



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN SCIENZE E TECNOLOGIA PER L'AMBIENTE (STAm)

**DETERMINAZIONE DELL'ANIDRIDE CARBONICA PRODOTTA NEL TRATTAMENTO  
AL PLASMA DI ACIDO PERFLUOROOTTANOICO IN ACQUA IN UN REATTORE A  
SCARICA RADIALE**

**DETERMINATION OF CARBON DIOXIDE PRODUCED IN THE PLASMA TREATMENT  
OF AQUEOUS PERFLUOROCTANOIC ACID IN A RADIAL DISCHARGE REACTOR**

Relatore: Prof.ssa Ester Marotta

Laureando: Filippo Scalvini  
1223631

Anno Accademico 2021/2022

## Indice

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Riassunto .....</b>  | <b>3</b>  |
| <b>Abstract.....</b>  | <b>3</b>  |
| <b>1. INTRODUZIONE.....</b>   | <b>4</b>  |
| <b>1.1. Il ruolo dell'acqua: distribuzione e impieghi .....</b>                                     | <b>4</b>  |
| <b>1.2. Inquinamento delle acque .....</b>  | <b>4</b>  |
| <b>1.3. PFAS: impieghi, diffusione e rischi connessi .....</b>                                      | <b>5</b>  |
| <b>1.4. Trattamenti per acque inquinate da PFAS .....</b>   | <b>6</b>  |
| 1.4.1. Filtrazione su membrane.....   | 6         |
| 1.4.2. Processi di adsorbimento.....  | 7         |
| 1.4.3. Processi fotochimici.....  | 8         |
| 1.4.4. Processi di ossidazione e riduzione avanzati .....   | 8         |
| 1.4.5. Plasma .....   | 10        |
| <b>2. SCOPO DELLA TESI.....</b>   | <b>12</b> |
| <b>3. MATERIALI E METODI.....</b>   | <b>13</b> |
| <b>3.1. Reagenti e solventi.....</b>  | <b>13</b> |
| <b>3.2. Strumentazione.....</b>   | <b>13</b> |
| 3.2.1. Il reattore al plasma a scarica radiale .....  | 13        |
| 3.2.2. Gas cromatografo (GC).....   | 14        |
| 3.2.3. Busta campionatrice .....  | 15        |
| <b>3.3. Procedure sperimentali e analisi.....</b>   | <b>16</b> |
| 3.3.1. Procedura di realizzazione della retta di calibrazione della CO <sub>2</sub> con il GC ..... | 16        |
| 3.3.2. Procedura per il trattamento dell'inquinante .....   | 18        |
| 3.3.3. Procedura di analisi della CO <sub>2</sub> .....   | 18        |
| <b>4. RISULTATI.....</b>  | <b>20</b> |
| <b>4.1. Retta di calibrazione .....</b>   | <b>20</b> |
| <b>4.2. Grado di mineralizzazione dell'inquinante.....</b>  | <b>22</b> |
| <b>5. CONCLUSIONI.....</b>  | <b>27</b> |
| <b>6. BIBLIOGRAFIA .....</b>  | <b>28</b> |

## **Riassunto**

Il mio progetto di tesi è consistito nell'utilizzo di plasma atmosferico per la degradazione di un inquinante persistente, l'acido perfluorooctanoico (PFOA), uno dei composti perfluoroalchilici (PFAS) più diffusi nelle acque delle nostre zone. Nello specifico, questo studio, si concentra sulla determinazione della percentuale di mineralizzazione del PFOA, quantificata attraverso la misura della CO<sub>2</sub> liberata durante il processo stesso. Prima di procedere con gli esperimenti, è stato importante mettere a punto il metodo di analisi per poter quantificare la molecola. Per farlo ci siamo affidati a un gas cromatografo, munito di rivelatore a conducibilità termica (TCD). Una volta definita la sua sensibilità, è stato possibile mettere a punto un metodo di campionamento efficace del gas. Sono stati dunque definiti setup e procedure sperimentali e si è potuto procedere con la calibrazione dello strumento per poi passare all'esecuzione degli esperimenti. Per questi ultimi è stata impiegato un reattore a scarica radiale, progettato e realizzato nel laboratorio dove è stata svolta la tesi, con il quale si trattavano, per un tempo variabile, le soluzioni di PFOA in acqua milliQ di concentrazione  $1 \cdot 10^{-4}$  M. Fatto ciò, si è potuto quindi passare alle analisi dei campioni gassosi, attraverso le quali sono state definite le percentuali di mineralizzazione pari a 36,50%, 58,73% e 67,42% rispettivamente dopo 30, 60 e 90 minuti di trattamento.

## **Abstract**

My thesis project consisted in using atmospheric plasma for the degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA), one of the most persistent pollutants in the water resources of our area. Specifically, this study, focuses on its mineralization quantified through the CO<sub>2</sub> released during the process. Before proceeding with the experiments, it was important to develop the method of analysis in order to quantify the molecule. To this aim, we used a gas chromatograph equipped with a TCD and, once its sensitivity was defined, an effective gas sampling method was developed. The setup and the experimental procedures were thus defined, it was possible to proceed with the calibration of the instrument and then move on to the experiments. They were performed using a radial discharge plasma reactor, designed and built in the laboratory where this thesis was carried out. Solutions of PFOA  $1 \cdot 10^{-4}$  M in milliQ water were treated for variable times. It was then possible to proceed with the analysis of the gas samples that resulted in the mineralization percentages of 36.50%, 58.73% and 67.42% after treatment times of 30, 60 and 90 minutes, respectively.

## **1. INTRODUZIONE**

### **1.1. Il ruolo dell'acqua: distribuzione e impieghi**

La Terra è un pianeta particolare rispetto a tutti quelli finora conosciuti e osservati, essa infatti appare di colore azzurro. Questa particolarità risiede nel fatto che i sette decimi della sua superficie sono ricoperti da acqua. <sup>1</sup> Possiamo quindi affermare che l'abbondanza di questo composto sul nostro pianeta sia elevata. In modo particolare, il 97% di essa risiede proprio nei mari e negli oceani che possiamo osservare dallo spazio e soltanto il restante 3% è acqua dolce. Di questo 3%, il 79% risiede nelle calotte polari e nei ghiacciai mentre il 20% sono acque sotterranee, di conseguenza le acque superficiali rappresentano solo l'1% dell'acqua dolce e di questa parte poco più della metà riempie laghi e fiumi. <sup>2</sup>

Vista la piccola quota di acqua a nostra disposizione possiamo affermare che l'acqua sia un bene primario, e, per questo, uno dei temi ambientali più importanti al giorno d'oggi è la sua corretta gestione. Il problema della scarsità idrica è aggravato dal fatto che l'acqua ha un ruolo centrale nella nostra società moderna, talmente importante che il suo consumo è aumentato di dieci volte negli ultimi decenni. Essa viene infatti utilizzata per diversi scopi, a partire dall'agricoltura, che impiega circa il 70% dell'acqua consumata sulla Terra annualmente, a cui seguono gli utilizzi industriale e domestico che sfruttano rispettivamente il 20% e il 10%. <sup>3</sup>

### **1.2. Inquinamento delle acque**

L'inquinamento delle acque consiste in un'alterazione delle caratteristiche dell'acqua che la rende non adatta allo scopo a cui è destinata. L'inquinamento deriva dall'attività antropica, e, sulla base della provenienza degli inquinanti, ne possiamo distinguere diversi tipi:

1. Civile: si verifica quando le acque di scarico delle nostre città vengono direttamente riversate in corpi idrici senza alcun tipo di trattamento di depurazione. Gli scarichi delle nostre abitazioni, infatti, contengono sostanze organiche come i detersivi, che se non trattate correttamente negli impianti di depurazione, sono una minaccia per gli ecosistemi dei corpi idrici in cui saranno sversati.
2. Industriale: analogo all'inquinamento civile, la differenza sta nella provenienza delle acque di scarico, in questo caso provenienti dalle industrie, e, di conseguenza anche negli inquinanti che possiamo trovare in esse e che vengono dispersi nell'ambiente.

In questi reflui possiamo infatti trovare: metalli pesanti, solventi, idrocarburi e oli minerali.

3. Agricolo: questo tipo di inquinamento è legato all'impiego di sostanze chimiche come fertilizzanti e pesticidi, che sono impiegati in modo massiccio per incrementare la produzione delle colture. Lo scarico di questi composti, ricchi di fosfati e nitrati nei corpi idrici, ne induce l'eutrofizzazione, cioè un aumento incontrollato della biomassa vegetale e una diminuzione dell'ossigeno disciolto, con conseguente moria di altre specie che abitano gli ecosistemi, soprattutto pesci.

