



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

**DIPARTIMENTO SCIENZE E INGEGNERIA DELLA MATERIA, DELL'AMBIENTE ED
URBANISTICA (SIMAU)**

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA CIVILE E AMBIENTALE

**VALORIZZAZIONE DI SOTTOPRODOTTI INDUSTRIALI IN COMPOSITI PER LA
DEPURAZIONE AMBIENTALE**

**ENHANCEMENT OF INDUSTRIAL BY-PRODUCTS IN COMPOSITES FOR
ENVIRONMENTAL PURIFICATION**

Relatrice: Chiar.ma

Prof.ssa Maria Letizia Ruello

Tesi di Laurea di:

Filippo Gigli

Correlatrice: Chiar.ma

Prof.ssa Chiara Giosuè

Anno accademico 2021/2022

Sommario

ABSTRACT	4
INTRODUZIONE	5
1 - I PFAS	6
2 - I METALLI PESANTI	12
3 - I SOTTOPRODOTTI INDUSTRIALI	15
4- L'OSSIDAZIONE ELETTROCHIMICA DEI PFAS	17
5- PRESENTAZIONE DEL MATERIALE	23
6- PIANO SPERIMENTALE	26
7- RISULTATI (I PARTE): MISURA DELLE CONCENTRAZIONI	31
7.1 CONFRONTO TRA GLI ZERI.....	31
7.2 CONFRONTO TRA IL PBS 0 E I VARI PBS 360.....	33
7.3 CONFRONTO TRA IL WATER 0 E I VARI WATER 360.....	35
7.4 CONFRONTO TRA IL LL 0 E I VARI LL 360.....	37
8- RISULTATI (II PARTE): CORRELAZIONE CONCENTRAZIONE – pH PER GLI ELEMENTI PRESENTI IN MAGGIORE CONCENTRAZIONE	39
8.1 CORRELAZIONE CONCENTRAZIONE – pH PER IL MAGNESIO.....	39
8.2 CORRELAZIONE CONCENTRAZIONE – pH PER IL CALCIO.....	41
8.3 CORRELAZIONE CONCENTRAZIONE – pH PER IL FERRO.....	43
8.4 CORRELAZIONE CONCENTRAZIONE – pH PER IL LITIO.....	45

8.5 CORRELAZIONE CONCENTRAZIONE – pH PER IL TUNGSTENO.....47

9- CONCLUSIONI.....49

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA.....50

ABSTRACT

L'attività di ricerca svolta nell'ambito della seguente tesi mira alla valorizzazione di sottoprodotti industriali in compositi per la depurazione ambientale, in particolare grazie ad elettrodi che catturano inquinanti tramite ossidazione elettrochimica.

Di questi elettrodi è stata testata l'efficacia di rimozione in un precedente studio. Nel nostro lavoro, che è a valle del precedente, ci occuperemo, invece, di verificare eventuali effetti collaterali dell'ossidazione, ovvero il possibile rilascio di pericolosi sottoprodotti di ossidazione, vale a dire metalli pesanti, in tre diverse matrici, che sono acqua distillata, acqua superficiale, e liciato di discarica.

The research activity carried out as part of the following thesis aims at the valorization of industrial by-products into composites for environmental purification, specifically by means of electrodes that capture pollutants through electrochemical oxidation.

The removal efficiency of these electrodes was tested in a previous study. In our work, which is downstream of the previous one, we will, on the other hand, test for possible side effects of oxidation, that is, the possible release of hazardous oxidation byproducts, namely heavy metals, in three different matrices, which are distilled water, surface water, and landfill liciate.

INTRODUZIONE

Negli ultimi decenni si è diffuso un gruppo di sostanze che, grazie alle loro proprietà, si prestano a svariate applicazioni in moltissimi settori come il tessile, l'edilizia e le automotive. Queste sostanze, di cui parleremo dettagliatamente nel capitolo seguente, sono i PFAS. Si tratta di sostanze altamente inquinanti che si ritiene possano essere responsabili di gravi danni sia per la salute umana sia per l'ambiente.

I PFAS contaminano sistematicamente i liciati di discarica, ma, negli ultimi anni, sono arrivati a contaminare anche le acque di falda, cioè quelle usate per il consumo umano.

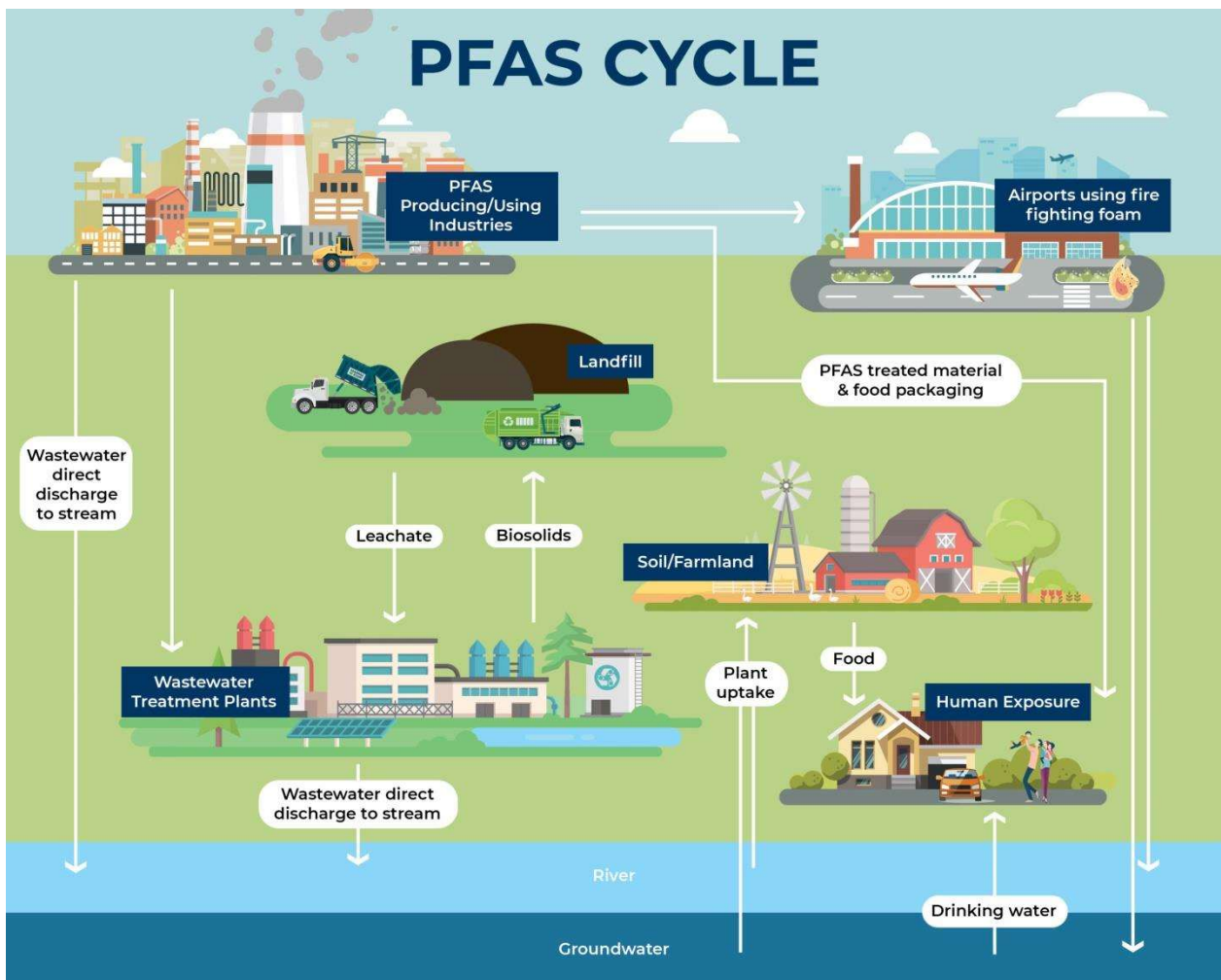
Questo fenomeno lo si può vedere soprattutto negli Stati Uniti, ma comincia ad essere frequente anche in Italia. Per questo, può essere necessario utilizzare degli elettrodi per decontaminare, tramite ossidazione elettrochimica, sia le acque di falda sia i liciati e non solo: gli elettrodi, infatti, possono essere usati per decontaminare anche reflui industriali che, in questo modo, diventano sottoprodotti e trovano, così, una nuova applicazione.



