

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

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

***Studio dell'effetto del trattamento con plasma atmosferico di acido
perfluorooctanoico (PFOA) adsorbito su carboni attivi***

Relatore: Prof.ssa Ester Marotta

Laureanda: Gaia Spiazzi

1227221

Anno Accademico 2021/2022

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1 Sostanze perfluoroalchiliche (PFAS)	1
1.1.1 Acido perfluorottanoico (PFOA)	1
1.1.2 Acido perfluorottansolfonico (PFOS)	2
1.1.3 Contaminazione da PFAS ed effetti dell'esposizione sulla salute.....	3
1.1.4 Contaminazione delle acque da PFAS in Veneto.....	4
1.2 Trattamenti di depurazione delle acque inquinate da PFAS	5
1.2.1 Tecnologie a carboni attivi per l'adsorbimento di PFAS.....	5
1.2.2 Tecnologie degradative per la rimozione di PFAS.....	6
1.3 Il plasma	7
1.3.1 Il plasma non termico.....	8
1.3.2 Chimica del plasma non termico in argon.....	9
2. SCOPO DELLA TESI	11
3. MATERIALE E METODI	12
3.1 Reagenti utilizzati	12
3.2 Strumentazione utilizzata	12
3.2.1 Oscilloscopio.....	12
3.2.2 HPLC accoppiata con spettrometria di massa (HPLC-ESI/MS).....	12
3.3 Reattore	13
3.4 Procedure sperimentali	15
3.4.1 Procedure per i test di adsorbimento/desorbimento.....	15
3.4.2 Procedure per i trattamenti al plasma.....	15
4. RISULTATI	17
4.1 Rette di calibrazione	17
4.2 Risultati dei test di adsorbimento/desorbimento	18
4.3 Risultati dei trattamenti al plasma	20

5. CONCLUSIONI.....24

6. BIBLIOGRAFIA.....25

1. INTRODUZIONE

1.1 Sostanze perfluoroalchiliche (PFAS)

Con il termine PFAS si indica un insieme di composti fluorurati contenenti almeno un gruppo metilico perfluorurato ($-CF_3$) o un gruppo metilenico perfluorurato ($-CF_2-$). Si tratta di sostanze organiche di sintesi, alifatiche, con una catena alchilica di lunghezza variabile, dotate di un gruppo funzionale idrofilico, generalmente un acido carbossilico o solfonico. I composti con catene carboniose fino a 5 atomi sono considerati a catena corta, da 6 atomi in poi sono considerati a catena lunga.¹

I legami carbonio-fluoro C-F sono molto forti e stabili, essendo il fluoro l'elemento più elettronegativo della tavola periodica; essi conferiscono ai composti stabilità chimica, tra cui un'elevata resistenza in un ampio intervallo di pH, stabilità termica, elevata densità, idro- e oleo-repellenza, tensioattività e determinano deboli interazioni intermolecolari.²

In virtù di queste caratteristiche, i PFAS sono utilizzati a partire dagli anni Cinquanta come impermeabilizzanti e repellenti antimacchia nella filiera di concia delle pelli, nella produzione di tappeti, tessuti (Scotchgard™) e abbigliamento tecnico (Gore-Tex®). Trovano anche impiego nella produzione di rivestimenti repellenti e resistenti ad alte temperature, per carta e cartone ad uso alimentare, contenitori per il cibo, pentole e padelle da cucina antiaderenti (Teflon®). Sono presenti anche in insetticidi, schiumogeni per lo spegnimento di incendi, cosmetici, lubrificanti, adesivi, vernici, smalti, cere per pavimenti, detersivi, e ancora in molti altri prodotti d'uso comune.³

Le stesse caratteristiche chimico-fisiche e mancanza di reattività che conferiscono ai PFAS larga applicazione in campo industriale li rendono anche resistenti ai principali processi naturali di degradazione, sia ambientale che metabolica. Nel 2009 il Programma Ambientale delle Nazioni Unite (UNEP) ha aggiunto molti di questi composti nella lista degli Inquinanti Organici Persistenti (POP).⁴

1.1.1 Acido perfluorooctanoico (PFOA)

L'acido perfluorooctanoico è l'acido carbossilico a otto atomi di carbonio completamente fluorurato. È impiegato principalmente nella produzione di polimeri di rivestimento d'oggettistica da cucina antiaderente e di materiali traspiranti dei rivestimenti esterni.⁵

Il PFOA è tra i PFAS più diffusi nell'ambiente e più monitorati secondo normative vigenti, e di conseguenza tra i più studiati.

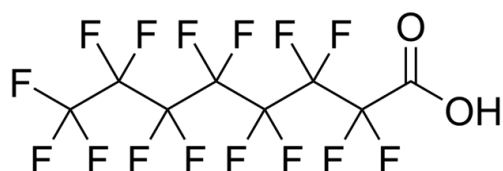


Figura 1: formula di struttura del PFOA

Nome IUPAC	Acido pentadecafluoroottanoico
Formula bruta	$C_8HF_{15}O_2$
Massa molecolare	414,07 g/mol
Aspetto	Polvere bianca con odore pungente
Densità	1,8 g/cm ³
Solubilità in acqua (25°C)	3300 mg/L
Temperatura di fusione	56°C (329 K)
Temperatura di ebollizione	189°C (462 K)

Tabella 1: Principali caratteristiche del PFOA

1.1.2 Acido perfluoroottansolfonico (PFOS)

L'acido perfluoroottansolfonico è un acido dalla struttura simile a quella dell'acido solforico (H_2SO_4), dove però un gruppo -OH è stato sostituito da una catena non ramificata di otto atomi di carbonio, perfluorata. È stato impiegato principalmente in vari prodotti antimacchia e idrorepellenti per tessuti, tra i quali lo Scotchgard™, commercializzato dalla multinazionale statunitense 3M; la produzione, iniziata negli anni Settanta, è terminata nel 2002.⁵

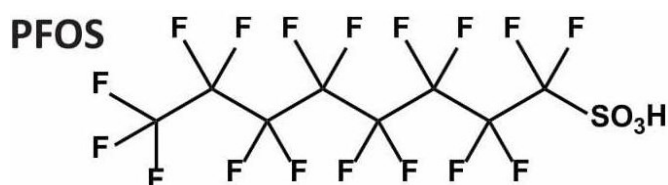


Figura 2: formula di struttura del PFOS

Nome IUPAC	Acido eptadecafluoroottan-1-solfonico
Formula bruta	$C_8HF_{17}O_3S$
Massa molecolare	500,13 g/mol
Aspetto	Polvere bianca
Solubilità in acqua (20°C)	519 mg/L
Temperatura di ebollizione	133°C (406 K)

Tabella 2: Principali caratteristiche del PFOS

1.1.3 Contaminazione da PFAS ed effetti dell'esposizione sulla salute

In seguito al rilascio durante la fabbricazione, l'uso e lo smaltimento illegale o non corretto nell'ambiente delle sostanze stesse e/o dei prodotti che li contengono, i PFAS, essendo chimicamente stabili nell'ambiente e resistenti ai tipici processi di degradazione, possono bio-accumularsi negli organismi apicali della catena trofica, uomo compreso.⁶

Sono persistenti sia nel suolo che nell'aria, dove possono essere trasportati per diversi giorni, prima di depositarsi al suolo; si muovono poi sotterraneamente, dove possono percorrere lunghe distanze e contaminare anche acque superficiali e di falda.

