



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

**QUALITÀ DELLE ACQUE SUPERFICIALI E SOTTERRANEE COME
FONTI DI ACQUE POTABILI**

Relatore: Prof. Paolo Pastore

**Laureanda: Agata Checco
1095089**

2021/2022

<i>Introduzione</i>	2
L'acqua definita come potabile	2
<i>Il contaminante chimico Arsenico, un problema geologico</i>	3
Arsenico in natura e limiti di legge	3
La biochimica dell'Arsenico	4
Il caso Lazio	5
<i>Metodi per la rilevazione dell'arsenico</i>	9
Tecniche combinate di rilevazione	9
Metodo CE-ICP-MS: generalità	9
Esperimento CE-ICP-MS: preparazione degli standard, ottimizzazione della strumentazione e calibrazione	10
Utilizzo della cromatografia per la speciazione dell'arsenico	12
Esperimento HPLIC-ICP-MS: strumentazione cromatografica e calibrazione	13
<i>I trattamenti per la rimozione dell'arsenico</i>	15
Gli equilibri acido-base e redox dell'arsenico	15
Introduzione ai trattamenti	16
Rimozione ottimizzata dell'arsenico attraverso coagulazione e filtraggio	17
Ferrite al Cobalto e Alluminio (Co-Al-Fe) come superficie nanoadsorbente per l'Arsenico	18
Una nuova membrana filtrante di polivinilidene difluoruro (PVDF) funzionalizzata all'ossido di grafene	22
<i>Bibliografia</i>	25

Introduzione

L'acqua definita come potabile

L'acqua destinata al consumo umano, o più comunemente "acqua potabile", è un bene prezioso e indispensabile per la vita, tutelato dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) e dall'Organizzazione delle Nazioni Unite (ONU). [1]

Oltre ad essere indispensabile per la vita, essa contiene numerosi elementi essenziali dei quali il corpo umano necessita, come per esempio, boro, selenio, rame, cromo, sali di calcio, magnesio e potassio. [1]

La potabilità di un'acqua è definita da parametri organolettici, da parametri chimici e biologici. In particolare deve essere incolore, insapore, inodore e priva di solidi sospesi, ovvero non devono essere presenti microrganismi, parassiti e sostanze chimiche in quantità per cui possano rappresentare un pericolo per la salute. [1]

I principali fattori di contaminazione delle acque derivano dalla presenza di elementi o composti chimici tossici o dannosi, come per esempio quelli di piombo e arsenico, e da microbi, parassiti o virus. [1]

Sono utilizzate come fonte di acque potabili, acque sotterranee, superficiali o derivanti da dissalazione di acqua marina. La potabilizzazione di ognuna di esse è ottenuta mediante trattamenti specifici. [1]

La direttiva 2009/54/CE del Parlamento Europeo, regola in generale le acque minerali naturali come fonti di acqua, previa trattamenti chimico-fisici, ai fini della commercializzazione, e quindi all'identificazione di tali come sorgenti. [2]

Per definizione, l'acqua minerale naturale è un'acqua microbiologicamente pura, con origine da una falda o da un giacimento sotterraneo e con presenza importante di oligoelementi e minerali. [2]

Per poter essere definita come tale, una sorgente deve essere valutata dal punto di vista geologico e idrogeologico, fisico, chimico, fisico-chimico e microbiologico. Queste acque possono essere sottoposte unicamente ai trattamenti enunciati nella direttiva, ovvero la separazione di elementi quali ferro e manganese e la rimozione totale o parziale di anidride carbonica. Ogni trattamento eseguito non deve andare a modificare la composizione dell'acqua in quegli elementi che le attribuiscono le sue proprietà chimico-fisiche. [2]

Il contaminante chimico Arsenico, un problema geologico

Arsenico in natura e limiti di legge

Il decreto legislativo 31/2001 emanato per l'attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alle acque destinate al consumo umano prevede per l'Arsenico una concentrazione limite di legge pari 10 $\mu\text{g/L}$. [3] Quando presente nelle acque di falda è particolarmente difficile da rimuovere soprattutto mantenendo invariato il resto della composizione dell'acqua.

L'Arsenico appartiene al 15° gruppo della tavola periodica, ha numero atomico pari a 33 ed ha configurazione elettronica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$.

È abbastanza diffuso nella crosta terrestre e la forma inorganica si trova soprattutto in zone vulcaniche.

In natura si trova in diversi minerali, come l'arsenopirite FeAsS (il più comune), il realgar As_4S_4 e l'orpimento As_2S_3 , mentre in acqua si trova sciolto come arsenito AsO_3^{3-} e arseniato AsO_4^{3-} . [4]

A temperatura ambiente e pressione atmosferica, la forma elementare più stabile è un solido grigio dove l'arsenico si trova in aggregati simili al fosforo nero, ovvero in strati composti da strutture esagonali, come si può vedere nella figura 1. [4]

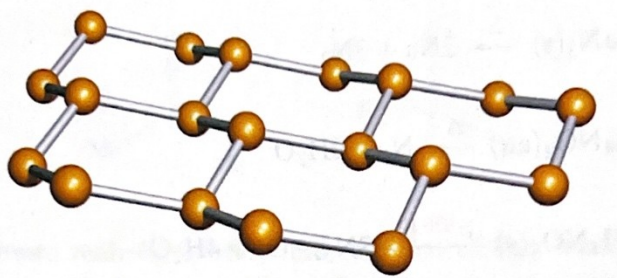


Figura 1 Parte di uno strato degli anelli a 6 atomi presenti nel fosforo nero P_4 e negli allotropi romboidali dell'arsenico. [4]

Scendendo lungo il 15° gruppo, e quindi passando dal fosforo all'arsenico, le distanze di legame all'interno di uno strato aumentano con i raggi atomici, mentre non variano significativamente fra uno strato e l'altro e il numero di coordinazione passa da 3 a 6, di cui tre atomi all'interno di uno strato e 3 nello strato seguente. [4]

L'arsenico elementare reagisce con acidi ossidanti come HNO_3 per dare acido arsenico H_3AsO_4 . È attaccato anche da soda caustica fusa ($\text{NaOH}_{(\text{liq})}$) per dare arsenito di sodio Na_3AsO_3 . [4]

In soluzione acquosa gli arseniti ed arseniati sono molto solubili al pH normalmente realizzato nelle acque di sorgente (tra 6,5 e 8,5) e As (V) prevale su As (III) in ambiente ossidante. [5]

Infatti, As (III) è facilmente ossidabile ad As (V) ($\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $E^0 = 0,559 \text{ V}$ [6]). Inoltre, i composti di As (III) sono più tossici di quelli di As (V) oltre che essere più difficili da rimuovere. [5]

L'Arsenico è stato dichiarato cancerogeno dallo IARC nel 2004. [5]

La biochimica dell'Arsenico

Effetti dell'esposizione prolungata all'arsenico portano alla formazione di tumori solidi ai polmoni, prostata, vescica, reni e pelle e altri danni come diabete, ipertensione, malattie cardiovascolari, disturbi cognitivi e ormonali. [7]

L'arsenico inorganico e i suoi metaboliti metilati possono attraversare la placenta e quindi portare a danni al feto fino alla perdita della gravidanza. Nei casi migliori comunque aumentano le probabilità di morte infantile post-parto. [7]

Ci sono tre possibili modi di azione dell'arsenico con l'organismo umano, ovvero legame diretto, stress ossidativo e metilazione del DNA. [8]

Non ci sono prove consistenti di un legame covalente tra l'arsenico e il DNA anche se ci sono evidenze che specie ioniche dell'arsenico vadano ad interagire con gli istoni a cui è avvolto il DNA, attratta dalle parti peptidiche ricche di arginina e lisina cariche positivamente. Ciò che succede con gli istoni, può naturalmente accadere anche per proteine di sintesi, riparazione, replicazione del DNA. [8]

Lo stress ossidativo è l'altra principale fonte di danni al DNA.

Si ipotizza un cambio di valenza dell'arsenico da +3 a +5 che porta ad un aumento delle specie ossidanti, come ioni perossido, e una conseguente idrossilazione del DNA con formazione 8-idrossi-deossiguanosina (8-OHdG). Questo attacco va a destabilizzare i ponti ad idrogeno che sostengono la doppia elica che porta ad successiva rottura a singolo filamento. [8]

I composti metilati dell'Arsenico, come l'acido monometilarsenico, MMA ((CH₃)₂HAsO₃), l'acido dimetilarsinico, DMA ((CH₃)₂HAsO₂), e la trimetilarsina (As(CH₃)₃) hanno una capacità maggiore di attraversare le membrane cellulari lipidiche grazie ai gruppi metilici. Il DMA è considerato altamente genotossico ed è dimostrato che la doppia elica del DNA è rotta a singolo filamento proprio dai composti metilati dell'arsenico, come MMA (III), DMA (III), e monometil-, dimetil- e trimetilarsina. [8]

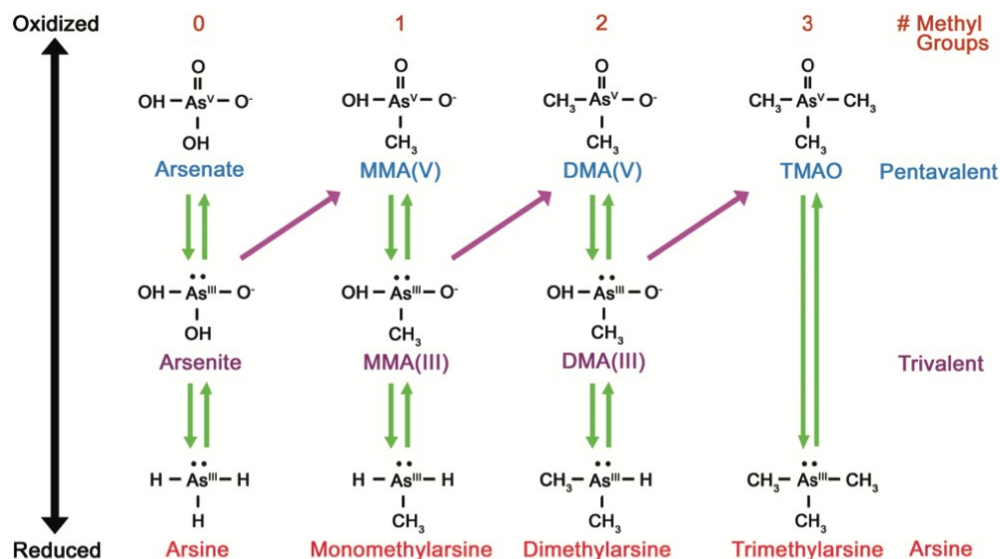


Figura 2 Specie chimiche dell'arsenico ed equilibri di ossido-riduzione e metilazione. Le forme più comuni riscontrate sono arseniato, arsenito, MMA (V), MMA (III), DMA (V), e DMA (III). [8]