CAPITOLO 1

I PFAS

I **PFAS**, acronimo inglese di PerFluorinated Alkylated Substances, ossia sostanze perfluoroalchiliche (o acidi perfluoroacrilici), dotate di proprietà tensioattive, sono un gruppo di sostanze persistenti e molto diffuse che rappresentano un notevole problema per la salute umana a causa della loro bioaccumulazione.



Ciclo dei PFAS

I PFAS sono composti chimici impiegati, per lo più, in campo industriale. Si tratta di *catene alchiliche idrofobiche fluorurate*, ossia acidi molto forti, utilizzati in forma liquida, aventi una

struttura chimica che dona loro particolare stabilità termica e li rende resistenti ai principali processi di degradazione.

Sin dagli anni Cinquanta, i PFAS vengono impiegati in diversi ambiti.

- **Prodotti ad uso domestico:** i PFAS vengono utilizzati nei rivestimenti delle superfici delle pentole (per conferire loro proprietà antiaderenti). Alcuni PFAS sono utilizzati come emulsionanti, agenti umettanti o tensioattivi in detersivi, lucidanti per pavimenti e vernici al lattice. Altri vengono addizionati in prodotti *aftermarket* (come spray idrorepellenti per abbigliamento e calzature), applicati nel trattamento di tappeti, pelle, tessuti, rivestimenti e abbigliamento (ad es. Gore-Text®) per rendere i prodotti resistenti all'acqua, all'olio, al suolo e alle macchie.
- **Automotive:** i PFAS sono utilizzati come fluoropolimeri nella prevenzione di infiltrazioni di benzina e nel miglioramento dei sistemi di erogazione del carburante
- **Placcatura di metalli**
- **Carte e imballaggi:** i PFAS conferiscono proprietà oleorepellenti e idrorepellenti a numerosi prodotti come cartone, carta, e pasta di carta, inclusi quelli a contatto diretto con gli alimenti.
- **Articoli medicali:** i fluoropolimeri, grazie al loro carattere inerte e non adesivo, costituiscono dei materiali adatti per impianti/protesi mediche. Anche tessuti ad uso medicale, come teli e camici chirurgici, vengono trattati al fine di renderli impermeabili ad acqua ed olio e resistenti alle macchie.
- **Petrolio e produzione mineraria**
- **Cavi e cabling:** per le loro proprietà dielettriche, di bassa infiammabilità e per altre proprietà meccaniche, i PFAS vengono utilizzati anche in questo settore.
- **Energia:** i fluoropolimeri (come film FEP) sono applicati nella copertura di collettori solari, per aumentarne la resistenza agli agenti atmosferici.
- **Prodotti da costruzione:** le sostanze perfluoroalchiliche sono usate anche come materiali di rivestimento resistente agli incendi o agli agenti atmosferici (tessuti di vetro, piastrelle, lastre di pietra, cemento o metalli) ed in svariate applicazioni

edilizie. Inoltre, tali sostanze possono essere utilizzate come additivi (agenti livellanti, agenti di dispersione), miscelate nelle pitture (ad es. vernici al lattice portate dall'acqua) dove è necessaria una tensione superficiale molto bassa.

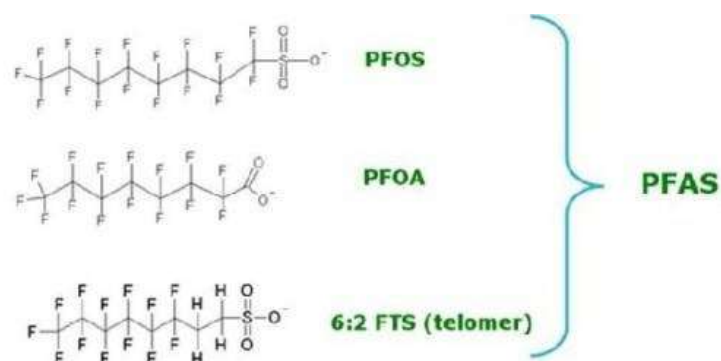
- **Elettronica:** grazie alle loro proprietà dielettriche e idrorepellenti, i PFAS sono utilizzati nei circuiti stampati, costituiti da laminati di rame su uno strato di fluoropolimero rinforzato con fibre.
- **Prodotti antincendio:** i PFAS sono utilizzati in schiume e in equipaggiamenti antincendio.
- **Aviazione, settore aerospaziale e di difesa:** sostanze perfluoroalchiliche sono usate in vari componenti meccanici; vengono anche utilizzate in fluidi idraulici come additivi, con un contenuto pari o inferiore allo 0,1%, per prevenire incendi, evaporazione e corrosione.



Prodotti contenenti PFAS

Questo vasto e vario utilizzo dei PFAS è dovuto alle loro caratteristiche *oleo e idrorepellenti*, che favoriscono l'impermeabilizzazione dei prodotti all'acqua e ai grassi, nonché alla loro stabilità chimica e termica.

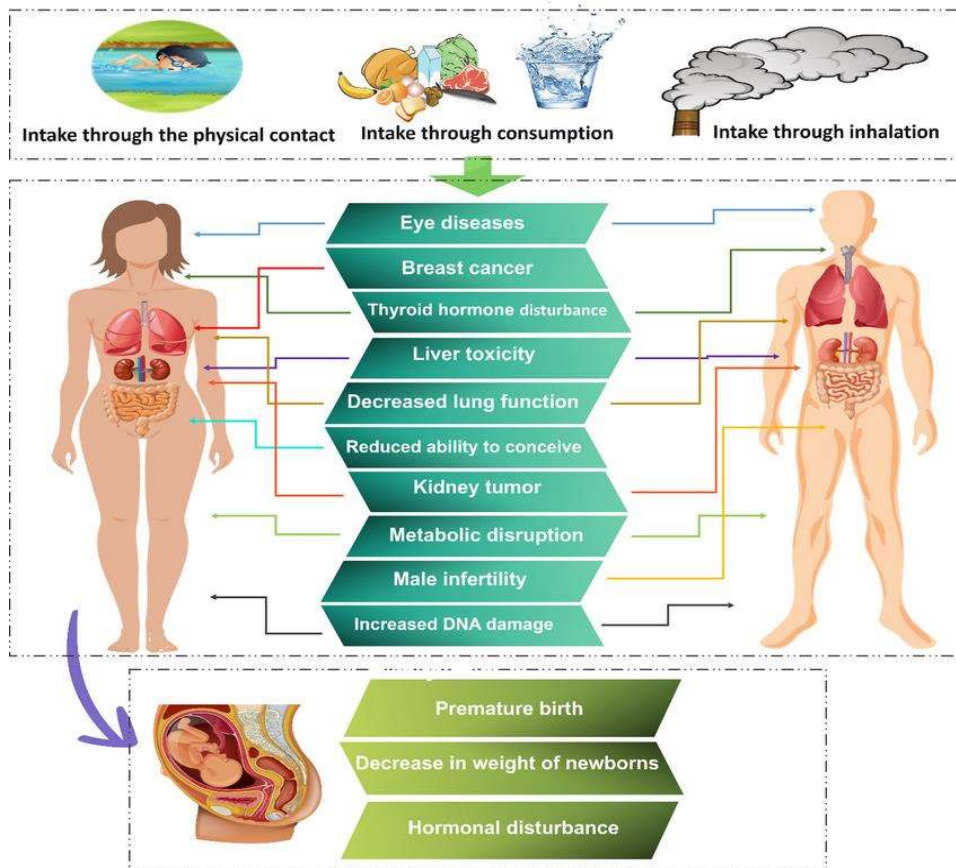
Le classi di PFAS più diffuse sono il **PFOA** (acido perfluorottanoico) e il **PFOS** (perfluorottanosulfonato. Quest'ultimo viene utilizzato, ad esempio, nelle *schiume antincendio*). A differenza dei **PFAS** a catena corta (4-6 atomi di carbonio) che presentano una persistenza nell'ambiente di qualche decina di giorni, PFOA e PFOS (8 atomi di carbonio) hanno un'elevata persistenza nell'ambiente, che supera i 5 anni.