La presenza di PFOA e composti simili è stata rilevata fino all'Artide, a partire dal rilascio atmosferico di una piccola frazione di alcoli fluorotelomeri $CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2OH$ durante il processo di produzione di repellenti antimacchia; questi alcoli reagiscono in atmosfera con il radicale $\cdot OH$, che sottrae loro un atomo di idrogeno dal gruppo $-CH_2-$ legato all' OH ; questo dà inizio ad una sequenza di reazioni con altri radicali liberi, il cui risultato finale è l'ossidazione del gruppo $-CH_2CH_2OH$ in $-COOH$, quindi la formazione di acidi perfluoroalchilici.³

La principale fonte di esposizione a PFAS per la popolazione è l'ingestione di acqua e cibi contaminati, ma anche il contatto con superfici o suoli contenenti PFAS; l'inalazione di polveri contaminate è rilevante soprattutto per i soggetti esposti professionalmente, come i lavoratori dei siti produttivi.⁷

I PFAS si accumulano nel plasma sanguigno, dove si legano alle proteine, nel fegato e in minor misura nei reni. I reni sono anche i responsabili della loro escrezione, che negli umani è molto lenta, a causa di un processo di riassorbimento che normalmente è utile per recuperare molecole funzionali per l'organismo, ma che in questo caso porta all'aumento dei tempi d'esposizione ed eliminazione. Gli studi condotti su diverse specie animali (prevalentemente topo o ratto) rivela che il fegato è il principale bersaglio della tossicità, ma possono presentarsi alterazioni anche a livello della tiroide, del sistema riproduttivo e dello sviluppo fetale, in aggiunta ad alcuni tipi di neoplasie. L'estensione di tali conclusioni anche all'uomo non è scontata, quindi gli effetti non del tutto certi, a causa delle significative differenze nella permanenza di tali sostanze all'interno dell'organismo (inferiore nei roditori) e a causa del fatto che alcuni meccanismi legati alla tossicità dei PFAS negli animali non sono ugualmente rilevanti per la specie umana. ^{7 8}

1.1.4 Contaminazione delle acque da PFAS in Veneto

La scoperta dell'inquinamento da PFAS in Veneto è avvenuta a seguito di uno studio commissionato nel 2011 dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM) al Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR). Nelle analisi delle acque le concentrazioni più alte di queste sostanze sono state rilevate in uscita dal depuratore di Trissino (VI), a partire dallo scarico industriale della Miteni S.p.A. (inizialmente nota come RiMAR). Questo stabilimento chimico, a partire della metà degli anni Sessanta, ha prodotto composti fluorurati principalmente per l'industria agrochimica e farmaceutica; è perciò possibile che l'inquinamento si sia protratto nel tempo, almeno per una quarantina d'anni.⁹

L'azienda è stata messa in sicurezza nel 2013, tramite pozzi per l'emungimento dell'acqua, e in un sistema di depurazione con filtri a carbone attivo.¹⁰

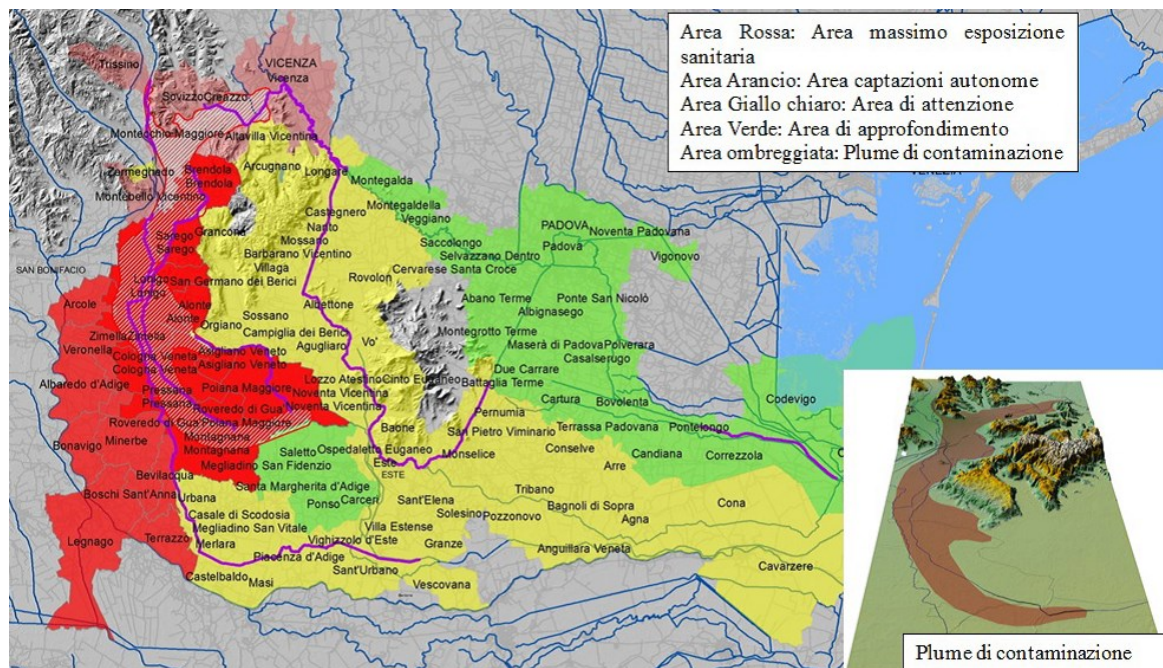


Figura 3: Estensione delle zone contaminate (<https://www.legambienteveneto.it>)

L'area interessata dall'inquinamento si estende tra le province di Vicenza, Verona, Padova, ed è pari a circa 180 km². All'interno di questo territorio, in trenta comuni è stato riscontrato inquinamento anche dell'acqua potabile, in quanto la fonte di approvvigionamento è risultata anch'essa fortemente inquinata dai PFAS. Stando alla Delibera della Giunta Regionale n.1590/DGR del 03/10/2017, i limiti obiettivo per le sostanze perfluoroalchiliche nell'acqua destinata al consumo umano sono per PFOA + PFOS ≤ 90 ng/L, di cui il PFOS non superiore a 30 ng/L e la somma degli altri PFAS ≤ 300 ng/L.¹¹

Su indicazione dell'Istituto Superiore di Sanità, per rispettare i limiti obiettivo imposti dalla Regione Veneto, questi comuni si sono dotati di un sistema di filtrazione a carboni attivi (paragrafo 1.2.1).^{9 12}

1.2 Trattamenti di depurazione delle acque inquinate da PFAS

I trattamenti convenzionali di depurazione delle acque, di tipo chimico-fisico (grigliatura, dissabbiatura, sgrassatura, sedimentazione primaria) e di tipo biologico (ossidazione da parte di microrganismi) sono risultati inefficaci, proprio a causa dell'elevata stabilità dei composti perfluoroalchilici. In alternativa sono stati sperimentati trattamenti come la filtrazione su membrane, processi d'adsorbimento e processi distruttivi.¹³

Nel contesto di questo progetto di tesi assumono particolare rilevanza le ultime due tipologie di trattamento.

1.2.1 Tecnologie a carboni attivi per l'adsorbimento di PFAS

Il carbone attivo è prodotto dalla combustione anaerobia di materiale vegetale ricco di carbonio, come la torba, il legno o la lignite, a temperature al di sotto dei 600°C; questo materiale viene poi sottoposto ad una parziale ossidazione mediante l'uso di anidride carbonica o vapore, ad una temperatura di poco superiore ai 600°C. L'insieme di tutti questi processi conferisce al carbone attivo una struttura interna del carbone caratterizzata dalla presenza di innumerevoli pori, dalle dimensioni sufficienti ad accogliere anche piccole molecole, e di conseguenza un elevato rapporto superficie/volume.³

La rimozione dei contaminanti avviene attraverso il processo reversibile dell'*adsorbimento*, diverso e da non confondere con l'assorbimento: mentre quest'ultimo comporta la penetrazione di sostanze all'interno della massa del solido, l'adsorbimento è un processo che avviene esclusivamente sulla superficie del solido ed è appunto definito come la capacità di una determinata superficie di trattenere altre sostanze. Il legame che trattiene la sostanza sulla superficie del carbone attivo è di natura sia chimica che fisica.

I carboni attivi possono presentarsi sia in forma granulare (GAC) che in polvere (PAC): i primi hanno dimensioni comparabili a quelle di granelli di sabbia (0,8 mm), mentre i secondi sono più minuti, hanno pori più piccoli e quindi una superficie specifica maggiore.