In sintesi, indipendentemente dall'origine di queste sostanze, esse hanno tutte un effetto negativo sull'ambiente che ci circonda, sulle specie viventi che lo abitano e di conseguenza anche sull'uomo. Per quest'ultimo, in particolare, la minaccia maggiore è l'inquinamento dei corpi idrici fondamentali alla sopravvivenza, le falde acquifere, ovvero, grandi masse d'acqua che saturano uno strato permeabile del sottosuolo delimitato almeno alla base da uno strato impermeabile. <sup>4-5</sup>

### **1.3. PFAS: impieghi, diffusione e rischi connessi**

Le sostanze perfluoroalchiliche o PFAS sono composti organici alifatici perfluorurati. Sono costituiti da una catena alchilica, in cui ogni atomo di idrogeno, legato ad un atomo di carbonio non appartenente ad un gruppo funzionale, è stato sostituito da un atomo di fluoro, tramite processi come la fluorurazione elettrochimica o la telomerizzazione, <sup>6</sup> generando così legami C – F molto forti e stabili. <sup>7</sup>

La loro produzione e il loro impiego in vari settori sono dovuti prevalentemente alle loro proprietà chimico-fisiche: elevata stabilità sia chimica che termica, elevata resistenza a condizioni sia acide che alcaline, elevata densità e deboli interazioni intermolecolari. <sup>8</sup> Proprio grazie a esse, infatti, questi composti organici hanno avuto un'ampia diffusione in tutto il mondo a partire dalla metà del secolo scorso per applicazioni industriali come ad esempio in schiume antincendio, rivestimenti, pitture, vernici, ma anche nella produzione di plastiche e gomme e nella protezione di tessuti, pelli, tappeti e carta. <sup>9</sup>

Le stesse proprietà che li rendono ideali per le loro applicazioni industriali conferiscono a queste molecole anche un'elevata persistenza ambientale, esse sono infatti molto difficilmente biodegradabili da batteri o altri microrganismi. <sup>10</sup> Di conseguenza, venendo degradati in tempi molto lunghi, hanno anche un'elevata potenzialità di diffusione nelle varie

matrici ambientali: suolo [11](#), aria [12](#), organismi, ma soprattutto nelle acque, sia salate [8](#) che dolci, superficiali [13](#) e sotterranee. [14](#)

Per quanto concerne gli organismi, vari studi hanno trovato PFAS sia in tessuti animali [15](#) che vegetali [16](#), ma il dato più preoccupante è il ritrovamento di tali sostanze nei tessuti umani [17](#). Queste sostanze sono infatti molto pericolose per l'uomo, in quanto possono causare malattie come il cancro ma anche interferire con il sistema endocrino. [18](#)

#### **1.4. Trattamenti per acque inquinate da PFAS**

Il trattamento di PFAS tramite processi convenzionali come ossidazione, riduzione, degradazione biologica, coagulazione con successiva filtrazione o sedimentazione è risultato inefficace, soprattutto sui PFAS più comuni come l'acido perfluorottanoico (PFOA) e l'acido perfluorottansolfonico (PFOS). Inoltre, questi processi richiedono delle condizioni specifiche ed elevate quantità di energia. Come alternative si sono sperimentate diverse tecnologie:

1. Filtrazione su membrane
2. Processi di adsorbimento
3. Processi fotochimici
4. Processi di ossidazione avanzata

##### **1.4.1. Filtrazione su membrane**

La filtrazione su membrane si è dimostrata una tecnologia molto utile ed efficace nel trattamento di acque contaminate da PFAS. Esistono diversi tipi di membrane, le più comuni sono quelle a osmosi inversa e quelle a nanofiltrazione che sono caratterizzate da un'elevata capacità di rimozione di PFAS. I vantaggi principali delle membrane rispetto ad altri sistemi di purificazione sono, oltre all'elevata efficienza nella rimozione dei PFAS, anche l'elevata efficienza di rimozione di co-contaminanti e l'elevata portata di carico. Tuttavia, lo svantaggio risiede nella possibilità di incrostazione di queste membrane a causa di particelle micrometriche come il limo, ma anche biologiche, organiche e inorganiche che richiedono dei pretrattamenti proprio per prevenire che le membrane si sporchino. Il costo di questi pretrattamenti si va infatti a sommare ai già elevati costi di gestione e di capitale, rendendo queste tecnologie molto onerose. Inoltre, il risultato di questi processi è un concentrato di PFAS che richiede ulteriori trattamenti per un corretto e definitivo smaltimento.

### **1.4.2. Processi di adsorbimento**

I processi di adsorbimento sono tra le tecnologie maggiormente studiate e sfruttate per la rimozione degli inquinanti dalle acque e si basano sull'accumulo di particelle di inquinanti sulla superficie del materiale adsorbente, grazie a vari tipi di interazioni.

Tra queste una delle più comuni è l'impiego di resine a scambio ionico, con cui degli ioni presenti in soluzione vengono scambiati con degli altri ioni presenti sulla superficie polimerica delle resine. Visto che al pH naturale delle acque i PFAS sono anionici, per la loro rimozione si sfruttano le resine di tipo anionico. Queste promettono ottimi risultati per quanto concerne l'efficienza di rimozione dei PFAS, a cui si può aggiungere anche la possibilità di rigenerazione delle stesse, e quindi anche una bassa impronta di carbonio.

Un'altra tecnologia di adsorbimento è quella che prevede l'utilizzo dei carboni attivi. Essi hanno una struttura porosa molto sviluppata e complessa che ne determina un elevato rapporto tra superficie e volume, con conseguente elevata capacità di adsorbire inquinanti dalle acque. Per quanto riguarda i PFAS, questi vengono adsorbiti grazie a delle interazioni idrofobiche o elettrostatiche che si instaurano tra la superficie attiva dei carboni e gli inquinanti stessi.

Un processo analogo avviene sostituendo i carboni attivi con del biochar, un solido molto ricco di carbonio che si ottiene per pirolisi di biomassa in condizioni anossiche. Il vantaggio del biochar, rispetto ai carboni attivi, sta nel fatto che può essere ottenuto a partire da residui di colture erbacee e arboree o comunque in generale da materiale organico di scarto. Inoltre, a differenza dei carboni attivi, non richiede processi di attivazione. Ne deriva il fatto che è molto meno costoso rispetto a questi ultimi, e che, anche la sua impronta di carbonio è minore. In questo caso, però, le interazioni con i PFAS sono solo di tipo idrofobico.

Un altro processo che rientra in questa categoria è la separazione o la concentrazione di PFAS attraverso il "foam-fractionation". Questo processo è utilizzabile per tutte le sostanze surfattanti e risulta quindi efficace anche per i PFAS. È molto economico sia dal punto di vista energetico che dei costi sia iniziali che operativi, si basa infatti sull'introduzione di bolle d'aria o azoto dal basso della soluzione. Le bolle, risalendo in quest'ultima, si attaccano alle sostanze surfattanti proprio grazie all'affinità che queste molecole hanno per natura con tutte le superfici, comprese quindi quelle delle bolle. Una volta arrivate sul pelo superficiale della soluzione, si forma quindi uno strato di schiuma che può essere estratto.

### **1.4.3. Processi fotochimici**

I processi fotochimici impiegati nella degradazione dei PFAS sono:

1. Fotolisi
2. Ossidazione fotochimica
3. Ossidazione fotocatalitica

La fotolisi prevede l'assorbimento di radiazione UV per rompere i legami C – F delle sostanze perfluoro alchiliche ed è stata notevolmente studiata soprattutto sul PFOA. Gli studi hanno evidenziato come il PFOA venga effettivamente degradato da lunghezze d'onda inferiori ai 200 nm, e, in modo particolare, è stata condotta efficacemente alla lunghezza d'onda di 185 nm. Il tutto però si complica per PFAS con una catena di carbonio di lunghezza inferiore, per i quali sono necessari tempi di trattamento più lunghi per degradarli.

L'ossidazione fotochimica è invece un processo di fotolisi indiretta, in cui, l'assorbimento di radiazione elettromagnetica da parte di agenti ossidanti, genera specie radicaliche fortemente reattive che possono degradare i PFAS. Vari esperimenti condotti su questo tipo di degradazione hanno evidenziato come la concentrazione dell'agente ossidante, la presenza di eventuali altri ioni e l'atmosfera in cui avvengono le reazioni (ad esempio aria, ossigeno oppure azoto) influenzino notevolmente il risultato. Di conseguenza è molto importante esplorare e sperimentare tutte le possibili combinazioni di questi fattori, per poter identificare le caratteristiche dell'ambiente di reazione che massimizzano la degradazione di ogni PFAS preso come caso studio.

Infine, l'ossidazione fotocatalitica prevede una fonte di luce, un agente ossidante e un catalizzatore, che, durante il processo, è soggetto a una reazione ciclica con la quale viene rigenerato per poter essere reimpiegato. Esistono diversi tipi di fotocatalizzatori, ma i più impiegati, sono quelli a base di  $\text{TiO}_2$ , le cui possibilità di impiego sono state notevolmente studiate in quanto molto stabili chimicamente, economici, non tossici e ampiamente disponibili.