Inoltre, è stato dimostrato che l'arsenito interagisce con le cisteine presenti nelle proteine, per esempio nelle dita di zinco ("zinc finger") che legano il DNA, andando a sostituire i suoi ossidrilici con gli atomi di zolfo e modificando così l'attività della proteina. [8]

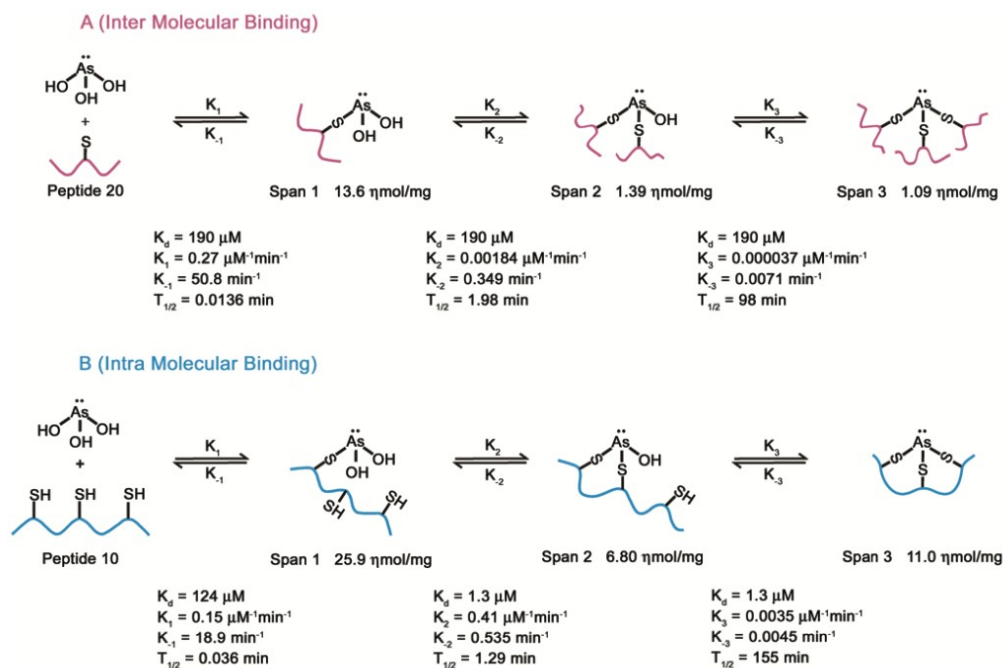


Figura 3 Rappresentazione schematica dell'interazione intra- e intermolecolare dell'arsenito con l'amminoacido cisteina presente in una o più proteine. [8]

Nel 2011 dei ricercatori hanno pubblicato evidenze che in un ceppo di cianobatteri e batteri procarioti fotosintetici isolati nel lago Mono (California), un bacino salino chiuso la cui fonte di acqua sono sorgenti sotterranee vulcaniche, il fosfato degli acidi nucleici è sostituito dall'arseniato AsO_4^{3-} , permettendo la vita di questi batteri. [4]

Se da una parte l'esposizione prolungata di arsenico, assunta tramite acqua contaminata, porta allo sviluppo di tumori, dall'altra la Food and Drug Administration ha recentemente approvato l'uso di ossido arsenioso, As_2O_3 , come trattamento antitumorale per la leucemia promielocitica acuta resistente all'acido trans-retinoico (in ogni caso, se possibile, una combinazione dei due dà effetti notevolmente migliori rispetto all'uso di un singolo antitumorale). [7]

As (III) è un potente inibitore con effetto pro-apoptotico delle cellule bersaglio, andando proprio a stimolare una sovrapproduzione di specie reattive all'ossigeno e la formazione di perossido di idrogeno (H_2O_2) che, accumulandosi nelle cellule bersaglio, induce la diminuzione del potenziale di membrana mitocondriale con successivo rilascio di citocromo c e conseguente morte cellulare. [7]

Il caso Lazio

In Italia, in regioni come Toscana, Lombardia, Lazio e Campania, si riscontra una concentrazione di arsenico allarmante tra i 20 e i 50 $\mu\text{g/L}$. [9]

Nelle regioni prevalentemente vulcaniche, infatti, nel 2010 è stato emanato lo stato di emergenza da parte dell'Unione Europea per la fornitura di acqua in 128 comuni italiani, 60 dei quali sotto la provincia di Viterbo. [9]

Uno studio condotto su 165609 residenti di 17 comuni della provincia di Viterbo in un arco temporale di 20 anni, dal 1990 al 2010, ha messo in evidenza quanto l'assunzione prolungata di acqua contaminata da arsenico in concentrazioni maggiori di 20 $\mu\text{g/L}$ abbia

provocato tumori ai polmoni, alla pelle e alla vescica, mentre in una minor misura porta danni ad organi come fegato, reni e prostata. [9]

È stato riscontrato che anche l'esposizione a concentrazioni sotto il limite di legge possono presentare rischi per la salute. [9]

Prelevando campioni di acqua in falde che insistono sulle rocce vulcaniche dell'area interessata, infatti, sono emerse concentrazioni molto elevate di As (fino 42 e 187 mg/kg rispettivamente in lava e depositi piroclastici) e superiori a quelle che si riscontrano in altri sistemi vulcanici italiani. [5]

Il contaminante chimico si riscontra principalmente in calcite portante arsenico, ovvero calcite in cui l'arsenico come anione AsO_3^{3-} sostituisce qualche CO_3^{2-} . Lo stesso può succedere in altre rocce carbonatiche, come calcari e travertini. Dal momento che i carbonati sono i principali costituenti delle rocce che ospitano i giacimenti idrotermali e nell'area in esame sono presenti grandi depositi di travertino sedimentario, questi sono la prima fonte della presenza di arsenico nelle acque sotterranee. [5]

Nei complessi vulcanici Sabatini e Vicano (Cimino-Vico) si distinguono due principali sistemi acquiferi a due diverse profondità, uno ad una circolazione superficiale interna alle rocce vulcaniche, l'altro ad una circolazione profonda interna al bacino idrotermale regionale, confinato nel carbonato. [5]

Prelevando e analizzando 658 campioni di acqua campionati tra la falda acquifera vulcanica poco profonda (principale fonte di acqua potabile), la falda acquifera vulcanica poco profonda ma situata in depositi sedimentari e il bacino idrotermale profondo alloggiato su rocce carbonatiche, si riscontrano diversi valori di concentrazioni di arsenico, (vedi figura 4). [5]

Per eseguire un'analisi quantitativa, i campioni sono stati filtrati con filtri da 0,45 μm , acidificati con acido nitrico ultrapuro fino a pH minore di 2 in tubi di polietilene pre-puliti con HNO_3 Suprapur e quindi analizzati con plasma accoppiato induttivamente con rivelazione in spettrometria di massa (ICP-MS; Agilent 7500ce). [5]

	No. of observations	Min.	Max.	Q1	Median	Q3	Inter-quartile range	Average	Std-dev.	Skewness	Kurtosis
Arsenic											
Whole population	658	0.01	1514	3.78	10.6	23.2	19.5	39.4	115	6.53	58.1
Cold-volcanic	458	0.07	296	6.01	13.2	24.3	18.3	20.4	28.8	5.54	43.0
Cold-sedimentary	127	0.01	17.6	0.36	1.06	4.28	3.93	2.67	3.31	1.71	3.02
Thermal waters	73	0.01	1514	15.8	77.3	337	321	223	278	1.98	5.60

Figura 4 Dati ottenuti dai tre diversi campionamenti di acqua fredda vulcanica o sedimentaria e acqua termale. Le concentrazioni sono espresse in $\mu g/L$. [5]

I dati raccolti, riassunti nella figura 4, sono espressi con parametri statistici come la mediana ("Median") ovvero il valore che si trova a metà della distribuzione statistica, lo scarto interquartile ("Inter-quartile range") che dà un indice della dispersione dei dati, la media ("Average") ossia il valore medio fra tutti i valori e l'assimetria dei dati ("Skewness"). I dati esaminati vedono coinvolte le tre sorgenti relative ai campionamenti effettuati, ossia Cold-Volcanic (acqua da fonte vulcanica), Cold-Sedimentary (acqua da fonte vulcanica sedimentaria) e Thermal-Water (acqua termale).

Si può notare che le acque termali hanno la maggior concentrazione del contaminante, pari a 77,3 $\mu g/L$ nel valore mediano, ma una elevata dispersione di dati con conseguente elevato scarto interquartile (IQR) pari 321 $\mu g/L$.

La principale fonte di acqua potabile, ovvero la falda vulcanica poco profonda, mostra una concentrazione alla mediana di Arsenico pari a 13,2 $\mu g/L$ con un IQR di 18,3 $\mu g/L$ e un valore medio di 20,4 $\mu g/L$, mentre nelle acque in rocce sedimentarie le concentrazioni di

As sono molto basse (valore mediano pari a 1,06 $\mu\text{g/L}$ con IQR 3,93 $\mu\text{g/L}$ e media 2,67 $\mu\text{g/L}$). [5] I diagrammi di figura 5 riassumono i risultati.