Figura 3: Aspetto dei carboni attivi (<https://www.eurocarb.com/products/activatedcarbon/#>)

Questa tecnologia è efficace nella rimozione di PFAS dalle acque ed è quella attualmente utilizzata in Veneto, tuttavia non contribuisce a distruggerli. La sostituzione dei carboni attivi viene programmata quando i filtri si saturano ed iniziano a perdere efficacia. Il carbone esausto può essere smaltito in discarica, oppure può essere rigenerato presso centri autorizzati, al fine di ripristinarne la capacità di adsorbimento (di solito tramite trattamento termico).¹²

Lo smaltimento in discarica è problematico: il rischio che i carboni attivi, al limite di saturazione, rilascino i PFAS adsorbiti è concreto; questi andrebbero a contaminare i liquami percolati sul fondo della discarica, da smaltire in depuratori. Tuttavia, i depuratori non sono in grado di decomporre sostanze altamente stabili come i PFAS, che, alla fine del ciclo, finirebbero quindi, per ritornare nell'ambiente. Anche la rigenerazione dei carboni esausti comporta la produzione di scarti da smaltire correttamente, facendo aumentare i costi e il dispendio di risorse, oltre al rischio di ri-mobilizzazione dei composti precedentemente adsorbiti.

Sostanzialmente i PFAS vengono continuamente trasferiti da un impianto di depurazione all'altro, e il problema passa dalle acque potabili ad altre fonti, come l'aria o il suolo. È quindi evidente la necessità di individuare nuovi metodi più efficaci per la loro degradazione.

1.2.2 Tecnologie degradative per la rimozione di PFAS

Come appena visto, le tecnologie a carboni attivi, ma anche quelle che impiegano resine a scambio ionico, permettono la sola rimozione dei contaminanti; continuano a generarsi perciò prodotti di scarto, che richiedono ulteriori trattamenti. Processi di ossidazione

avanzata come l'ozonizzazione e i trattamenti UV si sono dimostrati inefficienti contro i PFAS, a causa della forza dei legami carbonio-fluoro.¹³

Tra le tecnologie degradative che si sono dimostrate invece efficaci nei confronti di PFOS e PFOA, troviamo la fotolisi diretta, l'ossidazione fotochimica, l'ossidazione fotocatalitica, l'ossidazione tramite persolfato attivato, la decomposizione ad ultrasuoni, l'utilizzo di acqua sub- e supercritica, l'ossidazione elettrochimica avanzata, tecnologie a fascio d'elettroni e processi di riduzione avanzata. Queste tecnologie, nella maggior parte dei casi, sono state in grado di scomporre i contaminanti in prodotti meno tossici, con efficienze di rimozione tra il 60% e il 100%; tuttavia, non sono ancora state ampiamente adottate a causa della particolarità delle condizioni richieste e dei relativi costi, sia operativi che di manutenzione.¹⁴

Tra le tecnologie distruttive è di particolare rilevanza la tecnologia al plasma, impiegata nel presente lavoro di tesi e dunque trattata a parte.

1.3 Il plasma

Per plasma si intende un *gas ionizzato*, contenente un insieme di particelle cariche, come elettroni liberi, fotoni, ioni, specie eccitate, radicali, ma anche specie neutre. Il termine ionizzato indica appunto che gli elettroni sono liberi e quindi separati dai rispettivi atomi d'appartenenza. Nel complesso si presenta elettricamente neutro, ma si comporta come un superconduttore.¹⁵

L'energia da trasferire ad un gas per generare un plasma può essere fornita sotto forma di elettricità o radiazione elettromagnetica. Per azione dell'intenso campo elettrico che si viene a creare, le molecole di gas urtano gli elettroni accelerati, rendendo il gas conduttore e generando elettroni secondari; il risultato complessivo è la comparsa di valanghe elettroniche. Vi sono però anche processi che portano alla riduzione del numero di elettroni, come la ricombinazione e l'attacco elettronico.^{16 17}

Il plasma è considerato il quarto stato della materia, distinto quindi da solido, liquido e gassoso. Lo si ritrova nei fulmini, nelle fiamme, nelle aurore, nelle stelle e nella materia interstellare; artificialmente è utilizzato nelle lampade a fluorescenza e al plasma, o anche per numerose applicazioni industriali, come ad esempio la saldatura al plasma.

Artificialmente possono essere prodotte due diverse tipologie di plasma: termico e non termico; le differenze risiedono nella temperatura, nell'energia fornita per la loro formazione e nell'equilibrio termodinamico delle specie che lo compongono.

I plasmi termici sono alimentati da potenze che possono raggiungere l'ordine dei 50 MW, sono ottenuti a valori di pressione vicini a quella atmosferica (0,1-1 atm) e hanno un grado di ionizzazione elevato (1%); sono caratterizzati da un equilibrio termodinamico quasi locale tra gli elettroni e le altre specie; la temperatura del gas è quasi la stessa per tutti i componenti del plasma ed è di pochi eV, corrispondente a circa 10.000 - 20.000 K (1 eV ~ 11.600 K).

1.3.1 Il plasma non termico

Il plasma non termico è la tipologia utilizzata nel presente lavoro di tesi. Viene definito plasma atmosferico quando opera a pressione atmosferica. È attualmente oggetto di studio per il suo uso nella degradazione di contaminanti in acqua.

Può essere prodotto a partire da generatori di potenza in corrente alternata, continua o pulsata; oppure a partire dall'applicazione di diversi tipi di scarica elettrica; o ancora tramite l'impiego di fasci di elettroni ad alta energia.

Rispetto al plasma termico, il grado di ionizzazione è inferiore (0,0001%) e le specie non sono in equilibrio termodinamico, perché l'energia media degli elettroni è molto maggiore di quella media delle altre particelle. L'energia fornita al sistema viene infatti impiegata principalmente nella produzione di questi elettroni, che generano vari tipi d'interazione in base al gas con cui sono posti a contatto.¹⁸

Alcune tipologie di plasma atmosferico sono caratterizzate dalla formazione di canali di plasma luminosi ad elevata densità ionica, chiamati *streamers*, che si propagano tra gli elettrodi, cui è stata applicata una differenza di potenziale per produrre la scarica elettrica.

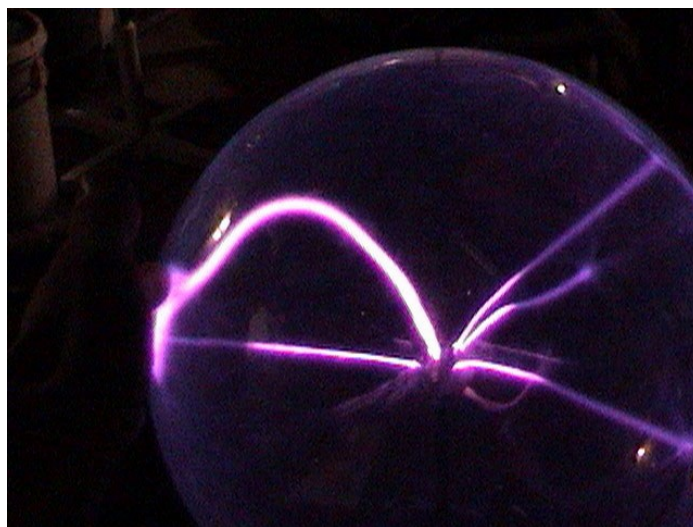
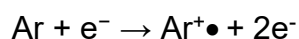


Figura 4: streamers di plasma (<https://cen.acs.org/articles/86/i43/Plasma-Globes.html>)

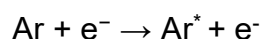
1.3.2 Chimica del plasma non termico in argon

Nel presente lavoro di tesi, come gas per alimentare il plasma è stato utilizzato argon. Dalla interazione degli atomi di argon con gli elettroni possono scaturire le seguenti reazioni:

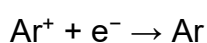
- ionizzazione per interazione elettronica



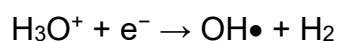
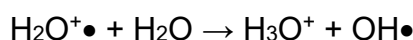
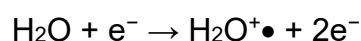
- eccitazione



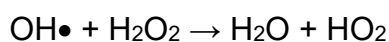
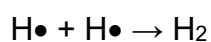
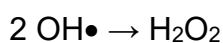
- ricombinazione



A contatto con l'acqua, secondo le seguenti reazioni, si formano H_2O_2 , H_2 , $\text{OH}\cdot$, $\text{H}\cdot$:



Inoltre, avvengono le seguenti reazioni di ricombinazione di $\text{OH}\cdot$ e $\text{H}\cdot$:



Dal rilassamento di specie eccitate vengono generati anche raggi ultravioletti e radiazioni nel visibile. Non vengono generati invece O_3 , specie NO_x e HNO_x , come avviene nei plasmi in aria, in cui si verifica la dissociazione di O_2 e N_2 .