### **1.4.4. Processi di ossidazione e riduzione avanzati**

Tra i processi di ossidazione avanzata il primo processo considerato è l'ossidazione tramite persolfato attivo. Diversi studi si sono concentrati sulla degradazione del PFOA attraverso questa tecnica che è risultata molto efficace. Essa sfrutta radicali solfato  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  per la degradazione di PFAS in  $\text{CO}_2$  e  $\text{F}^-$ . Alcuni studi hanno provato come attivando il persolfato attraverso il calore, ponendolo in condizioni di temperatura di circa  $80^\circ\text{C}$ , si riesca ad incrementare significativamente la percentuale di inquinante mineralizzata. Aumentando



ulteriormente la temperatura si ha invece l'effetto inverso, cioè, l'inquinante viene lo stesso degradato, ma in catene perfluorate più corte, che sono, come abbiamo visto, più difficile da degradare. L'attivazione del persolfato è ottenibile anche a temperatura ambiente attraverso l'impiego di metalli di transizione come l'Ag; infatti, la formazione di radicali persolfato e l'ossidazione dell'Ag<sup>+</sup> ad Ag<sup>2+</sup> sembrano essere una strada particolarmente efficace per rimuovere PFAS attraverso reazioni di decarbossilazione. Questa tecnica è poi risultata efficace anche in accoppiamento con la fotolisi, migliorando l'efficacia di quest'ultima.

Altra tecnologia appartenente a questa categoria sono i processi elettrochimici di ossidazione avanzata, che, sono generalmente in grado di rimuovere qualunque tipo di inquinante organico. Considerando questa loro capacità, ne è stata studiata la loro applicazione ai PFAS. Sono processi che non utilizzando calore e neppure composti chimici, ma solamente elettricità, risultano compatibili con i principi della chimica verde. Nella pratica, attraverso questi processi, sia PFOA che PFOS, vengono degradati in tempi brevi e con un consumo minimo di energia. Nonostante questo però, ci sono anche dei lati negativi, in primis, gli elettrodi che vengono utilizzati sono costituiti principalmente da metalli pesanti che con l'utilizzo potrebbero lentamente disperdersi nell'ambiente, inoltre, questi processi producono sottoprodotti gassosi tossici come idrogeno, fluoro e cloro.

I processi di riduzione avanzata (ARP) consentono come quelli ossidativi, di degradare inquinanti organici come i PFAS. Questi combinano agenti riduttivi, come ioni ferroso, solfito, solfuro e ioduro, con un trattamento attivante, come ultrasuoni, raggi ultravioletti, microonde o fasci di elettroni, per produrre specie reattive in grado di degradare i contaminanti, mineralizzandoli in composti meno tossici. Tra tutti si può citare l'esperimento che, a oggi, ha dato i risultati migliori, ovvero, quello di degradazione del PFOA attraverso lo ione solfito attivato da radiazione ultravioletta.

L'ultima tecnologia che ricade in questa categoria, di cui parliamo in questo capitolo, è l'irraggiamento con fasci di elettroni ad alta energia, impiegato di recente per il trattamento di PFAS. Questa tecnologia non richiede nessun agente riduttivo se comparata all'ARP e sfrutta generatori e acceleratori di elettroni per crearne un fascio altamente energetico. Questo produce una radiazione ionizzante, che, quando assorbita da un mezzo inquinato induce la decomposizione degli inquinanti. [19](#)

### 1.4.5. Plasma

Questa tecnica di degradazione, ricade in quelle descritte nel capitolo precedente, ma, vista la centralità che ha in questo studio, è stato preferito dedicarle un paragrafo in cui poterla approfondire nei dettagli.

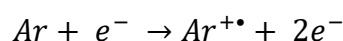
Il plasma è uno stato di aggregazione della materia che consiste in un gas ionizzato, elettricamente neutro, in cui sono contenuti elettroni, radicali, specie cariche e neutre. Sebbene ci siano fenomeni che generano naturalmente plasmi sulla Terra, ad esempio i fulmini, il plasma può essere generato artificialmente applicando ad un gas un forte campo elettrico o elettromagnetico. In questo modo si possono generare due tipi di plasma: termico e non-termico, che differiscono, oltre che per la temperatura, anche per l'energia necessaria alla loro generazione e per lo stato di equilibrio termodinamico delle specie che lo compongono. Il plasma termico, infatti, necessita di un input energetico molto elevato per essere generato, raggiunge temperature anche di 20000 K e le specie che lo costituiscono sono in equilibrio termodinamico.

Al contrario, il plasma non-termico, è generato impiegando piccoli quantitativi di energia. In questo caso l'energia cinetica delle specie ionizzate è maggiore di quella delle specie neutre, e quindi, il sistema, non è in equilibrio termodinamico. Inoltre, non si sviluppano elevate temperature come nel plasma termico, esse infatti variano tra quella ambiente e i 1000 K. Il vantaggio, oltre a un consumo energetico ridotto, è la certezza che non sia avvenuta una degradazione termica delle specie che si stanno studiando.

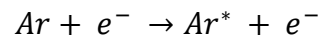
Un plasma non termico generato in condizioni di temperatura e pressione ambiente viene chiamato atmosferico e può essere prodotto attraverso il passaggio di corrente continua, generata da scariche in radiofrequenza o a microonde, oppure, più comunemente, applicando una tensione elevata tra due elettrodi. In quest'ultimo caso, tra i due elettrodi separati da un gas, si genera un campo elettrico che provoca un'accelerazione degli elettroni presenti nel gas, i quali, collidendo con le molecole, ne inducono la ionizzazione con conseguente produzione di ioni positivi e negativi, radicali e specie eccitate.

Essendo il plasma utilizzato in questo studio generato in argon, le principali reazioni che si verificano in esso sono:

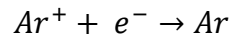
1. Ionizzazione per impatto elettronico



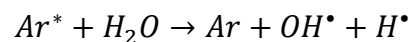
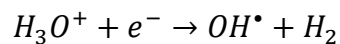
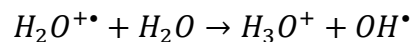
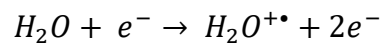
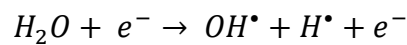
2. Eccitazione



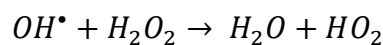
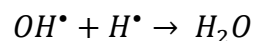
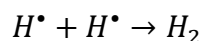
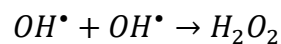
### 3. Ricombinazione



Visto che il plasma è stato generato sulla superficie di una soluzione acquosa, tutte le specie reattive sopra citate, interagiscono anche con l'acqua, dando luogo alle seguenti reazioni:



Inoltre, visto che, nelle reazioni appena elencate si formano radicali H e OH, è importante riportare anche le reazioni di ricombinazione con cui questi danno origine a prodotti come perossido d'idrogeno, acqua e idrogeno molecolare:



Complessivamente, quindi, in un plasma generato in argon, sulla superficie di una soluzione acquosa, possiamo trovare le seguenti specie:

- Elettroni;
- Specie neutre (Ar, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>);
- Ioni (Ar<sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>);
- Radicali (•OH, H•). [20](#)

## 2. SCOPO DELLA TESI

Questo lavoro si inserisce nell'attività svolta dal gruppo di ricerca sui plasmi, che ha come obiettivo, lo studio della degradazione di inquinanti organici persistenti (POPs, Persistent Organic Pollutants) in soluzione acquosa, tramite processi ossidativi e/o riduttivi indotti da plasma atmosferico. L'inquinante target di questo studio è il PFOA, una delle sostanze perfluoroalchiliche che è stata più utilizzata, e che è, di conseguenza, anche maggiormente diffusa nell'ambiente. <sup>21</sup>

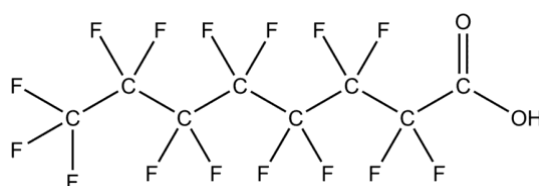


Figura 1 - Struttura chimica dell'Acido Perfluorooctanoico (PFOA) <sup>22</sup>

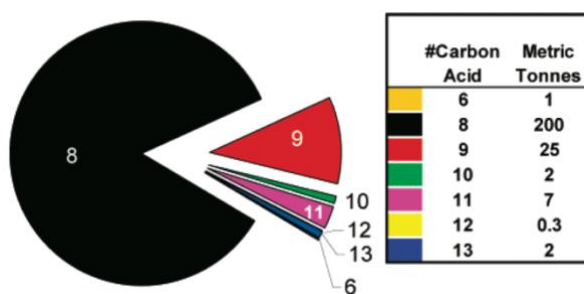


Figura 2 - Stima delle emissioni di PFAS nell'anno 2000 sulla base della lunghezza della catena di atomi di carbonio. Si può osservare come il PFOA ne rappresenti la grande maggioranza. <sup>21</sup>

L'obiettivo dello studio è quello di osservare e quantificare, come il trattamento di soluzioni acquose di PFOA, in un reattore al plasma a scarica radiale, risulti efficace nella mineralizzazione dell'inquinante. Per fare ciò, è stata trattata nel reattore per tempi diversi una soluzione di PFOA in acqua milliQ a concentrazione nota, in modo tale da andare a valutarne, oltre all'effettiva degradazione dell'inquinante, anche la percentuale di mineralizzazione ottenuta in funzione del tempo. Per quantificare la mineralizzazione abbiamo misurato la quantità di CO<sub>2</sub> liberata dall'ossidazione del PFOA. Per tale scopo, il gas in uscita dal reattore è stato raccolto in apposite buste campionatrici e analizzato tramite gas cromatografia.