Struttura molecolare dei PFAS

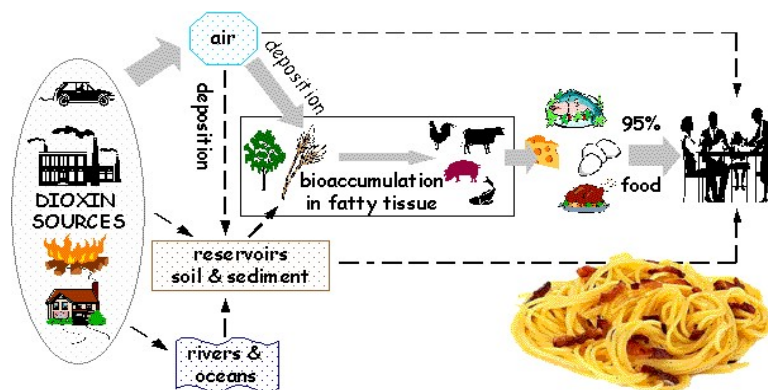
Ora, però, si stanno studiando gli effetti che queste sostanze possono avere sulla salute, perché sono ritenute i fattori di rischio per numerose patologie. Si pensa che i **PFAS** agiscano sul sistema endocrino, compromettendo crescita e fertilità, e che siano sostanze cancerogene.

Tali sostanze non avrebbero effetti immediati, ma si ritiene che la lunga esposizione ad esse provochi l'insorgenza di vari tipi di tumori, di malattie tiroidee, di coliti ulcerose e di ipertensione gravidica e, come sostenuto da alcuni studi, anche di patologie fetali e gestazionali.



Danni alla salute causati dai PFAS

Se smaltiti non correttamente o illegalmente nell'ambiente, i **PFAS** penetrano facilmente nelle falde acquifere e, attraverso l'acqua, raggiungono i campi e i prodotti agricoli, contaminandoli e contaminando, di conseguenza, anche gli alimenti.



Contaminazione da PFAS

I **PFAS** ad alte concentrazioni sono tossici per tutti gli organismi viventi, non soltanto per l'uomo, dal momento che queste sostanze tendono ad accumularsi nell'organismo mediante processi di bioamplificazione (processi che si verificano quando gli organismi in cima alla piramide alimentare assumono quantità di inquinanti superiori a quelle diffuse nell'ambiente).

Le **principali vie** di contaminazione sono dirette, tramite presenza degli stessi nei beni di consumo, oppure indirette attraverso la diffusione nell'ambiente o la bioaccumulazione nella catena alimentare. Le fonti antropogeniche primarie per il rilascio di queste sostanze sono il liciato di discarica o l'aria di discarica.



Contaminazione terreni

CAPITOLO 2

I METALLI PESANTI

Gli elettrodi utilizzati nell'ossidazione elettrochimica (procedimento di cui parleremo nel dettaglio in seguito) possono rilasciare metalli pesanti.

Con metalli pesanti si intendono tutti gli elementi chimici metallici che hanno una densità relativamente alta e che sono tossici anche in basse concentrazioni. Tra i metalli pesanti più inquinanti ricordiamo il cadmio (Cd) e il piombo (Pb).

I metalli pesanti sono naturalmente presenti nella crosta terrestre. Non possono essere degradati o distrutti.

In piccola misura, essi vengono introdotti nel nostro corpo tramite cibo, acqua o aria. In tracce, alcuni metalli pesanti (quali rame e zinco) sono essenziali per il corretto funzionamento del metabolismo umano. Tuttavia, in concentrazioni più significative, possono portare ad avvelenamento.

I metalli pesanti sono pericolosi perché tendono a bioaccumularsi, ovvero ad aumentare nel tempo la loro concentrazione all'interno di un organismo biologico, confrontata alla concentrazione del prodotto chimico nell'ambiente.

I residui si accumulano negli esseri viventi ogni volta che vengono assimilati ed immagazzinati più velocemente di quanto siano scomposti (metabolizzati) o espulsi.

I metalli pesanti possono entrare nei rifornimenti idrici attraverso scarti derivanti da consumi o industrie o, persino, per effetto della pioggia acida che, penetrando nei terreni, porta tali elementi all'interno di corsi d'acqua, di laghi, di fiumi e persino nell'acqua freatica.

Consideriamo ora alcuni effetti dei principali metalli pesanti, analizzati successivamente in questo lavoro.

- Il **cadmio** è biopersistente e, una volta assorbito da un organismo, rimane in esso per molti anni (addirittura decine nel caso degli esseri umani) prima di venire espulso. Negli uomini, in caso di esposizione prolungata, può provocare disfunzioni renali, mentre una esposizione elevata può provocare affezione polmonare ostruttiva e possibile cancro polmonare. Può anche causare problemi alle ossa, come osteomalacia e osteoporosi .
Negli animali, la presenza di cadmio determina problemi pressori ed effetti sul miocardio, nonché, come negli esseri umani, problemi alle ossa.
- Per quanto riguarda il **romo**, l'esposizione, anche a bassi livelli, può irritare la pelle e causare ulcera; l'esposizione a lungo termine può generare danni a fegato e reni nonché ai tessuti circolatori e nervosi.
- Il **rame** è una sostanza essenziale per la vita umana, ma in dosi elevate può causare anemia, danni a reni e fegato nonché irritazione di intestino e stomaco.
La sovraesposizione a questo metallo può essere particolarmente pericolosa per le persone affette dalla sindrome di Wilson.
- A seconda del livello e della durata di esposizione, negli esseri umani l'esposizione al **piombo** può provocare numerosi e perniciosi effetti biologici. I feti in sviluppo e gli individui in primissima infanzia risultano più sensibili degli adulti. Alti livelli di esposizione al piombo possono provocare effetti biochimici tossici, che includono problemi di sintesi dell'emoglobina; problemi renali; nel tratto gastrointestinale; nei giunti e nel sistema riproduttivo. Causano anche danneggiamento acuto o cronico del sistema nervoso. L'avvelenamento da piombo è, tuttavia, molto raro. In concentrazioni intermedie, si ritiene, però, che il piombo possa avere leggeri effetti infraclinici, specialmente sullo sviluppo neuropsicologico dei bambini. Alcuni studi suggeriscono che ci possa essere una perdita fino a 2 punti nel quoziente

d'intelligenza dovuta ad un aumento di piombo nel sangue da 10 a 20 µg/dl nel caso di bambini in età pediatrica.