L'uso della tecnologia al plasma per la degradazione di contaminanti organici disciolti in acqua, inclusa la degradazione dei PFAS, è particolarmente promettente perché:

- vengono prodotte specie ossidanti e riducenti altamente reattive, come elettroni solvatati ed elettroni liberi, che svolgono un ruolo cruciale nella rapida decomposizione dei PFAS (tuttavia, i PFAS a catena corta possono richiedere tempi di trattamento più lunghi)
- il plasma non termico può essere ottenuto a pressione atmosferica e consuma meno energia rispetto al plasma termico
- la tecnologia al plasma non termico a pressione atmosferica non utilizza calore, composti chimici o catalizzatori, ma solamente elettricità, evitando quindi i costi derivanti dal consumo di calore e additivi e risultando compatibile con i principi della chimica verde.¹⁹

2. SCOPO DELLA TESI

Il seguente lavoro di tesi fa parte di una più ampia attività di ricerca svolta dal gruppo, che ha come scopo lo studio di processi attivati da plasma non termico per la degradazione di contaminanti organici nelle acque, e in particolare di composti perfluorurati (PFAS). Tra i PFAS, il composto più largamente studiato in letteratura e nel gruppo è l'acido perfluorooctanoico (PFOA), caratterizzato, così come gli altri PFAS, da elevata stabilità chimica e termica e persistenza nell'ambiente; esso è inoltre tra i PFAS più diffusi nelle acque.

Nei lavori svolti in precedenza, il plasma veniva prodotto sulla superficie della soluzione contaminata, sistema efficace ma difficilmente praticabile in larga scala considerando gli ingenti volumi di acqua da purificare e le bassissime concentrazioni in cui i PFAS sono generalmente presenti nelle acque. Nel mio lavoro di tesi è stato pertanto sperimentato per la prima volta un approccio differente: il trattamento al plasma di carboni attivi, su cui il PFOA è stato fatto preventivamente adsorbire. I carboni attivi sono attualmente utilizzati come materiale filtrante in numerose centrali di depurazione delle acque allo scopo di rimuovere i PFAS. Una volta esausti, i carboni attivi sono difficilmente rigenerabili, per cui costituiscono a loro volta uno scarto che necessita di essere smaltito. La possibilità di rigenerarli tramite un trattamento al plasma in grado di degradare completamente i PFAS adsorbiti su di esso costituirebbe di conseguenza la soluzione ad una importantissima questione ambientale.

Il presente studio si pone l'obiettivo di testare l'efficacia di un trattamento al plasma in argon, già risultato efficiente nel trattamento di soluzioni acquose di PFOA, per la rimozione degradativa di PFOA adsorbito su GAC. Per realizzare la sperimentazione, è stato necessario adsorbire il PFOA sui carboni attivi e studiarne la cinetica di adsorbimento e desorbimento. Si è dunque proceduto ad effettuare il trattamento al plasma e a valutarne l'efficacia.

3. MATERIALE E METODI

3.1 Reagenti utilizzati

Per il trattamento:

- acido perfluorottanoico ($C_8HF_{15}O_2$), purezza al 96%, prodotto da Sigma-Aldrich
- carboni attivi granulari (GAC), "Activated Charcoal Norit®", prodotti da Sigma-Aldrich
- acqua di rubinetto del laboratorio 013, dell'edificio 170 del DiSC
- argon (Ar), prodotto da Air Liquide, purezza al 99,9999%, contenente le seguenti impurezze: $H_2O \leq 0,5$ ppm, $O_2 \leq 0,5$ ppm, $C_nH_m \leq 0,1$ ppm, $N_2 \leq 0,3$ ppm, $H_2 \leq 0,1$ ppm, $CO_2 \leq 0,5$ ppm, $CO \leq 0,1$ ppm
- metanolo (CH_3OH), purezza al 99,9%, prodotto da Carlo Erba Reagents

Per lo strumento 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), HPLC Plus, purezza al 99,9%, prodotto da Sigma-Aldrich;
- ammonio acetato ($C_2H_7NO_2$), purezza al 98%, prodotto da Honeywell-Fluka;
- acido perfluorononanoico ($C_9HF_{17}O_2$), come standard interno, purezza al 96,5%, prodotto da Sigma-Aldrich

3.2 Strumentazione utilizzata

3.2.1 Oscilloscopio

Per le misure riguardanti la corrente e la tensione è stato utilizzato un oscilloscopio digitale Tektronix TDS5032B (350 MHz, 5 GS/s), dotato di sonda ad alta tensione Tektronix P6015A.

3.2.2 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.

Gli eluenti sono acqua contenente ammonio acetato 5 mM e metanolo; il gradiente per CH₃OH è: t = 0 min 30%, t = 19 min 100%, t = 21 min 100%, t = 25 min 30% (+ 3 min post-run).

Temperatura della colonna: 35°C. Volume dell'iniezione: 10,00 µL. Flusso operativo: 0,3 mL/min.

3.3 Reattore

Il reattore utilizzato per questo progetto è costituito da un bicchiere in vetro pyrex, alto 7,5 cm e con diametro di 4,5 cm; esso è interamente costruito con materiali inerti, in modo che non reagiscano con le specie che si vengono a formare al suo interno. Nella metà inferiore del bicchiere viene inserito un anello alto 1,5 cm e con un diametro di 4 cm, poco meno del diametro interno del bicchiere; la sua funzione è quella di contro-elettrodo.

Per la generazione del plasma, il bicchiere viene appoggiato su una base di poliammide e viene sigillato da un coperchio in teflon; su questo coperchio sono presenti delle fessure, una per il passaggio dell'elettrodo e le altre per l'entrata e l'uscita dell'argon; il coperchio è fissato alla base tramite due perni da avvitare.

L'elettrodo cui viene applicato il potenziale per la generazione del plasma (elettrodo attivo) è a punta, in tungsteno ed ha un diametro compreso tra 0,2-1 mm; è posto a distanza di 3 mm al di sopra della superficie del liquido.

Il sistema è alimentato da un generatore DC (Spellman PTV30*350, 30 kV, 12 mA), tramite il quale viene applicata una differenza di potenziale tra l'elettrodo attivo e l'elettrodo ad anello. Potenza applicata: 4W; frequenza: 150 Hz; potenziale: 4 kV; generatore: corrente pulsata negativa (DC-); capacità elettrica del condensatore = 2,1 nF.

Il plasma è prodotto in argon, che fluisce nel sistema a 100 mL/min.

