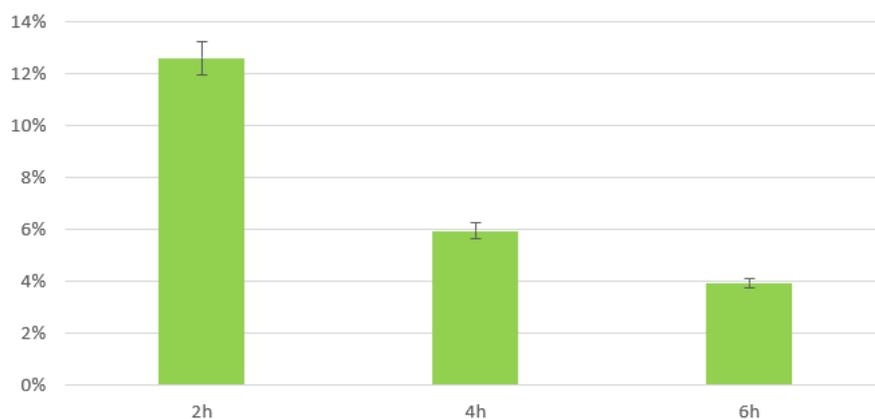
4.3 – Test di desorbimento

Come descritto nelle procedure sperimentali (paragrafo 3.3), il desorbimento del PFOA è stato realizzato sperimentando 4 diversi solventi: metanolo, metanolo contenente idrossido di sodio in concentrazione 0,1 M, una miscela di metanolo e acqua 1:1 contenente idrossido di sodio in concentrazione 0,1 M ed infine etanolo contenente idrossido di ammonio 0,5% v/v. Dopo aver lasciato il solvente a contatto con i GAC per il tempo prestabilito, la soluzione ottenuta è stata filtrata, diluita e analizzata tramite HPLC-ESI/MS. Anche in questo caso, dai valori delle aree cromatografiche ottenute nelle analisi e inserite nell'equazione della retta di calibrazione, sono state ricavate le concentrazioni delle soluzioni diluite. I valori di concentrazione reale sono poi stati ottenuti moltiplicando i valori di ogni concentrazione diluita per il fattore di diluizione, pari a 500 per i test di desorbimento in metanolo e in metanolo contenente idrossido di sodio, e di 1000 per i test di desorbimento nella miscela metanolo:acqua contenente idrossido di sodio e per i test con etanolo contenente idrossido di ammonio. I valori relativi al numero di moli sono stati calcolati moltiplicando i valori di concentrazione reale per il volume di solvente utilizzato nei test di desorbimento (20 mL). Infine, la percentuale di recupero è stata calcolata considerando il rapporto tra il numero di moli rilevato nei campioni e il numero di moli adsorbito sui GAC saturi utilizzati per i test. Nel caso degli esperimenti di desorbimento eseguiti con il metodo 1, in cui il solvente è stato sostituito ogni 2 ore,

la percentuale di recupero riportata nelle tabelle è riferita al numero di moli rimaste adsorbite sui GAC dopo lo stadio di desorbimento precedente. Al contrario, nel caso del metodo 2, avendo effettuato prelievi sulla stessa porzione di solvente, la percentuale di recupero è sempre riferita al numero di moli inizialmente adsorbito sui GAC.

Test di desorbimento in metanolo, metodo 1:

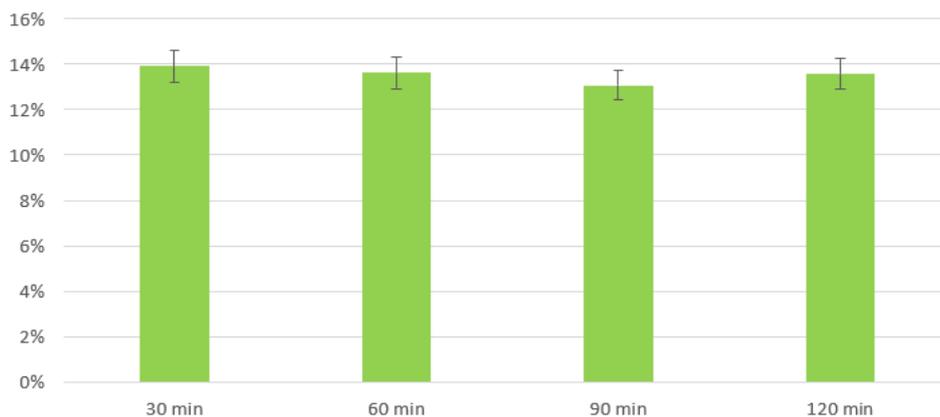
Durata desorbimento (ore)	Concentrazione diluita (mol/L) misurata	Concentrazione reale (mol/L)	Numero di moli (mol)	% di recupero
2	$5,73 \cdot 10^{-7}$	$2,86 \cdot 10^{-4}$	$5,73 \cdot 10^{-6}$	12,6 %
4	$2,36 \cdot 10^{-7}$	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$2,36 \cdot 10^{-6}$	5,9 %
6	$1,46 \cdot 10^{-7}$	$7,29 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-6}$	3,9 %