- Il **nicel**, in piccole quantità, partecipa alla produzione delle cellule rosse del sangue (eritrociti). Tuttavia, in quantità eccessive, esso può diventare leggermente tossico. Una sovresposizione di breve durata al nichel non è ritenuta pericolosa per la salute; al contrario, un'esposizione di lunga durata può causare riduzione del peso corporeo, danni al fegato, al cuore ed irritazioni cutanee.

Il nichel può accumularsi anche nella vita acquatica, ma la sua presenza non è amplificata nei cicli alimentari.

I limiti di concentrazione dei metalli pesanti sono normati dal D.Lgs n.18/2023 relativo alle acque destinate al consumo umano:

- Cu: 2 mg/l
- Cr: 25 µg/l
- Pb: 5 µg/l
- Cd: 5 µg/l
- Ni: 20 µg/l
- V: 140 µg/l
- Al: 200 µg/l
- Fe: 200 µg/l
- Mn: 50 µg/l

CAPITOLO 3

I SOTTOPRODOTTI INDUSTRIALI

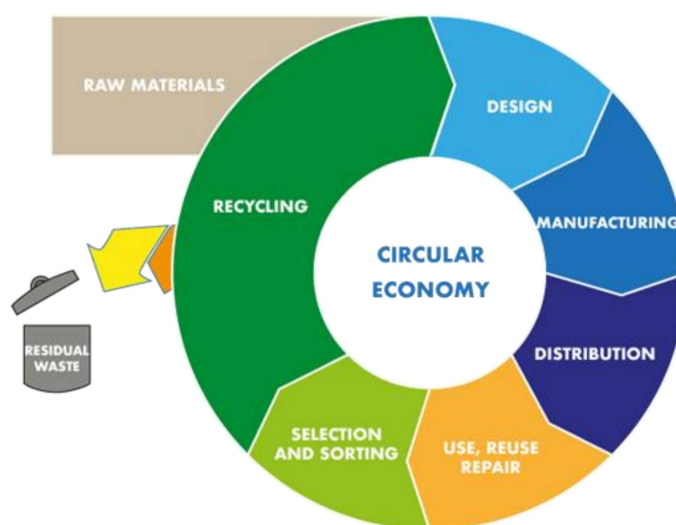
I sottoprodotti sono residui riutilizzabili come materia prima nella stessa filiera o in una filiera produttiva anche diversa da quella da cui il sottoprodotto è stato originato, la cui natura viene regolamentata tramite l'art. 184-bis presente nel D. Lgs. 152/06.

Il processo produttivo di un'azienda genera degli **scarti** che possono avere una **duplice finalità**:

- possono essere rifiuti, quindi essere smaltiti;
- possono essere qualificati come sottoprodotto.

I sottoprodotti sono scarti usati come materie prime secondarie per dare vita a un prodotto diverso da quello per cui il sottoprodotto è stato originato, di conseguenza non rientrano nella gestione dei rifiuti aziendali.

I sottoprodotti avranno una nuova vita attraverso il reimpiego in un'altra filiera produttiva, anche diversa da quella per cui sono stati realizzati, e sono normati dal Testo Unico Ambientale all'art. 184-bis.



Economia circolare

La normativa italiana, accanto alla definizione di rifiuto, individua anche le condizioni in base alle quali una sostanza o un oggetto non sono da considerarsi tali, introducendo il concetto di sottoprodotto, che viene così descritto all'art 183 bis del D.Lgs. 152/06:

"E' un sottoprodotto e non un rifiuto ai sensi dell'articolo 183, comma 1, lettera a), la sostanza o l'oggetto, che soddisfa tutte le seguenti condizioni:

- a)** la sostanza o l'oggetto è originato da un processo di produzione, di cui costituisce parte integrante, e il cui scopo primario non è la produzione di tale sostanza od oggetto;
- b)** è certo che la sostanza o l'oggetto sarà utilizzato, nel corso dello stesso o di un successivo processo di produzione o di utilizzazione, da parte del produttore o di terzi;
- c)** la sostanza o l'oggetto può essere utilizzato direttamente senza alcun ulteriore trattamento diverso dalla normale pratica industriale;
- d)** l'ulteriore utilizzo è legale, ossia la sostanza o l'oggetto soddisfa, per l'utilizzo specifico, tutti i requisiti pertinenti riguardanti i prodotti e la protezione della salute e dell'ambiente e non porterà a impatti complessivi negativi sull'ambiente o sulla salute umana."

È preciso dovere di chi ne ha l'interesse fornire tutti gli elementi atti a dimostrare che le quattro suddette condizioni siano presenti contemporaneamente, affinché una data sostanza od oggetto siano considerati sottoprodotti e non rifiuti.

CAPITOLO 4

L'OSSIDAZIONE ELETTROCHIMICA DEI PFAS

Sono stati condotti degli studi sull'ossidazione elettrochimica (indicata anche con la sigla EO) dei **PFAS** presenti in un tampone (*buffer*) fosfato e in un licciato di scarica, soprattutto sull'ossidazione di due PFAS, particolarmente nocivi, vale a dire il **PFOA** (*acido perfluorottanoico*) e il **PFOS** (*acido perfluorottansolfonico*), al fine di studiare l'effetto di specie concorrenti all'interno del processo di mineralizzazione dei microinquinanti.

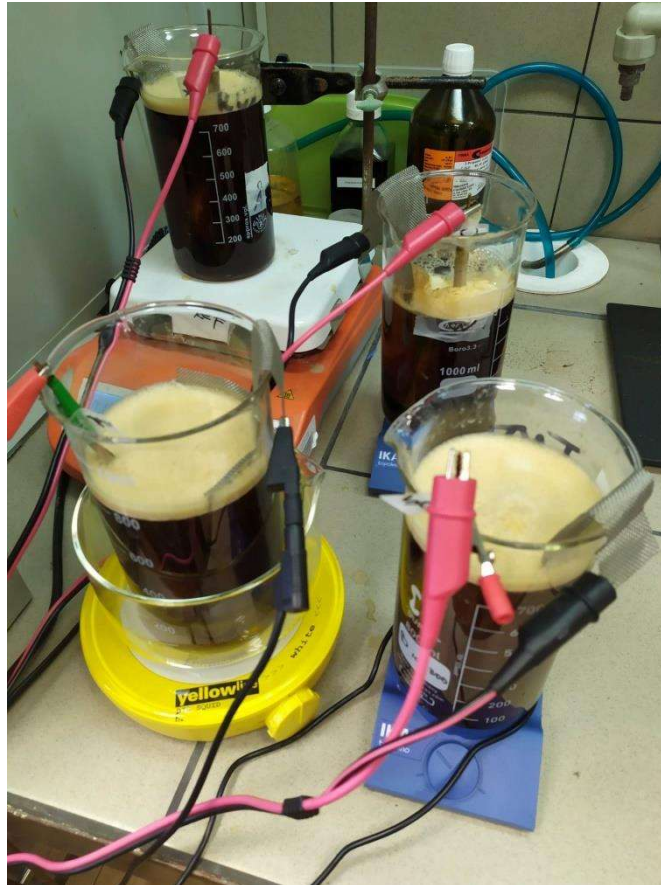


PFOS

L'**EO** consiste in un trasferimento di elettroni, per far avvenire il quale si è ricorsi, in questo caso, a degli elettrodi di diamante boro-eccitato (*boron-doped diamond electrode, BDD*). Nell'esperimento in esame sono state usate, come elettrodi, due piastre (messe in due diversi *becher*, di almeno 1 litro di capacità ognuno), le quali sono poi state collegate con dei connettori elettrici, in modo da far passare la corrente tra queste e il controelettrodo.