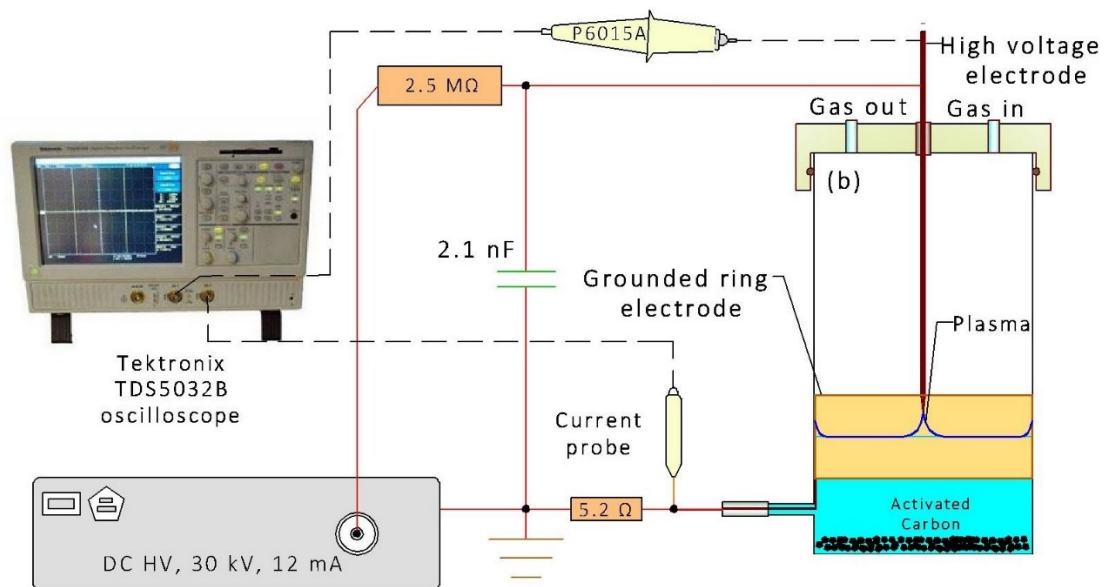


Figura 5: schema del circuito elettrico e del reattore

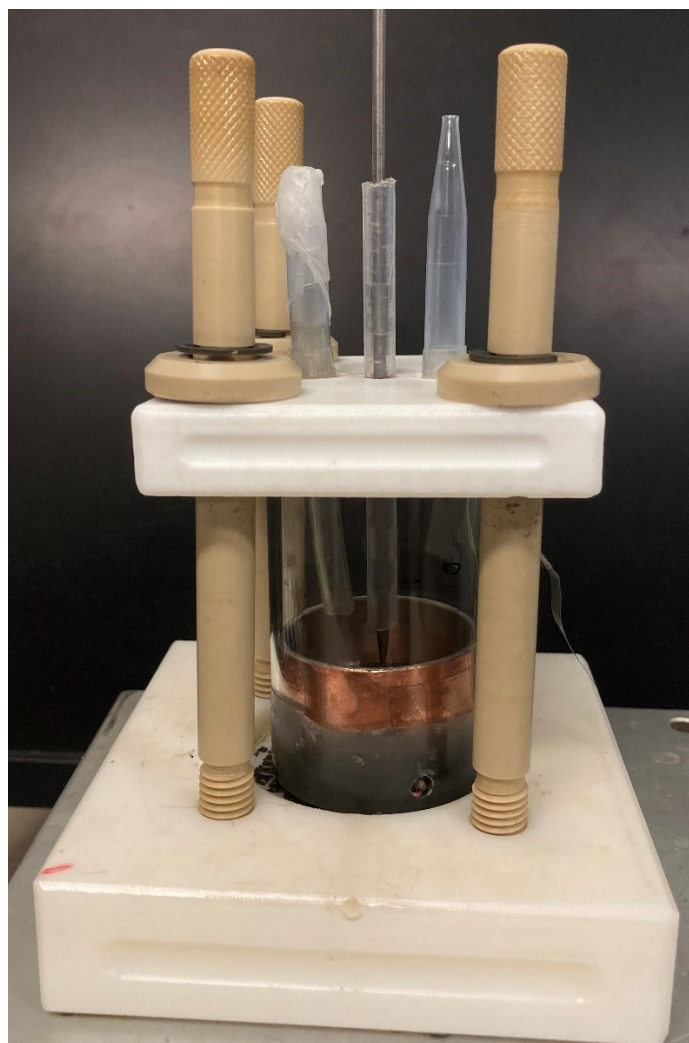


Figura 6: foto del reattore utilizzato

3.4 Procedure sperimentali

3.4.1 Procedure per i test di adsorbimento/desorbimento

In laboratorio è stata preparata una soluzione di PFOA 10^{-4} M, da fare adsorbire su carboni attivi per tempi diversi, per studiare la cinetica di adsorbimento.

Sono state utilizzate beute in polipropilene, all'interno delle quali sono stati inseriti 50 mL di soluzione e 100 mg di GAC ($\emptyset < 1$ mm). Queste sono poi state inserite in un agitatore orbitale per 30 min, 1 h, 3 h, 5 h, 8 h e 20 h, insieme ai rispettivi bianchi procedurali, ossia beute contenenti solamente la soluzione di PFOA, utili per valutare l'eventuale adsorbimento da parte del contenitore. L'agitatore orbitale è stato impiegato impostando una velocità di 150 ripetizioni al minuto (rpm) e temperatura ambiente. Una volta terminato l'adsorbimento, la soluzione di PFOA è stata prelevata e filtrata mediante filtri in cellulosa rigenerata, con porosità di $0,2 \mu\text{m}$.

I carboni attivi sono stati recuperati e lasciati desorbire in 5 mL di metanolo per 2 h, con l'aiuto di un'ancoretta magnetica, al fine di ottenere anche una curva di desorbimento.

I campioni ottenuti sono stati predisposti per l'analisi con HPLC-ESI/MS tramite diluizione 1:1000 in provette vial con ammonio acetato e metanolo (50:50) e con l'aggiunta dello standard interno, in questo caso *acido perfluorononanoico* (PFNA).

L'intera procedura è stata eseguita due volte.

3.4.2 Procedure per i trattamenti al plasma

Per i trattamenti al plasma il PFOA è stato fatto adsorbire sui GAC, seguendo la seguente procedura: 100 mL della soluzione di PFOA 10^{-4} M è stata introdotta, insieme a 200 mg di GAC ($\emptyset < 1$ mm), nelle beute in polipropilene. Le beute sono state quindi inserite nell'agitatore e lasciate per 24 h, sempre a temperatura ambiente, impostando una velocità di 150 ripetizioni al minuto (rpm). Anche in questo caso, una volta terminato l'adsorbimento, le soluzioni sono state prelevate e filtrate mediante filtri in cellulosa rigenerata, con porosità di $0,2 \mu\text{m}$. I carboni attivi sono stati recuperati e lasciati asciugare sotto cappa. Sono stati preparati due campioni e un bianco procedurale.

Una volta asciutti, i GAC sono stati inseriti nel reattore insieme a 5 mL di acqua di rubinetto, preferibile rispetto all'acqua distillata in quanto ha una maggiore conducibilità elettrica.

Una volta inserito il reattore all'interno della gabbia di Faraday, è stato collegato con il circuito elettrico e quello di alimentazione dell'argon. Il trattamento ha una durata di 30 min e avviene nelle condizioni operative descritte nel paragrafo 3.3.

Terminato il trattamento, la parte liquida è stata prelevata, filtrata con filtro in cellulosa rigenerata e predisposta per l'analisi con HPLC-ESI/MS (come visto nel paragrafo precedente). I carboni attivi, invece, sono stati lasciati asciugare sotto cappa, poi addizionati a 5 mL di metanolo per ottenere il desorbimento del PFOA residuo e di eventuali prodotti di reazione, e lasciati 1 h in agitazione, tramite ancorotta magnetica. Il metanolo viene poi prelevato, filtrato e predisposto all'analisi (come visto nel paragrafo precedente).

L'intera procedura è stata eseguita due volte.

Successivamente, è stata preparata una nuova soluzione di 100 mL di PFOA + 200 mg di GAC, anche questa volta da fare adsorbire in agitatore per 24 h. Diversamente da quanto fatto in precedenza, una volta separati i GAC dalla soluzione, questi sono stati posti nel reattore insieme a 5 mL di acqua di rubinetto, senza tuttavia avviare il trattamento; l'obiettivo è quello di ottenere dei dati sul desorbimento dei GAC in acqua da confrontare con quelli del trattamento.

