



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN SCIENZE E TECNOLOGIE PER L'AMBIENTE

**Determinazione di acido fluoridrico e fluoruro prodotti nel trattamento al plasma di
acidi carbossilici perfluorurati adsorbiti su carboni attivi granulari**

Relatore: Prof.ssa Ester Marotta

Laureando: Brunello Francesco

Matricola n° 2008732

ANNO ACCADEMICO 2023/2024

1 RIASSUNTO

Nell'elaborato si determina la produzione di fluoruro e acido fluoridrico a seguito del trattamento al plasma atmosferico per la degradazione di due acidi carbossilici perfluorurati, acido perfluorobutanoico (PFBA) e acido perfluorottanoico (PFOA), adsorbiti su carboni attivi granulari Filtrasorb 400.

Le sostanze sopracitate sono comprese tra i composti perfluoroalchilici (PFAS), un gruppo di composti di origine antropica utilizzati in molte applicazioni, tra cui la produzione di materiali.

I PFAS sono inquinanti persistenti che destano grande preoccupazione per la loro grande mobilità e per i loro effetti sulla salute. In particolare, il tema è molto sentito in un contesto come quello della provincia di Vicenza dove le falde acquifere sono state inquinate da tali composti a seguito di scarichi illeciti.

La principale tecnica di rimozione dei PFAS dalle acque prevede l'adsorbimento di questi composti su carboni attivi granulari (GAC), essa però non porta alla degradazione dei contaminanti, ma solo alla loro rimozione dalle acque. I carboni attivi saturi di PFAS costituiscono dunque rifiuti secondari che necessitano di ulteriori trattamenti. I risultati di una precedente tesi hanno dimostrato la capacità del plasma di convertire il PFOA adsorbito su GAC in PFBA e, nel trattamento dei GAC saturi di PFBA, di ridurre la quantità di PFBA presente nel sistema. Per effettuare i trattamenti è stato utilizzato principalmente un reattore che permette la generazione del plasma tramite l'applicazione di scariche elettriche ad impulsi usando un singolo (MSPD, *Multipin electrode Self-Pulsing Discharge*) o un doppio elettrodo attivo multipunta (D-MSPD *Double-Multipin electrode Self-Pulsing Discharge*).

Nell'attività di ricerca presentata nell'elaborato è stata analizzata la fase gassosa in uscita dal reattore per verificare che parte dell'acido fluoridrico prodotto nella degradazione di PFOA e PFBA non si dissolva o si dissocia in soluzione ma viene eliminato nella fase aeriforme, come ipotizzato.

Per far ciò sono stati aggiunti al reattore due gorgogliatori in serie, in cui è stata aggiunta una soluzione di NaOH creando così una trappola basica in grado di solubilizzare l'acido fluoridrico, derivante dal processo, e di dissociarlo in fluoruri. È stata quindi eseguita la determinazione della concentrazione dei fluoruri intrappolati tramite titolazione potenziometrica, utilizzando un elettrodo ionoselettivo ai fluoruri.

Il metodo di determinazione si è effettivamente dimostrato efficiente, mentre si è concluso che la percentuale di mineralizzazione di PFOA e PFBA è significativamente inferiore alla loro percentuale di conversione stimata in precedenza.

<u>1 RIASSUNTO</u>	2
<u>1.1 SOSTANZE PERFLUORO ALCHILICHE (PFAS)</u>	4
<u>1.1.1 ACIDO PERFLUOROOTTANOICO (PFOA)</u>	5
<u>1.1.2 ACIDO PERFLUOROBUTANOICO (PFBA)</u>	7
<u>1.2 INQUINAMENTO DA PFAS</u>	9
<u>1.2.1 INQUINAMENTO DA PFAS NELLA PROVINCIA DI VICENZA</u>	10
<u>1.3 RIMOZIONE DI PFOA E PFBA CON ADSORBIMENTO SU CARBONI ATTIVI GRANULARI</u>	12
<u>1.3.1 CARBONI ATTIVI GRANULARE</u>	12
<u>1.3.2 PLASMA</u>	13
<u>1.4 SCOPO DELL'ELABORATO</u>	14
<u>2 PARTE SPERIMENTALE</u>	15
<u>2.1 ESPERIMENTI DI ADSORBIMENTO</u>	15
<u>2.2 REATTORE AL PLASMA</u>	16
<u>2.3 TRATTAMENTO AL PLASMA DEI CARBONI ATTIVI SATURI</u>	17
<u>2.4 TRAPPOLA BASICA</u>	18
<u>2.5 CROMATOGRAFIA LIQUIDA ACCOPPIATA A SPETTROMETRIA DI MASSA (HPLC-MS)</u>	18
<u>2.6 DETERMINAZIONE DEL FLUORURO</u>	19
<u>2.6.1 ELETTRODO IONOSELETTIVO AL FLUORURO</u>	20
<u>2.6.2 TITOLAZIONE POTENZIOMETRICA</u>	21
<u>2.6.3 CALIBRAZIONE ESTERNA</u>	22
<u>3 RISULTATI</u>	23
<u>3.1 DEGRADAZIONE DEL PFOA ADSORBITO SU GAC</u>	23
<u>3.2 DEGRADAZIONE DEL PFBA ADSORBITO SU GAC</u>	25
<u>3.3 RISULTATI ANALISI HPLC-ESI/MS</u>	27
<u>3.4 PERCENTUALE DI MINERALIZZAZIONE DEL PFOA CONVERTITO</u>	29
<u>3.5 PERCENTUALE DI MINERALIZZAZIONE DEL PFBA CONVERTITO</u>	30
<u>3.6 BIANCO SPERIMENTALE</u>	31

4 CONCLUSIONI 31

5 FONTI 33

1.1 SOSTANZE PERFLUORO ALCHILICHE (PFAS)

Le sostanze perfluoro alchiliche costituiscono una grande famiglia di migliaia di composti organici di sintesi alifatici, caratterizzati dal fatto di contenere almeno un gruppo metile ($-\text{CH}_3$) o metilenico ($-\text{CH}_2-$) completamente fluorurato, ampiamente utilizzati per le loro caratteristiche chimico-fisiche.

Sono molecole formate da una catena alchilica idrofobica di lunghezza variabile (in genere da 4 a 14 atomi di carbonio), parzialmente o totalmente fluorurata, e da un gruppo funzionale idrofilico, tra cui un gruppo carbossilico o solfonico. Tale natura bivalente conferisce ai PFAS proprietà tensioattive, ovvero idrofobicità e lipofobicità.

Comprendere le loro proprietà chimico-fisiche è fondamentale per predire il loro meccanismo di trasporto e quindi il loro comportamento e destino nell'ambiente.

La presenza di legami carbonio-fluoro, tra i legami chimici più forti, conferisce a questi composti peculiari caratteristiche chimico-fisiche. Il legame C-F risulta fortemente stabilizzato grazie all'attrazione elettrostatica fra gli atomi polarizzati $\text{C}_{\delta+}$ e $\text{F}_{\delta-}$. Di conseguenza, questi composti mostrano solitamente una bassa reattività, bassi valori di pKa, un'elevata stabilità termica e chimica, risultando dunque molto resistenti alla degradazione. Tali caratteristiche sono più o meno condivise da tutti i PFAS e sono alla base della loro grande applicazione industriale. Tali composti sono utilizzati per la produzione di prodotti impermeabili all'acqua e ai grassi e per aumentare la resistenza alle alte temperature, sono ad esempio utilizzati in tappeti, pellami e tessuti. Si trovano inoltre su alcuni imballaggi alimentari, vengono utilizzati per la produzione delle vernici, sulle padelle antiaderenti, in molti tessuti impermeabili (goretex o teflon), in molte cere per il pavimento e anche nel filo interdentale.

A seguito dell'estensiva produzione ed uso di PFAS a partire dagli anni '50 e delle loro caratteristiche uniche, questi composti sono stati spesso osservati e rilevati in concentrazioni significative in campioni ambientali: nel suolo, nelle acque sotterranee e superficiali, e in campioni sanguigni di organismi viventi, compreso l'uomo. Sono classificate come sostanze POPs (Persistent Organic Pollutants) e in quanto tali possono essere trasportati su lunghe distanze senza subire degradazione, oltre ad essere composti persistenti e bioaccumulabili e quando l'acqua contaminata viene utilizzata da piante e

animali, si verifica il fenomeno della biomagnificazione, ovvero la propagazione dei PFAS all'interno della catena alimentare.

All'interno degli organismi essi si comportano da interferenti ormonali, ovvero alterano la funzionalità del sistema endocrino. Sono quindi in grado di legarsi ai recettori ormonali, mimando o bloccando l'azione degli ormoni endogeni, causando effetti avversi sulla salute di un organismo, oppure alla progenie.

Data la loro persistenza ambientale, il fatto che si accumulano negli organismi e che il PFOA è considerato un possibile cancerogeno per l'uomo, dagli anni 2000 è stata imposta l'interruzione della produzione e la sostituzione di PFOA e PFOS con PFAS a catena più corta (6 o 4 atomi di carbonio) tra cui l'acido perfluorobutanoico (PFBA).

1.1.1 ACIDO PERFLUOROOTTANOICO (PFOA)

Il PFOA fa parte dei PFAS a catena lunga, ovvero composti con catene perfluorate con un numero di atomi di carbonio superiore o uguale a 8. Essi si differenziano rispetto a quelli a catena corta per la tossicità più acuta, dovuta al fatto che mostrano una maggiore tendenza a bioaccumularsi. Il PFOA è stato recentemente classificato come 'cancerogeno per l'uomo' (Gruppo 1). I PFAS a catena lunga presentano inferiore mobilità all'interno delle matrici ambientali, pertanto, vengono trasportati a una minore distanza dalla fonte di emissione. Nonostante siano ugualmente persistenti a causa della loro elevata stabilità chimica e termica, essi sono caratterizzati da una più elevata efficienza di rimozione rispetto ai PFAS a catena più corta. Il PFOA, quindi, è solubile in acqua, non volatile e stabile, con una bassa tensione di vapore e si presenta come un solido a temperatura ambiente.