Gli elettrodi



I becher con connettori ("coccodrilli") elettrici

Sono stati usati quattro tipi di elettrodi, tutti **BDD** (boro-eccitati), addizionati, ognuno, con un diverso ossido di metallo:

1. **Ref**: quello di riferimento, solo BDD
2. **V**: ossido di vanadio
3. **W**: ossido di tungsteno
4. **Mix**: ossido di vanadio e ossido di tungsteno.

Qui sotto, vediamo un esempio di come è diventato il liciato (con il **PFOS** in soluzione) dopo quattro ore di trattamento con i quattro diversi elettrodi.

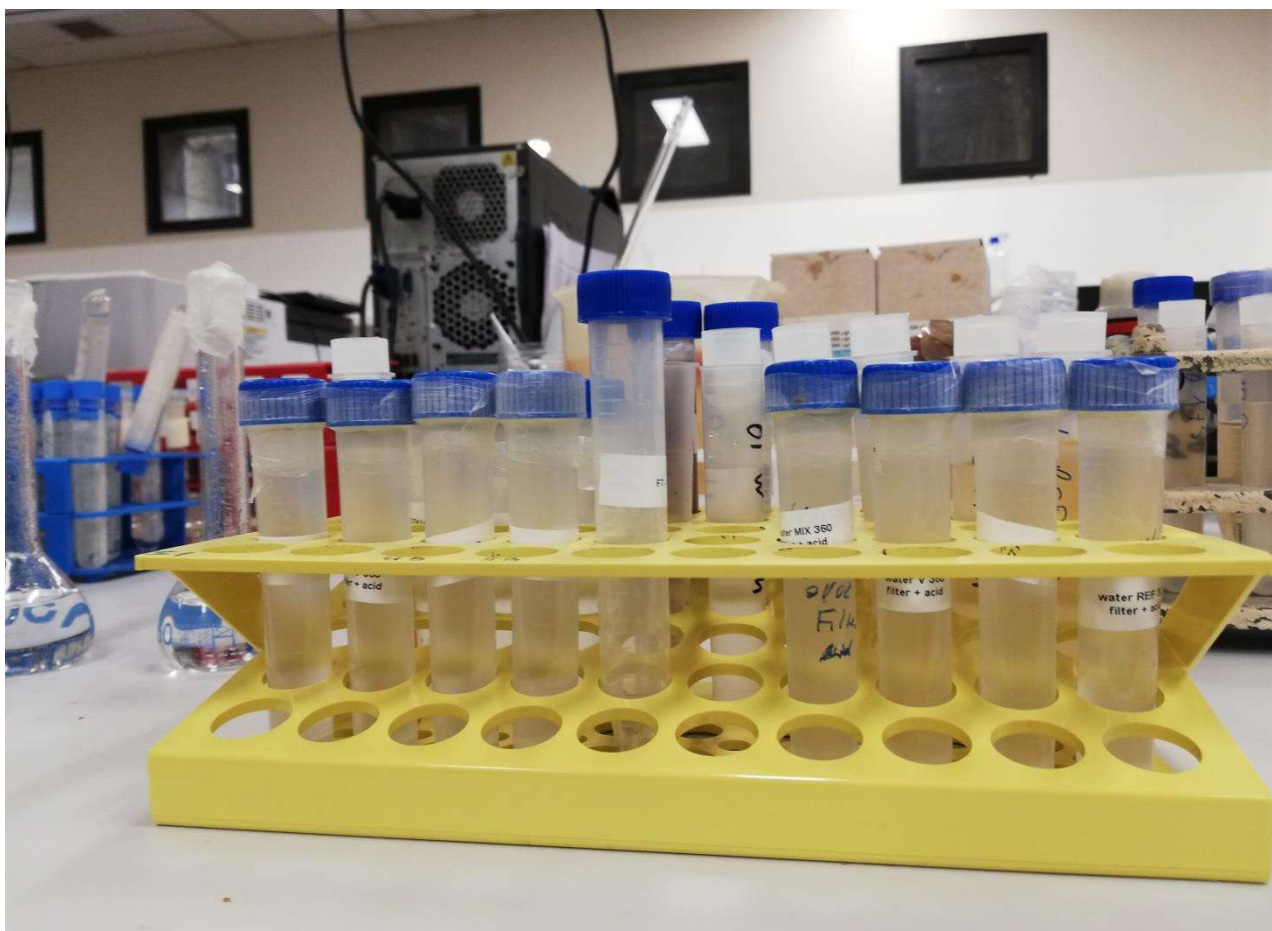


PFOS nel liciato dopo 4 ore con diversi elettrodi in immersione

Le piastre erano collocate nel punto di alloggiamento degli elettrodi.

Successivamente il becher è stato riempito con delle soluzioni e si è fatto partire il test dal tempo zero fino a 360 minuti. Le tempistiche, in minuti, sono visibili lateralmente al nome dei campioni: quindi, **gli zeri** sono soluzioni dopo zero minuti di trattamento. Queste sono soluzioni in cui non sono mai state inserite a bagno le piastre e vengono usate per vedere la condizione iniziale del campione.

I 360, invece, sono soluzioni dopo 360 minuti di trattamento, nelle quali l'elettrodo era a bagno ed ha anche lavorato, ovvero vi è passata corrente.



Campioni analizzati

L'ossidazione elettrochimica (**EO**) è solo uno dei metodi con cui si può ottenere questa riduzione di **PFAS**, ma rispetto a quelli convenzionali, presenta dei vantaggi, perché, oltre a permettere la rimozione di inquinanti resistenti, è caratterizzato da:

- **efficacia del processo**
- **efficienza energetica**
- **possibilità di operare in discontinuo**
- **ridotte dimensioni dell'installazione**
- **adattabilità e modularità.**

Lo svantaggio è che l'elettrodo è sottoposto a condizioni estreme di corrosione, perciò, se il materiale di cui esso è composto non fosse in grado di garantire un processo stabile, si avrebbe l'eventuale rilascio di pericolosi sottoprodotti di ossidazione.

In questo studio, ci occupiamo proprio di quest'ultimo aspetto, ovvero di come la decontaminazione dai **PFAS** possa causare un potenziale rilascio indesiderato di metalli pesanti dagli elettrodi.

CAPITOLO 5

PRESENTAZIONE DEL MATERIALE

I campioni giunti in laboratorio si presentano sotto forma di tre matrici liquide:

- La prima matrice è **acqua distillata + buffer** ed è indicata con la sigla **PBS**. Il buffer viene aggiunto nell'acqua distillata per poter rendere conduttivo il liquido, affinché l'ambiente diventi favorevole all'ossidazione degli inquinanti da parte degli elettrodi.
- La seconda matrice, invece, è **acqua superficiale** ed è indicata con **water**. Andiamo, quindi, in un'applicazione reale, dal momento che uno dei trattamenti per ridurre gli inquinanti lo si effettua negli impianti di potabilizzazione.
- La terza matrice è il **liciato di discarica**, vale a dire il **percolato, indicato con la sigla LL (*landfill leaching*)**. Per licciato intendiamo un liquido rilasciato dai rifiuti presenti nelle discariche: esso è carico di materiale organico che gli conferisce un colore scuro e un odore molto intenso.

Qui di seguito sono presentate le caratteristiche del licciato oggetto di studio.

Table 2
Landfill leachates characteristic [mean \pm SD].