4. RISULTATI

4.1 Rette di calibrazione

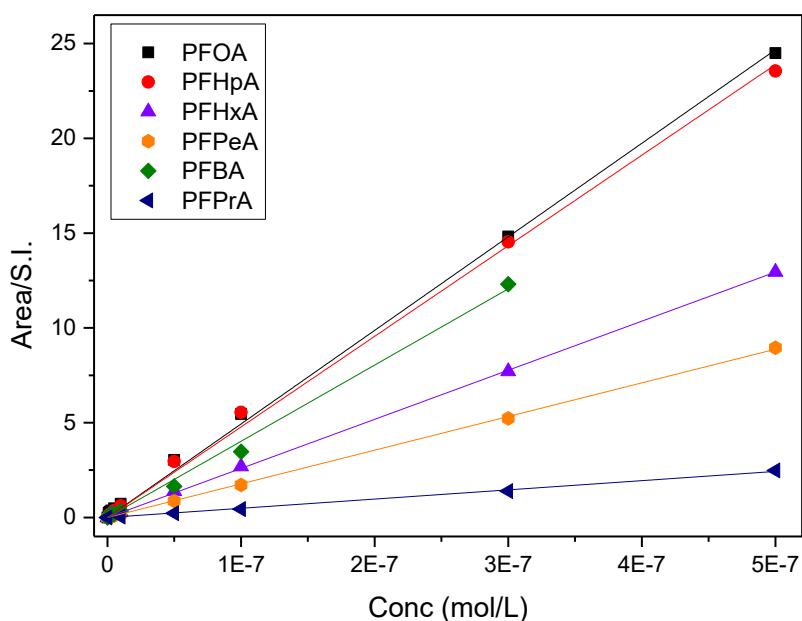
La creazione di una retta di calibrazione per il PFOA e per i prodotti derivanti dalla sua degradazione è indispensabile per correlare l'area dei picchi HPLC-ESI/MS con le concentrazioni dei composti nei vari campioni. I prodotti considerati sono tutti acidi perfluoroalchilici a catena più corta:

- acido perfluoroeptanoico (PFHpA – C7)
- acido perfluoroesanoico (PFHxA – C6)
- acido perfluoropentanoico (PFPA – C5)
- acido perfluorobutanoico (PFBA – C4)
- acido perfluoropropanoico (PFPrA – C3)

Sono state preparate 6 soluzioni a concentrazione nota e crescente di PFOA e degli acidi a catena più corta:

$$5,00E-9 \rightarrow 1,00E-8 \rightarrow 5,00E-8 \rightarrow 1,00E-7 \rightarrow 3,00E-7 \rightarrow 5,00E-7$$

Le aree ottenute sono state rapportate a quelle dello standard interno, *acido perfluorononanoico* (PFNA), aggiunto in quantità e concentrazione costante (5 ppb). Si riportano di seguito le rette di calibrazione ottenute:



Per il PFBA lo standard a $5 \cdot 10^{-7}$ M non è incluso nella retta perché fuori dalla linearità; per il PFPrA la calibrazione parte da $1 \cdot 10^{-8}$ M perché $5 \cdot 10^{-9}$ M era sotto al LOD.

I valori di intercetta e pendenza delle rette sono riportate in Tabella:

Acido	Intercetta	Pendenza
perfluorooctanoico	0,28	48579664,12
perfluoroeptanoico	0,23	47154342,31
perfluoroesanoico	0,05	25753837,65
perfluoropentanoico	-0,01	17790666,44
perfluorobutanoico	-0,09	40616431,78
perfluoropropanoico	-0,02	4910740,73

Tabella 3: parametri delle rette di calibrazione

È possibile quindi ottenere la concentrazione dei rispettivi acidi utilizzando la formula:

$$Conc. = \frac{area\ picco - intercetta}{pendenza}$$

4.2 Risultati dei test di adsorbimento/desorbimento

Nel 1° test di adsorbimento, eseguito il 19/04/2022, sono stati ottenuti i risultati riportati in Tabella 4, in cui concentrazione e moli sono riferite al PFOA:

Tempo (min)	Concentrazione in soluzione dopo l'adsorbimento (mol/L)	Moli residue in soluzione (mol)	Moli adsorbite (%)	Moli desorbite in CH ₃ OH (%)
30 min	7,21E-05	3,60E-06	15,15%	77,40%
1 h	4,17E-05	2,08E-06	50,96%	48,36%
3 h	2,68E-05	1,34E-06	68,47%	41,15%
5 h	2,71E-05	1,36E-06	68,09%	54,67%
8 h	2,41E-05	1,21E-06	66,99%	55,56%
20 h	4,56E-06	2,28E-07	94,64%	34,22%

Tabella 4: risultati test n.1

Per calcolare le moli residue in soluzione si è eseguito il seguente calcolo:

$$moli = concentrazione \cdot volume$$

Per calcolare la percentuale di moli adsorbite si è eseguito: $\% ads. = \left(1 - \frac{conc.}{conc. iniziale}\right) \cdot 100$

La percentuale di moli desorbite in CH₃OH è stata calcolata rispetto alle moli che erano adsorbite sul campione di GAC:

$$\% desorb. = \left(\frac{moli\ in\ metanolo}{moli\ iniziali - moli\ in\ soluzione}\right) \cdot 100$$

Nel 2° test, eseguito il 01/09/2022, sono stati ottenuti i seguenti risultati:

Tempo (min)	Concentrazione in soluzione dopo l'adsorbimento (mol/L)	Moli residue in soluzione (mol)	Moli adsorbite (%)	Moli desorbite in CH ₃ OH (%)
30 min	7,23E-05	3,61E-06	26,96%	49,79%
1 h	6,86E-05	3,43E-06	30,65%	62,28%
3 h	3,80E-05	1,90E-06	61,56%	41,05%
5 h	3,53E-05	1,76E-06	51,68%	89,14%
8 h	2,68E-05	1,34E-06	63,34%	58,10%
20 h	6,65E-06	3,32E-07	93,28%	41,72%

Tabella 5: risultati test n.2

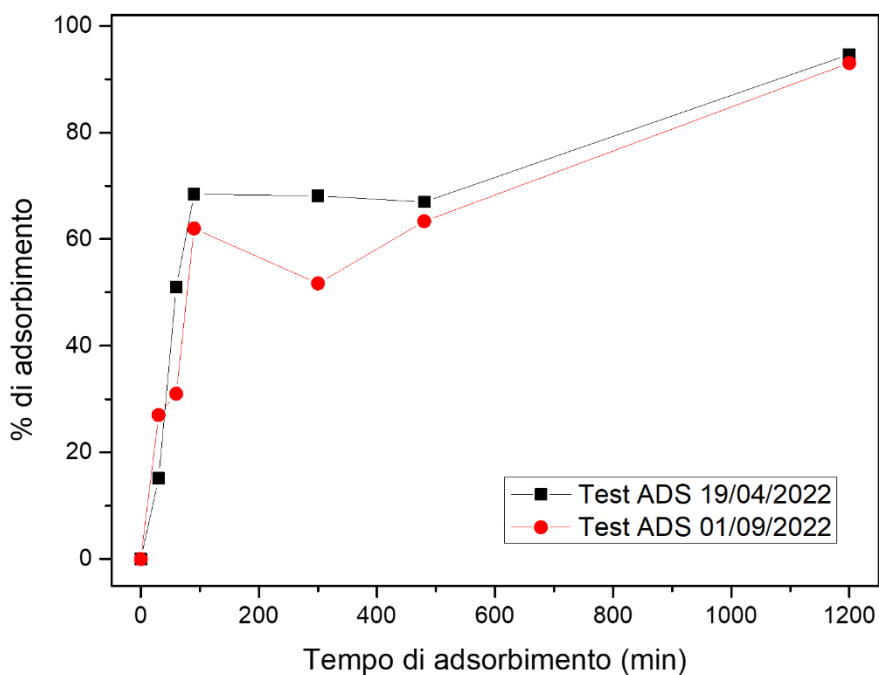


Figura 7: curva di adsorbimento di PFOA (10⁻⁴ M in acqua di rubinetto) su GAC (200 mg) in funzione del tempo