In questo test, dopo le 6 ore di desorbimento, sono state desorbite in totale $9,55 \cdot 10^{-6}$ moli di PFOA, che rappresentano il 21,0% delle quantità inizialmente adsorbite sui carboni attivi.

Test di desorbimento in metanolo, metodo 2:

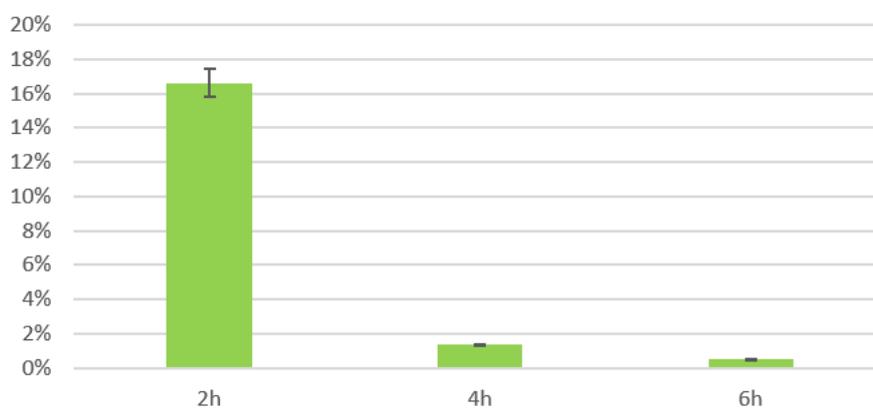
Durata desorbimento (minuti)	Concentrazione diluita (mol/L) misurata	Concentrazione reale (mol/L)	Numero di moli (mol)	% di recupero
30	$6,32 \cdot 10^{-7}$	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$6,32 \cdot 10^{-6}$	13,9 %
60	$6,19 \cdot 10^{-7}$	$3,09 \cdot 10^{-4}$	$6,19 \cdot 10^{-6}$	13,6 %
90	$5,94 \cdot 10^{-7}$	$2,97 \cdot 10^{-4}$	$5,94 \cdot 10^{-6}$	13,1 %
120	$6,17 \cdot 10^{-7}$	$3,09 \cdot 10^{-4}$	$6,17 \cdot 10^{-6}$	13,6 %



In questo caso, la percentuale di desorbimento non è aumentata nel tempo. Quindi la totalità del desorbimento è avvenuta durante i primi trenta minuti ed è pari al 13,6%.

Test di desorbimento in metanolo contenente idrossido di sodio 0,1 M, metodo 1:

Durata desorbimento (ore)	Concentrazione diluita (mol/L) misurata	Concentrazione reale (mol/L)	Numero di moli (mol)	% di recupero
2	$7,56 \cdot 10^{-7}$	$3,78 \cdot 10^{-4}$	$7,56 \cdot 10^{-6}$	16,6 %
4	$5,05 \cdot 10^{-8}$	$2,53 \cdot 10^{-5}$	$5,05 \cdot 10^{-7}$	1,3 %
6	$1,96 \cdot 10^{-8}$	$9,79 \cdot 10^{-6}$	$1,96 \cdot 10^{-7}$	0,52 %