	Parameter	Value
Organic matter characteristics	COD [mg/L]	2867 \pm 90
	BOD ₂₀ [mg/L]	340 \pm 45
	BOD ₂₀ /COD	0.12 \pm 0.02
	TSS [mg/L]	80.3 \pm 5.7
	MSS [mg/L]	38.0 \pm 9.2
	VSS [mg/L]	42.3 \pm 7.6
Nitrogen forms	N-NH ₄ ⁺ [mg/L]	1993 \pm 87
	N-NO ₃ ⁻ [mg/L]	13.0 \pm 4.5
	N-NO ₂ ⁻ [mg/L]	0.33 \pm 0.11
	TN [mg/L]	1999 \pm 92
Phosphate forms	P-PO ₄ ³⁻ [mg/L]	9.3 \pm 1.2
	TP [mg/L]	14.3 \pm 0.53
Other ions	Cl ⁻ [mg/L]	2727 \pm 36
	SO ₄ ²⁻ [mg/L]	1106 \pm 129
	S ²⁻ [mg/L]	9.55 \pm 0.46
Basic physicochemical parameters	pH	7.8 \pm 0.1
	redox [mV]	-410 \pm 0.7
	Conductivity [mS/cm]	23.0 \pm 2.8
Selected micropollutants	PFOA [ng/L]	1350 \pm 320
	PFOS [ng/L]	3280 \pm 940

Caratteristiche del liciato esaminato

In tutte e tre le matrici sopra indicate, oltre alle sostanze riportate, troviamo anche i **PFAS**, che, però, non influenzano la presenza dei metalli, presenza che dipende, invece, solamente dagli elettrodi.

I campioni ci sono giunti già filtrati. Ciononostante, uno di essi (indicato come **LL REF 360**) presentava ancora del precipitato: per questo motivo, al momento dell'analisi, ci siamo assicurati di non agitare il campione e di non prelevare il precipitato, bensì soltanto la parte in soluzione.

Quando sono arrivati in laboratorio, i campioni erano organizzati in due gruppi, provenienti dalla stessa serie di esperimenti, condotta, però, su due elettrodi differenti. Il primo gruppo

era costituito dai campioni su cui sono state condotte sia le analisi dei **PFAS** sia quelle, susseguenti, sul rilascio degli elettrodi.

Il secondo gruppo di campioni era, invece, costituito da una semplice serie di controllo, il cui scopo era quello di capire la bontà delle analisi già svolte e di quelle ancora da effettuare: la natura dei due gruppi di campioni, pertanto, risultava simile, anche se con delle piccole differenze.

Sempre sul primo gruppo sono stati condotti tre diversi tipi di esperimenti, che avevano alla base gli stessi elettrodi, ma immersi in tre matrici diverse. In tutte e tre le matrici sono stati aggiunti i microinquinanti **PFAS** come tracciante, perché, come già precedentemente detto, la prima fase del test sull' **EO** (condotta a monte del mio studio) aveva come scopo quello di vedere come diminuisce la concentrazione di questi inquinanti attraverso l'ossidazione indotta da elettrodi inseriti nel fluido. Pertanto, in questa fase di studio, i **PFAS** non vanno presi in considerazione, pur essendo stati inseriti nei campioni.



Campioni

CAPITOLO 6

PIANO SPERIMENTALE

Sulla base dei campioni fornitici dal laboratorio che ha effettuato le precedenti sperimentazioni sugli stessi, abbiamo analizzato, tramite **spettrometro ICP-OES**, il rilascio degli elementi metallici che, verosimilmente, possono essere presenti in un liciato di discarica o rilasciati dagli elettrodi considerati.

Gli elementi analizzati sono:

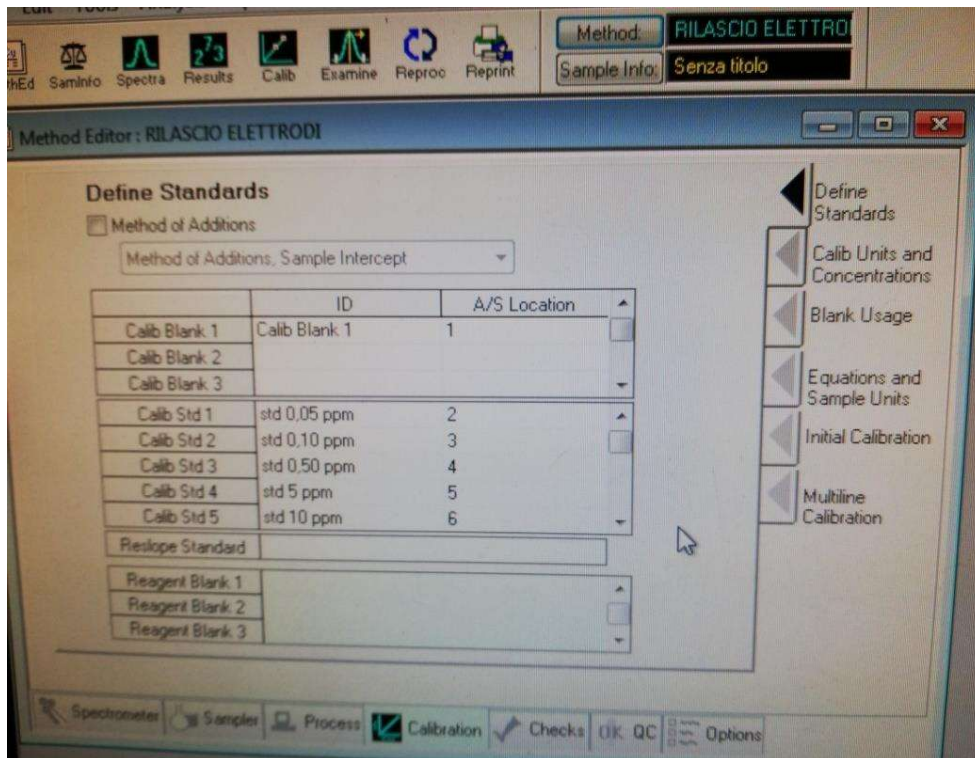
- **CADMIO (Cd)**
- **CROMO (Cr)**
- **RAME (Cu)**
- **FERRO (Fe)**
- **MOLIBDENO (Mo)**
- **NICHEL (Ni)**
- **COBALTO (Co)**
- **LITIO (Li)**
- **MANGANESE (Mn)**
- **PIOMBO (Pb)**
- **STRONZIO (Sr)**
- **TITANIO (Ti)**
- **VANADIO (V)**
- **ZINCO (Zn)**
- **MAGNESIO (Mg)**
- **CALCIO (Ca)**
- **TUNGSTENO (W)**
- **ALLUMINIO (Al)**