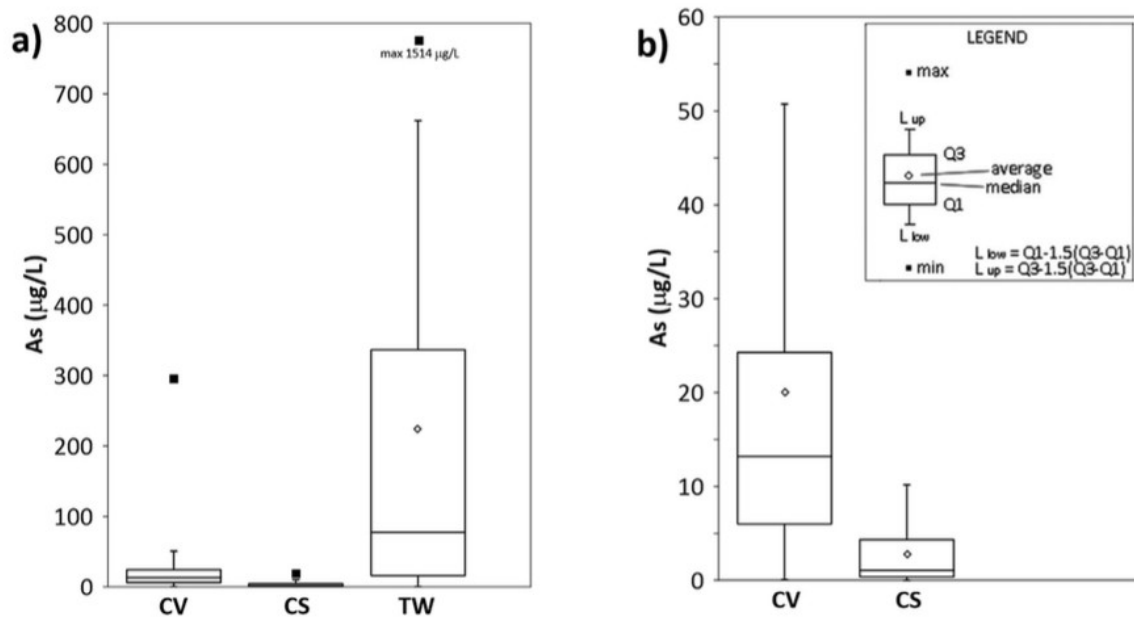


Figura 5 Diagrammi box-plot relativi alle concentrazioni di arsenico nei tre diversi campioni prelevati. CV Cold Volcanic (acqua da fonte vulcanica), CS Cold Sedimentary (acqua da fonte vulcanica sedimentaria), TW Termal Water (acqua termale). [5]

Mettendo in relazione i valori delle concentrazioni di arsenico rilevate con la geografia dell'area interessata, si ottiene una distribuzione spaziale che evidenzia i punti in cui si hanno i valori più alti di contaminante e il tipo di bacino dal quale i campioni derivano, come si può vedere nella figura 6.

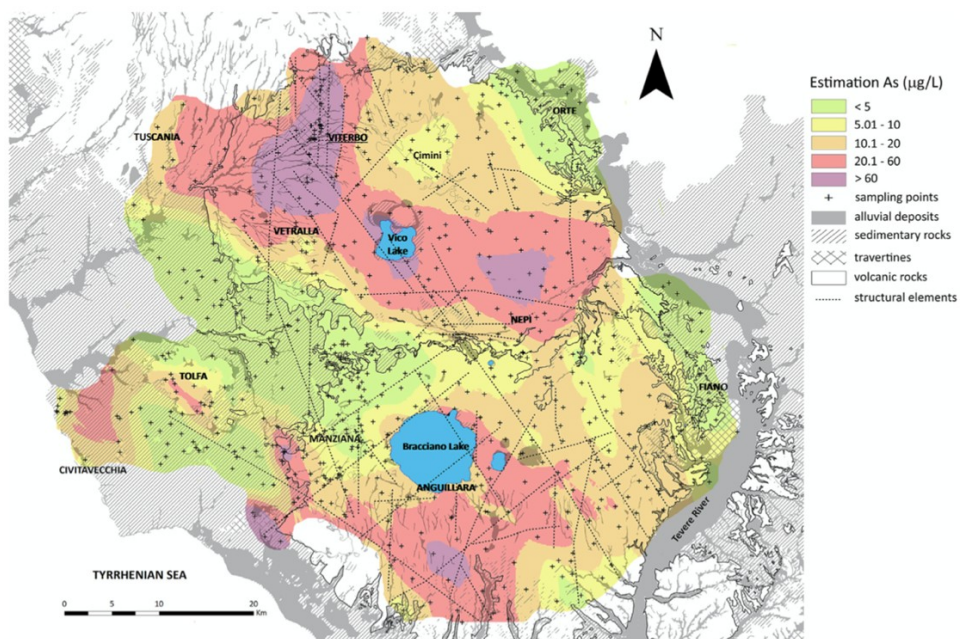


Figura 6 Distribuzione spaziale delle concentrazioni di arsenico nei complessi vulcanici Sabatini e Vicano. [5]

Nella figura 6 si può notare come le zone ricche di rocce vulcaniche incidano sulle concentrazioni riscontrate dai campionamenti effettuati tra il complesso vulcanico Cimino-Vico (lago di Vico) e quello Sabatino (lago di Bracciano). [5]

Infatti, le maggiori concentrazioni si rilevano dal confine nord-ovest con la Toscana al comune di Nepi, dove la provincia di Viterbo è ampiamente interessata, e a sud est del lago di Bracciano (figura 6).

Dove le concentrazioni di arsenico sono più elevate, i campioni di acqua sono stati prelevati da bacini idrici contenuti in rocce carbonatiche. L'importante lisciviazione della calcite portante As alle alte temperature dei bacini idrotermali favorita dalla presenza di specie gassose acide come CO_2 e H_2S ha permesso il trasporto di arsenico ai bacini superficiali. [5]

Le acque ospitate in rocce sedimentarie, dove le concentrazioni di As sono molto basse, non rappresentano una risorsa importante per il consumo umano per la loro natura effimera, mentre nelle acque contenute nei bacini vulcanici le concentrazioni di arsenico sono più elevate a causa dei movimenti dei fluidi ricchi di arsenico che si spostano attraverso zone di faglia e frattura dal profondo giacimento idrotermale. [5]

Metodi per la rilevazione dell'arsenico

Tecniche combinate di rilevazione

Tecniche di separazione come HPLC (cromatografia liquida ad alte prestazioni), IC (cromatografia ionica) e CE (elettroforesi capillare) accoppiate a tecniche di rilevazione molto sensibili danno buoni risultati con bassi limiti di rilevazione (DL Detection Limit). Diverse sono le tecniche di rilevazione che possono essere usate, come la spettrofotometria di fluorescenza atomica (AFS), la spettrofotometria di assorbimento atomico (AAS), plasma accoppiato induttivamente-spettrometria di emissione ottica (ICP-OES) e plasma accoppiato induttivamente-spettrometria di massa (ICP-MS). [10]

Metodo CE-ICP-MS: generalità

Un metodo testato e ottimizzato per la rilevazione e speciazione dei contaminati dell'arsenico è l'elettroforesi capillare (CE) accoppiata ad ICP-MS. [10]

L'elettroforesi capillare CE è un metodo di separazione che si basa sulla diversa velocità che specie cariche hanno in soluzione quando sono immerse in un campo elettrico. In questo caso vengono iniettate in un capillare contenente una soluzione a pH costante per mezzo di un tampone. Una coppia di elettrodi collocata alle estremità del capillare viene usata per mantenere un campo elettrico costante. [6]

La velocità di migrazione del campione (cm/s) dipende dall'intensità del campo elettrico applicato e dalla mobilità elettrica dello ione specifico, che è direttamente proporzionale alla carica dell'analita e inversamente ai fattori ritardanti di attrito. [6]

Nonostante l'elettroforesi capillare non sia una tecnica cromatografica, come quest'ultima ha una dipendenza della risoluzione dal numero di piatti, che viene espresso come

$$N = \frac{\mu_e * V}{2D}$$
 dove N è il numero di piatti, μ_e è la mobilità elettroforetica ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), V è il

potenziale applicato (Volt) e D è il coefficiente di diffusione del soluto (cm^2s^{-1}). Si può notare che aumentando il potenziale applicato, e quindi il numero di piatti, si può aumentare la risoluzione. [6]

Rispetto alle tecniche cromatografiche, l'elettroforesi capillare offre un'elevata efficienza di separazione in tempi di analisi brevi, condizioni di separazione blande, aliquote ridotte di campione e un minimo consumo del tampone. Inoltre, la combinazione di CE con ICP-MS offre un limite di rilevabilità (DL) molto basso, la possibilità di un'analisi rapida e multielemento. [10]

La tecnica di rilevazione ICP-MS è fra le tecniche più importanti per quanto riguarda l'analisi elementare grazie proprio all'elevata selettività e accuratezza. La torcia ICP ha la funzione di atomizzatore e ionizzatore mentre lo spettrometro di massa riconosce l'elemento e lo quantifica tramite calibrazione.

Gli ioni positivi formati sono introdotti nell'analizzatore di massa che solitamente è un quadrupolo. [6]

Il segnale ottenuto è solitamente confrontato con quello di uno standard interno in quanto il loro rapporto si presta bene all'ottenimento di dati quantitativi molto robusti con l'uso di una opportuna calibrazione. [6]

Tra la torcia ICP e lo spettrometro di massa c'è una differenza di pressione estremamente elevata in quanto lo spettrometro deve essere mantenuto a 10^{-4} torr (circa 10^{-7} atm),

mentre la torcia lavora a pressione atmosferica. Il vuoto nello spettrometro di massa viene effettuato con speciali pompe aspiranti l'atmosfera interna attraverso orifizi estremamente piccoli. Questi fori sono presenti nel cono di ingresso allo spettrometro di massa (tipicamente in Nichel) e poi in un secondo cono che riesce a far passare solo le specie cariche positivamente mentre elettroni e specie molecolari neutre vengono eliminate. Gli ioni sono quindi accelerati e focalizzati all'ingresso dell'analizzatore di massa a quadrupolo grazie a delle lenti elettrostatiche. [6]

Nell'accoppiamento tra CE e ICP-MS devono essere soddisfatti dei requisiti importanti per la buona riuscita dell'analisi: 1) deve essere mantenuta una connessione elettrica stabile nel capillare; 2) deve essere assicurato il corretto flusso di soluzione nell'ICP-MS e cioè il flusso usualmente realizzato in CE, tipicamente di $\mu\text{L}/\text{min}$, e deve essere portato a mL/min , tipico del dell'ICP; 3) tutti gli analiti devono raggiungere l'ICP-MS in quanto deve essere correttamente rappresentata la composizione della soluzione da analizzare. [10] Esistono diversi tipi di interfaccia per combinare CE con ICP-MS, tra i più comuni l'interfaccia con flusso di scorrimento, l'interfaccia senza flusso di scorrimento e l'interfaccia di generazione di idruro. La più indicata è l'interfaccia con flusso a scorrimento (sheath flow) perché permette la chiusura del circuito elettrico per CE e l'adeguamento della portata del flusso in uscita dal capillare e quello necessario per ICP-MS. È importante, inoltre, evitare volumi morti di campione e instabilità nel flusso per non allargare i picchi o trovarli scodati. Per ovviare a quest'ultimi problemi si può ricorrere ad uno spruzzatore e una camera di nebulizzazione ad alta efficienza (DIHEN, direct-injection high-efficiency nebulizer) con bassi volumi morti. [10]