Tabella 1.1.1 Proprietà chimico-fisiche del PFOA

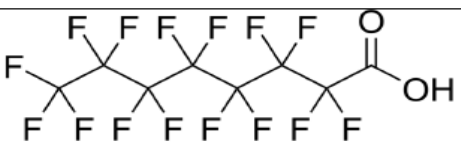

Nome IUPAC	Acido pentadecafluorooctanoico
Nome comune	Acido perfluorooctanoico
Formula molecolare	C ₈ HF ₁₅ O ₂
Struttura	
Massa molecolare	414.07 g/mol
Numero CAS	335-67-1
Numero EINECS	206-397-9
PubChem	9554
Aspetto	Fiocchi incolori
Temperatura di fusione	54°C
Temperatura di ebollizione	189°C
Densità	1.79 g/cm ³
Tensione di vapore	0.15 [mmHg]
Solubilità in acqua	2290 mg/L a 24 °C
pKa	3.8-2.5
Log(K _{ow})	4.81
TLV (ppm)	0.005 mg/m ³ (MAK)
GHS pictograms	
GHS Hazard Statements	H302, H318, H332, H351, H360, H362, H372
GHS precautionary	P201, P202, P260, P261, P263, P264, P270, P271, P280, P281, P301+312, P304+312, P304+340, P305+351+338, P308+313, P310, P312, P314, P330, P405, P501

Tabella 1.3 Principali proprietà chimico-fisiche del PFOA (PubChem, 2022).

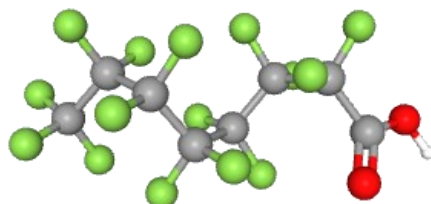


Figura 1.1.1 Struttura tridimensionale del PFOA

1.1.2 ACIDO PERFLUOROBUTANOICO (PFBA)

Il PFBA, acido perfluorobutanoico, è classificato come PFAS a catena corta. Essi comprendono i PFAS con meno di 8 atomi di carbonio nella catena perfluorurata.

I PFAS a catena corta, come il PFBA, vengono trasportati più rapidamente nei compartimenti ambientali, sono più mobili in ambiente acquatico e nel suolo rispetto a quelli a catena più lunga e sono in grado di percorrere grandi distanze dalla fonte emissiva. La loro concentrazione è in continuo aumento, non solo a causa delle svariate applicazioni che hanno questi composti, ma anche perché sono sempre più di frequentemente utilizzati come sostituti dei composti a catena lunga.

Il PFBA può essere rilevato in campioni di polvere, nel suolo, nelle acque superficiali e sotterranee nei pressi di fabbriche militari, industrie farmaceutiche e chimiche che producono composti perfluorurati, ma anche nel cibo (pesce, carne, latticini, frutta e verdura) e nei materiali di confezionamento alimentare.

I metodi di degradazione avanzata in fase di studio per rimuovere i PFAS dalle acque sono meno efficaci nel caso dei PFAS a catena corta, in quanto questi composti sono generalmente meno reattivi. Inoltre, nel caso del PFBA e degli altri PFAS a catena corta, l'adsorbimento su carboni attivi o tramite scambio ionico è meno efficace, in quanto i materiali ne adsorbono quantità minori per unità di massa.

La solubilità in acqua dei PFAS diminuisce all'aumentare del numero di atomi di carbonio nella catena, quindi, i PFAS a catena corta sono più solubili in acqua e idrofili dei PFAS a catena lunga. Di conseguenza, i PFAS a catena corta mostrano un potenziale di bioaccumulo inferiore e una tossicità meno acuta rispetto ai PFAS a catena lunga. Tuttavia, i PFAS a catena corta sono spesso più persistenti dei PFAS a catena lunga, con conseguenti preoccupazioni sul rischio cronico, a lungo termine.

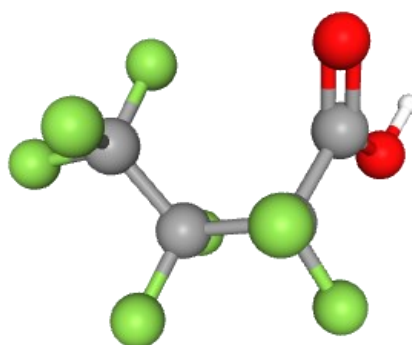


Figura 1.1.2 Struttura tridimensionale del PFBA

Tabella 1.1.2 Proprietà chimico-fisiche del PFBA

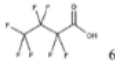

NOME IUPAC	Acido 2,2,3,3,4,4,4-eptafluorobutanoico
NOME COMUNE	Acido perfluorobutanoico
FORMULA MOLECOLARE	C ₄ HF ₇ O ₂
STRUTTURA MOLECOLARE	
MASSA MOLARE	214,04 g/mol
COLORE	Incolore
STATO FISICO	Liquido
TEMPERATURA DI FUSIONE	-17,5°C
TEMPERATURA DI EBOLLIZIONE	121°C
DENSITA'	1.65 g/cm ³
ODORE	Sgradevole/pungente
log K _{ow}	1,43
PKa	0,08
TENSIONE DI VAPORE:	6.37 [mmHg]
SIMBOLI DI RISCHIO	
FRASI H	H314, H318
CONSIGLI P	P260, P264, P264+P265, P280, P301+P330+P331, P302+P361+P354, P304+P340, P305+P354+P338, P316, P317, P321, P363, P405, P501

Tabella 1. Caratteristiche principali del PFBA⁷

1.2 INQUINAMENTO DA PFAS

Nonostante la graduale eliminazione dei PFAS a catena lunga da parte dei principali produttori americani e non, e l'aumento di normative stringenti negli Stati Uniti e in Europa, i PFAS continuano a persistere in vari comparti ambientali, tra cui l'aria, le acque reflue, i liquami, le acque superficiali, le acque sotterranee, i sedimenti, le piante e il biota. Il rilascio e la persistenza di PFAS nell'ambiente si verificano durante i processi di produzione e fabbricazione, l'utilizzo del prodotto, smaltimento e scarico di sostanze chimiche o prodotti. L'ampio utilizzo, la resistenza ai processi di degradazione naturale e la capacità di accumularsi negli organismi viventi, compreso l'uomo, sono stati la causa della diffusa contaminazione ambientale e del processo di biomagnificazione nella catena alimentare. Tale processo consiste nell'aumento di concentrazione delle sostanze tossiche, procedendo dai livelli trofici più bassi a quelli più alti della piramide alimentare, in cui entrano attraverso il suolo, l'acqua, la vegetazione, gli animali, fino ad arrivare all'uomo. È stato riscontrato che le concentrazioni di PFAS negli impianti di trattamento delle acque reflue di tutto il mondo variano fino a 465-5663,3 ng/l e 7304,9 ng/g di peso secco,

rispettivamente, negli affluenti, negli effluenti e nei fanghi, indicando l'inefficienza del trattamento biologico. Inoltre, il problema è aggravato da un trattamento inadeguato delle acque reflue, poiché i PFAS vengono rilasciati nei corpi idrici durante lo scarico degli effluenti domestici e industriali e possono diffondersi ulteriormente attraverso il deflusso e la lisciviazione nei siti di smaltimento dei rifiuti e nelle discariche a causa della loro rimozione limitata nelle acque reflue e nel trattamento delle acque reflue.

La Figura sottostante mostra i livelli di PFOA e PFOS rivelati nelle fonti e nelle forniture globali di acqua potabile, rivelando la concentrazione massima di PFOA negli Stati Uniti e nelle fonti di acqua potabile svedesi (2.280 ng/L). Questi paesi, rinomati per le loro estese attività di produzione e consumo di PFAS, sono diventati i principali punti caldi della contaminazione.

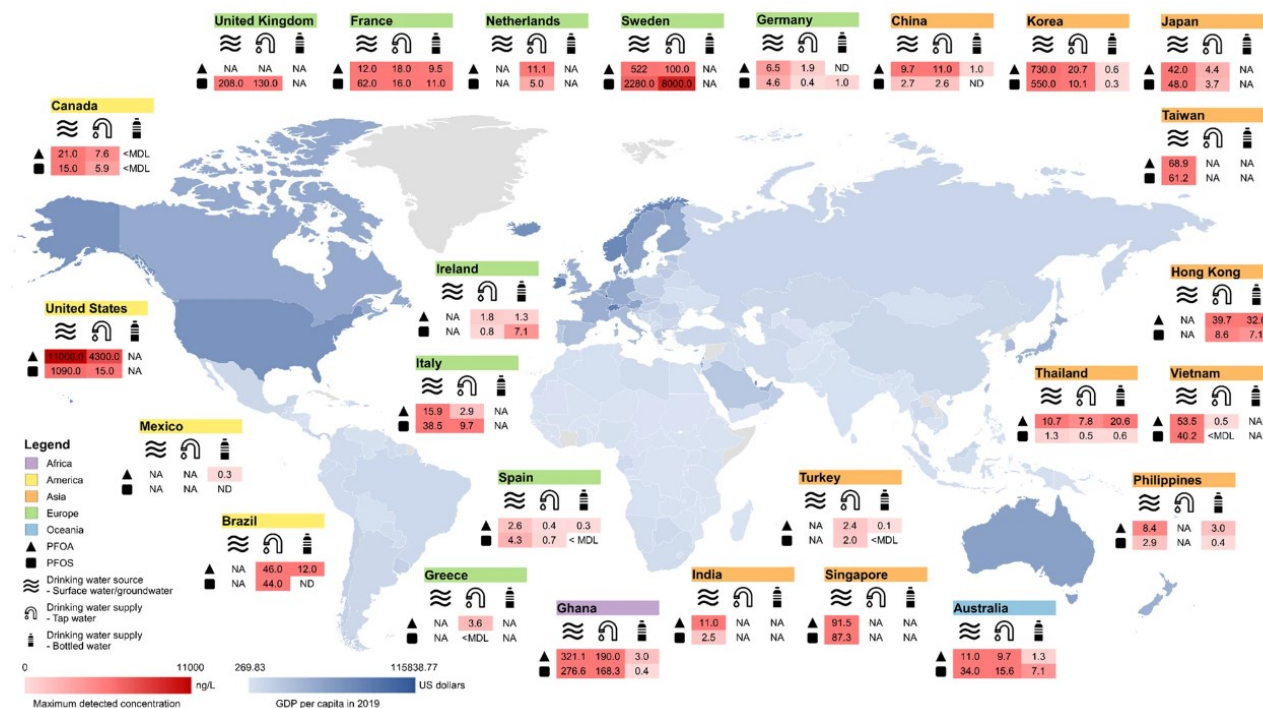


Figura 1.2 Distribuzione globale dei PFAS

1.2.1 INQUINAMENTO DA PFAS NELLA PROVINCIA DI VICENZA

La contaminazione in Veneto delle acque superficiali, delle acque di falda e dell'acqua potabile da sostanze perfluoroalchiliche ha come fonte principale lo scarico industriale della Miteni spa, un'industria chimica situata nel comune di Trissino (*Fonte ARPA Veneto-Vicenza prot.0075059/00.00 del 11/07/2013*).