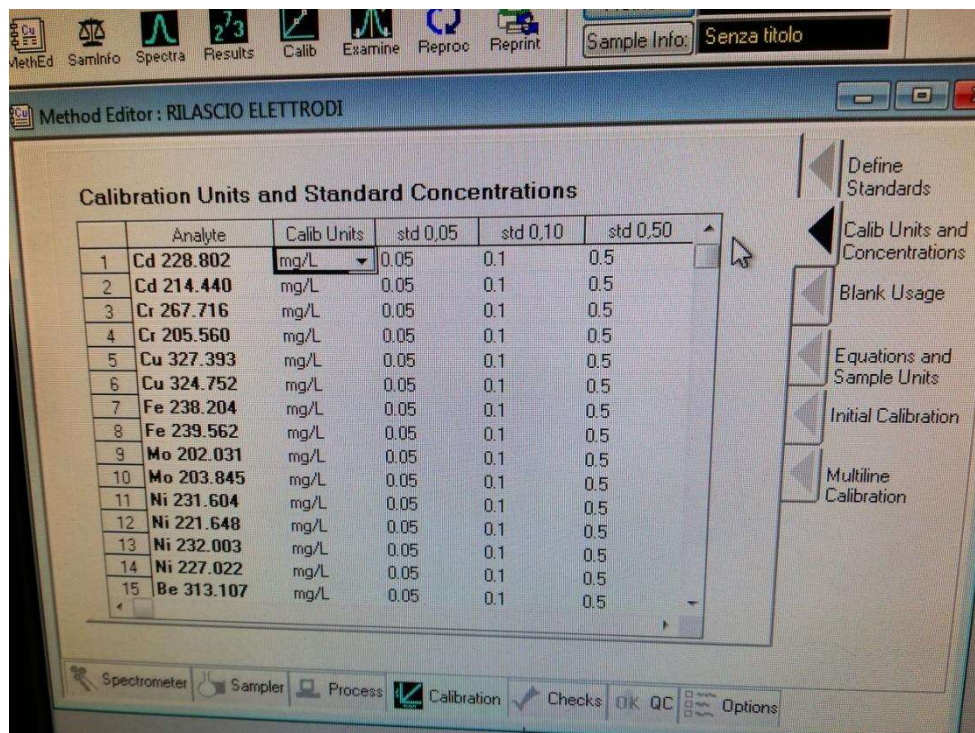
Lo spettrometro ICP-OES

Per impostare l'**ICP-OES** è necessario elaborare, prima, la cosiddetta curva di taratura (ovvero una curva che associa ad un valore del parametro da misurare un preciso valore di concentrazione dell'elemento analizzato): lo spettrometro "legge" uno *standard*, cioè una soluzione contenente concentrazioni note degli elementi oggetto di analisi.

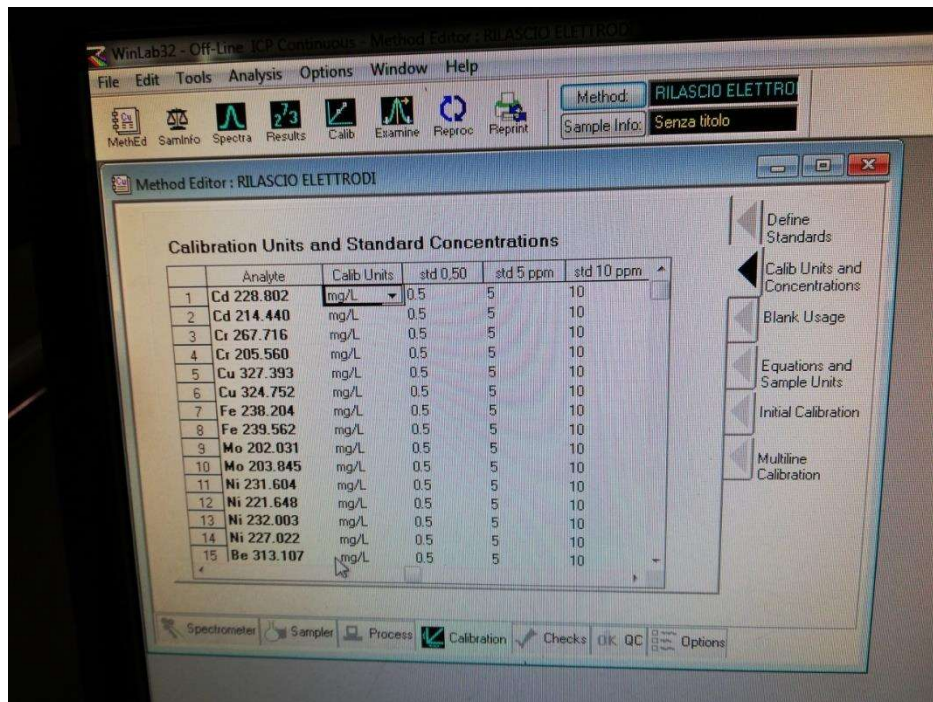
Nello specifico, abbiamo usato uno *standard* che abbiamo denominato "**multi**" e con questo abbiamo fatto la calibrazione a 0,05, 0,1, 0,5, 5, 10 ppm.



Standard



Calibrazione standard PT1

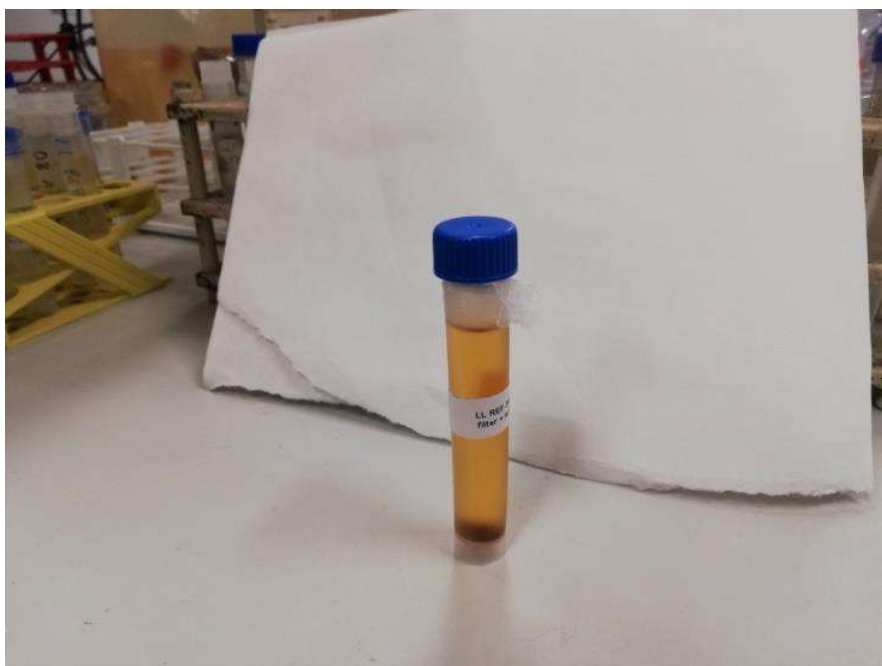


Calibrazione standard PT2

Per quanto riguarda i campioni, abbiamo ritenuto cautelativo diluire quelli della serie F, nonché i liciati, perché, essendo più scuri (e, quindi, più sporchi), si pensava potessero contenere inquinanti in concentrazioni tali da sporcare la macchina; tuttavia, una volta ottenuti i risultati, ci siamo accorti che le concentrazioni non erano alte come ci si poteva aspettare. Abbiamo, quindi, analizzato anche i campioni originali, cioè non diluiti, e per i metalli pesanti abbiamo fatto riferimento a questi.

Per calcio e magnesio, invece, solubili in acqua, le concentrazioni erano ben più alte e, data la difficoltà dell'**ICP-OES** nel rilevare concentrazioni troppo elevate, per questi ultimi due elementi abbiamo fatto affidamento sui campioni diluiti, in quanto la concentrazione attesa nel campione non diluito avrebbe raggiunto valori fuori scala.

Inoltre, nonostante tutti i campioni fossero già stati filtrati, come precedentemente detto, uno di essi presentava ancora del precipitato: perciò, abbiamo fatto attenzione da un lato a non agitare il campione, dall'altro a non analizzare il precipitato, ma solo la parte in soluzione.



Campione col precipitato

Ottenuti i risultati, abbiamo fatto una verifica di attendibilità degli stessi, basandoci sul **detection limit** per le matrici **acqua distillata**, **acqua distillata + buffer** e **acqua superficiale**; per il liciato, invece, **sul rapporto ideale** tra le concentrazioni rilevate nel campione diluito e quelle rilevate nel campione non diluito.