Esperimento CE-ICP-MS: preparazione degli standard, ottimizzazione della strumentazione e calibrazione

Si preparano le soluzioni standard di arsenito di sodio (Na_3AsO_3), arseniato di sodio (Na_3AsO_4), arsenocolina (AsC), arsenobetaina (AsB), DMA e MMA 1000 mg/L in acqua deionizzata ($18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) e mantenute a 4°C e al riparo dalla luce. [10]

La soluzione tampone necessaria per il capillare CE (HP^{3D}CE Agilent Technologies) si prepara con fosfato di sodio diidrogenato (NaH_2PO_4) e acido borico (H_3BO_3) e si aggiusta il pH con NaOH 0,1 M fino al pH ottimale per la separazione pari a 9. Per un buon elettroferogramma (buona separazione dei picchi e basso tempo di ritenzione) la soluzione tampone prevede una concentrazione 15 mM con rapporto fosfato:borato pari a 2:3 e quindi NaH_2PO_4 6 mM e H_3BO_3 9 mM, mentre il voltaggio applicato è pari a 25 kV. [10]

Il liquido per il flusso di scorrimento per la camera di nebulizzazione dell'interfaccia CE-ICP-MS realizzato è una soluzione di rodio nitrato $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 100 $\mu\text{g}/\text{L}$, ottenuta a partire da uno standard, disciolto in metanolo al 6% V/V. [10]

Il capillare di silicio fuso lungo 60 cm e di diametro interno 75 μm è inizializzato facendo scorrere NaOH 1 mol/L per 1 ora, seguita da NaOH 0,1 mol/L per un'ora, H_2O per 30 minuti ed infine la soluzione tampone per 60 minuti. Prima di ogni corsa viene invece fluito con NaOH 0,1 M, H_2O e soluzione tampone per due minuti, rispettivamente. Il campione è inserito con iniezione a pressione a 50 mbar per 10 secondi per un volume di iniezione di 72,6 μL . [10]

La velocità di flusso dell'Argon nella torcia al plasma (Agilent 7500ce ICP-MS, Agilent Technologies) è settata a 1,05 L/min per il carrier gas ed il detector dello spettrometro di massa è impostato al valore di m/z pari a 75 per As. [10]

I parametri ottimizzati ai fine dell'esperimento sono riassunti nella figura 7.

parameter	value/remark
ICP-MS Parameters	
RF power	1500 W
sample depth	8.0 mm
plasma gas flow rate	1.5 L/min
carrier gas flow rate	1.05 L/min
makeup gas flow rate	0.10 L/min
dynamic reaction cell	off
monitored isotope(<i>m/z</i>)	⁷⁵ As, ⁸² Se
CE Parameters	
fused silica capillary	75 μm id × 60 cm length
buffer	NaH ₂ PO ₄ (6 mM), H ₃ BO ₃ (9 mM), pH 9.0
voltage	+25 kV
temperature	25 °C
sample injection	hydrodynamic 10 s (50 mbar), 72.6 nL
preanalysis rinse	0.1 M sodium hydroxide (2 min)
deionized (DI) water (2 min)	
running buffer (2 min)	
Interface	
nebulizer	CE-ESI-MS sprayer
sheath liquid	100 μg L ⁻¹ Rh(NO ₃) ₃ , 6% methanol
sheath flow rate	4 μL/min

Figura 4 Condizioni ottimizzate per l'esperimento CE-ICP-MS. [10]

Come interfaccia tra CE e ICP-MS è stato utilizzato un'elettrospray (CE-ESI-MS) come nebulizzatore per ICP-MS. [10]

In dettaglio, il capillare CE è inserito ed esteso in un piccolo tubo di acciaio inossidabile che finisce nello spruzzatore. Attraverso questo tubo è immesso il liquido di scorrimento (nitrato di rodio 100 μg/L in metanolo al 6% V/V) che è nebulizzato assieme al campione, come si può vedere nella figura 8. Una volta che gli analiti hanno percorso il capillare CE, infatti, prima di finire la loro corsa sono miscelati con la soluzione del flusso di scorrimento e direttamente nebulizzati dal carrier gas al fine di ottenere una buona atomizzazione e un'efficiente ionizzazione. [10]

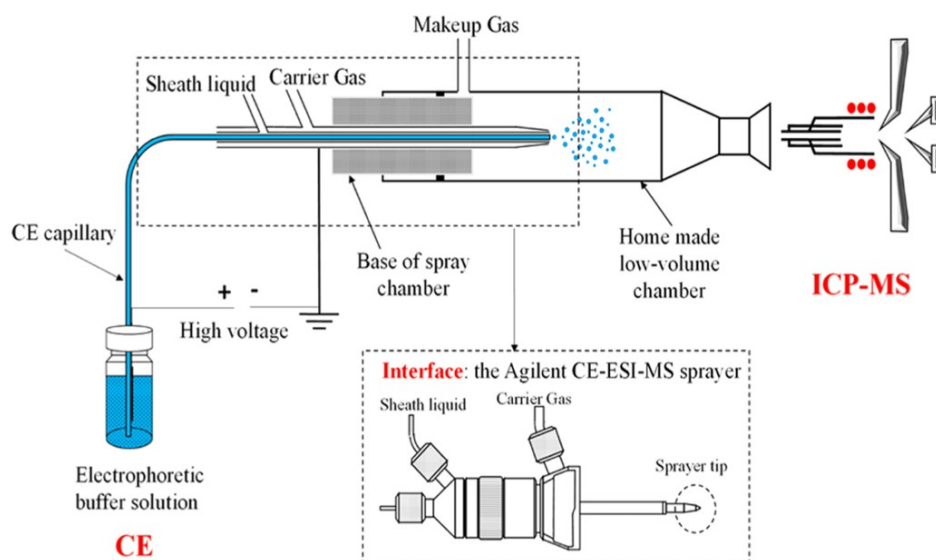


Figura 5 Schema a blocchi dell'interfaccia tra CE e ICP-MS. [10]

La velocità del liquido di scorrimento è fondamentale poiché influenza la separazione e la sensibilità. Si imposta pari a 4 $\mu\text{L}/\text{min}$ e viene mantenuto costante tramite una pompa (Agilent 1200 series). Si ottiene così una riduzione del flusso laminare e un'efficiente trasporto degli analiti verso la torcia al plasma. [10]
L'elettroferogramma di calibrazione che si ottiene è illustrato in figura 9.

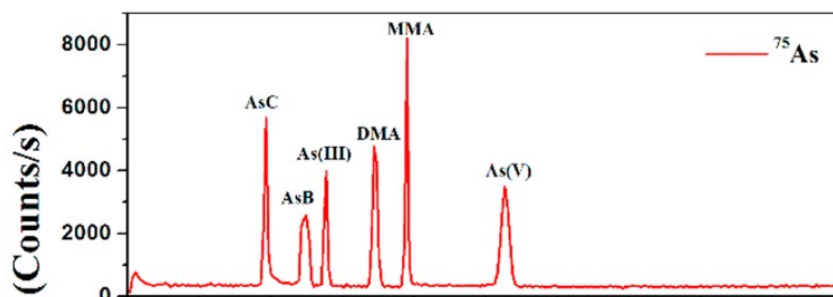


Figura 6 Elettroferogramma ottenuto con CE-ESI-MS con nebulizzatore DIHEN (As 100 microgrammi/L). Sulle ascisse il tempo di ritenzione ad intervalli di 1 minuto. [10]

L'intensità del segnale all'analizzatore dello spettrometro è aumentata grazie alla presenza del metanolo 6%V/V utilizzato per preparare la soluzione del flusso di scorrimento del nebulizzatore: questo effetto prende il nome di effetto di miglioramento del carbonio. Gli ioni C^+ possono condurre il trasferimento di elettroni dalla molecola di analita agli ioni carbonio, migliorando la ionizzazione positiva dell'analita e quindi l'area dei picchi al detector. [10]

La calibrazione basata sull'area dei picchi che si ottiene con i parametri ottimizzati produce un coefficiente di correlazione $r^2 > 0,998$ per le soluzioni preparate con concentrazioni che vanno dai 5 ai 200 $\mu\text{g}/\text{L}$, come si può vedere in figura 10. [10]

analyte	linear range ($\mu\text{g L}^{-1}$)	correlation coefficient	Limit of Detection, LOD		RSD ^c (%)	
			($\mu\text{g L}^{-1}$) ^a	(fg) ^b	retention time	peak area
AsC	5–200	0.9997	0.21	15.6	0.74	0.88
AsB	5–200	0.9995	0.37	26.5	0.72	0.72
As(III)	5–200	0.9995	0.25	17.8	1.02	2.22
DMA	5–200	0.9999	0.21	15.5	0.76	3.28
MMA	5–200	0.9996	0.11	7.8	1.04	1.71
As(V)	5–200	0.9989	0.22	15.9	1.23	0.91

Figura 7 Dati ottenuti dalla calibrazione di CE-ICP-MS. ^acalcolato con il parametro 3σ ricavato dai picchi. ^bDL assoluto sulla base del volume di iniezione di 72,6 μL . ^cconcentrazione standard 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ di arsenico. [10]

Dalla figura 10 si può vedere il più basso limite di rilevabilità (in termini di As) si ottiene per MMA pari a 0,11 $\mu\text{g}/\text{L}$ e il più alto si ha l'arsenobetaina pari a 0,37 $\mu\text{g}/\text{L}$. [10]

Utilizzo della cromatografia per la speciazione dell'arsenico

Esistono diverse tecniche cromatografiche caratterizzate dallo stato fisico della fase mobile e della stazionaria (cromatografia liquida o gassosa) e, all'interno di esse, sulle caratteristiche della fase stazionaria che può effettuare la separazione per ripartizione, adsorbimento, esclusione dimensionale, scambio ionico, eccetera. [6]

L'efficienza di una colonna cromatografica dipende dal numero di piatti ($N_a = \left(\frac{t_a}{\sigma_a}\right)^2$), dal fattore di capacità medio k' (proporzionale al tempo di ritenzione t degli analiti) e dalla costante di selettività ($\alpha = \frac{k'_b}{k'_a} \geq 1$, dove k'_a è il fattore di capacità dell'analita a meno ritenuto e ugualmente per l'analita b più ritenuto). Quest'ultimo parametro è il più versatile se si intende migliorare la risoluzione cromatografica e la separazione dei picchi perché è quello che è possibile variare più estesamente. [6]

Per la tipologia di analiti in questione, la tecnica cromatografica ideale è la cromatografia ionica con la quale si possono separare ed identificare gli analiti ionici eluiti sulla base della loro affinità con la fase stazionaria che è ionica.