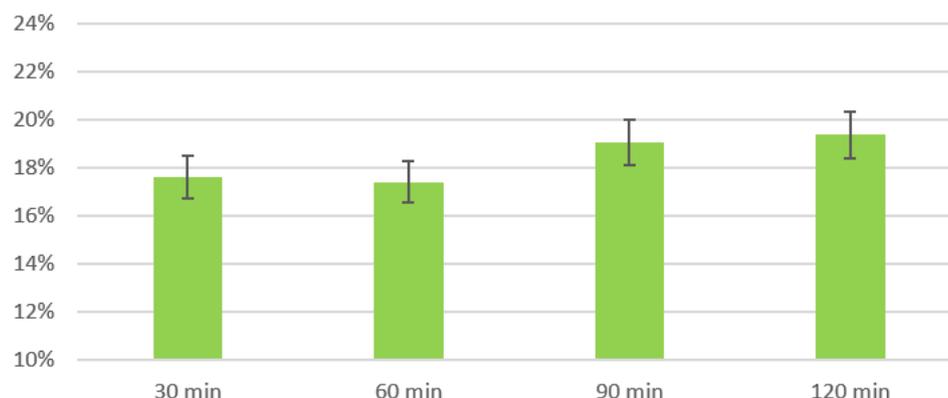


In questo test il numero totale di moli di PFOA desorbite è stato $8,26 \cdot 10^{-6}$, corrispondente al 18,2% delle moli inizialmente adsorbite sui carboni attivi. Si può notare che la percentuale di desorbimento

totale è minore rispetto a quella del test di desorbimento in solo metanolo; è invece leggermente maggiore la percentuale di desorbimento considerando solo le prime due ore.

Test di desorbimento in metanolo contenente idrossido di sodio 0,1 M, metodo 2:

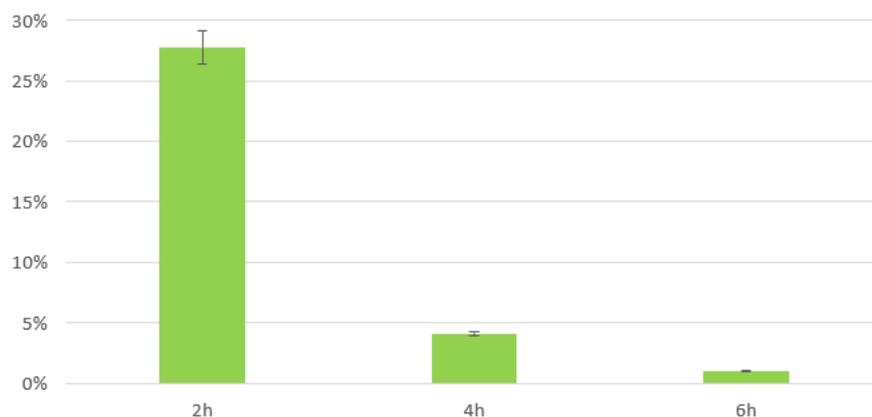
Durata desorbimento (minuti)	Concentrazione diluita (mol/L) misurata	Concentrazione reale (mol/L)	Numero di moli (mol)	% di recupero
30	$8,02 \cdot 10^{-7}$	$4,01 \cdot 10^{-4}$	$8,02 \cdot 10^{-6}$	17,6 %
60	$7,93 \cdot 10^{-7}$	$3,96 \cdot 10^{-4}$	$7,93 \cdot 10^{-6}$	17,4 %
90	$8,68 \cdot 10^{-7}$	$4,34 \cdot 10^{-4}$	$8,68 \cdot 10^{-6}$	19,1 %
120	$8,82 \cdot 10^{-7}$	$4,41 \cdot 10^{-4}$	$8,82 \cdot 10^{-6}$	19,4 %



In questo caso il lieve aumento della percentuale di desorbimento osservato dopo la prima ora di test è compreso nell'errore; la quasi totalità di PFOA è stata dunque desorbita durante i primi 30 minuti.

Test di desorbimento nella miscela metanolo:acqua contenente idrossido di sodio 0,1 M, metodo 1:

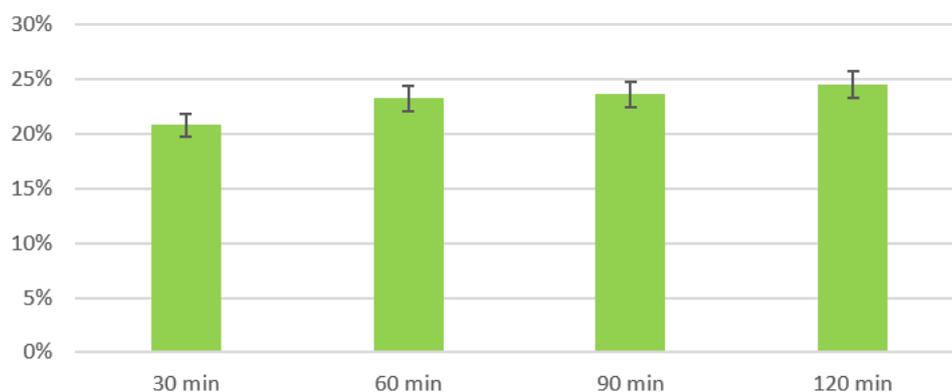
Durata desorbimento (ore)	Concentrazione diluita (mol/L) misurata	Concentrazione reale (mol/L)	Numero di moli (mol)	% di recupero
2	$6,33 \cdot 10^{-7}$	$6,33 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-5}$	27,7 %
4	$6,77 \cdot 10^{-8}$	$6,77 \cdot 10^{-5}$	$1,35 \cdot 10^{-6}$	4,1 %
6	$1,63 \cdot 10^{-8}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$3,25 \cdot 10^{-7}$	1,0 %



In questo test sono state desorbite in totale $1,44 \cdot 10^{-5}$ moli, con una percentuale di recupero complessiva del 31,5 %. Questo è il test che ha riportato la maggiore percentuale di recupero.

Test di desorbimento nella miscela metanolo:acqua contenente idrossido di sodio 0,1 M, metodo 2:

Durata desorbimento (minuti)	Concentrazione diluita (mol/L) misurata	Concentrazione reale (mol/L)	Numero di moli (mol)	% di recupero
30	$4,76 \cdot 10^{-7}$	$4,76 \cdot 10^{-4}$	$9,52 \cdot 10^{-6}$	20,8 %
60	$5,31 \cdot 10^{-7}$	$5,31 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	23,3 %
90	$5,39 \cdot 10^{-7}$	$5,39 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	23,6 %
120	$5,61 \cdot 10^{-7}$	$5,61 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	24,6 %

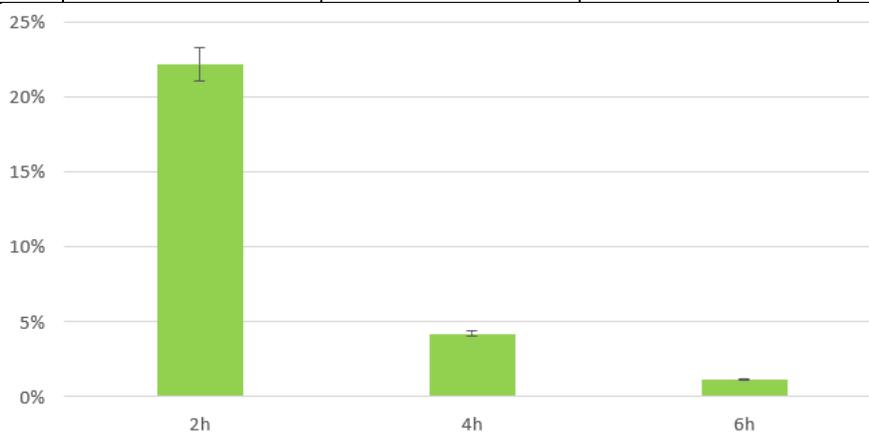


In questo test la percentuale di desorbimento dopo 120 minuti corrisponde a 24,6%. Si tratta della più alta percentuale di recupero ottenuta per i test effettuati con il metodo 2. Si può notare come il

desorbimento non si sia arrestato dopo i primi 30 minuti, ma che esso abbia continuato ad avvenire per tutti i 120 minuti di test.

Test di desorbimento in etanolo contenente idrossido di ammonio 0,5% v/v, metodo 1:

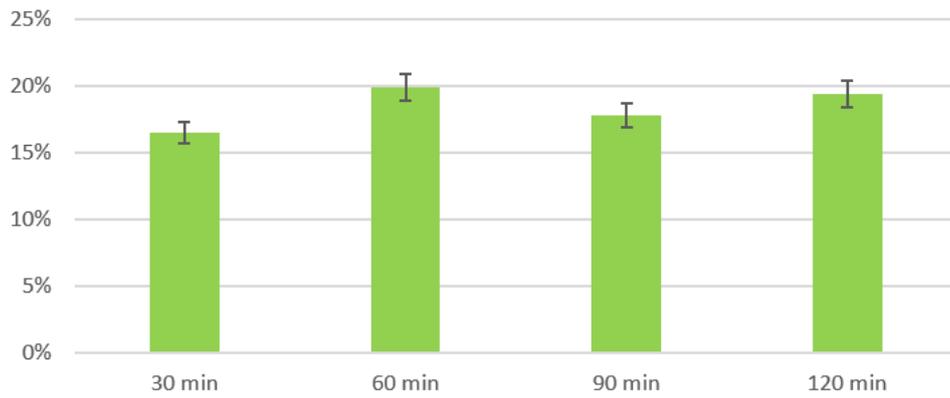
Durata desorbimento (ore)	Concentrazione diluita (mol/L) misurata	Concentrazione reale (mol/L)	Numero di moli (mol)	% di recupero
2	$5,05 \cdot 10^{-7}$	$5,05 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-5}$	22,2 %
4	$7,49 \cdot 10^{-8}$	$7,49 \cdot 10^{-5}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$	4,2 %
6	$1,96 \cdot 10^{-8}$	$1,96 \cdot 10^{-5}$	$3,93 \cdot 10^{-7}$	1,2 %



In questo test le moli desorbite alla fine delle sei ore sono state $1,19 \cdot 10^{-5}$, con una percentuale di recupero del 26,3 %.

Test di desorbimento in etanolo contenente idrossido di ammonio 0,5% v/v, metodo 2:

Durata desorbimento (minuti)	Concentrazione diluita (mol/L) misurata	Concentrazione reale (mol/L)	Numero di moli (mol)	% di recupero
30	$3,98 \cdot 10^{-7}$	$3,98 \cdot 10^{-4}$	$7,97 \cdot 10^{-6}$	16,5 %
60	$4,80 \cdot 10^{-7}$	$4,80 \cdot 10^{-4}$	$9,60 \cdot 10^{-6}$	19,9 %
90	$4,29 \cdot 10^{-7}$	$4,29 \cdot 10^{-4}$	$8,59 \cdot 10^{-6}$	17,8 %
120	$4,69 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-4}$	$9,38 \cdot 10^{-6}$	19,4 %



In questo test la percentuale di recupero trascorsi 120 minuti ha raggiunto 19,4%, però si è stabilizzata all'incirca a questo valore già dopo i primi 60 minuti.

5 - Conclusioni

Nella tesi una quantità di carboni attivi granulati (GAC) sono stati saturati con acido perfluorooctanoico (PFOA) e sono stati sottoposti a dei test per confrontare l'efficacia del desorbimento di PFOA dai carboni attivi con l'utilizzo di quattro diversi solventi impiegando due differenti metodi sperimentali.

I test eseguiti con un primo metodo (metodo 1) hanno permesso di seguire il processo di desorbimento durante 6 ore di esperimento e di valutare durante il processo l'effetto del ricambio del solvente, effettuato ogni 2 ore. I test svolti invece con secondo metodo (metodo 2) hanno consentito di focalizzare l'attenzione sulle prime due ore di desorbimento, senza sostituzione del solvente. Questi ultimi evidenziano come, indipendentemente dal solvente utilizzato, la maggior parte del processo di desorbimento avvenga durante i primi 30 minuti. Nel caso della miscela metanolo:acqua contenente NaOH e dell'etanolo contenente NH₄OH si è notato un leggero aumento della quantità desorbita dopo i primi 30 minuti ma di pochi punti percentuali. I test svolti con il metodo 1 sottolineano come la sostituzione del solvente faccia sì che il desorbimento continui ma con percentuali molto basse, per cui dopo 6 ore con nessuno dei solventi è stato desorbito più del 31,5% di PFOA.

Confrontando i diversi solventi, i risultati migliori sono stati ottenuti con la miscela di metanolo e acqua 1:1 contenente idrossido di sodio in concentrazione 0,1 M. Questo solvente ha permesso di ottenere le percentuali di recupero di PFOA più elevate in entrambe le procedure sperimentali. Tuttavia, nessuno dei quattro solventi sperimentati ha fornito risultati soddisfacenti, in quanto le percentuali di recupero sono state al massimo del 31,5%, dunque piuttosto basse, in tutti i test.