Questo stabilimento chimico a partire dalla metà degli anni sessanta, prima come RIMAR (gruppo Marzotto) e successivamente come Miteni -spa, produce composti fluorurati. È perciò plausibile che questo tipo di inquinamento si sia protratto nel tempo, almeno per una quarantina d'anni. Infatti la prima indicazione di un inquinamento delle falde da fluoruri attorno al sito Miteni, viene fatta risalire intorno al 1977.

La scoperta dell'inquinamento in corso 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)

"Nel bacino di Agno e Fratta Gorzone, anche a monte dello scarico del collettore A.Ri.C.A., sono state misurate concentrazioni di PFOA molto elevate, spesso superiori a 1000ng/l, che destano una certa preoccupazione dal punto di vista ambientale. Ancora più preoccupazione desta la misura della concentrazione di queste sostanze nelle acque potabili campionate da punti di erogazione pubblici e privati. Nel bacino di Agno-Fratta Gorzone vi sono concentrazioni crescenti da nord a sud che raggiungono valori di PFOA superiori a 1000 ng/l e di PFAS totale superiore a 2000ng/l." I ricercatori concludevano evidenziando *"Un possibile rischio sanitario per le popolazioni che bevono queste acque, prelevate dalla falda"*.

L'area interessata dall'inquinamento da sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) è pari a circa 180 km² di un vasto territorio che si estende tra le province di Vicenza, Verona e Padova, per una popolazione stimata di 300 mila abitanti. All'interno di questo territorio trenta comuni si sono trovati a dover far fronte all'inquinamento anche dell'acqua potabile, visto che la loro fonte di approvvigionamento risulta fortemente inquinata dai PFAS. Attualmente, per rispettare i limiti obiettivo imposti dalla Regione Veneto su indicazione dell'ISS, questi comuni hanno dovuto dotarsi di un sistema di filtrazione a carboni attivi, un sistema molto costoso. I filtri devono essere cambiati ogni 4 mesi al costo di c.a. 600.000,00 Euro annui.

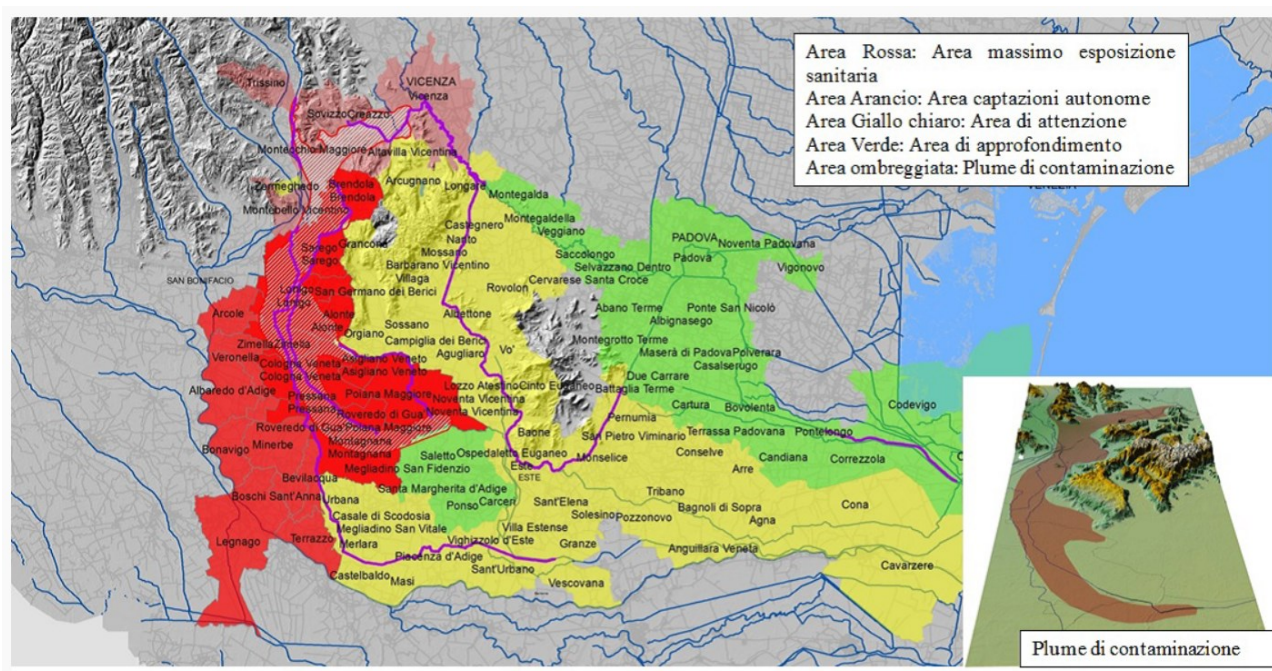


Figura 1.2.1 Distribuzione territoriale dei PFAS nel Veneto

1.3 RIMOZIONE DI PFOA E PFBA CON ADSORBIMENTO SU CARBONI ATTIVI GRANULARI

I trattamenti di depurazione idrica hanno come scopo la rimozione dei contaminanti presenti in acqua reflua o in un effluente contaminato; in questo modo è possibile lo sversamento in un bacino idrico prevenendo l'alterazione della qualità dell'acqua e salvaguardando l'ecosistema.

La rimozione dei PFAS tramite tecnologie di trattamento convenzionali, come la degradazione biologica, l'ossidazione, la riduzione e la coagulazione, è risultata inefficace, proprio a causa dell'estrema stabilità e inerzia di questi composti.

L'adsorbimento di PFAS su carbone attivo consiste nell'accumulo delle molecole di inquinante sulla superficie del materiale adsorbente a causa di interazioni elettrostatiche e/o idrofobiche. Ciò è dovuto alla struttura molecolare dei PFAS, per cui possono instaurarsi interazioni elettrostatiche tra il gruppo funzionale anionico del PFAS e il materiale adsorbente carico positivamente. Le interazioni idrofobiche, invece, si osservano tra la catena alifatica perfluorurata e la parte apolare della fase adsorbente e sono quindi correlate alla lunghezza della catena di carbonio dei PFAS.

1.3.1 CARBONI ATTIVI GRANULARE

In laboratorio sono stati utilizzati carboni attivi granulari Filtrasorb 400 (F400), sviluppati da Calgon Carbon Corporation specificatamente per la rimozione di PFAS disciolti in acqua. La struttura porosa dei GAC e la loro elevata area superficiale sono caratteristiche ottimali per l'estrazione e l'adsorbimento di contaminanti solubili nelle acque. Essi presentano un numero significativo di pori che permette l'adsorbimento di un'ampia gamma di contaminanti ad alto e basso peso molecolare.

I GAC per le applicazioni di trattamento delle acque potabili necessitano, inoltre, di buona resistenza meccanica, questo per evitare significative perdite di massa del materiale adsorbente e la dispersione in particelle del materiale stesso

I GAC F400 sono stati sviluppati da Chemviron appositamente per l'adsorbimento di PFAS e sono installati in più di 1000 impianti di depurazione delle acque in Europa, negli Stati Uniti e in Asia.

Tabella 1.3.1 Proprietà dei GAC F400

Specifications	FILTRASORB 400
Iodine Number	1000 mg/g (min)
Moisture by Weight	2% (max)
Effective Size	0.55 - 0.75 mm
Uniformity Coefficient	1.9 (max)
Abrasion Number	75 (min)
Screen Size by Weight, US Sieve Series	
On 12 mesh	5% (max)
Through 40 mesh	4% (max)

Typical Properties*	FILTRASORB 400
Apparent Density	0.54 g/cc
Water Extractables	<1%
Non-Wettable	<1%

*For general information only, not to be used as purchase specifications.

1.3.2 PLASMA

In fisica il termine plasma è usato per descrivere un gas ionizzato, ossia formato almeno in parte da ioni ed elettroni prodotti mediante ionizzazione. Esso contiene inoltre radicali, specie eccitate e specie neutre. Nel plasma gli elettroni e gli ioni si muovono sotto l'azione delle forze dovute ai campi elettrico e/o magnetico applicati per la generazione del plasma a quelli locali che essi stessi generano.

Per generare un plasma in un gas, bisogna modificare la struttura elettronica delle specie chimiche del gas e produrre ioni; l'energia necessaria per questo processo può essere prodotta attraverso l'applicazione di una corrente elettrica o una radiazione elettromagnetica.

Nel plasma generato in argon, utilizzato nell'attività di ricerca descritta nel presente elaborato, le principali specie che si formano sono:

- elettroni e^-
- ioni $Ar^{+\bullet}$
- i radicali OH^\bullet and H^\bullet
- le specie neutre Ar^* , H_2O_2 and H_2 .

Il plasma atmosferico viene sfruttato per la degradazione di inquinanti organici nelle acque grazie alla sua elevata reattività, conferita dalla presenza simultanea di molte specie reattive al suo interno

Quando viene generato in prossimità dell'acqua, le specie reattive presenti in esso vengono liberate nel liquido andando ad attaccare gli inquinanti disciolti. In particolar modo, è stato dimostrato che nei trattamenti al plasma i PFAS vengono attaccati efficacemente dagli elettroni.