### 3. MATERIALI E METODI

#### 3.1. Reagenti e solventi

Sono stati impiegati i seguenti composti:

- Acido perfluorottanoico ( $C_8HF_{15}O_2$ ), 96% di purezza, prodotto da Sigma-Aldrich;
- Acqua milliQ ottenuta per purificazione tramite sistema Millipore dotato di resine a scambio ionico, resine a carbone attivo e lampada UV;
- Argon (Ar) prodotto da Air-Liquide, con purezza  $\geq 99.9999$  % e le seguenti impurità:  $H_2O \leq 0.5$  ppm,  $O_2 \leq 0.1$  ppm,  $CO \leq 0.1$  ppm,  $CO_2 \leq 0.1$  ppm,  $C_nH_m \leq 0.1$  ppm,  $N_2 \leq 0.1$  ppm;
- $CO_2$  allo stato solido, "ghiaccio secco", prodotto da Gruppo Sapio.

#### 3.2. Strumentazione

##### 3.2.1. Il reattore al plasma a scarica radiale

Il reattore utilizzato è un reattore al Plasma a scarica Radiale (RAP, Plasma Radial Discharge), costituito da un cilindro cavo in Pyrex di 43 mm di diametro e 128 mm di altezza, munito di un coperchio in plexiglass a chiusura ermetica. Il coperchio presenta un foro per l'uscita del gas e un foro concentrico per il supporto dell'elettrodo in tungsteno ad alta tensione di 2,5 mm di diametro, che, durante i trattamenti, è stato posto a una distanza di circa 6 millimetri dalla superficie del liquido trattato. Il controlettrodo, invece, è un anello di 39 mm di diametro, in acciaio inossidabile, immerso parzialmente nel liquido trattato. Il gas che alimenta il plasma è argon che è stato fatto gorgogliare nel liquido attraverso un diffusore in vetro smaltato, posto a 17,5 mm dal fondo del reattore. Il plasma è stato generato attraverso un alimentatore ad alta tensione Spellman PVT30\*350 (30 kV, 12mA) con polarità negativa, protetto da un resistore ad alta tensione da 2,5 M $\Omega$ . Questa specifica configurazione consente la generazione di numerose scariche radiali casuali, che, spostandosi tra gli elettrodi, entrano in contatto con la superficie del liquido. In tutti i trattamenti, la potenza in ingresso è stata mantenuta a 4 W, grazie ad un condensatore, collegato al reattore, che permetteva di regolare la frequenza degli impulsi, mantenendola nell'intervallo 60 – 80 Hz. [23](#)

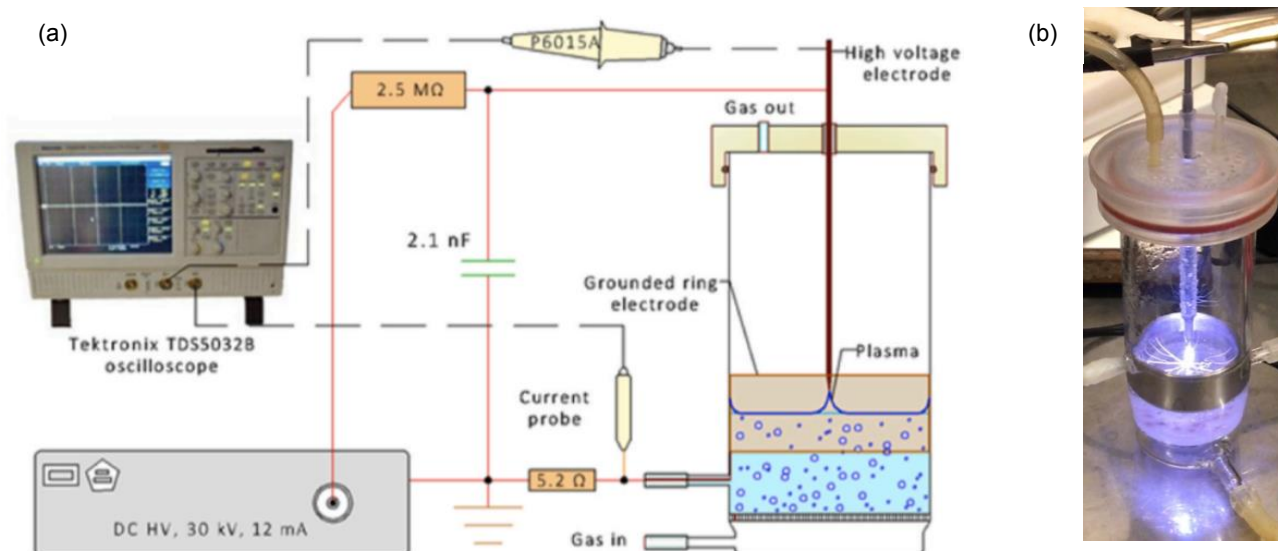


Figura 3 – (a) Schema del reattore al plasma a scarica radiale e del circuito di alimentazione elettrica. <sup>23</sup> (b) Fotografia del reattore

### 3.2.2. Gas cromatografo (GC)

Le analisi gas cromatografiche sono state effettuate con un cromatografo Agilent Technologies 7890 A. Ogni campione di gas da 500  $\mu\text{L}$  veniva iniettato tramite una siringa S.G.E. Gas Tight Luer Lock Syringe da 1 mL, munita di apposito ago. Il campione veniva iniettato nell'iniettore del GC, dove veniva miscelato con il gas di trasporto, nel nostro caso elio, che consentiva l'introduzione del campione nella colonna HP-PLOT Q (polistirene-divinilbenzene) con diametro interno di 0.53 mm, lunghezza di 30 m e film della fase stazionaria di spessore 40  $\mu\text{m}$ , posta nel forno del GC. I rivelatori che montava il GC erano due: un FID (Flame Ionization Detector – Rivelatore a ionizzazione di fiamma) e un TCD (Thermal Conductivity Detector – Rivelatore a conduttività termica). Per il nostro scopo era di fondamentale importanza il TCD, in quanto il FID è particolarmente utile per rilevare composti organici, come ad esempio gli idrocarburi, ma, risulta totalmente insensibile nei confronti di molecole come la  $\text{CO}_2$ , ma anche di  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}$ . Di conseguenza, per l'analisi dei dati, ci siamo concentrati esclusivamente sui cromatogrammi prodotti dal TCD, utilizzando quelli del FID solo per valutare un'eventuale presenza di sottoprodotti di reazione, senza tuttavia poterli distinguere e di conseguenza quantificare.

### **3.2.3. Busta campionatrice**

La busta utilizzata per raccogliere il campione di gas è stata acquistata da Merck, è fatta di polivinilidene fluoruro, è dotata di una valvola per il campionamento e di un setto per il prelievo del gas ed è in grado di contenere fino a 10 litri di gas.

All'inizio delle attività sperimentali la busta è stata impiegata tal quale, successivamente, a causa delle difficoltà avute nelle analisi dei campioni raccolti, abbiamo dovuto apportarle delle modifiche per renderla compatibile con le nostre necessità.

Utilizzando la busta così com'era, infatti, si poteva solo raccogliere l'argon fatto fluire in continuo durante tutto il trattamento. Facendo ciò, si finiva con l'ottenere un campione di gas di volume complessivamente elevato, in cui la CO<sub>2</sub> era presente in quantità molto basse. Per riuscire a rivelarla, abbiamo quindi pensato di ridurre il volume di argon in cui questa avrebbe dovuto miscelarsi. Nella pratica, questo si poteva fare solo scegliendo un volume di argon più piccolo e costante da far ricircolare nel sistema durante tutto il trattamento. È stata quindi modificata la busta praticandole un foro, per poi inserirvi un tubo di plastica e incollarlo con una colla adatta a polimeri fluorurati, così da evitare perdite di gas che avrebbero falsato i dati ottenuti.