Esperimento HPLIC-ICP-MS: strumentazione cromatografica e calibrazione

Contaminazioni di arsenico si possono trovare anche nelle acque salate di mari e oceani a causa movimenti dei fluidi sottostanti la crosta terrestre da cui emergono attraverso zone di faglia composti contenenti arsenico. A questo proposito è stata fatta un'analisi sulle concentrazioni di arsenico in alcuni alimenti di origine marina e nel sale proveniente da diversi mari. [11]

Il metodo prevede l'ibridazione della cromatografia liquida con fase stazionaria ionica (HPLIC) accoppiata al plasma accoppiato induttivamente con rivelazione a spettrometria di massa (ICP-MS). La tecnica garantisce un'efficiente separazione delle specie dell'arsenico e una ottima sensibilità. [11]

Il lavoro citato usa un sistema HPLC Flexar e la colonna cromatografica utilizzata è una colonna a scambio ionico Hamilton PRP X-100 di diametro interno 4,1 mm, lunghezza 250 mm e dimensione delle particelle di 10 μm . Il volume di iniezione è di 50 μL . Si utilizzano due diversi eluenti per la fase mobile: bicarbonato d'ammonio NH_4HCO_3 2 M in metanolo al 1% V/V (da una soluzione di NH_4HCO_3 99,5%) e pH 8 (eluyente A), e una miscela di nitrato d'ammonio NH_4NO_3 20 mM (da una soluzione di NH_4NO_3 99,99%) e fosfato monobasico di ammonio $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 20 mM (da una soluzione di $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 99,99%) in metanolo al 1% V/V e pH 9,2 (eluyente B). [11]

Instrument	Flexar (Perkin Elmer SCIEX, CT, USA)		
Column	Hamilton PRP X-100 (4.1 × 250 mm, 10 μm)		
Column oven temp.	Room temp.		
Injection volume	50 μL		
Mobile phase	A : 2M ammonium bicarbonate in 1% MeOH, pH 8.0		
	B : 20 mM ammonium nitrate, 20 mM ammonium phosphate in 1% MeOH, pH 9.2		
Gradient program	Time (min)	Flow rate (mL/min)	% A % B
	Equilibrium(2.0)	1.0	100 0
	0.0	1.0	100 0
	2.0	1.0	100 0
	2.5	1.5	0 100
	7.5	1.5	0 100

Figura 11 Parametri utilizzati per l'esperimento HPLC-ICP-MS. [11]

Per la separazione delle specie dell'arsenico è necessario usare una eluizione a gradiente secondo un programma molto particolare, a gradino, di modulazione delle due fasi mobili preparate. Inizialmente si flussa la fase A per 2 minuti a velocità di 1,0 mL/min e poi l'eluente B a velocità di flusso di 1,5 mL/min fino a 7,5 minuti. [11]

Le soluzioni standard di partenza sono arsenocolina AsC, arsenobetaina AsB, DMA, MMA, arsenito di sodio e arseniato di sodio dibasico eptaidrato. [11]

Dalla calibrazione degli standard opportunamente diluiti di AsC, AsB, DMA, MMA, As (III) e As (V) a diverse concentrazioni si ottengono i cromatogramma riportati in figura 12 dove i tempi di ritenzione danno il dato qualitativo e le aree dei picchi quello quantitativo. [11]

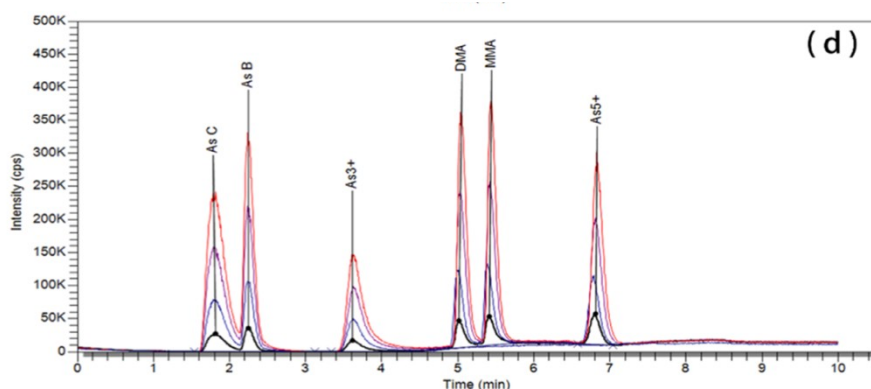


Figura 12 Cromatogramma relativo alle diverse specie di As nelle soluzioni standard. [11]

I trattamenti per la rimozione dell'arsenico

Gli equilibri acido-base e redox dell'arsenico

La forma in cui si trova l'arsenico è dipendente dal pH.

L'acido arsenioso H_3AsO_3 ha tre costanti di dissociazione pari a $\text{pK}_{a1}=9,2$, $\text{pK}_{a2}=12,1$ e $\text{pK}_{a3}=13,4$. [12]

Le costanti di dissociazione dell'acido arsenico H_3AsO_4 sono $\text{pK}_{a1}=2,1$, $\text{pK}_{a2}=6,7$ e $\text{pK}_{a3}=11,6$. [12]

Nell'intervallo di pH che va da 6 a 9 (intervallo in cui si colloca il pH di quasi tutti i corpi idrici) l'As(III) si trova prevalentemente come H_3AsO_3 mentre l'As(V) è presente come H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} . [13]

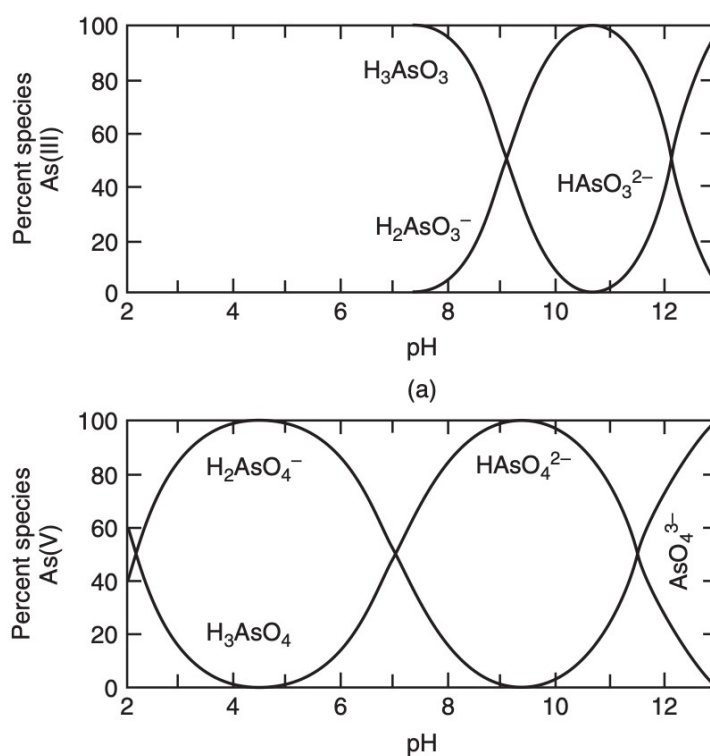


Figura 13 Diagrammi pH-% specie di arsenico. [13]

Al fine della decontaminazione da As, sono importanti le diverse forme in cui esso si trova. La speciazione dell'As influenza quindi la tipologia dei trattamenti possibili per la sua rimozione dai bacini idrici.

La figura 14 mostra un diagramma rappresentativo dei valori di potenziali standard di riduzione E_n espressi in millivolt per l'arsenico al variare del pH. [14]

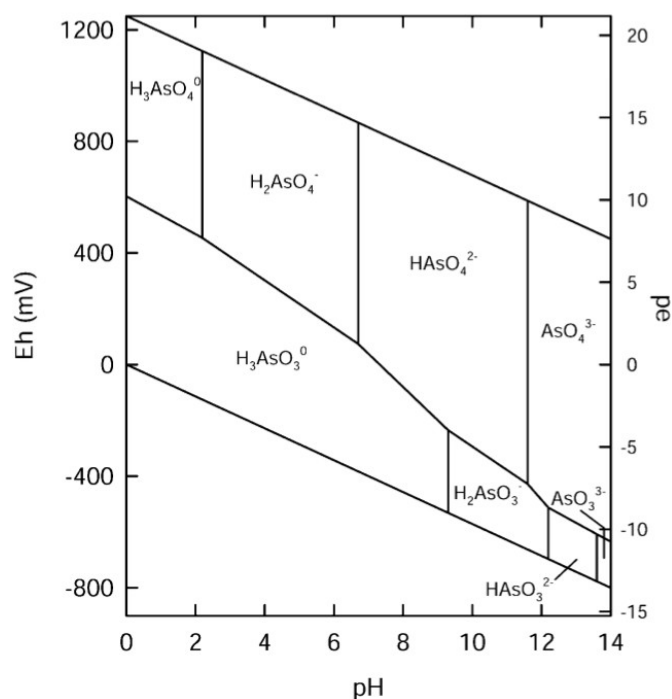


Figura 14 Diagramma E_h -pH per le specie acquose dell'arsenico a 25° C e 1 atm. [14]

In condizioni ossidanti e pH minore di 6,9 la specie prevalente è $H_2AsO_4^-$. Nell'intervallo di pH che va da 7 a circa 11,5 è presente $HAsO_4^{2-}$, mentre AsO_4^{3-} è presente solo in condizioni fortemente basiche e H_3AsO_4 in condizioni fortemente acide.

In presenza di specie riducenti e a pH minori di 9, H_3AsO_3 diventa importante, ma si vede come i bassi potenziali di riduzione possano influenzare la compresenza dell'arsenico in entrambi gli stati di ossidazione. Il potenziale di riduzione, infatti, diminuisce all'aumentare del pH e andando a pH via via più elevati lo stato di ossidazione predominante diviene il +5 e si trovano quindi in soluzione specie come $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ e AsO_4^{3-} .