1.4 SCOPO DELL'ELABORATO

Il presente elaborato costituisce il proseguimento della ricerca riguardante il trattamento con plasma atmosferico di carboni attivi granulari saturi di PFAS.

Nei precedenti studi svolti nel gruppo di ricerca su questo tema, dopo aver messo a punto le condizioni sperimentali per saturare i carboni attivi, si è proceduto con l'indagine dell'effetto del plasma sia sulla struttura dei carboni attivi stessi, in termini di modifica dei

gruppi funzionali superficiali e, quindi, delle proprietà di adsorbimento del materiale, sia sulla degradazione dei contaminanti precedentemente adsorbiti (PFOA e PFBA) sui GAC.

L'analisi dei GAC saturi di PFOA o PFBA trattati ha rivelato che il plasma, in presenza di un contaminante adsorbito, non modifica la superficie del materiale.

In presenza di PFAS adsorbiti sui GAC, è stato invece rivelato un calo nella percentuale di massa adsorbita, compresa tra 11 e 29% per il PFOA e 24 e 30% per il PFBA, in funzione delle condizioni sperimentali. Tuttavia, mentre nel caso di PFOA sono stati rivelati alcuni prodotti di conversione (acidi perfluorocarbossilici a catena più corta e fluoruro in percentuale compresa tra 0,17 e 0,30% rispetto al fluoro inizialmente presente nella molecola di PFOA) che provano la capacità del plasma di attaccare tale composto, nel caso di PFBA è stato solo rivelata la formazione di fluoruro, anche in questo caso in percentuale molto bassa rispetto al fluoro inizialmente presente nelle molecole di PFBA (0,28 e 0,56%).

Durante gli esperimenti precedenti, i fluoruri sono stati determinati esclusivamente nell'acqua di trattamento, contenuta nel reattore in cui sono immersi i carboni saturi e i risultati mostrano un disaccordo tra i valori attesi e quelli misurati. Si era quindi ipotizzato che il fatto di realizzare gli esperimenti in un piccolo volume di soluzione sovrastato da un flusso di argon facesse sì che l'acido fluoridrico non si dissolvesse e dissociasse in soluzione, ma venisse eliminato nella fase gassosa. Lo scopo dell'attività di ricerca condotta per la realizzazione dell'elaborato è dunque quello di utilizzare un sistema, messo a punto in precedenza dal gruppo di ricerca, in grado di catturare e solubilizzare in soluzione l'acido fluoridrico in uscita dal reattore convertendolo in fluoruro.

Le soluzioni ottenute vengono quindi sottoposte a titolazione potenziometrica per quantificare le moli di fluoruro prodotte durante i trattamenti con plasma atmosferico di carboni attivi saturi di PFOA e PFBA.

2 PARTE SPERIMENTALE

Il sistema per catturare e solubilizzare in soluzione l'acido fluoridrico in uscita dal reattore convertendolo in fluoruro è costituito da due gorgogliatori posti in serie, contenenti ciascuno 50 mL di NaOH $1,0 \cdot 10^{-4}$ M, all'interno dei quali viene convogliato il gas in uscita dal reattore. Al termine del trattamento i campioni vengono prelevati e filtrati con filtri in cellulosa rigenerata con porosità di 0,2 μ M. Utilizziamo quindi un elettrodo per fluoruri, precedentemente tarato, per poter ottenere la concentrazione dei fluoruri disciolti nella soluzione in esame e quindi la quantità di acido fluoridrico liberata durante il processo.

2.1 ESPERIMENTI DI ADSORBIMENTO

In laboratorio è stata preparata una soluzione di PFOA $1,0 \cdot 10^{-3}$ M, da fare adsorbire su carboni attivi per 72h.

Sono state utilizzate beute in polipropilene, all'interno delle quali sono stati introdotti 50 mL di soluzione e 200 mg di GAC ($\varnothing < 1$ mm). Le beute sono poi state inserite in un agitatore orbitale.

L'agitatore orbitale è stato impiegato impostando una velocità di 150 ripetizioni al minuto (rpm) e la temperatura ambiente 25°C . 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 asciugare su carta da filtro.

I campioni ottenuti sono stati predisposti per l'analisi con HPLC-ESI/MS tramite diluizione in provette vial con ammonio acetato e metanolo (50:50) e con l'aggiunta dello standard interno, l'acido perfluorononanoico (PFNA). La concentrazione della soluzione è stata analizzata in modo da poter calcolare, per differenza, il numero di moli adsorbite sulla superficie dei carboni attivi.

Si è inoltre preparata una soluzione di PFBA $1,0 \cdot 10^{-3}$ M con cui sono stati effettuati adsorbimenti su carboni attivi granulari, seguendo la medesima procedura di adsorbimento adottata per il PFOA descritta in precedenza.

Dopo l'adsorbimento la soluzione è stata diluita 1:10000 e sottoposta ad analisi HPLC-MS per calcolare le moli adsorbite sui carboni (n_0).

$$n_{asd} = n_0 - n_{soluzione}$$

n_{ads} = moli adsorbite dai carboni attivi

n_0 = moli iniziali presenti in beuta per l'adsorbimento

$n_{soluzione}$ = moli presenti in soluzione dopo adsorbimento

2.2 REATTORE AL PLASMA

Per questo progetto di tesi è stato utilizzato un reattore che permette la generazione del plasma tramite l'applicazione di scariche elettriche ad impulsi. L'effetto del trattamento al plasma è stato indagato in funzione della polarità della tensione di innesco della scarica elettrica che produce il plasma (positiva o negativa), e della configurazione degli elettrodi

(MSPD, *Multipin electrode Self-Pulsing Discharge* e D-MSPD *Double-Multipin electrode Self-Pulsing Discharge*).

Il reattore è costituito da due cilindri di vetro separati da o-ring in gomma viton e da una piastra circolare in acciaio inox, sulla quale vengono disposti 200 mg carboni attivi e aggiunti 20 mL di acqua di rubinetto. Nella configurazione MSPD, la piastra circolare è collegata a terra e il plasma viene prodotto nel gas sovrastante la soluzione applicando un'alta tensione tra un elettrodo composto da quattro punte in tungsteno e la piastra in acciaio inox. Nella configurazione D-MSPD, la piastra circolare in acciaio inox non viene collegata a terra, ma essendo a contatto con la soluzione, acquisisce un alto voltaggio, mentre il ruolo di contro elettrodo viene esercitato da una rete formata da 12 punte di acciaio inossidabile con altezza di 1 mm. In questa configurazione si genera un plasma analogo a quello prodotto nell'MSPD nel gas sovrastante la soluzione, ma i GAC sono a contatto con un elettrodo ad alta tensione. Il reattore è alimentato attraverso corrente continua, i parametri di lavoro applicati sono una frequenza di 30 Hz ed una potenza di 4W.

Per funzionare il sistema vien chiuso ermeticamente con un coperchio su cui sono presenti tre fori. Il foro centrale viene utilizzato per l'inserimento dell'elettrodo ad alta tensione (4 kV), un secondo foro permette l'ingresso del gas argon (100 mL/min), e l'ultimo foro, consente l'uscita del gas.