In definitiva, la busta impiegata nei trattamenti presentava due fori, uno originale, di fabbrica, munito di apposita valvola con setto autosaldante, e, uno realizzato in laboratorio, senza valvola ma munito di un tubicino per il collegamento al sistema. Alla valvola veniva quindi connesso il tubo con cui il gas in uscita dal reattore entrava nella busta, mentre il tubicino del secondo foro, era collegato, tramite un apposito prolungamento, alla pompa che durante tutti i trattamenti era azionata per far circolare il gas, creando così un sistema chiuso tra la busta e il reattore.

### **3.3. Procedure sperimentali e analisi**

Nella descrizione che segue il processo sperimentale è stato suddiviso in tre fasi: la prima di realizzazione della retta di calibrazione della CO<sub>2</sub> con il GC, la seconda di trattamento della soluzione nel reattore al plasma e la terza di analisi al GC dei campioni di gas ottenuti dai trattamenti.

#### **3.3.1. Procedura di realizzazione della retta di calibrazione della CO<sub>2</sub> con il GC**

La retta di calibrazione è stata ottenuta preparando miscele a concentrazione nota di CO<sub>2</sub> in argon in una beuta da un litro dal collo molto stretto munita di un tappo con setto autosaldante. All'interno della beuta veniva aggiunta un'ancoretta magnetica e poi veniva flussato argon per cinque minuti per pulirla e saturarla del gas stesso. La beuta veniva quindi subito chiusa con il tappo munito di setto autosaldante. Attraverso questo setto, venivano aggiunti volumi crescenti di CO<sub>2</sub> alla beuta, ottenendo delle miscele a concentrazione nota di CO<sub>2</sub> in Ar. Per aggiungere CO<sub>2</sub> si sfruttava il ghiaccio secco, CO<sub>2</sub> allo stato solido, mettendolo in una piccola provetta. Dopo aver atteso qualche istante perché la sua sublimazione espellesse tutta l'aria contenuta precedentemente nella provetta, si poteva iniziare con il prelievo della CO<sub>2</sub>. Di fondamentale importanza, in questo passaggio, era la distanza della punta dell'ago rispetto alla CO<sub>2</sub> solida, l'ago doveva infatti essere abbastanza vicino al ghiaccio secco per evitare di prelevare aria, ma anche non troppo vicino, altrimenti, si sarebbero perse le condizioni di temperatura e pressione indispensabili per il calcolo delle moli. Una buona indicazione pratica per la distanza era la presenza di condensa sulla punta dell'ago, infatti, era molto importante che l'ago ne fosse privo, in caso contrario, la distanza sarebbe stata troppo poca. Quindi, per fare il prelievo, mi avvicinavo via via sempre più al ghiaccio secco, finché non si intravedeva della condensa svilupparsi sull'ago, allontanandomi quindi leggermente dal solido la distanza era corretta e potevo procedere. Per i primi tre prelievi, prelevavo il volume massimo prelevabile dalla siringa, ovvero 1 mL, per poi espellerlo. Avvinata così la siringa, era possibile fare il prelievo di volume desiderato di CO<sub>2</sub> da trasferire nella beuta. Una volta aggiunta la CO<sub>2</sub> alla beuta si metteva in funzione l'ancoretta magnetica e si attendevano circa 5 minuti in modo tale che la miscela gassosa risultasse omogenea. Dopo di che, si poteva procedere con il prelievo di 500 µL di soluzione da iniettare al GC.

Per la retta di calibrazione sono state preparate cinque miscele a concentrazione nota, ottenute prelevando e iniettando in un litro di argon: 100, 200, 500, 800 e 1000 µL di CO<sub>2</sub>.



Le soluzioni ottenute, iniettate ognuna per tre volte al GC, ci hanno consentito, integrando i picchi dei cromatogrammi prodotti dal TCD in corrispondenza del tempo di ritenzione della CO<sub>2</sub> (circa 1,5 minuti), di ottenere le aree che sono state utilizzate nella costruzione della retta di taratura. L'analisi delle miscele a concentrazione nota al GC è stata fatta con il metodo descritto nel paragrafo 3.3.3.

Una volta misurate queste aree, per ogni miscela è stato calcolato il numero di moli presenti nel campione di 500 µL iniettato al GC, a partire dal volume di CO<sub>2</sub> trasferito nella beuta. Per farlo, è stata sfruttata l'equazione di stato dei gas ideali, e, proprio per l'applicazione di questa legge, erano necessari gli accorgimenti descritti per il prelievo della CO<sub>2</sub> dalla provetta con il ghiaccio secco.

Per poter applicare la formula, infatti, è necessario conoscere la temperatura e la pressione dell'ambiente in cui si sta lavorando con il gas, e, visto che nei calcoli successivi sono stati utilizzati i valori di 25°C per la temperatura e di 1 atm per la pressione, era importante mantenere queste condizioni anche durante il prelievo. Le formule con cui sono state ottenute le moli di CO<sub>2</sub> iniettate al GC per ogni soluzione standard e i risultati dei calcoli sono riportati qui di seguito:

$$moli_{aggiunte\ alla\ beuta}^{CO_2} = \frac{P \cdot V_{aggiunto\ alla\ beuta}^{CO_2}}{R \cdot T} \quad (1)$$

In cui:

$$P = 1\ atm$$

$$T = 25^\circ C = 298,15\ K$$

$$R = 0,08206\ L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$V_{iniettato} = 5 \cdot 10^{-4}\ L$$

$$V_{beuta} = 1\ L$$

$$moli_{campione\ iniettato}^{CO_2} = \frac{moli_{aggiunte\ alla\ beuta}^{CO_2}}{V_{beuta}} \cdot V_{iniettato} \quad (2)$$

| volume CO <sub>2</sub> aggiunto (µL) | moli CO <sub>2</sub> iniettate (mol) |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 100                                  | 2,04E-09                             |
| 200                                  | 4,09E-09                             |
| 500                                  | 1,02E-08                             |
| 800                                  | 1,64E-08                             |
| 1000                                 | 2,04E-08                             |

Tabella 1 – Risultati dei calcoli effettuati con le formule (1) e (2) per ogni soluzione standard

### **3.3.2. Procedura per il trattamento dell'inquinante**

Il primo passo era porre il reattore nella gabbia di Faraday insieme alle altre componenti del setup sperimentale. Si potevano quindi collegare il circuito elettrico al reattore, come illustrato in figura 3 nel paragrafo 3.2.1., e le componenti del setup strumentale, come descritto nel paragrafo 3.2.3. Per farlo, si inseriva il tubo in uscita dalla pompa nel foro alla base del reattore che consentiva il gorgogliamento dell'argon attraverso la soluzione, e il tubo in entrata nella busta campionatrice nel foro sul tappo del reattore. Con il reattore ancora aperto, si potevano aggiungere 56 mL della soluzione di PFOA e iniziare a far fluire argon, in modo tale da eliminare l'aria presente dall'ambiente di reazione. Dopo un paio di minuti si poteva chiudere il reattore, ormai con solo argon al suo interno. Il sistema era quindi chiuso e mantenendo il flusso di Ar aperto a 100 mL/min per 2,5 min, si riempiva la busta campionatrice con un volume di Ar pari a 2,5 L, in cui la CO<sub>2</sub> avrebbe potuto diffondere mantenendosi a una concentrazione tale da essere rilevabile col GC. Passato questo tempo, si chiudevano i flussimetri e si apriva la connessione diretta tra la pompa e la busta. In questo modo, il sistema era isolato e si poteva abbassare l'elettrodo, posizionandolo alla giusta distanza rispetto alla superficie della soluzione. Si potevano poi collegare gli elettrodi al circuito elettrico, collegare la messa a terra e chiudere la gabbia di Faraday per proteggersi da eventuali campi elettromagnetici generati dalla scarica elettrica. Era quindi possibile iniziare il trattamento accendendo il sistema di generazione di corrente connesso al reattore e mantenendo i parametri il più possibile vicini a quelli descritti nel paragrafo 3.2.1. Si poteva quindi lasciare accesa la scarica per il tempo desiderato, nel caso studio 30, 60 o 90 minuti.

Lo stesso procedimento veniva applicato anche nei trattamenti della sola acqua milliQ.

### **3.3.3. Procedura di analisi della CO<sub>2</sub>**

Una volta terminato il trattamento, i due fori della busta campionatrice venivano chiusi con il seguente procedimento. Il primo ad essere chiuso era il foro in uscita dalla busta, in modo tale da assicurarsi che nessuna parte del campione già presente nella stessa ritornasse in circolo nel sistema. Dopo di che, si attendeva qualche minuto mantenendo la pompa accesa per consentire alla maggior parte del gas ancora presente nel reattore di finire nella busta campionatrice. Infine, si chiudeva la valvola in entrata nella busta, che era quindi isolata dal sistema, per poi concludere l'esperimento con lo spegnimento della pompa.