In presenza di zolfo a concentrazioni non trascurabili equilibri tra l'arsenico e solfuri possono formare specie come As_2S_3 (orpimento) e AsS (realgar, As_4S_4). [13]

Introduzione ai trattamenti

Ci sono diversi modi per trattare le acque naturali. Nel caso dell'arsenico, i metodi tradizionali prevedono una iniziale ossidazione di As (III) ad As (V) seguita da adsorbimento o precipitazione, flocculazione, filtraggio con membrana e/o osmosi inversa. [12] [13] [15] [16]

Ossidare l'arsenico (III) ad As (V) permette di renderlo più adsorbibile su superfici solide attivate. Ossidanti utilizzati sono O_3 , H_2O_2 , Cl_2 , permanganato MnO_4^- e ferrato FeO_4^{2-} , tuttavia, permanganato e ozono sono ossidanti più facili da utilizzare rispetto agli altri. [15]

La coagulazione e flocculazione sono metodi importanti per rimuovere l'arsenico e l'aggiunta di un coagulante permette la rimozione di As come precipitato. [15]

I coagulanti più utilizzati sono a base di ferro e alluminio e permettono precipitazione di arsenico fino al 90% di As (V) e al 77% di As (III). [15]

L'adsorbimento di arsenico prevede che una superficie solida sia attivata per rimuovere il contaminante, che, una volta rimosso, lascia il riutilizzo di tale superficie. [15]

Adsorbenti granulari rilevanti sono l'alluminio attivato, l'idrossido ferrico granulare (GFH granular ferric hydroxide) [13], nanotubi di carbonio impregnati al ferro e strutture 3D di grafene. [12]

Ioni come carbonato acido, calcio silicato e fosfati sono primi competitori per l'adsorbimento. [15]

La filtrazione può avvenire attraverso membrana a scambio ionico, ad osmosi inversa o nanofiltrante. [15] La combinazione tra coagulazione e utilizzo di membrane filtranti può rivelarsi un metodo particolarmente efficace. [13][16]

Rimozione ottimizzata dell'arsenico attraverso coagulazione e filtraggio

Un metodo recentemente testato usato per il trattamento delle acque con contaminanti come arsenico prevede diversi step suddivisi in coagulazione seguita da precipitazione/sedimentazione, pre-filtrazione con blande membrane filtranti ed infine filtraggio con membrane ad osmosi inversa o nanofiltranti. [17]

Un importante coagulante tra i sali di ferro largamente usato per As è FeCl_3 , mentre tra i sistemi filtranti si trova il filtro a sabbia di manganese (Greensand, sabbia di glauconite rivestita di ossido di manganese), sabbia al quarzo e Alluminio Attivato (AA, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). [17]

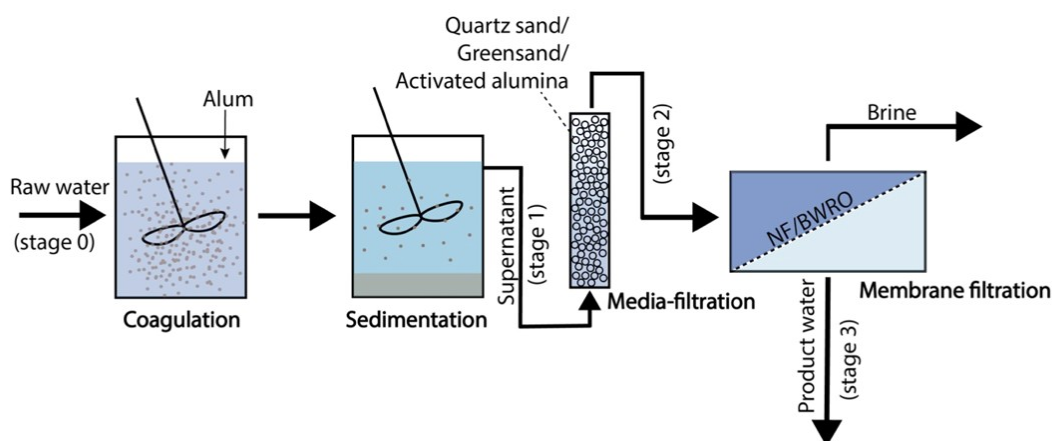


Figura 15 Procedura per il trattamento di acque con contaminanti. [17]

Come si può vedere nella figura 15, si esegue in primo luogo una coagulazione e sedimentazione con solfato di alluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) e si è visto che per un'efficiente rimozione dell'arsenico è sufficiente una concentrazione pari a 63 mg/L (10 mg di Al^{3+}/L), a pH è mantenuto pari a 6 attraverso una soluzione 1 N di NaOH. Si ottiene una concentrazione finale di As pari a $2,07 \pm 2,29$ ppb partendo da una concentrazione iniziale di As pari a $20,2 \pm 3,8$ $\mu\text{g}/\text{L}$ (concentrazioni misurate con l'utilizzo di ICP-MS). [17]

Dopo la sedimentazione si esegue un primo filtraggio con alluminio attivato ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) o Greensand (precondizionato con ipoclorito di sodio NaOCl) impaccati in una colonna di polivinilcloruro (PVC) di diametro 2,67 cm e lunghezza 61 cm e alla velocità di flusso di 11,33 mL/min. La Greensand ha una superficie caricata negativamente e la rimozione di arsenico è spinta dall'ossidazione da parte di ipoclorito di sodio con conseguente coprecipitazione e adsorbimento. Entrambi i filtri danno buoni risultati. [17]

Dopo questo passaggio si filtra attraverso membrane nanofiltranti o ad osmosi inversa e si ottiene una rimozione quasi totale della concentrazione di arsenico e comunque al di sotto del limite di legge. [17]

Si esprime il “recupero di acqua (%)” come il rapporto fra il volume di acqua filtrato con membrana e il volume di acqua immesso moltiplicato per 100. [17]

Si nota che, mentre il flusso iniziale immesso nel nanofiltro e in quello ad osmosi inversa è simile, dopo un periodo di utilizzo e all'aumentare recupero d'acqua, questo tende a decrescere, presumibilmente a causa di un'aumento della pressione osmotica dovuta ai sali disciolti e ad una possibile formazione di gesso CaSO_4 che va ad ostruire la superficie della membrana. [17]

Nella sequenza che vede coinvolte coagulazione, Greensand e trattamento con membrana nanofiltrante o ad osmosi inversa il flusso iniziale di acqua immesso è $57,05 \pm 5,16$ Litri/m²/h con membrana nanofiltrante e $51,98 \pm 2,04$ Litri/m²/h e al 90% del recupero si trova un flusso di $43,17 \pm 2,17$ Litri/m²/h e $40,81 \pm 1,18$ Litri/m²/h per la nanofiltrante e l'osmosi inversa, rispettivamente. [17]

Utilizzando come primo filtro l'alluminio attivato, si parte da un flusso di $57,54 \pm 0,81$ Litri/m²/h per la membrana nanofiltrante e $46,33 \pm 3,34$ Litri/m²/h per quella ad osmosi inversa e si arriva ad un flusso al 90% del recupero pari a $44,24 \pm 1,07$ Litri/m²/h e $38,85 \pm 3,84$ Litri/m²/h per la nanofiltrante e l'osmosi inversa rispettivamente. [17]

Si può vedere in figura 16 come combinazioni diverse di tecniche permettano ugualmente una buona riduzione della concentrazione di As. La linea color arancione indica l'accoppiamento di AA e membrana nanofiltrante NF; la linea color fuxia l'uso di AA con membrana ad osmosi inversa; la linea verde l'uso di Greensand e membrana ad osmosi inversa e la linea blu vede l'accoppiamento di Greensand e nanofiltraggio. [17]

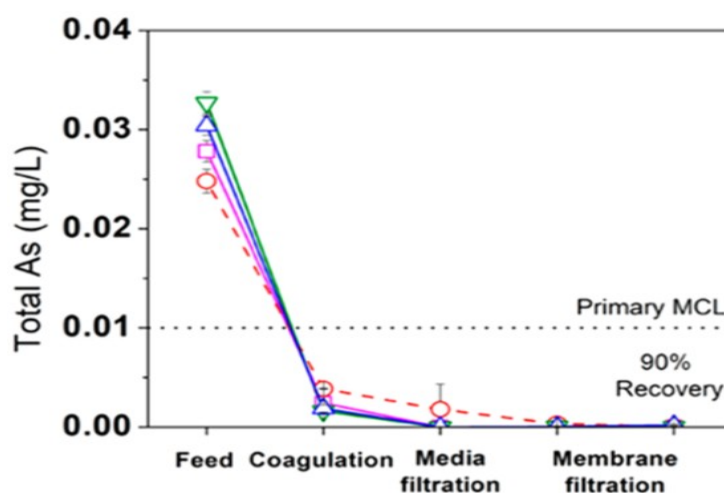


Figura 16 Concentrazione totale di arsenico nei vari step usati per la rimozione da acqua contaminata. MCL Maximum Concentration Limit. [17]

Ferrite al Cobalto e Alluminio (Co-Al-Fe) come superficie nanoadsorbente per l'Arsenico

La ferrite di cobalto (CoFe_2O_4) sostituita con alluminio è risultato un buon adsorbente per l'arsenico, sia nel suo stato di ossidazione +3 che +5. [12]

Adsorbenti costituiti con ossidi metallici, in particolare eterometallici, vantano di diverse caratteristiche come elevata cristallinità, estesa area superficiale con presenza di pori dai 15 ai 200 Å (mesoporosità) e alti valori di pH a “point zero charge” (PZC), valori di pH in cui l'ossido metallico risulta neutro complessivamente. [12]

L'adsorbimento supportato da processi ossidoriduttivi in materiali contenenti il Ferro zerovalente (Fe (0)) permette la riduzione dell'arsenico solubile (negli stati di ossidazione +3 e +5) in arsenico zerovalente insolubile in soluzione acquosa e quindi una facile separazione grazie alle tecniche di filtrazione. Inoltre, si nota un aumento delle prestazioni adsorbenti dell'ossido metallico con la presenza di alluminio. [12]

Sotto questo aspetto, la presenza di cobalto, con i suoi stati di ossidazione variabili, facilita l'ossidazione del contaminante da eliminare. [12]

La ferrite di cobalto sostituita con alluminio ottimizzata risulta avere formula bruta $\text{Co}_{0,9}\text{Al}_{0,2}\text{Fe}_{1,7}\text{O}_4$, valore di pH_{PZC} pari a 6,8 e percentuali in peso dei diversi elementi pari a 34,27% per il ferro, 29,97% per il cobalto, 3,15% per l'alluminio e 32,61% per l'ossigeno (dati che si ottengono attraverso spettroscopia EDX). Un'immagine del cristallo così costituito si può vedere nella figura 17. [12]