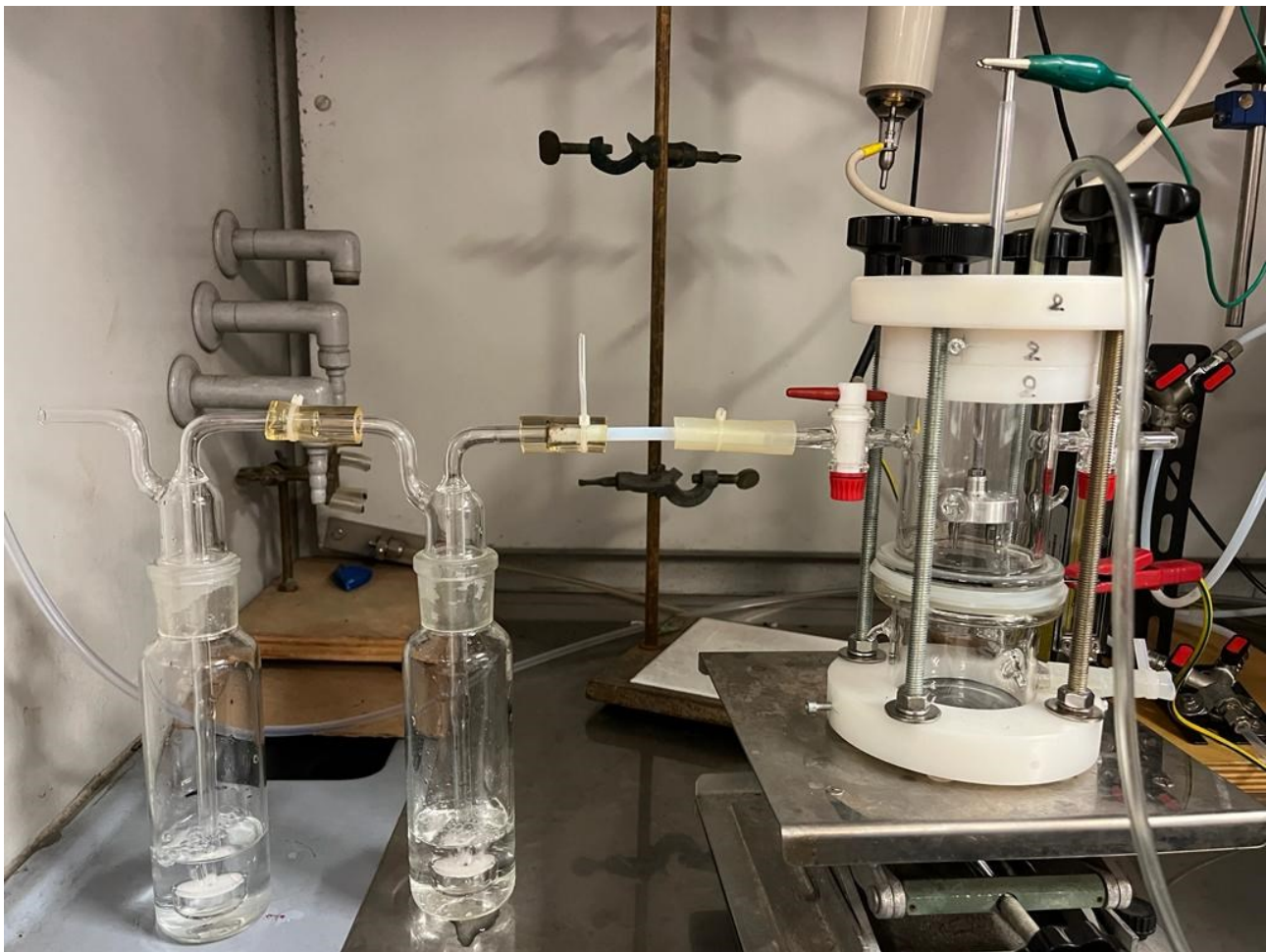


Figura 2.2 Reattore al plasma e sistema di gorgogliamento del gas in uscita

2.3 TRATTAMENTO AL PLASMA DEI CARBONI ATTIVI SATURI

Una volta eseguita la fase di adsorbimento, i carboni attivi saturi sono stati introdotti all'interno del reattore con 20 mL di acqua di rubinetto. Il reattore è stato quindi assemblato e introdotto all'interno della gabbia di Faraday necessaria per proteggere l'operatore; quindi è stata accesa la scarica elettrica in grado di generare il plasma e il trattamento è stato protratto per 30 minuti. Alla fine del processo, l'acqua di trattamento è stata prelevata mediante l'uso di una siringa, filtrata con filtri di cellulosa rigenerata (porosità = 0,2 μm) e diluita 1:10000 con una miscela 50:50 di ammonio acetato 5 mM in acqua e metanolo per l'analisi HPLC-ESI/MS. I carboni attivi sono stati recuperati con un filtro di carta, messi ad asciugare sotto cappa e conservati per future analisi.

2.4 TRAPPOLA BASICA

Il flusso gassoso in uscita dal reattore è stato convogliato in due gorgogliatori in serie, contenenti ciascuno 50mL di NaOH $1,0 \cdot 10^{-4}$ M. Tale soluzione rappresenta la nostra trappola basica; infatti, il pH alcalino favorisce la dissociazione dell'acido fluoridrico in fluoruro ($pK_a=3,17$).

La soluzione presente nei gorgogliatori è stata quindi sottoposta a titolazione potenziometrica, utilizzando un elettrodo per fluoruri, per poterne correttamente determinare la concentrazione in soluzione.

2.5 CROMATOGRAFIA LIQUIDA ACCOPPIATA A SPETTROMETRIA DI MASSA (HPLC-MS)

L'analisi HPLC-MS è stata eseguita utilizzando uno strumento HPLC Agilent 1200 series, dotato di una pompa binaria e un autocampionatore, accoppiato con uno spettrometro di massa Thermo Scientific LTQ XL, dotato di una sorgente di ionizzazione elettrospray (ESI) e di un analizzatore a trappola ionica lineare.

Il flusso dell'eluente è stato impostato a 0,3 mL/min e il volume di iniezione a 10 μ L.

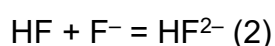
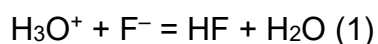
Gli eluenti utilizzati sono acqua con acetato d'ammonio 5 mM per la linea A e metanolo per la linea B. Il gradiente per CH₃OH è pari a: t = 0 min 30%, t = 13 min 100%, t = 21 min 100%, t = 25 min 30%.

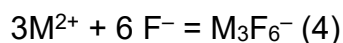
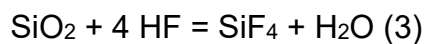
Prima dell'analisi tutti i campioni sono stati preparati diluendoli 1:10 con una miscela 1:1 metanolo e acqua contenente acetato di ammonio 5mM e aggiungendo 10 μ L di una soluzione di 5 ppb di acido perfluorononanoico (PFNA), impiegato come standard interno.

2.6 DETERMINAZIONE DEL FLUORURO

La determinazione dei fluoruri prodotti dalla degradazione del PFOA e del PFBA dopo 30 minuti di trattamento è stata effettuata con un elettrodo iono-selettivo (ISE)

Nella misura del fluoruro possono esserci delle interferenze, dovute alla risposta da parte dello ione OH⁻ e a reazioni che diminuiscono la quantità di fluoruro libero (1-4).





Per spostare la reazione (1) verso sinistra si deve lavorare a pH non troppo acido (pH > 5). Se la concentrazione di fluoruro nel campione non è particolarmente elevata, la reazione (2) non avviene in maniera significativa. La reazione (3) può aver luogo a carico dei silicati presenti nel vetro; per evitare tale reazione è opportuno conservare le soluzioni di fluoruro in recipienti di plastica anziché di vetro. Infine, le reazioni di complessamento (4) possono aver luogo se il campione esaminato contiene ioni metallici come Al^{3+} e Fe^{3+} ; per impedire tali reazioni è opportuno effettuare la misura del fluoruro in presenza di un complessante forte per tali ioni, come ad esempio citrato o acido cicloesano-diammino-tetra-acetico (CDTA).

Per eliminare l'interferenza dello ione OH^- e per minimizzare le reazioni chimiche (1-4), tutte le misure con elettrodo a fluoruro possono essere effettuate aggiungendo TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer) a tutte le soluzioni (di calibrazione e di campione). Il TISAB è così composto:

- acido acetico 0,25 M + acetato di sodio 0,75 M (per regolare il pH a 5)
- citrato di sodio 0,001 M (come complessante per ioni M^{2+})
- NaCl 1,0 M

Il TISAB presenta forza ionica molto elevata (1.75 M): ciò fa sì che in tutte le soluzioni esaminate la forza ionica resti costante, permettendo quindi di considerare costanti anche i coefficienti di attività.

L'acqua presente nel reattore e la soluzione contenuta nella trappola basica sono state prelevate e filtrate tramite filtri in microcellulosa. È stato quindi aggiunto il TISAB in rapporto 1:1 a tutte le soluzioni, sia quelle di calibrazione sia del campione.

2.6.1 ELETTRODO IONOSELETTIVO AL FLUORURO

Per l'analisi dei fluoruri è stato utilizzato un sistema di misura potenziometrico costituito da un elettrodo ionoselettivo al fluoruro, un elettrodo di riferimento ad argento/cloruro d'argento e un millivoltmetro.

L'elettrodo ionoselettivo (Ion Selective Electrode, ISE) al fluoruro è un elettrodo a membrana solida, costituito da un monocristallo di fluoruro di lantanio (LaF_3) drogato con Eu^{2+} . All'interno dell'elettrodo è presente una soluzione contenente KCl (~3 M) e F^- (~0,01 M), un filo metallico di argento ed una pasta di AgCl depositata sopra. L'elettrodo selettivo al fluoruro è strutturalmente identico ad un elettrodo di vetro, si differenzia solo per la membrana esterna.

L'elettrodo di riferimento (elettrodo ad argento/cloruro di argento) è costituito da un filo di argento la cui estremità è rivestita da un sottile film di AgCl immerso in una soluzione di KCl munito di un setto poroso che funge da ponte salino.

Il millivoltmetro è uno strumento Hanna instruments (pH 211, Microprocessor pH Meter).

L'equazione che descrive la risposta di un ISE in funzione dell'attività dello ione per cui è selettivo è l'equazione di Nikolskii-Eisenman (semplificata quando utilizzata con TISAB)

$$E = A - B \log[\text{F}^-]$$

dove A è una costante e B è la pendenza di Nernst sperimentale, il segno meno davanti a B è dovuto alla carica negativa dello ione fluoruro.

La pendenza della calibrazione esterna fornisce il valore sperimentale di B . La calibrazione esterna può essere condotta con 2 soluzioni standard, in maniera analoga a come si fa comunemente con l'elettrodo di vetro; per migliorare l'affidabilità dei risultati è tuttavia meglio calibrare con più di due soluzioni standard.

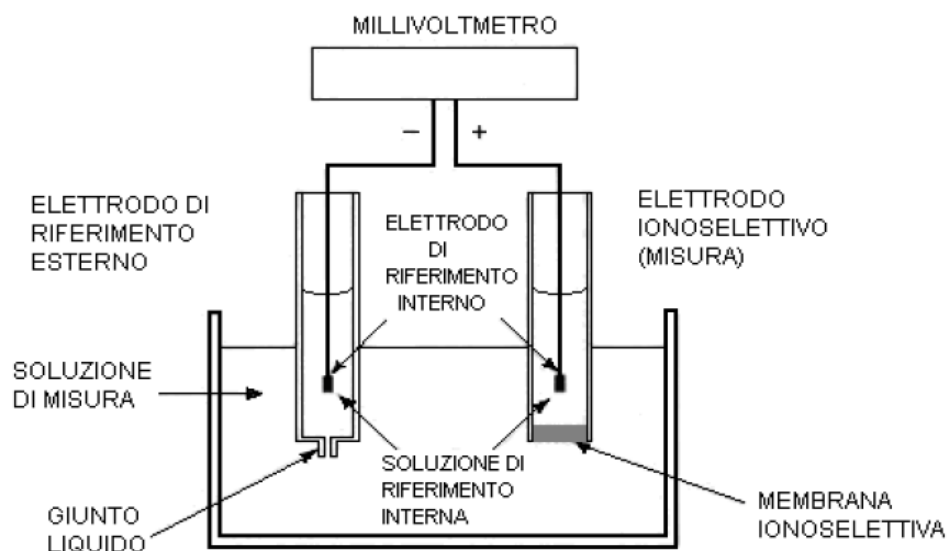


Figura 2.6.1 Schema del sistema di misura con l'elettrodo ionoselettivo

2.6.2 TITOLAZIONE POTENZIOMETRICA

La potenziometria è una tecnica analitica che si basa sulla misura di differenze di potenziale dell'elettrodo in condizioni di equilibrio (assenza di corrente).