Nel progetto di ricerca da cui ha origine la tesi, il desorbimento del PFOA è uno stadio funzionale all'obiettivo di valutare l'efficacia di trattamenti al plasma non-termico per il desorbimento e la degradazione di PFAS adsorbiti su GAC e immersi in una piccola quantità di acqua, sufficiente a ricoprirli. Di conseguenza, considerando la difficoltà di desorbimento del PFOA dai GAC, il gruppo di ricerca ha concluso di cercare una metodologia alternativa per valutare l'efficacia del trattamento al plasma. In particolare, si sta valutando di quantificare la concentrazione di fluoruro liberata in acqua. Il fluoruro costituisce infatti un prodotto della degradazione dei PFAS che non si adsorbe sui GAC e la cui quantificazione potrebbe di conseguenza permettere di ricavare la percentuale di conversione dei PFAS adsorbiti.

6 – Bibliografia

- [1] OECD. (2021). Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance. *OECD Series on Risk Management*, 61. OECD Publishing, Paris.
- [2] Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., de Voogt, P., Astrup Jensen, A., Kannan, K., Mabury, S.A., & van Leeuwen, S.P.J. (2011). Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 7(4), 513-541. <https://doi.org/10.1002/ieam.258>
- [3] Siriwardena, D.P., James, R., Dasu, K., Thorn, J., Darlington Iery, R., Pala, F., Schumitz, D., Eastwood, S., Burkitt, N. (2021). Regeneration of per- and polyfluoroalkyl substance-laden granular activated carbon using a solvent based technology. *Journal of Environmental Management*, 289, Article 112439. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112439>
- [4] <https://echa.europa.eu/it/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas>
- [5] https://www.salute.gov.it/portale/temi/documenti/acquepotabili/parametri/PFOS_PFOA.pdf
- [6] Kirk, M., Smurthwaite, K., Bräunig, J., Trevenar, S., D'Este, C., Lucas, R., Lal, A., Korda, R., Clements, A., Mueller, J., Armstrong, B. (2018). *The PFAS Health Study: Systematic Literature Review*. Canberra: The Australian National University. <http://hdl.handle.net/1885/241032>
- [7] Post, G.B., Cohn, P.D., & Cooper, K.R. (2012). Perfluorooctanoic acid (PFOA), an emerging drinking water contaminant: A critical review of recent literature. *Environmental Research*, 116, 93-117. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.03.007>

[8] <https://www.arpa.veneto.it/arpav/pagine-generiche/sostanze-perfluoro-alchiliche-pfas>

[9] Tomei, G. (2019). Tesi Magistrale. Plasma non-termico per la degradazione di acido perfluorooctanoico (PFOA) in acqua.

[10] Kucharzyk, K.H., Darlington, R., Benotti, M., Deeb, R., Hawley, E. (2017). Novel treatment technologies for PFAS compounds: a critical review, *Journal of Environmental Management*, 204(2), 757-764. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.08.016>

[11] Bansal, R.C., Goyal, M. (2005). Activated carbon adsorption. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781420028812>

[12] Fridman, A. (2008). Plasma chemistry. Cambridge university press.

[13] B.N. Nzeribe, M. Crimi, S. Mededovic Thagard, T.M. Holsen, Physico-Chemical Processes for the Treatment of Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 49 (2019) 866–915.

[14] M. Saleem, O. Biondo, G. Sretenović, G. Tomei, M. Magarotto, D. Pavarin, et al., Comparative performance assessment of plasma reactors for the treatment of PFOA; reactor design, kinetics, mineralization and energy yield, *Chemical Engineering Journal*. 382 (2020) 123031.

[15] M. Saleem, G. Tomei, M. Beria, E. Marotta, C. Paradisi, Highly efficient degradation of PFAS and other surfactants in water with atmospheric RADial plasma (RAP) discharge. *Chemosphere* 2022, 307, 135800.

7 – Ringraziamenti

Ringrazio la prof.ssa Marotta per avermi fatto appassionare a questi argomenti, e per avermi permesso di approfondirne la conoscenza accettandomi nel gruppo di ricerca e accompagnandomi nella stesura di questa tesi.

Ringrazio anche tutti i componenti del gruppo di ricerca, con i quali ho avuto il piacere di condividere una bella esperienza. Un ringraziamento speciale a Martina che, sempre gentile e disponibile, è stata la mia paziente guida durante tutta l'esperienza in laboratorio.

Un grazie di cuore a tutta la mia famiglia, ai miei amici e ad Alice, il mio percorso è stato mille volte più bello con voi al mio fianco. Infine ringrazio mia sorella, Martina: da sempre il mio esempio da seguire, nel mondo accademico come nella vita.