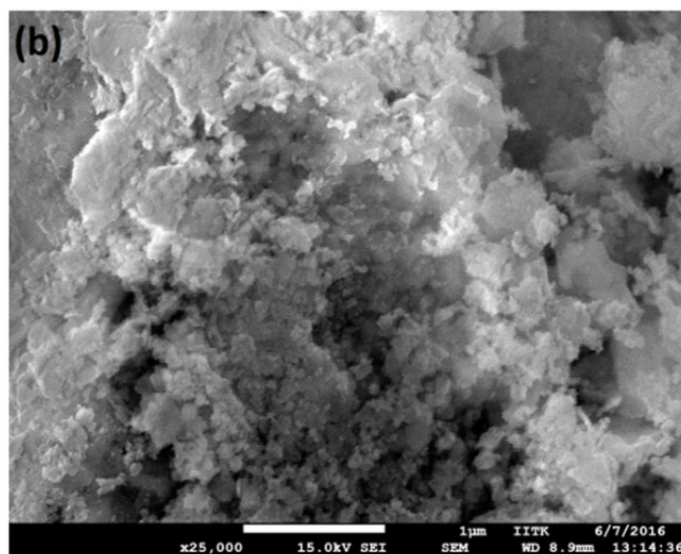


Figura 17 Immagine ottenuta al microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM) di Co-Al-Fe. [12]

Per verificare le prestazioni del composto adsorbente vi si aggiungono aliquote di una soluzione di 100mL contenente 57,6 ppm di As (III) e 24 ppm di As (V) e si agita per 24 ore. Dopodiché si filtra e si essicca e si effettuano analisi qualitative (come spettroscopia IR) e quantitative (come adsorbimento isoterma o esperimenti a diverso pH e analisi ICP-OES). [12]

Una volta adsorbito l'arsenico, immagini al microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (FESEM) permettono di vedere gli agglomerati e la flocculazione dell'As nel materiale adsorbente, come in figura 18. [12]

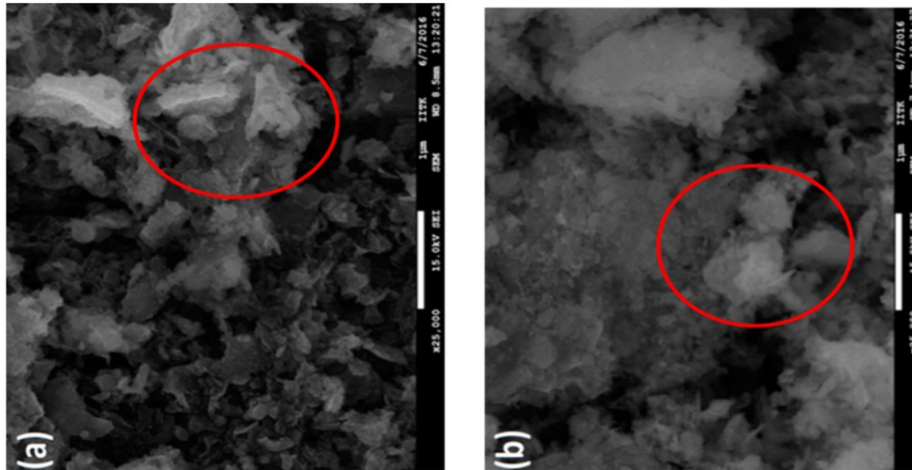


Figura 18 FESEM di As (III) (a) e As (V) (b) adsorbito su Co-Al-Fe a pH 7,0 dopo 24 ore. [12]

La flocculazione si ipotizza sia dovuta principalmente ai legami As-OH che si formano dopo la reazione con le specie dell'arsenico. [12]

La cinetica dell'adsorbimento (figura 19) mostra che la superficie adsorbente è saturata in pochi minuti. Questo è dovuto all'elevata disponibilità di siti in cui l'As può alloggiarsi. [12]

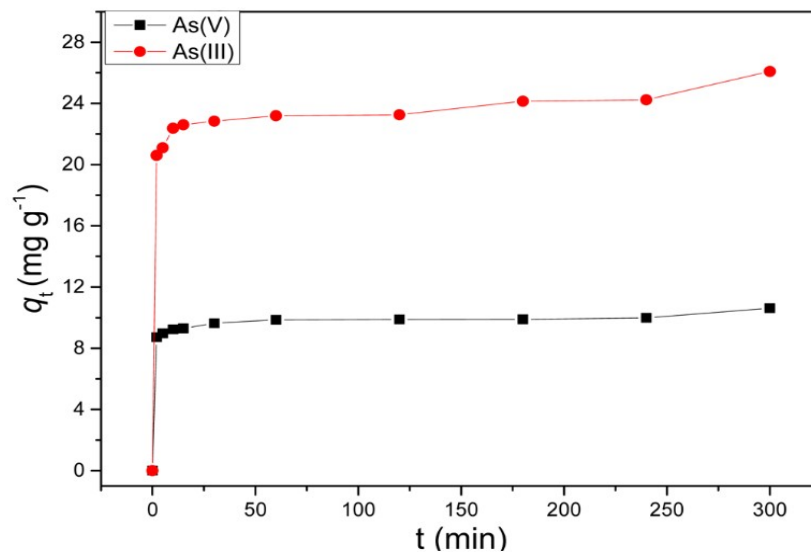


Figura 19 Cinetica di adsorbimento di As (III) e As (V) a Co-Al-Fe a pH 7 e concentrazione di adsorbente 1 g/L (q_t è la capacità adsorbente al tempo t espressa in mg di As su grammi di adsorbente). [12]

Le velocità di adsorbimento sono espresse nella figura 20.

As	k_2 (g mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)
As(III)	0.011	25.5	0.996	26.01
As(V)	0.038	10.36	0.997	10.62

Figura 20 Velocità di adsorbimento (k_2), capacità adsorbente all'equilibrio (q_e) e coefficiente di correlazione (R^2) per As (III) e As (V). [12]

Lo studio di adsorbimento isoterma a pH 7 mostra per l'As (V) una capacità di carico satura a concentrazioni di equilibrio più elevate, anche se l'As (III) ha mostrato una miglior attitudine all'adsorbimento, come si può vedere nella figura 21. [12]

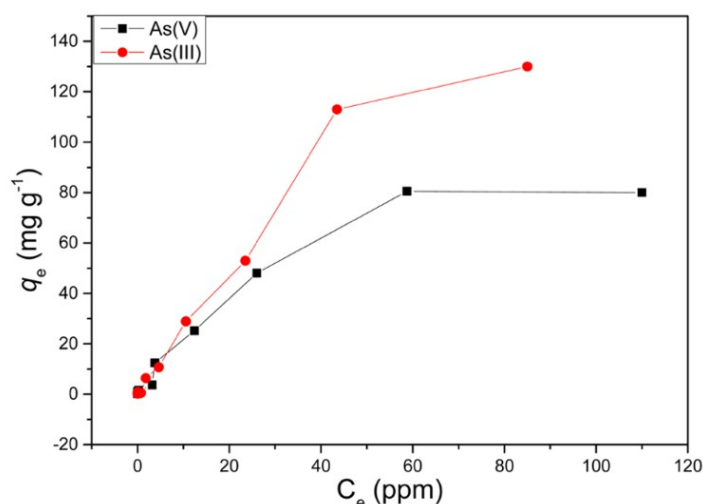


Figura 21 Adsorbimento isoterma di As (III) e As (V) su Co-Al-Fe a pH 7 dopo 24 ore (q_e capacità adsorbente all'equilibrio, C_e concentrazione di As all'equilibrio). [12]

La capacità massima di carico per As (III) risulta essere 130 mg/g mentre per As (V) è 76 mg/g quando l'adsorbente è aggiunto in concentrazione pari a 0,5 g/L e a pH 7. [12]

Utilizzando come materiale adsorbente la ferrite di cobalto sostituita con alluminio, si vede che partendo da una soluzione contenente arsenico 100 μ g/L si arriva a 7,9 μ g/L, ovvero ad una concentrazione al di sotto del limite previsto dalla legge. [12]

Variando il pH a cui sono stati fatti gli esperimenti si può vedere come il pH non influenzi molto l'adsorbimento, ad eccezione del pH per As (III), in cui si può vedere un forte comportamento complessante, e del pH 9 per As (V). [12]

L'andamento di Q_t (mg/g) con il variare del pH è mostrato in figura 22.

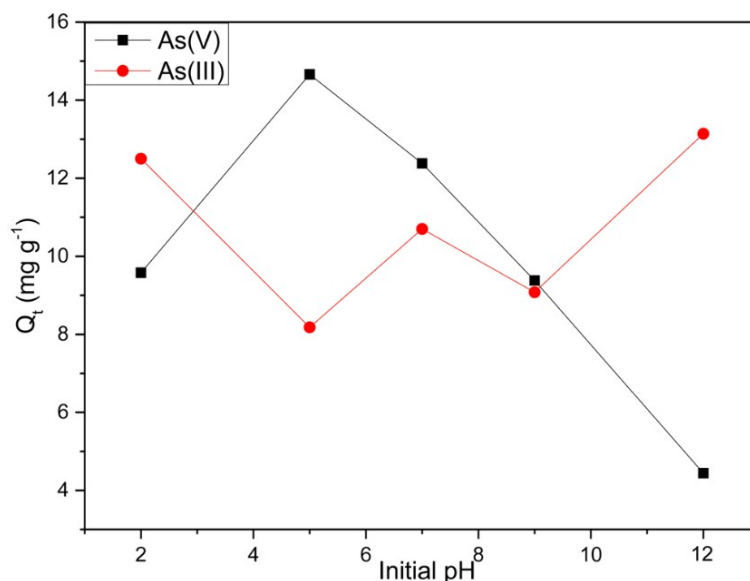


Figura 22 Effetti del pH sull'adsorbimento di As (III) e As (V) sull'adsorbente a Co-Al-Fe. [12]

Per As (V) si riscontra un miglior adsorbimento a pH 5 ($Q_t=14,66$ mg/g) grazie all'ossido metallico parzialmente carico (pH_{PZC} circa 6,8) e all'acido arsenico H_3AsO_4 singolarmente deprotonato (pK_a circa 2,1) e quindi carico negativamente. [12]

Per As (III) si nota un buon adsorbimento sia a pH acidi ($Q_t=12,5$ mg/g), presumibilmente dovuto all'ossidazione dell'Arsenico (III) ad Arsenico (V), che a pH basici, attorno al 9 ($Q_t=13,14$ mg/g), grazie agli equilibri acido-base dell'acido arsenioso (pK_{a1} circa 9,2 e pK_{a2} circa 12,1). [12]

I potenziali redox dell'Arsenico sono mostrati in figura 23. [12]