L'elettrodo indicatore è un elettrodo il cui potenziale varia, in maniera rapida e riproducibile, in funzione dell'attività dello ione che si vuole determinare, mentre un elettrodo di riferimento ha idealmente un potenziale noto, costante e indipendente dalla composizione della soluzione da analizzare. Il potenziale di un ISE è determinato dalla differente attività dello ione che si vuole determinare ai due lati di una membrana ionoselettiva. Poiché l'ISE è costruito in modo che l'attività della specie sia costante all'interno della membrana si può dimostrare che il potenziale dell'ISE dipende solo dall'attività della specie nella soluzione incognita

La determinazione della concentrazione incognita di un analita in una soluzione campione per interpolazione da una retta di taratura è un metodo comunemente adottato quando si utilizzano gli elettrodi selettivi.

2.6.3 CALIBRAZIONE ESTERNA

La calibrazione esterna di un elettrodo ionoselettivo è un processo in cui l'elettrodo viene calibrato utilizzando soluzioni di riferimento a concentrazione nota. Questa procedura permette di correlare la risposta dell'elettrodo alle diverse concentrazioni ioniche, consentendo una misurazione più accurata e affidabile delle concentrazioni incognite.

La calibrazione dell'elettrodo per fluoruri viene effettuata aggiungendo gradualmente ad una soluzione di TISAB in acqua di rubinetto, una soluzione standard composta da 50 ppm di F⁻, ottenuta sciogliendo in acqua di rubinetto NaF.

Tramite a questa operazione si ottengono intercetta e pendenza dell'equazione di Nikolskii-Eisenman, utilizzate per ottenere la concentrazione dei fluoruri indicata dall'ISE nelle soluzioni incognite.

Tabella 2.6.3 calibrazione elettrodo

C	A1	logC	E	E	E	E medio
M			mV	mV	mV	mV
			1	2	3	
2,4E-5		-461,979	-282,3	-282,9	-288,7	-28,463,333
7,2E-5		-414,267	-309,5	-313,1	-313,8	-31,213,333
1,68E-4		-377,469	-331,7	-334,4	-335,1	-33,373,333
4,56E-4		-334,104	-357,7	-357,8	-358,4	-35,796,667
0,00103		-298,632	-376,9	-375,2	-375,4	-37,583,333

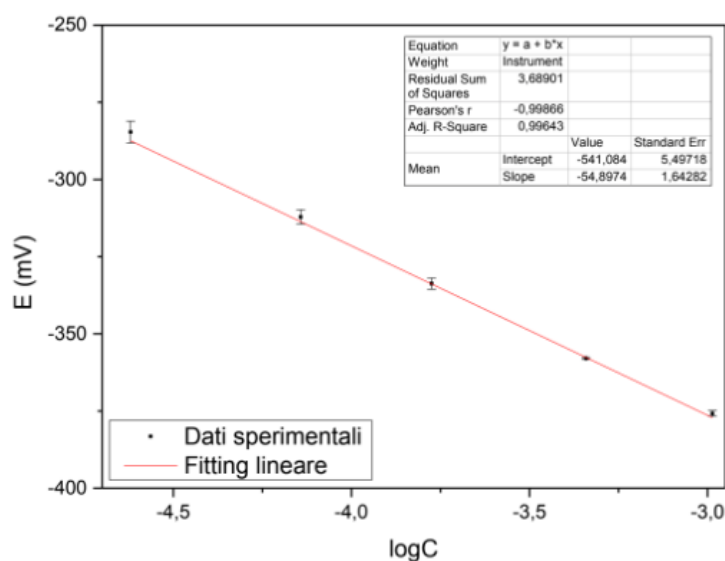


Figura 2.6.3 retta di calibrazione dell'elettrodo

3 RISULTATI

In quest'ultima parte dell'elaborato verranno illustrati e discussi i risultati ottenuti nelle misure sperimentali, confrontandoli e valutandoli in considerazione dei dati raccolti nel lavoro svolto dal gruppo di ricerca in precedenza.

3.1 DEGRADAZIONE DEL PFOA ADSORBITO SU GAC

Dopo 30 minuti di trattamento al plasma la soluzione di acqua di rubinetto in cui sono immersi i GAC saturi di PFOA durante il processo viene prelevata, filtrata tramite filtri in cellulosa rigenerata, diluita con TISAB in rapporto 1:1 e sottoposta a titolazione potenziometrica. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.1.1., dove E è la risposta dell'elettrodo, C_{F^-} la corrispondente concentrazione di fluoruro e $\%(n_{F^-}/n_{F_0})$ il rapporto percentuale tra le moli di fluoruro misurate (n_{F^-}) e quelle di fluoro inizialmente contenuto nelle molecole di PFOA (n_{F_0}). I risultati sono in accordo con la precedente tesi, dove si evidenzia che in tutte le quattro condizioni sperimentali indagate meno dell' 1% del fluoro inizialmente contenuto nelle molecole di PFOA si ritrova sotto forma di fluoruro solubilizzato in acqua a seguito dei trattamenti.

Tabella 3.1.1. Risultati ottenuti nelle misure di fluoruro nell'acqua di trattamento di PFOA

Condizioni sperimentali	E (mV)	C_{F^-} (M)	$\%(n_{F^-}/n_{F_0})$
MSPD -	-312,2	$1,35 \cdot 10^{-4}$	0,93%
MSPD double -	-286,6	$4,63 \cdot 10^{-5}$	0,32%
MSPD +	-308,8	$1,17 \cdot 10^{-4}$	0,81%
MSPD + DOUBLE	-311,8	$1,33 \cdot 10^{-4}$	0,92%

Nella soluzione basica contenuta nei gorgogliatori la concentrazione di fluoruro misurata è invece maggiore. Possiamo quindi stabilire la validità dell'ipotesi che la percentuale di mineralizzazione ottenuta nel processo al plasma è maggiore di quella deducibile dalla sola analisi dell'acqua di trattamento. Si conferma inoltre l'efficacia dei gorgogliatori contenenti la trappola basica nella cattura e dissociazione dell'acido fluoridrico, come previsto considerando la pKa di tale acido ($pka=3,57$).

Tabella 3.1.2. Risultati ottenuti nelle misure di fluoruro nelle soluzioni di gorgogliamento

Condizioni sperimentali	E (mV)	C _{F⁻} (M)	%(<i>n</i> _{F⁻} / <i>n</i> _{F₀})
MSPD -	-326,3	2,44·10 ⁻⁴	1,68%
MSPD double -	-339	4,16·10 ⁻⁴	2,86%
MSPD +	-321,4	1,99·10 ⁻⁴	1,37%
MSPD + double	-333,7	3,33·10 ⁻⁴	2,29%

I risultati ottenuti sia con le diverse configurazioni elettrode sperimentate sia con le due polarità di innesco impiegate per la generazione del plasma non sono particolarmente diversi fra loro.

Sommando le moli trovate nella soluzione contenuta nei gorgogliatori e nell'acqua di trattamento otteniamo le moli totali di fluoro liberate come fluoruro o acido fluoridrico nel trattamento al plasma di PFOA adsorbito sui GAC. Rapportando le moli totali di fluoruro misurato (*n*_{F⁻_{tot}}) con le moli di fluoro contenute nel PFOA adsorbito sui carboni attivi, si ottiene la percentuale totale di mineralizzazione del PFOA negli esperimenti di trattamento al plasma dei GAC saturi.

$$\% \mathbf{miner}_{\text{tot}} = \left(\frac{n_{F_{\text{tot}}^-}}{n_{F_0}} \right) \cdot 100$$

Tabella 3.1.3. Risultati relativi alla mineralizzazione del PFOA

Condizioni sperimentali	<i>n</i> _{F⁻} in H ₂ O	<i>n</i> _{F⁻} in NaOH	<i>n</i> _{F⁻_{tot}}	% <i>miner</i> _{tot}	<i>n</i> _{F₀}
MSPD -	6,77·10 ⁻⁶	1,22·10 ⁻⁵	1,90·10 ⁻⁵	2,6%	7,28·10 ⁻⁴
MSPD double -	2,31·10 ⁻⁶	2,08·10 ⁻⁵	2,32·10 ⁻⁵	3,2%	
MSPD +	5,87·10 ⁻⁶	9,96·10 ⁻⁵	1,58·10 ⁻⁵	2,2%	
MSPD + double	6,66·10 ⁻⁶	1,67·10 ⁻⁵	2,33·10 ⁻⁵	3,2%	

3.2 DEGRADAZIONE DEL PFBA ADSORBITO SU GAC

Anche per il PFBA i risultati ottenuti nell'acqua di trattamento, riportati in Tabella 3.2.1, rispecchiano le conclusioni degli esperimenti condotti in precedenza.

Tabella 3.2.1. Risultati relativi alle misure di fluoruro nell'acqua di trattamento (n_{F_0} è il numero di moli di fluoro iniziali, contenute nel PFBA adsorbito sui GAC).

Condizioni sperimentali	E (mV)	C_{F^-} (M)	$\%(n_{F^-}/n_{F_0})$
MSPD -	-286,1	$4,53 \cdot 10^{-5}$	0,39%
MSPD double -	-285,1	$4,35 \cdot 10^{-5}$	0,37%
MSPD +	-297	$7,16 \cdot 10^{-5}$	0,61%
MSPD + double	-294,7	$6,5 \cdot 10^{-5}$	0,55%

Considerando anche la soluzione nei gorgogliatori, la concentrazione di fluoro liberata sotto forma di fluoruro o acido fluoridrico si alza, confermando ancora una volta l'importanza di analizzare anche la fase gassosa.

Tabella 3.2.2. Risultati relativi alle misure di fluoruro nelle soluzioni di gorgogliamento

Condizioni sperimentali	E (mV)	C (M)	$\%(n_{F^-}/n_{F_0})$
MSPD -	-320,6	$1,93 \cdot 10^{-4}$	1,64%
MSPD double -	-309	$1,18 \cdot 10^{-4}$	1,01%
MSPD +	-323,8	$2,20 \cdot 10^{-4}$	1,87%
MSPD + double	-336,6	$3,77 \cdot 10^{-4}$	3,20%

I risultati ottenuti sia con le diverse configurazioni elettrodiche sperimentate sia con le due polarità di innesco impiegate per la generazione del plasma non sono particolarmente diversi fra loro.

Sommando le moli trovate nella soluzione contenuta nei gorgogliatori e in acqua di trattamento otteniamo le moli totali di fluoruro misurate. Successivamente è stata

determinata la percentuale totale di mineralizzazione, rapportando le moli totali con le moli di fluoro contenute nel PFBA adsorbito sui carboni attivi.