Dalla busta con entrambi i fori chiusi, attraverso la siringa gas tight, veniva prelevato il campione da 500  $\mu\text{L}$  di gas che sarebbe stato poi iniettato al GC. Qui sarebbe stato ritenuto dalla colonna e separato dall'argon. Per permettere l'eluizione di eventuali prodotti organici volatili contenuti nel gas, il programma di temperatura del forno seguiva il seguente metodo impostato:

- Temperatura iniziale pari a 35°C mantenuta per 3,5 minuti;
- Tasso di incremento della temperatura pari a 10°C/minuto;
- Temperatura finale di 250°C mantenuta per 3 minuti.

Il tempo di ritenzione della  $\text{CO}_2$  era intorno al minuto e mezzo. Noto quindi il suo tempo di ritenzione, si poteva integrare il picco corrispondente, per determinarne l'area che veniva successivamente impiegata nell'analisi dati.

## 4. RISULTATI

### 4.1. Retta di calibrazione

La costruzione della retta di calibrazione come visto nel paragrafo 3.3.1. è stata fondamentale, in quanto, ci ha consentito, di estrapolare il quantitativo di CO<sub>2</sub> presente in campioni incogniti attraverso la loro analisi gas cromatografica.

Per ogni miscela a concentrazione nota preparata sono stati iniettati tre campioni da 500 µL al GC, da cui è stata ricavata la media, successivamente utilizzata per la retta di taratura:

| volume CO <sub>2</sub> aggiunto alla beuta (µL) | moli CO <sub>2</sub> iniettate in campione da 500 µL (mol) | Area 1 (u.a.) | Area 2 (u.a.) | Area 3 (u.a.) | Area media (u.a.) | Dev. Std. Area (u.a.) |
|---|--|---------------|---------------|---------------|-------------------|-----------------------|
| 100   | <b>2,04E-09</b>  | 8,85632       | 9,96294       | 8,09199       | <b>8,97</b>       | 0,94                  |
| 200   | <b>4,09E-09</b>  | 20,9189       | 25,0181       | 18,1335       | <b>21,3</b>       | 3,5                   |
| 500   | <b>1,02E-08</b>  | 32,7199       | 34,2888       | 39,5278       | <b>35,5</b>       | 3,6                   |
| 800   | <b>1,64E-08</b>  | 76,4957       | 74,9928       | 72,1363       | <b>74,5</b>       | 2,2                   |
| 1000  | <b>2,04E-08</b>  | 91,2427       | 85,3834       | 89,3991       | <b>88,6</b>       | 3,0                   |

Tabella 2 – Dati relativi alle analisi gas cromatografiche delle soluzioni standard

Ponendo l'area media come variabile dipendente e le moli di CO<sub>2</sub> nel campione di soluzione standard come variabile indipendente, si sono ottenuti cinque punti, e, mediante la loro regressione lineare, è stato possibile ottenere l'equazione della retta di calibrazione:

$$Area\ media = 43354629003 \cdot moli^{CO_2} - 0,2845503 \quad (3)$$

Essendo però l'errore sull'intercetta (4,77) maggiore dell'intercetta stessa (- 0,28), è stato deciso di fare nuovamente il calcolo della regressione lineare forzando la retta ad intercettare l'origine, ottenendo così la calibrazione che è stata poi impiegata per tutto lo studio, riportata nella Figura 5:

$$Area\ media = 4316811630 \cdot moli^{CO_2} \quad (4)$$

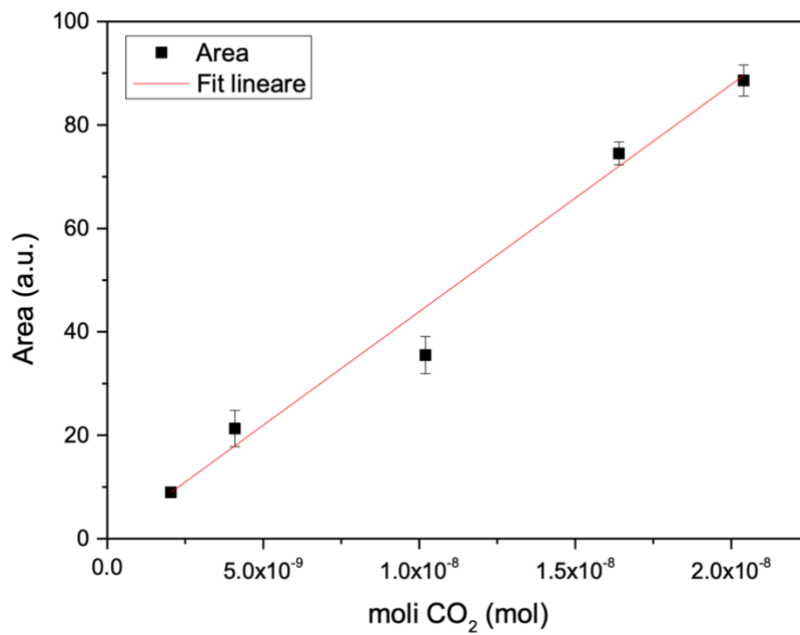


Figura 4 – Grafico della retta di calibrazione

A partire dall'area del picco della CO<sub>2</sub> ottenuta dall'integrazione dei cromatogrammi, è stato quindi possibile ricavare le moli di CO<sub>2</sub> presenti nel campione iniettato, sfruttando la retta di calibrazione, attraverso la formula inversa:

$$moli_{campione}^{CO_2} = \frac{Area_{campione}^{CO_2}}{4316811630} \quad (5)$$

## 4.2. Grado di mineralizzazione dell'inquinante

Per raggiungere l'obiettivo di questo studio, è stato prima di tutto fondamentale definire quanta CO<sub>2</sub> si sarebbe prodotta se il PFOA presente in soluzione fosse stato completamente mineralizzato. Per farlo abbiamo calcolato il numero di moli di PFOA a partire dalla sua concentrazione in soluzione (1·10<sup>-4</sup> M) e dal volume di quest'ultima (56 mL):

$$moli^{PFOA} = C^{PFOA} \cdot V_{soluzione} = 10^{-4} \cdot 0,056 = 5,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \quad (6)$$

Il PFOA è caratterizzato da una catena di 8 atomi di carbonio, mentre, la CO<sub>2</sub> è una molecola con un singolo atomo di carbonio. Il rapporto stechiometrico tra le moli delle due sostanze è quindi di 8:1. Conoscendolo possiamo calcolare le moli di CO<sub>2</sub> che verrebbero liberate se tutto il PFOA presente in soluzione venisse mineralizzato:

$$moli^{CO_2} = 8 \cdot moli^{PFOA} = 8 \cdot 5,6 \cdot 10^{-6} = 4,48 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \quad (7)$$

Queste moli sono contenute nei 2,5 L di argon utilizzati per alimentare il plasma e di questa miscela gassosa solo 500 µL vengono analizzati al GC. Di conseguenza, se tutto il PFOA venisse mineralizzato, le moli di CO<sub>2</sub> che troveremmo nel campione iniettato al GC sarebbero:

$$moli_{completa\ min.}^{CO_2} = \frac{moli^{CO_2}}{V_{miscela}} \cdot V_{iniettato} = \frac{4,48 \cdot 10^{-5}}{2,5} \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 8,96 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \quad (8)$$

Queste moli compariranno al denominatore quando si andrà a calcolare il grado di mineralizzazione. Al numeratore, invece, troveremo le moli di CO<sub>2</sub> che derivano dall'effettiva mineralizzazione del PFOA. Per la loro determinazione, è fondamentale eliminare il contributo alla CO<sub>2</sub> derivante dall'acqua milliQ, in cui può essere disciolta in tracce, o dall'ossidazione di impurezze contenute nell'acqua o dall'ossidazione di qualche materiale di cui è composto il sistema; per fare ciò, una volta stabilite le moli di CO<sub>2</sub> che si sviluppano dal trattamento del PFOA è necessario sottrarvi quelle che vengono prodotte durante il trattamento della sola milliQ, esperimento che costituisce il bianco della procedura. Facendo

il rapporto percentuale tra le moli risultanti dalla sottrazione e quelle ottenute con l'equazione (8) è possibile calcolare la percentuale di mineralizzazione:

$$\% \text{ mineralizzazione} = \frac{\text{moli}_{\text{effettiva mineralizzazione}}^{\text{CO}_2}}{\text{moli}_{\text{mineralizzazione completa}}^{\text{CO}_2}} \cdot 100 \quad (9)$$

Sono stati effettuati dodici esperimenti, in sei dei quali si è trattata la soluzione con l'inquinante e negli altri sei l'acqua milliQ; in entrambi i casi il volume trattato è il medesimo (56 mL) mentre è stata variata la durata dei trattamenti e per ogni tempo di trattamento sono stati effettuati due esperimenti, per verificare la riproducibilità dei dati.

La soluzione di PFOA utilizzata aveva una concentrazione pari a  $1 \cdot 10^{-4}$  M e l'acqua utilizzata per la sua preparazione è acqua milliQ.