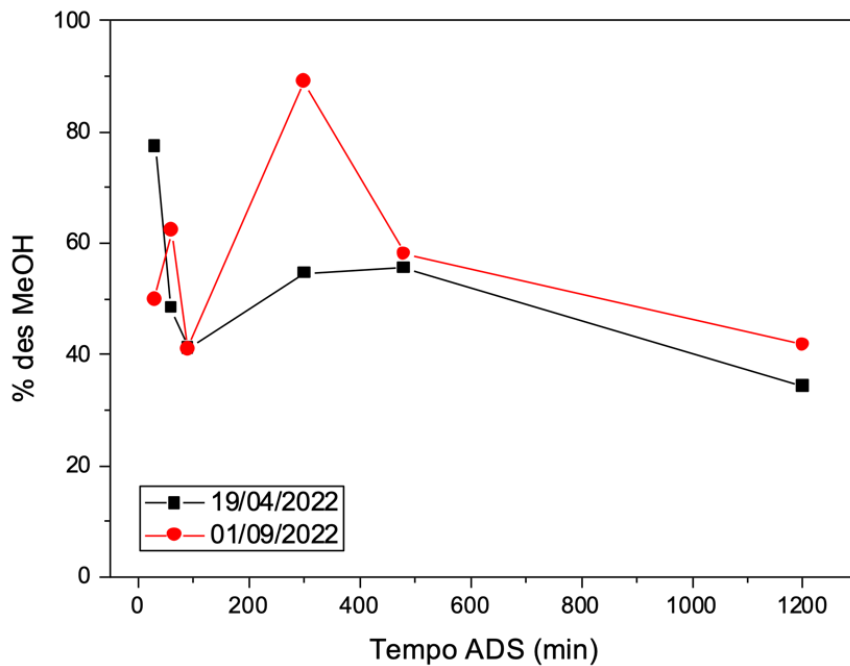


Figura 8: curva di desorbimento dei GAC in metanolo in funzione del tempo

I dati ottenuti hanno nel complesso una buona riproducibilità; inoltre l'andamento dell'adsorbimento è abbastanza regolare. Al contrario, l'andamento del desorbimento in funzione del tempo di adsorbimento, e dunque della quantità di PFOA adsorbita, ha delle discontinuità; inoltre, la percentuale di desorbimento diminuisce al crescere della quantità di PFOA adsorbito sui GAC. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che il tempo d'interazione tra GAC e metanolo è insufficiente o che sarebbe necessario ripetere il desorbimento in un secondo volume di metanolo puro. Nel prossimo futuro il gruppo di ricerca lavorerà per mettere a punto una procedura di desorbimento che sia più riproducibile. Per la tesi e per una prima valutazione dell'efficacia del trattamento al plasma dei GAC, la sperimentazione è stata portata avanti, tenendo conto, tuttavia, che la percentuale di desorbimento di PFOA in metanolo è molto variabile e compresa tra il 34 e l'89%.

4.3 Risultati dei trattamenti al plasma

Il 1° test di trattamento al plasma è stato eseguito il 25/07/2022, e sono stati ottenuti i seguenti risultati:

	Moli PFOA (mol)	Moli PFHpA (mol)	Moli PFHxA (mol)	Moli PFPA (mol)	Moli PFBA (mol)
t0 (ads su GAC)	1,73E-5	0	0	0	0
Acqua post plasma	9,19E-09	0	4,66E-10	1,42E-09	9,52E-09
MeOH post plasma	1,01E-06	9,62E-09	3,54E-09	2,30E-09	8,24E-09

Tabella 6: moli residue di PFOA e moli dei prodotti di degradazione dopo il 1° trattamento al plasma di GAC in acqua di rubinetto per 30 min

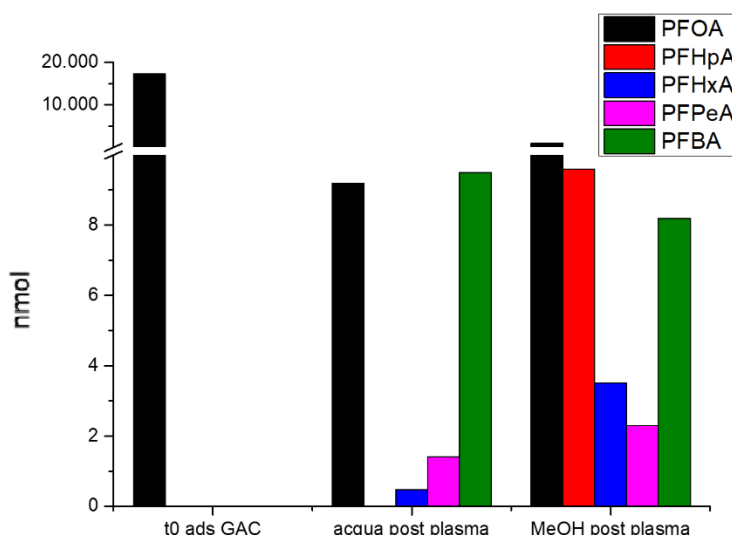


Figura 9: risultati del 1° trattamento di GAC in acqua di rubinetto per 30 min

In questo primo esperimento la quantificazione è stata eseguita con un metodo analitico precedente, in cui non era incluso l'acido perfluoropropanoico (PFPrA).

La quantità di PFOA che alla fine del trattamento è rimasta adsorbita sui GAC è pari al 6% rispetto alla quantità adsorbita inizialmente. Considerando però che la resa del desorbimento è compresa tra 34 e 89%, si stima che il numero di moli realmente rimaste adsorbite sui GAC alla fine del trattamento sia compreso tra $1,13 \cdot 10^{-6}$ e $2,97 \cdot 10^{-6}$ mol, che corrisponde al 7-17% delle moli presenti nel sistema inizialmente. Questa percentuale corrisponde alla frazione di PFOA che non è stata degradata nel trattamento al plasma,

mentre si stima che sia stata degradata una percentuale compresa tra l'83 e il 93%. Gli acidi carbossilici a catena più corta sono in quantità trascurabile rispetto al PFOA ma la loro presenza suggerisce che il plasma è stato in grado di degradare il PFOA.

Un'altra osservazione interessante è data dal fatto che, alla fine del trattamento al plasma, in acqua tra i prodotti prevalgono gli acidi perfluorurati a catena corta (pentanoico e butanoico), mentre sui GAC tendono a rimanere adsorbiti gli acidi a catena più lunga (eptanoico ed esanoico).

Nel 2° test, eseguito il 13/09/2022, sono stati ottenuti i seguenti risultati:

	Moli PFOA (mol)	Moli PFHpA (mol)	Moli PFHxA (mol)	Moli PFPA (mol)	Moli PFBA (mol)	Moli PFPrA (mol)
t0 (ads su GAC)	1,12E-05	0	0	0	0	0
Acqua post plasma	2,95E-09	5,58E-10	2,16E-09	3,62E-09	3,93E-09	2,97E-09
MeOH post plasma	3,61E-06	7,92E-09	2,02E-09	1,34E-09	1,23E-09	2,04E-10

Tabella 7: moli residue dopo il 2° trattamento al plasma di GAC in acqua di rubinetto per 30 min

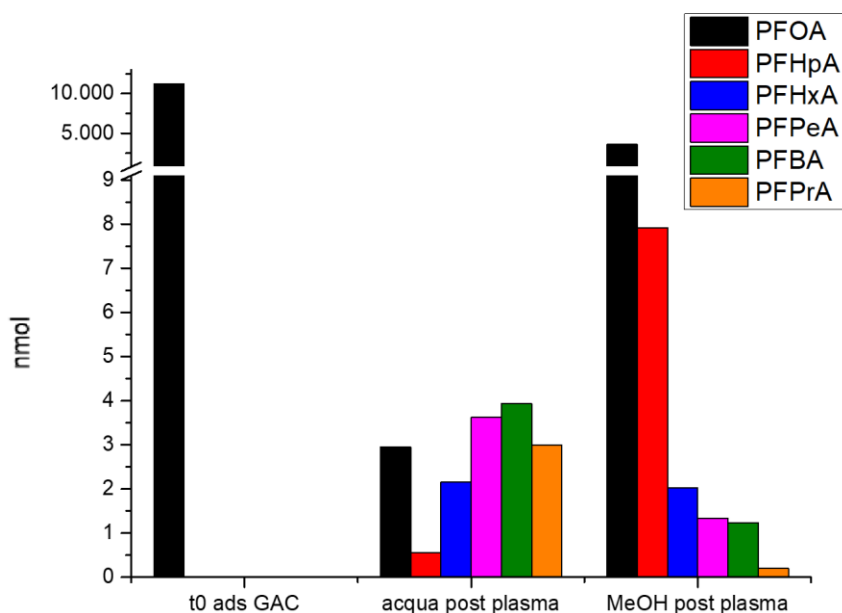


Figura 10: risultati 2° esperimento del 13/09/2022 di GAC in acqua di rubinetto per 30 min

La quantità di PFOA inizialmente adsorbita sui GAC è inferiore rispetto al test precedente; inoltre la quantità residua di PFOA rimasta adsorbita sui GAC alla fine del trattamento al plasma è molto più alta rispetto a quella ottenuta nel test n.1. Facendo dunque gli stessi calcoli, si stima che la percentuale di PFOA degradata sia compresa tra il 5 e il 64%, un intervallo notevolmente inferiore rispetto all'esperimento precedente e anche molto più ampio. Si conferma invece che gli acidi a catena più lunga sono quelli che rimangono preferenzialmente adsorbiti sui GAC.