Tabella 3.2.3. Risultati relativi alla mineralizzazione del PFBA

Condizioni sperimentali	n_{F^-} in H ₂ O	n_{F^-} in NaOH	$n_{F_{tot}^-}$	% miner _{tot}	n_{F_0}
MSPD -	$2,27 \cdot 10^{-6}$	$9,63 \cdot 10^{-6}$	$1,19 \cdot 10^{-5}$	2,0%	$5,88 \cdot 10^{-4}$
MSPD double -	$2,17 \cdot 10^{-6}$	$5,92 \cdot 10^{-6}$	$8,09 \cdot 10^{-5}$	1,4%	
MSPD +	$3,58 \cdot 10^{-6}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-5}$	2,5%	
MSPD + double	$3,25 \cdot 10^{-6}$	$1,88 \cdot 10^{-5}$	$2,21 \cdot 10^{-5}$	3,8%	

$$\% \text{miner}_{\text{tot}} = \left(\frac{n_{F_{tot}^-}}{n_{F_0}} \right) \cdot 100$$

3.3 ANALISI DELL'ACQUA DI TRATTAMENTO TRAMITE HPLC-ESI/MS

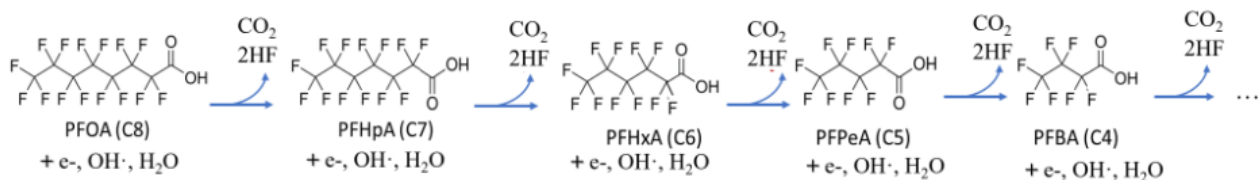
L'acqua in cui sono stati trattati i GAC saturi di PFOA e di PFBA è stata analizzata tramite HPLC-ESI/MS.

Acqua di trattamento di PFOA

Nell'acqua di trattamento dei carboni attivi saturi di PFOA si rivela la presenza di PFOA e di tracce di acidi perfluoroalchilici con un numero di atomi di carbonio inferiore a 8, ovvero: acido perfluoroeptanoico (PFHpA), acido perfluoroesanoico (PFHxA), acido perfluoropentanoico (PFPA), acido perfluorobutanoico (PFBA) e acido perfluoropropanoico (PFPrA).

E' noto dalla letteratura e dagli studi precedenti del gruppo di ricerca (O. Biondo, M. Saleem, G. B. Sretenović, E. Marotta, C. Paradisi, Products, reactive species and mechanisms of PFOA degradation in a self-pulsing discharge (SPD) plasma reactor

Chemosphere 2023, 341, 139972) che gli acidi perfluorurati con lunghezza di catena via via decrescente si originano uno dall'altro attraverso formali perdite successive di unità -CF₂- (Schema 3.3.1).



Schema 3.3.1.

Tali specie rilevate in soluzione e il numero di moli dedotto a partire dalle loro concentrazioni, in particolare quella di PFOA, (Figura 3.3.1) sono confrontabili con quelle riportate negli esperimenti eseguiti in precedenza.

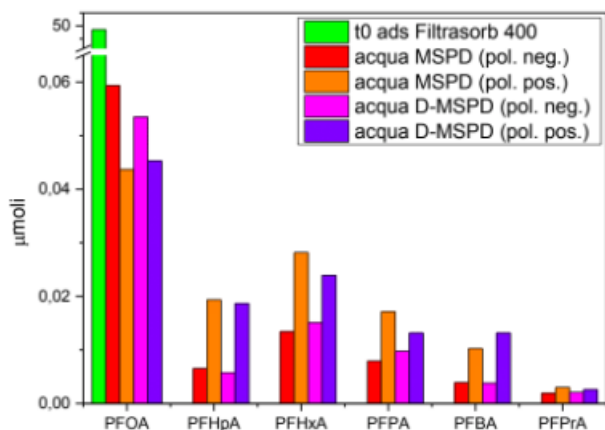


Figura 3.3.1. Risultati relativi all'analisi dell'acqua di trattamento del PFOA tramite HPLC-ESI/MS

Da qui si può dedurre che gli esperimenti al plasma siano riproducibili e si possono dunque elaborare i nuovi dati ottenuti, relativi alle misure del fluoruro, in considerazione dell'insieme dei dati ottenuti in precedenza. In particolare, negli esperimenti eseguiti in precedenza, alla fine dei trattamenti al plasma, i GAC sono stati desorbiti con metanolo e le soluzioni di desorbimento sono state analizzate tramite HPLC/ESI-MS. Queste analisi hanno permesso di stimare la percentuale di conversione del PFOA, rivelando che il prodotto principale derivante dalla sua conversione è il PFBA (Tabella 3.3.1).

Tabella 3.3.1. Percentuali di conversione del PFOA stimate in esperimenti eseguiti in precedenza

Condizioni sperimentali	% conversione PFOA	% PFOA convertito in PFBA
MSPD-	12%	≥11%
MSPD double-	22%	≥10%
MSPD+	18%	≥12%
MSPD double+	10%	≥10%

Trattamento di PFBA

Nell'acqua di trattamento dei carboni attivi saturi di PFBA l'analisi HPLC-ESI/MS ha permesso di quantificare il PFBA desorbito in acqua, mentre non ha evidenziato la presenza dell'acido perfluoropropanoico, che è l'acido a catena più corta che può essere rivelato nelle condizioni di analisi impiegate (Figura 3.3.2).

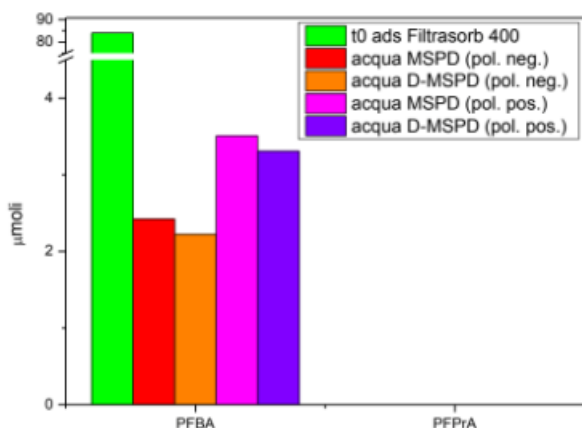


Figura 3.3.2. Risultati relativi all'analisi dell'acqua di trattamento di PFBA tramite HPLC-ESI/MS

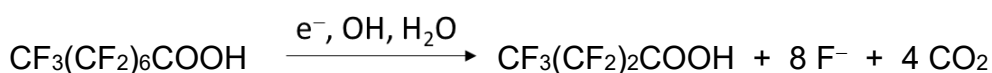
Anche nel caso del trattamento di PFBA i risultati ottenuti sono riproducibili rispetto agli esperimenti eseguiti in precedenza, per cui le misure di fluoruro sono state valutate in funzione della percentuale di conversione del PFBA dedotta dagli esperimenti di desorbimento dei GAC in metanolo e analisi della soluzione di desorbimento (Tabella 3.3.2).

Tabella 3.3.2. Percentuali di conversione di PFBA stimate in esperimenti eseguiti in precedenza

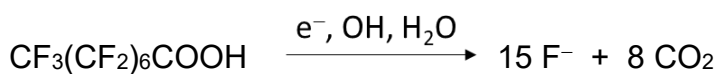
Condizioni sperimentali	%conversione PFBA
MSPD-	58%
MSPD double-	55%
MSPD+	53%
MSPD double+	51%

3.4 PERCENTUALE DI MINERALIZZAZIONE DEL PFOA CONVERTITO

Considerando dunque la percentuale di conversione del PFOA a PFBA presentata in precedenza, possiamo calcolare il numero di moli di PFOA convertita in PFBA ($n_{conv a PFBA}$) e il numero di moli di fluoruro prodotto in questo processo ($n_{F-nella conv a PFBA}$), secondo la reazione:



Inoltre, tenendo conto delle percentuali globali di conversione del PFOA (Tabella 3.3.1), possiamo stimare per differenza la quantità di PFOA convertito in prodotti diversi dal PFBA. Abbiamo dunque ipotizzato che tali prodotti siano quelli di completa mineralizzazione del PFOA, vale a dire diossido di carbonio e fluoruro, secondo la reazione:



e abbiamo calcolato il numero di moli di fluoruro attese ($n_{F-nella conv completa}$). Abbiamo quindi calcolato la somma delle moli di fluoruro attese nella conversione del PFOA in PFBA e nella mineralizzazione completa del PFOA ($n_{F_{tot} attese}$) e la percentuale di fluoruro misurata rispetto a quella attesa. Questo valore, indicato come %miner_C, costituisce la percentuale di mineralizzazione rispetto al PFOA convertito piuttosto che rispetto al PFOA presente inizialmente.