Le moli di CO<sub>2</sub> liberate sia dalla soluzione di PFOA che dalla sola acqua milliQ sono state calcolate sfruttando la retta di calibrazione e riportate qui di seguito:

| n° Esperimento | Tempo di trattamento (min) | Area GC media (u.a.) | Moli CO <sub>2</sub> (mol) | Moli CO <sub>2</sub> (mol) ottenute per ogni tempo di trattamento |
|----------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|---|
| 3              | 30                         | 21,7837              | 5,05E-09                   | <b>4,63E-09</b>   |
| 6              | 30                         | 18,1709              | 4,21E-09                   |   |
| 1              | 60                         | 32,8629              | 7,61E-09                   | <b>7,25E-09</b>   |
| 4              | 60                         | 29,7410              | 6,89E-09                   |   |
| 2              | 90                         | 40,8110              | 9,45E-09                   | <b>9,26E-09</b>   |
| 5              | 90                         | 39,1245              | 9,06E-09                   |   |

Tabella 3 – Risultati ottenuti negli esperimenti di trattamento della soluzione di PFOA  $10^{-4}$  M

| n° Esperimento | Tempo di trattamento (min) | Area GC media (u.a.) | Moli CO <sub>2</sub> (mol) | Moli CO <sub>2</sub> (mol) ottenute per ogni tempo di trattamento |
|----------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|---|
| 3a             | 30                         | 8,09665              | 1,88E-09                   | <b>1,36E-09</b>   |
| 6a             | 30                         | 3,62500              | 8,40E-10                   |   |
| 1a             | 60                         | 18,6466              | 4,32E-09                   | <b>1,99E-09</b><br>(scartiamo 1a)                                 |
| 4a             | 60                         | 8,58550              | 1,99E-09                   |   |
| 2a             | 90                         | 20,9686              | 4,86E-09                   | <b>3,22E-09</b><br>(scartiamo 2a)                                 |
| 5a             | 90                         | 13,8889              | 3,22E-09                   |   |

Tabella 4 – Risultati ottenuti negli esperimenti di trattamento di acqua milliQ

Come si vede dalla tabella 3, nel caso dei trattamenti delle soluzioni di PFOA la riproducibilità delle aree misurate è molto buona. A parità di tempo di trattamento, infatti, considerando l'errore pari alla semidifferenza tra i due valori, lo scostamento relativo percentuale tra i risultati dei due esperimenti è compreso tra 2 e 9%

Questo non si verifica invece nel caso dei trattamenti di acqua milliQ (tabella 4), le aree, infatti, di due esperimenti della stessa durata si discostano tra loro tra il 20 e il 38%.

In realtà, nel corso dell'esecuzione degli esperimenti si è notato che, se l'acqua milliQ veniva prelevata dalla tanica di plastica in cui viene generalmente conservata in laboratorio, la produzione di CO<sub>2</sub> in seguito a trattamento al plasma era molto maggiore rispetto al caso in cui l'acqua milliQ fosse utilizzata subito dopo il prelievo dal sistema di purificazione Millipore. Si ipotizza che ciò sia dovuto alla dissoluzione in acqua di CO<sub>2</sub> contenuta in aria e alla presenza di impurezze organiche, forse legate alla crescita in acqua di microorganismi, che vengono poi degradate nel trattamento al plasma. Gli esperimenti riportati nelle tabelle 3 e 4 sono numerati in ordine cronologico ed è solo a partire dall'esperimento n.3a che è stata posta attenzione a prelevare acqua appena purificata. Di conseguenza non possono essere considerati attendibili i dati relativi al trattamento dell'acqua milliQ negli esperimenti 1a e 2a e la sottrazione del contributo del bianco è stata eseguita considerando i dati di trattamento dell'acqua milliQ degli esperimenti 3a-6a, opportunamente mediati nel caso degli esperimenti realizzati nelle stesse condizioni (tabelle 4 e 5).

| <b>Tempo di trattamento (min)</b> | Moli CO <sub>2</sub> derivanti da PFOA (mol) | Moli CO <sub>2</sub> misurate nel bianco (mol) | Moli PFOA mineralizzate (mol) | <b>% di mineralizzazione PFOA</b> | <b>% di degradazione PFOA</b> |
|-----------------------------------|--|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| <b>30</b>                         | 4,63E-09                                     | 1,36E-09                                       | 3,27E-09                      | <b>36,50</b>                      | <b>89,11</b>                  |
| <b>60</b>                         | 7,25E-09                                     | 1,99E-09                                       | 5,26E-09                      | <b>58,73</b>                      | <b>98,97</b>                  |
| <b>90</b>                         | 9,26E-09                                     | 3,22E-09                                       | 6,04E-09                      | <b>67,42</b>                      | <b>99,97</b>                  |

*Tabella 5 – Percentuale di mineralizzazione media del PFOA in funzione della durata del trattamento*

Nella Tabella 5, oltre alla percentuale di mineralizzazione, è riportata anche la percentuale di degradazione del PFOA inizialmente presente in soluzione al termine del trattamento al plasma di 30, 60 e 90 minuti. Questo dato è stato ottenuto tramite analisi LC/ESI-MS delle soluzioni, eseguite dai ricercatori del gruppo. Confrontando le percentuali con il tempo di trattamento si deduce come queste siano direttamente proporzionali a quest'ultimo, inoltre, confrontando le due percentuali si può evincere che il PFOA si degrada ad una percentuale maggiore rispetto alla percentuale in cui si converte a CO<sub>2</sub>. Questo è dovuto al fatto che il



processo di mineralizzazione completo prevede la formazione di vari intermedi di reazione che, essendo anch'essi sottoposti alla scarica radiale, vengono a loro volta degradati. Rispetto al PFOA, però, la loro cinetica di degradazione è più lenta, anche perché molto probabilmente si formano più specie in contemporanea che competono tra loro per le specie reattive generate dal plasma. Di conseguenza, come riportato nella tabella 6, la percentuale di carbonio inizialmente presente sotto forma di PFOA che alla fine del trattamento non è presente né come PFOA residuo né come CO<sub>2</sub> corrisponde alla percentuale di PFOA che si è convertita in intermedi e sottoprodotti di reazione:

| <b>Tempo di trattamento (min)</b> | <b>% di mineralizzazione PFOA</b> | <b>% di degradazione PFOA</b> | <b>% PFOA</b> | <b>% intermedi e sottoprodotti</b> |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|---------------|------------------------------------|
| <b>30</b>                         | 36,50                             | 89,11                         | 10,89         | 52,61                              |
| <b>60</b>                         | 58,73                             | 98,97                         | 1,03          | 40,24                              |
| <b>90</b>                         | 67,42                             | 99,97                         | 0,03          | 32,55                              |

*Tabella 6 – Riassunto delle abbondanze dei vari composti a fine trattamento*

Grazie alle analisi LC/ESI-MS con cui è stato possibile determinare il grado di degradazione del PFOA, è stato anche possibile determinare alcuni di questi intermedi, e, da analisi pregresse è noto che dopo 30 minuti di trattamento sono normalmente presenti in una percentuale inferiore al 10%. Visto che, nelle nostre analisi le percentuali di intermedi e sottoprodotti sono nettamente superiori al 10%, si suppone che alcune di queste specie non siano rivelate tramite ESI-MS perché non facilmente ionizzabili o siano volatili e che quindi non siano presenti in soluzione, ma che siano miscelate nell'argon impiegato per alimentare il reattore. Analizzando maggiormente nel dettaglio i cromatogrammi, in realtà, è possibile notare la presenza di vari piccoli picchi, questi potrebbero essere proprio i sottoprodotti organici volatili che si sono formati durante il processo, di cui però, non ci siamo occupati in questo studio e che quindi non abbiamo né identificato né di conseguenza quantificato.