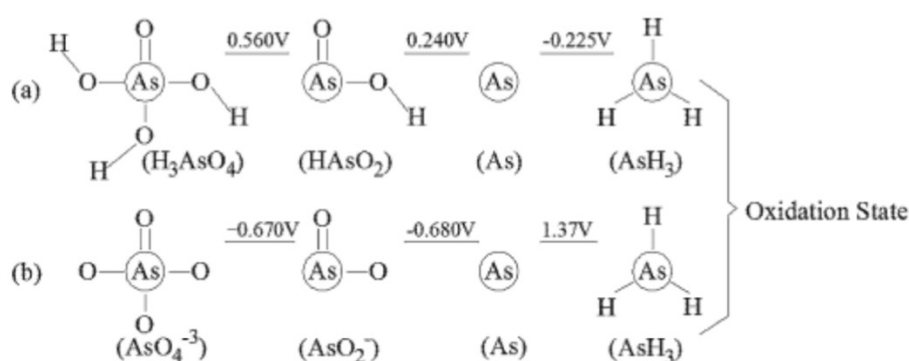


Figura 23 Potenziali redox dei diversi stati di ossidazione dell'Arsenico in condizioni acide (a) ed in condizioni basiche (b). [12]

Una nuova membrana filtrante di polivinilidene difluoruro (PVDF) funzionalizzata all'ossido di grafene

Un recente miglioramento è stato fatto sulla distillazione a membrana. [18]

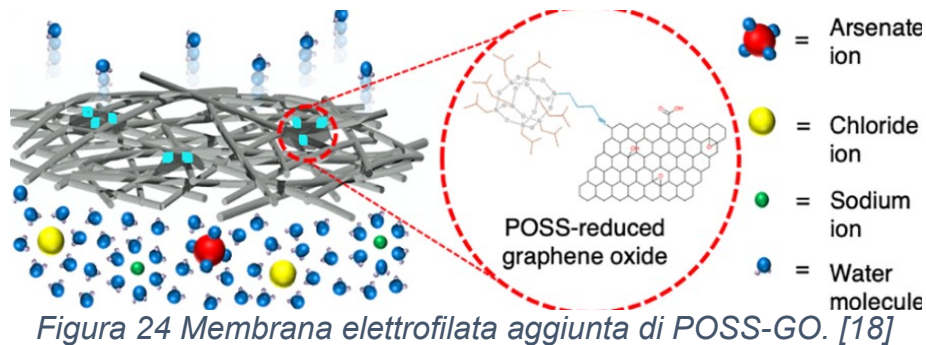
I metodi generali sopra descritti richiedono spesso molti passaggi per ottenere un risultato soddisfacente. [18]

La distillazione a membrana è una tecnica robusta e semplice per la rimozione di contaminanti chimici nelle acque e si basa sul passaggio di acqua attraverso membrane a pori di pochi μm . [18]

La nuova membrana è costituita da un polimero di polivinilidene difluoruro (PVDF) aggiunto di ossido di grafene funzionalizzato al sesquiossano oligomero poliedrico (POSS) superidrofobico, come si vede in figura 24. [18]

Il POSS ha una struttura a gabbia in cui atomi di silicio e ossigeno vanno a formare la più piccola particella di silice (SiO_2) possibile. [18]

Queste membrane elettrofilate ad alte prestazioni sono migliorate dall'aggiunta di ossido di grafene funzionalizzato con POSS. [18]



Le caratteristiche microscopiche di queste membrane sono visibili ai microscopi ottici, come si può vedere nell'immagine 25. [18]

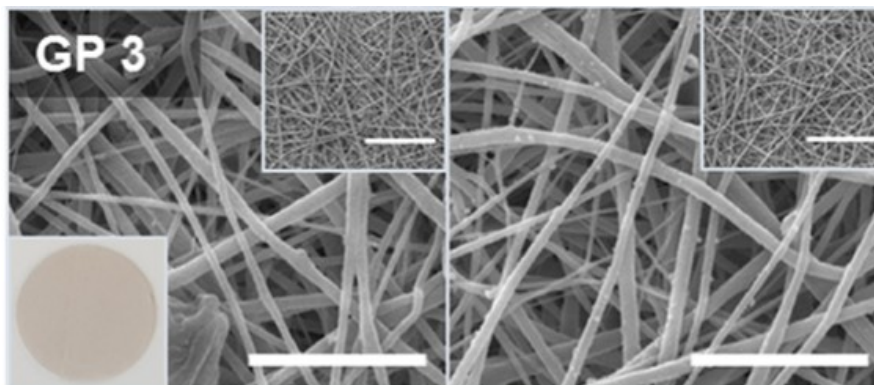


Figura 25 Immagine ottenuta al microscopio ottico della membrana PVDF aggiunta di POSS-GO al 3% del peso del polimero. [18]

La parte sinistra della figura 25 mostra la membrana prima della distillazione dell'acqua, mentre quella destra mostra la membrana dopo 24 ore di utilizzo. [18]

La membrana così costituita da molecole ibride organiche-inorganiche ha una buona stabilità termica e proprietà meccaniche dei polimeri grazie alle forti interazioni idrofobiche con la matrice, che essendo aggiunta in modo covalente all'ossido di grafene garantisce la superidrofobicità. [18]

Conclusione

I bacini idrici che sono utilizzati come fonte di acqua potabile destinata al consumo umano devono essere privi di contaminanti pericolosi per la salute come l'arsenico.

Quest'ultimo è stato dichiarato cancerogeno dallo IARC e il limite di legge prevede una concentrazione minore uguale a 10 µg/L.

Le forme più tossiche dell'arsenico sono le specie inorganiche, As (III) e As (V), mentre si sono rivelate meno pericolose, ma comunque da monitorare, le specie organiche dell'arsenico, come MMA e DMA.

L'arsenico destabilizza la doppia elica del DNA attraverso la formazione di specie ossidanti che derivano dalla variazione del numero di ossidazione da +3 a +5 dell'arsenico. Inoltre specie ioniche dell'arsenico interagiscono con amminoacidi carichi positivamente presenti nelle proteine, limitandone la funzione.

Nel nord del Lazio, attraverso uno studio sulla popolazione di Viterbo, provincia ampiamente interessata dalla contaminazione dell'arsenico nei bacini idrici, si è visto come l'esposizione prolungata all'arsenico oltre al limite di legge porti allo sviluppo di tumori alla prostata, ai polmoni, alla vescica, ai reni e alla pelle e altri disturbi legati al sistema cardiovascolare e ormonale.

La principale fonte di arsenico nei bacini idrici laziali sono le rocce vulcaniche ricche di contaminante in cui sono contenuti questi bacini e le correnti idrotermali presenti in profondità permettenti il trasporto dell'arsenico in bacini più superficiali.

Il basso potenziale di riduzione dell'arsenico porta alla compresenza di As (III) e As (V) nelle acque ai pH dei corpi idrici.

I metodi più accurati per rilevare la concentrazione di arsenico vedono coinvolti l'ICP-MS come metodo di rilevazione, previa calibrazione con standard noti, mentre l'uso di HPLC o Elettroforesi Capillare per la separazione delle diverse specie dell'arsenico (speciazione). Con questi metodi si ottengono bassi limiti di rilevabilità (nell'ordine del ppb o meno) ed un'efficiente separazione delle diverse specie.

Per rimuovere l'arsenico presente nelle acque la procedura classica prevede una prima coagulazione con sali a base di ferro o alluminio seguita da sedimentazione, un primo filtraggio con blande membrane per eliminare la maggior parte del precipitato e un'ultima filtrazione con membrane più performanti come membrane ad osmosi inversa o nanofiltranti.

La rimozione dell'arsenico rimane comunque un problema a causa della matrice complessa che è l'acqua di falda, anche se lo studio di nuovi materiali vede aprire le strade verso soluzioni sempre più efficienti per la rimozione dell'arsenico, come per esempio nuove superfici adsorbenti specifiche per l'arsenico, o lo studio di membrane filtranti ad alte prestazioni come quelle al grafene.

Bibliografia

- [1] <https://www.issalute.it/index.php/la-salute-dalla-a-alla-z-menu/a/acqua-potabile#bibliografia> ; accesso in rete 16/02/2022
- [2] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0054&from=EN> ; accesso in rete 16/02/2022
- [3] <https://www.gazzettaufficiale.it/eli/id/2001/03/03/001G0074/sg> ; accesso in rete 15/02/2022
- [4] Housecroft C. E.; Sharpe A. G. *Inorganic Chemistry*, Pearson, Barcelona (2012), 486-541
- [5] Cinti D; Vaselli O; Poncia PP; Brusca L; Grassa F; Procesi M; Tassi F, *Enviromental Polluton*, **2019**, 253, 525-537
- [6] Holler; Skoog; Crouch *Chimica Analitica Strumentale*, EdiSES, Napoli (2009), 291-292, 778-779, 816, 822, 867-874, 997
- [7] Platanius L. C. *The Journal of Biological Chemistry*, **2009**, 284, 18583-18587
- [8] Kitching K. T. "Arsenic's Interactions with Macromolecules and its Relationship to Carcinogenesis" *Biological Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*, Wiley J. and Sons (Ed), Hongzhe Sun: 2011, 19-51
- [9] D'Ippoliti D; Santelli E; De Sario M; Scortichini M; Davoli M; Michelozzi P, *PLoS ONE*, **2015**, 10(9), 1-19
- [10] Liu L.; Yun Z.; He B.; Jiang G. *Analitical Chemistry*, **2014**, 86, 8167-8175
- [11] Hwang I. M.; Lee H. M.; Lee H. W.; Jung J. H.; Moon E. W.; Khan N.; Kim S. H. *ACS Omega*, **2021**, 6, 19427-19434
- [12] Penke Y. K.; Anantharaman G.; Ramkumar J.; Kar K. K. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2017**, 9, 11587-11598
- [13] Crittenden J. C.; Trussell R. R.; Hand D. W.; Howe K. J.; Tchobanoglous G. *MWH's Water Treatment: Principles and Design* (2012), 165-224, 1529-1624
- [14] Smedley P. L.; Kinniburgh D. G. *Applied Geochemistry*, **2002**, 17, 517-568
- [15] Ruidas B. C.; Pal D. B. "Biosorption of Arsenic from Wastewater" *Biosorption for Wastewater Contaminants*, Wiley J. and Sons (Ed), 2022, 269-283
- [16] Lytle D.; Sorg. J. T.; Frietch C. *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY*, **2004**, 38, 5365-5372
- [17] Jung B.; Menk D.; Watts M. J.; Jassby D. *ACS EST Water*, **2021**, 1, 1380-1389
- [18] Leaper S.; Cáceres E. O. A.; Luque-Alled J.M.; Cartmell S. H.; Gorgojo P. *ACS Applied Polymer Materials*, **2021**, 3, 1854-1865