Tabella 3.3.2. Risultati relativi alla mineralizzazione del PFOA convertito

	$n_{conv a PFBA}$	$n_{F-nella conv a PFBA}$	$n_{F-nella conv completa}$	$n_{F_{tot}^- attese}$	% miner _c
MSPD-	$5,34 \cdot 10^{-6}$	$4,27 \cdot 10^{-5}$	$4,85 \cdot 10^{-7}$	$4,32 \cdot 10^{-5}$	44%
MSPD double -	$5,82 \cdot 10^{-6}$	$4,66 \cdot 10^{-5}$	$5,82 \cdot 10^{-6}$	$5,24 \cdot 10^{-5}$	44%
MSPD +	$4,85 \cdot 10^{-6}$	$3,88 \cdot 10^{-5}$	$2,91 \cdot 10^{-6}$	$4,17 \cdot 10^{-5}$	38%
MSPD double +	$4,85 \cdot 10^{-6}$	$3,88 \cdot 10^{-5}$		$3,88 \cdot 10^{-5}$	60%

$$n_{conv a PFBA} = (n_0 \cdot \% \text{PFOA convertito in PFBA})$$

$$n_{F-nella conv a PFBA} = n_{conv a PFBA} \cdot 8$$

$$n_{F-nella conv completa} = n_{ads PFBA} \cdot (\% \text{ conversione PFOA} - \% \text{ PFOA convertito in PFBA})$$

$$n_{F_{tot}^- attese} = n_{F-nella conv a PFBA} + n_{F-nella conv completa}$$

$$\% \text{ miner}_C = (n_{F_{tot}^-} / n_{F_{tot}^- attese}) \cdot 100$$

La percentuale di fluoruro ottenuta è al massimo il 60% di quella attesa considerando i processi di conversione di PFOA in PFBA, anidride carbonica e fluoruro e in soli anidride carbonica e fluoruro. D'altra parte, anche considerando che tutto il PFOA non rivelato si sia convertito in PFBA, la percentuale di fluoruro misurata è molto minore rispetto a quella attesa (18-60%). È dunque evidente una perdita di massa che non permette di chiudere il bilancio. Una possibile spiegazione è che la percentuale di conversione del PFOA sia stata sovrastimata oppure che si formino prodotti organici fluorurati gassosi o volatili che vengono eliminati dal sistema nella fase gassosa.

3.5 PERCENTUALE DI MINERALIZZAZIONE DEL PFBA CONVERTITO

Anche nel caso degli esperimenti di trattamento dei GAC saturi di PFBA abbiamo considerato la percentuale di conversione del PFBA, stimata tramite gli esperimenti di desorbimento eseguiti in precedenza e abbiamo calcolato la percentuale di mineralizzazione del PFBA rispetto alla frazione di PFBA convertita corretta. I risultati sono riportati in Tabella 3.4.2, dove si può notare che i valori ottenuti sono particolarmente bassi. Anche in questo caso si deduce quindi che la percentuale di conversione del PFBA sia stata sovrastimata, possiamo anche presupporre che il PFBA si sia allontanato dal sistema sotto forma gassosa piuttosto che essersi convertito. In alternativa è possibile che il PFBA non più rivelato nel sistema si sia convertito in prodotti organici fluorurati gassosi o volatili che vengono eliminati nella fase gassosa o che, come nel caso del PFOA, la percentuale di conversione del PFBA sia stata sovrastimata a causa delle difficoltà nel desorbire i composti adsorbiti sui GAC.

Tabella 3.4.2 risultati mineralizzazione PFBA convertito

Condizioni sperimentali	n_{conv}	n_{F-conv}	% miner _C
MSPD-	$4,87 \cdot 10^{-5}$	$3,41 \cdot 10^{-4}$	3,5%
MSPD double-	$4,45 \cdot 10^{-5}$	$3,12 \cdot 10^{-4}$	2,6%
MSPD+	$4,62 \cdot 10^{-5}$	$3,23 \cdot 10^{-4}$	4,5%
MSPD double+	$4,29 \cdot 10^{-5}$	$3,00 \cdot 10^{-4}$	7,4%

$$n_{conv} = (n_{0,PFBA} \cdot \%conversione)$$

$$n_{F-conv} = n_{conv} \cdot 7$$

$$\% miner_C = (n_{F_{tot}}^- / n_{F-conv}) \cdot 100$$

3.6 BIANCO SPERIMENTALE

Per poter affermare con sicurezza che tutti i fluoruri misurati derivano esclusivamente dalla degradazione dell'acido perfluoroottanoico o dall'acido perfluorobutanoico, è stata eseguita la misurazione di un bianco sperimentale.

Mantenendo le medesime condizioni operative è stato eseguito un trattamento al plasma in polarità negativa utilizzando un singolo elettrodo (MSPD -) di GAC pristini immersi in acqua di rubinetto. Il flusso in uscita è stato fatto gorgogliare nella trappola basica e le soluzioni contenute nei gorgogliatori sono state quindi prelevate, filtrate attraverso filtri in cellulosa rigenerata con porosità 0,2 μm , ed analizzate con elettrodo per fluoruri.

È risultato che la risposta dello strumento non rientra nella retta di calibrazione, si può quindi affermare che non si sviluppano fluoruri né altri ioni interferenti dal carbone attivo o dall'acqua di rubinetto in seguito al trattamento al plasma. È quindi corretto affermare che tutto il fluoruro catturato dalla trappola basica deriva esclusivamente dalla degradazione del PFOA e del PFBA.

4 CONCLUSIONI

Nell'attività sperimentale descritta nell'elaborato è stata misurata la produzione di acido fluoridrico e di fluoruro durante il trattamento con plasma atmosferico di carboni attivi saturi di PFOA o PFBA. L'elaborato ha, in particolare, investigato la frazione di fluoro eliminata dal sistema in fase gassosa, cercando di confermare e quantificare la produzione di acido fluoridrico.

Riproducendo le condizioni sperimentali utilizzate in precedenza nel gruppo di ricerca negli studi su carboni attivi saturati di sostanze perfluoroalchiliche, è stato messo a punto un sistema in grado di catturare e solubilizzare in soluzione l'acido fluoridrico in uscita dal reattore. Per far ciò sono stati aggiunti due gorgogliatori in serie, in cui sono stati aggiunti 50 mL di NaOH, per creare le condizioni idonee alla solubilizzazione e dissociazione dell'acido in fluoruri. Dai risultati ottenuti attraverso titolazione potenziometrica delle soluzioni contenute nei gorgogliatori si può stabilire l'efficienza della trappola basica nella cattura dell'acido fluoridrico. Possiamo quindi confermare la produzione, seppur modesta, di acido fluoridrico durante il trattamento di carboni attivi saturati di PFAS.

In base al numero totale di moli di fluoruro misurate, è stata stimata la percentuale di mineralizzazione del PFOA a seguito di trattamento con plasma atmosferico sia rispetto al numero di moli di PFOA adsorbite sia rispetto a quelle convertite, stimate negli esperimenti di desorbimento eseguiti in precedenza nel gruppo di ricerca. I risultati mostrano una perdita di massa che non ci permette di completare il bilancio, da cui si può dedurre che la percentuale di conversione era stata sovrastimata e/o che, oltre alla liberazione di acido fluoridrico, durante il trattamento al plasma il PFOA viene convertito in prodotti perfluoroalchilici gassosi o volatili, in grado di sfuggire dal sistema.

Tra le configurazioni elettrodiche sperimentate quella MSPD double+ si è dimostrata quella in cui è stato possibile recuperare la maggiore percentuale di fluoruro rispetto a quella attesa considerando la conversione di PFOA in PFBA.

Per il PFBA la percentuale di mineralizzazione risulta minima, indicando probabilmente, oltre alle stesse ipotesi avanzate per il PFOA, la volatilizzazione di tale composto durante il trattamento con plasma atmosferico.

Per il PFBA i risultati ottenuti sia con le diverse configurazioni elettrodiche sperimentate sia con le due polarità di innesco impiegate per la generazione del plasma non sono particolarmente diverse fra loro. Si ritiene dunque che la tipologia di trattamento al plasma applicato non sia sostanzialmente in grado di degradare il PFBA.

L'applicazione di plasma atmosferico per il trattamento di carboni attivi, molto promettente sulla carta per il ripristino di tali filtri, ed effettivamente in grado di convertire una porzione di PFOA, non si è rivelata invece efficace per la degradazione del PFBA. Questo conferma l'ipotesi avanzata in precedenza che la maggior parte del PFOA degradato venga convertito a PFBA. La prosecuzione del lavoro consisterà dunque nella progettazione e costruzione di una tipologia di reattore al plasma diversa, che possa rivelarsi più efficiente e specifica per la rigenerazione dei carboni attivi.

5 FONTI

-Per/Polyfluorinated compounds, HBM4EU

<https://www.hbm4eu.eu/hbm4eu-substances/per-polyfluorinated-compounds/>

-Pfas sostanze perfluoroalchiliche, ULSS 8 Berica

[Pfas - Sostanze Perfluoroalchiliche - Azienda ULSS 8 Berica](#)

-Sostanze perfluoro alchiliche (PFAS), ARPAV

[Sostanze perfluoro alchiliche \(PFAS\) - Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto](#)

-Perfluorooctanoic acid, National Library of Medicine

[Perfluorooctanoic acid | C₈HF₁₅O₂ | CID 9554 - PubChem](#)

-Revisiting the “forever chemicals”, Nature

[Revisiting the “forever chemicals”, PFOA and PFOS exposure in drinking water | npj Clean Water](#)

-Inquinamento da PFAS: Il territorio interessato, Legambiente Veneto

[Inquinamento da PFAS: Il territorio interessato - Legambiente Veneto](#)

-Plasma, Enciclopedia Treccani

https://www.treccani.it/enciclopedia/plasma_%28Enciclopedia-dei-ragazzi%29/

-Titolazione potenziometrica, Zanichelli

https://online.scuola.zanichelli.it/analisichimicastrumentale/files/2014/01/2.13_titolazioni_metodo_gran1.pdf

-Potenziometria, ECEA

<https://sites.unimi.it/ECEA/Dragonetti%206.pdf>

-PFAS, inquinamento da sostanze perfluoro alchiliche nelle acque, Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica

<https://www.mase.gov.it/pagina/pfas-inquinamento-da-sostanze-perfluoroalchiliche-nelle-acque#:~:text=L'accumulo%20delle%20sostanze%20perfluoro,esposizione%20cronica%20C%20formazione%20di%20tumori>

-Acque sotterranee inquinamento da PFAS, Comune di Vicenza

https://www.comune.vicenza.it/uffici/cms/cmsambiente.php/inquinamento_da_pfas_acque_sotterranee

-O. Biondo, M. Saleem, G. B. Sretenović, E. Marotta, C. Paradisi,

Products, reactive species and mechanisms of PFOA degradation in a self-pulsing discharge (SPD) plasma reactor

Chemosphere 2023, 341, 139972

-Raymond Chnag, Jason Overby

Fondamenti di chimica generale

-Martina Varotto, Ester Marotta, Paolo Pastore

Sperimentazione di trattamenti al plasma atmosferico per la degradazione di acidi carbossilici perfluorurati adsorbiti su carboni attivi granulari