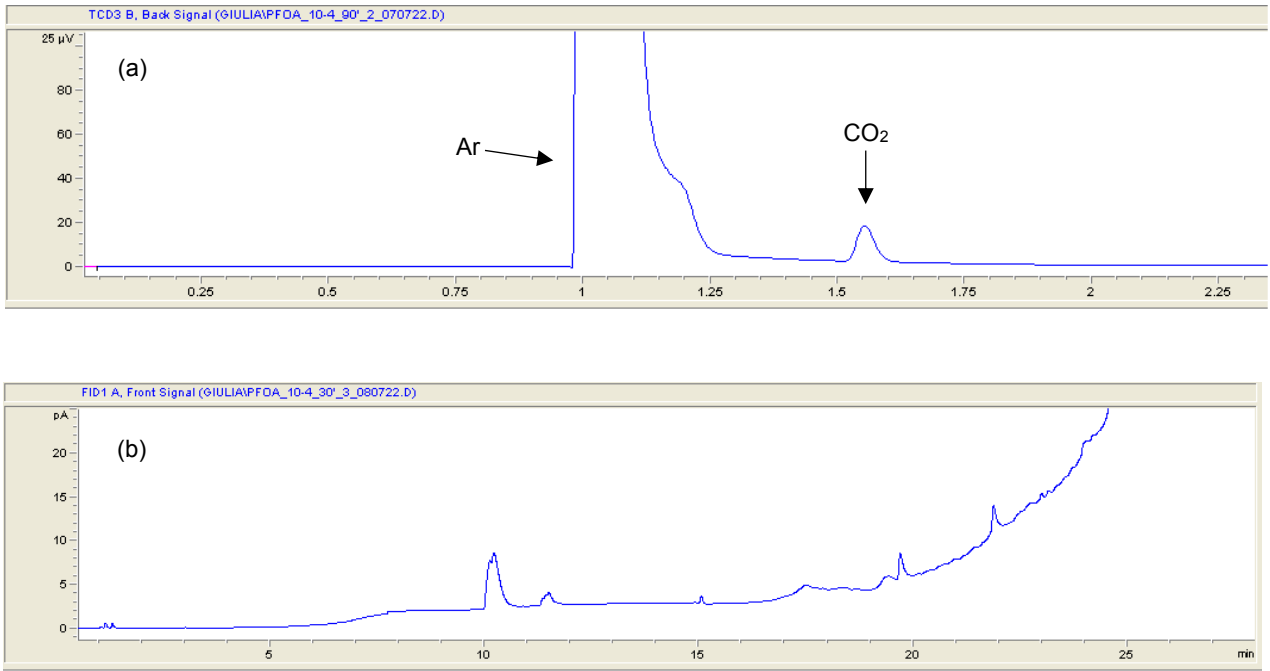


Figura 5 – (a) Cromatogramma del TCD con in evidenza i picchi di Ar e CO<sub>2</sub>. (b) Cromatogramma del FID che evidenzia i picchi dei prodotti di degradazione.

## 5. CONCLUSIONI

In letteratura si trovano numerosi esperimenti riguardanti il trattamento di inquinanti organici persistenti nelle acque. Negli ultimi anni, alla già lunga lista di POPs si sono aggiunti i PFAS che sono diventati oggetto di interesse dopo che vari studi ne hanno messo in risalto la tossicità per l'ambiente e per l'uomo. Confrontando le varie tecniche di trattamento delle acque inquinate, si evince come quelle convenzionali, da sempre impiegate, siano insufficienti per degradare questo tipo di molecole, che necessitano quindi di tecnologie più mirate, come quelle di ossidazione avanzata di cui fanno parte i plasmi.

In questo studio è stato impiegato un reattore al plasma a scarica radiale, che grazie alla grande superficie di contatto tra i canali filamentari di scarica e la soluzione inquinata, aveva già precedentemente dato ottimi risultati in termini di degradazione di PFAS. Nello specifico, 30 mL di una soluzione di PFOA  $1 \cdot 10^{-4}$  M in acqua di rubinetto erano stati trattati per 30 minuti e le scariche avevano degradato l'inquinante per il 98,9%. <sup>23</sup> In questo studio, invece, ci siamo soffermati sulla sola capacità di mineralizzazione delle scariche radiali e i risultati riportati nella tabella 6 hanno evidenziato come non tutto il PFOA degradato mineralizzi, ma dia origine a intermedi e sottoprodotti. Questo evidenzia come, per valutare l'efficacia di un processo ossidativo, non sia sufficiente quantificare la riduzione di concentrazione dell'inquinante originale, ma, al contrario, sia importante valutarne anche la completa mineralizzazione. Infatti, gli intermedi delle reazioni che portano il PFOA a  $CO_2$ , potrebbero essere più tossici e/o più persistenti del PFOA stesso, quindi, nel complesso, maggiormente pericolosi. La presenza di tali sostanze, inoltre, potrebbe essere un problema non indifferente nello smaltimento dei gas prodotti durante i trattamenti al plasma di sostanze perfluoroalchiliche, infatti, se il gas prodotto durante il trattamento venisse scaricato direttamente nell'ambiente, porterebbe all'inquinamento dell'aria. D'altra parte, se il gas venisse fatto ricircolare nel sistema come nel caso in questione, visto che il plasma è prodotto proprio nel gas sovrastante la soluzione, allora ecco che anche questi composti volatili verrebbero degradati. Di conseguenza, avendo constatato con questo studio che, oltre alla degradazione, anche la mineralizzazione dell'inquinante procede all'aumentare del tempo di trattamento, allungando quest'ultimo si potrebbe arrivare alla completa mineralizzazione dell'inquinante originale eliminando così anche tutte le possibili problematiche ambientali dovute agli intermedi.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. [https://www.esa.int/kids/it/imparare/L\\_Universo/Pianeti\\_e\\_satelliti/Il\\_pianeta\\_Terra\\_un\\_mondo\\_d\\_acqua](https://www.esa.int/kids/it/imparare/L_Universo/Pianeti_e_satelliti/Il_pianeta_Terra_un_mondo_d_acqua), accesso in rete 03/09/2022
2. Gallerani, V.; Viaggi, D.; The value of water for the landscape and the rural environment, *Ital. J. Agron.*, **2006**, 3, 569-576
3. <https://www.cafcspa.com/educational/acqua/usi-dell-acqua/usi-dell-acqua.html>, accesso in rete 03/09/2022
4. <https://www.protezionecivile.gov.it/it/approfondimento/inquinamento-delle-acque>, accesso in rete 04/09/2022
5. <https://www.cafcspa.com/educational/acqua/inquinamento/inquinamento.html>, accesso in rete 04/09/2022
6. Buck, R.C.; Franklin, J.; Berger, U.; Conder, J.M.; Cousins, I.T.; de Voogt, P.; Jensen, A.A.; Kannan, K.; Mabury, S.A.; van Leeuwen, S.P.; "Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins" *Integr. Environ. Assess. Manag.*, **2011**, 7, 513-541
7. Smart, B.E. "Characteristics of C-F Systems" In *Organofluorine Chemistry. Topics in Applied Chemistry*; Banks, R.E.; Smart, B.E.; Tatlow, J.C. (Eds); Springer: Boston, MA, **1994**, 57-88
8. 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
9. Glüge, J.; Scheringer, M.; Cousins, I.T.; DeWitt, J.C.; Goldenman, G.; Herzke, D.; Lohmann, R.; **Carla, A. Ng**; Trier, X.; Wang, Z.; "An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)" *Environ. Sci.: Process. Impacts*, **2020**, 22, 2345-2373
10. Lim, X.; "Can Microbes Save Us From PFAS?" *ACS Cent. Sci.*, **2021**, 7, 3-6
11. Brusseau, M.L.; Anderson, H.; Guo, B.; "PFAS concentration in soils: Background levels versus contaminated sites" *Sci. Total Environ.*, **2020**, 740, 140017
12. Lin, H.; Taniyasu, S.; Yamakazi, E.; Wei, S.; Wang, X.; Gai, N.; Kim, J.H.; Eun, H.; Lam, P.K.S.; Yamashita, N.; "Per- and Polyfluoroalkyl Substances in the Air Particles of Asia: Levels, Seasonability and Size-Dependent Distribution" *Environ. Sci. Technol.*, **2020**, 54, 22, 14182-14191
13. Möller, A.; Ahrens, L.; Surm, R.; Westerveld, J.; van der Wielen, J.; Ebinghaus, R.; de Voogt, P.; "Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed" *Environ. Pollut.*, **2010**, 158, 3243-3250
14. Xu, B.; Liu, S.; Zhou, J.L.; Zheng, C.; Jin, W.; Chen, B.; Zhang, T.; Qiu, W.; "PFAS and their substitutes in groundwater: Occurrence, transformation and remediation" *J. Hazard. Mater.*, **2021**, 412, 125159

15. Giesy, J.P.; Kannan, K.; "Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife" *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, 35, 7, 1339–1342
16. Ghisi, R.; Vamerali, T.; Manzetti, S.; "Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review" *Environ. Res.*, **2019**, 169, 326-341
17. Kannan, K.; Corsolini, S.; Falandysz J.; Fillmann, G.; Kumar, K.S.; Loganathan B.G.; Mohd, G.A.; Olivero, J.; Van Wouwe, N.; Yang, J.H.; Aldous, K.M.; "Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Human Blood from Several Countries" *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, 38, 17, 4489–4495
18. Anderko, L.; Pennea, E.; "Exposures to per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS): Potential risks to reproductive and children's health" *Curr. Probl. Pediatr. Adolesc. Health Care*, **2020**, 50, 100760
19. 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
20. Beria, M.; Tesi di Laurea Magistrale, *Università degli Studi di Padova*, **2021**
21. Prevedouros, K.; Cousins, I.T.; Buck, R.C.; Korzeniowski, S.H.; "Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates" *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40, 32-44
22. [https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-perfluorooctanoic-acid-PFOA\\_fig1\\_328674109/download](https://www.researchgate.net/figure/Chemical-structure-of-perfluorooctanoic-acid-PFOA_fig1_328674109/download), accesso in rete 11/09/2022
23. 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