Per valutare se il processo di degradazione del PFOA avvenga preferenzialmente in soluzione o sulla superficie dei GAC, è stato effettuato un esperimento per valutare il desorbimento di PFOA dai GAC in acqua. Sono stati dunque introdotti nel reattore 5 mL di acqua di rubinetto e 200 mg di GAC, su cui era stato precedentemente lasciato adsorbire PFOA per 24 h. Dopo 30 min, si è ottenuto che:

Moli ads sui GAC	Adsorbimento (%)	Desorbimento (%)
1,01E-05	69,07%	0,78%

Tabella 8: desorbimento in acqua dopo 30 min

Per calcolare la percentuale di moli adsorbite si è eseguito il seguente calcolo:

$$\% ads. = \left(1 - \frac{conc.}{conc. iniziale}\right) \cdot 100$$

Per calcolare la percentuale di moli desorbite si è eseguito:

$$\% desorb. = \left(\frac{moli in soluzione}{moli ads sui GAC}\right) \cdot 100$$

Il PFOA non tende dunque a desorbire in acqua, per cui si può concludere che la degradazione di PFOA indotta dal plasma avviene preferenzialmente sulla superficie dei GAC. Non si può d'altra parte concludere che avvenga unicamente sulla superficie dei GAC, perché la scarica elettrica potrebbe indurre il desorbimento del PFOA in acqua aumentando la percentuale con cui il PFOA si desorbe in acqua.

5. CONCLUSIONI

Il trattamento di PFOA adsorbito su GAC con plasma atmosferico in argon ha avuto un esito positivo; dalle analisi quantitative eseguite sia sull'acqua di trattamento che sulla soluzione di desorbimento, manca infatti una porzione significativa di PFOA, che si stima sia stato degradato. Inoltre nel processo si sono formati acidi perfluorurati a catena più corta, che testimoniano la degradazione del PFOA, in quanto è noto che derivano da reazioni di ossidazione dello stesso. Tali prodotti sono stati rivelati in parte nell'acqua di rubinetto in cui è stato eseguito il trattamento, e in una parte più consistente nel metanolo impiegato per il desorbimento dei GAC.

Si stima dunque che la degradazione del PFOA avvenga direttamente sulla superficie dei carboni attivi, anche perché dall'analisi del desorbimento di PFOA in acqua è emerso che la percentuale di moli desorbite è solo dello 0,78%.

Tuttavia, durante gli esperimenti si è osservato che, per effetto della scarica elettrica applicata con il trattamento, i carboni attivi si frammentano in parti più piccole, quasi a formare una polvere; tale frammentazione potrebbe favorire il desorbimento del PFOA e dei suoi prodotti di degradazione, spostando il processo in acqua. La frammentazione dei carboni attivi potrebbe inoltre spiegare la bassa riproducibilità ottenuta nei due test di trattamento al plasma eseguiti.

Un'analisi più dettagliata dei meccanismi di reazione e degradazione, nonché uno studio approfondito sulla riproducibilità dei processi di adsorbimento, desorbimento e trattamento al plasma saranno oggetto delle prossime ricerche del gruppo.

6. BIBLIOGRAFIA

¹ <https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/terminology-per-and-polyfluoroalkyl-substances.pdf>

² Tomei, G. (2019). Tesi Magistrale. Plasma non-termico per la degradazione di acido perfluorooottanoico (PFOA) in acqua.

³ Baird, C.; Cann, M.: *Chimica Ambientale* - Zanichelli; 3^a edizione italiana

⁴ <https://eurl-pops.eu/>

⁵ <https://www.legambienteveneto.it/pfas-cosa-sono-e-come-incidono-sulla-salute-delluomo/>

⁶ Yamashita, N.; Kannan, K.; Taniyasu, S.; Horii, T.; Petrick, G.; Gamo, T.; “A global survey of perfluorinated acids in oceans” *Mar. Pollut. Bull.*, **2005**, 51, 658-668

⁷ <https://www.aulss8.veneto.it/nodo.php/3440>

⁸ <https://www.eea.europa.eu/it/segnali/segnali-2020/infografica/effetti-delle-pfas-sulla-salute-umana/view>

⁹ <http://www.legambienteveneto.it/inquinamento-da-pfas-il-territorio-interessato/>

¹⁰ <https://www.arpa.veneto.it/arpav/pagine-generiche/sostanze-perfluoro-alchiliche-pfas>

¹¹ <https://bur.regione.veneto.it/BurVServices/pubblica/DettaglioDgr.aspx?id=354520>

¹² <https://www.acquevenete.it/it/sistemi-di-filtrazione-pfas>

¹³ Saleem, M.; Biondo, O.; Sretenović, G.; Tomei, G.; Magarotto, M.; Pavarin, D.; Marotta, E.; Paradisi, C.; “Comparative performance assessment of plasma reactors for the treatment of PFOA; reactor design, kinetics, mineralization and energy yield” *Chem. Eng. Journal*, **2020**, 382

¹⁴ Yadav, S.; Ibrar, I.; Al-Juboori, R.A.; Singh, L.; Ganbat, N.; Kazwini, T.; Karbassiyazdi, E.; Samal, A.K.; Subbiah, S.; Altaee, A.; “Updated review on emerging technologies for PFAS contaminated water treatment” *Chem. Eng. Res. Des.*, **2022**, 182, 667-700

¹⁵ Fridman, A.: *Plasma chemistry* – Cambridge (**2008**)

¹⁶ Telebizadeh, P.; Babaie, M.; Brown, R.; Rahimzadeh, H.; Ristovski, Z.; Arai, M.; “The role of non-thermal plasma technique in NO_x treatment: A review” *Renew. and Sust. Energy Rev.*, **2014**, 40, 886-901

¹⁷ Jiang, B.; Zheng, K.; Qiu, S.; Wu, M.; Zhang, Q.; Yan, Z.; Xue, Q.; “Review on electrical discharge plasma technology for wastewater remediation” *Chem. Eng. Journal*, **2014**, 236, 348-368

¹⁸ Moreau M.; Orange N.; Feuilleley M.G.J.; “Non-thermal plasma technologies; New tools for bio-decontamination” *Biotech. Adv.*, **2008**, 26, 610-617

¹⁹ Saleem, M.; Tomei, G.; Beria, M.; Marotta, E.; Paradisi, C.; “Highly effective degradation of PFAS and other surfactants in water with atmospheric Radial plasma (RAP) discharge” *Chemosphere*, **2022**, 307, 135800

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio la prof.ssa Marotta per la pazienza e disponibilità con le quali mi ha seguito durante questo progetto. Sono particolarmente riconoscente anche a Giulia, che con la sua esperienza e il suo aiuto ha permesso la stesura di questo elaborato finale.

Un pensiero anche ad Anna, Enrico, Kubra, Martina e Mubbshir, con i quali ho condiviso molto tempo in laboratorio e dei quali conserverò un piacevole ricordo.

Infine ringrazio i miei amici, che hanno sempre saputo aiutarmi nel momento del bisogno, e i miei genitori, che hanno reso possibile tutto questo e hanno sempre creduto in me.