CAPITOLO 7

I RISULTATI (I PARTE): MISURA DELLE CONCENTRAZIONI

7.1 CONFRONTO TRA GLI ZERI

Riportiamo le concentrazioni di ogni elemento nell'acqua distillata e nelle tre matrici di partenza (PBS 0, water 0, LL 0).

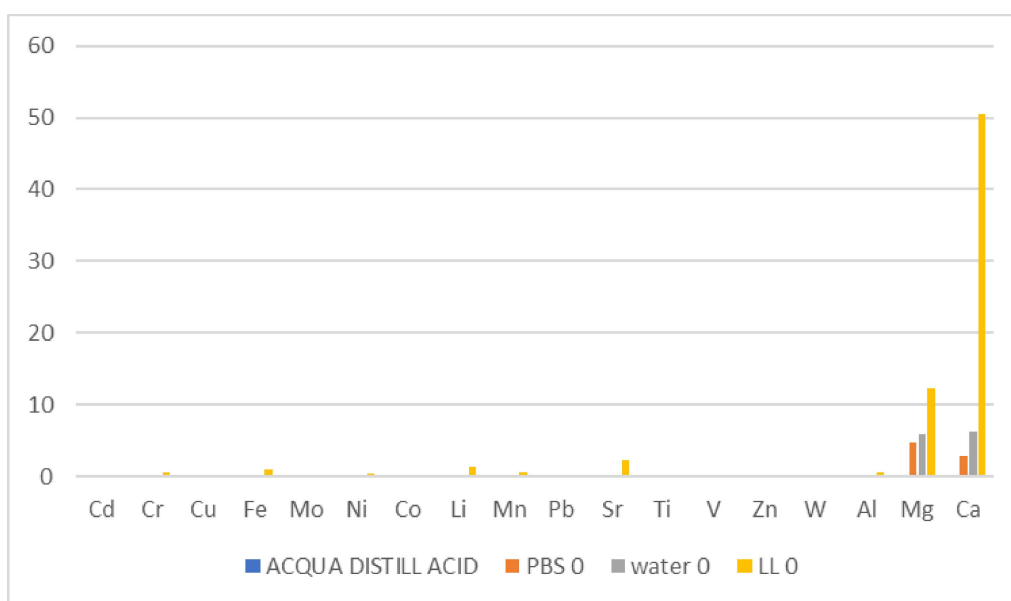


Grafico 7.1.a (concentrazioni espresse in ppm)

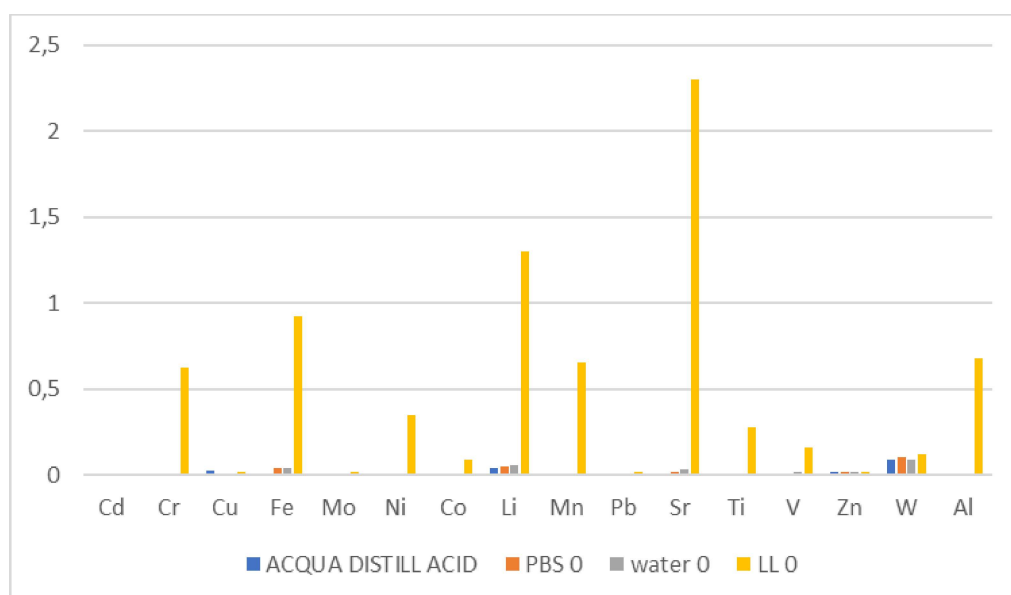


Grafico7.1.b (concentrazioni espresse in ppm)

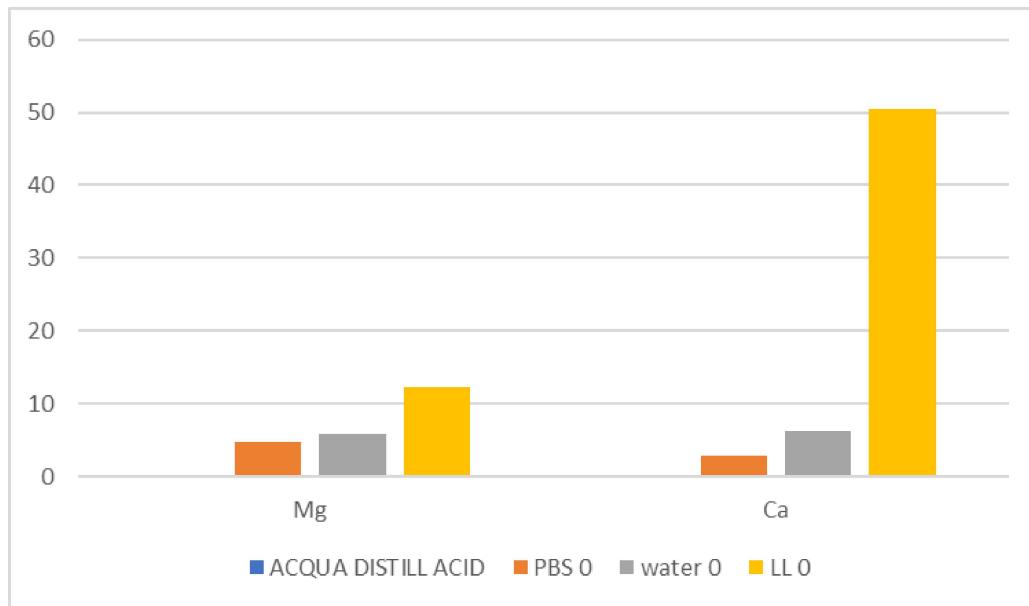


Grafico 7.1.c (concentrazioni espresse in ppm)

Nel grafico **7.1.a**, sono riportati tutti gli elementi, in modo da vedere i vari ordini di grandezza delle concentrazioni.

Nel grafico **7.1.b**, si fa un *focus* sugli elementi presenti in concentrazioni minori (metalli pesanti).

Nel grafico **7.1.c**, sono presenti gli elementi a maggior concentrazione (metalli solubili).

Adotteremo questa suddivisione anche nei grafici a venire.

Si nota che:

- a parità di matrice, calcio e magnesio, solubili in acqua, sono presenti in concentrazioni nettamente superiori rispetto ai metalli pesanti, poco solubili in acqua e le cui concentrazioni sono molto ridotte;
- a parità di elemento, le concentrazioni maggiori le troviamo nel liciato.

7.2 CONFRONTO TRA IL PBS 0 E I VARI PBS 360

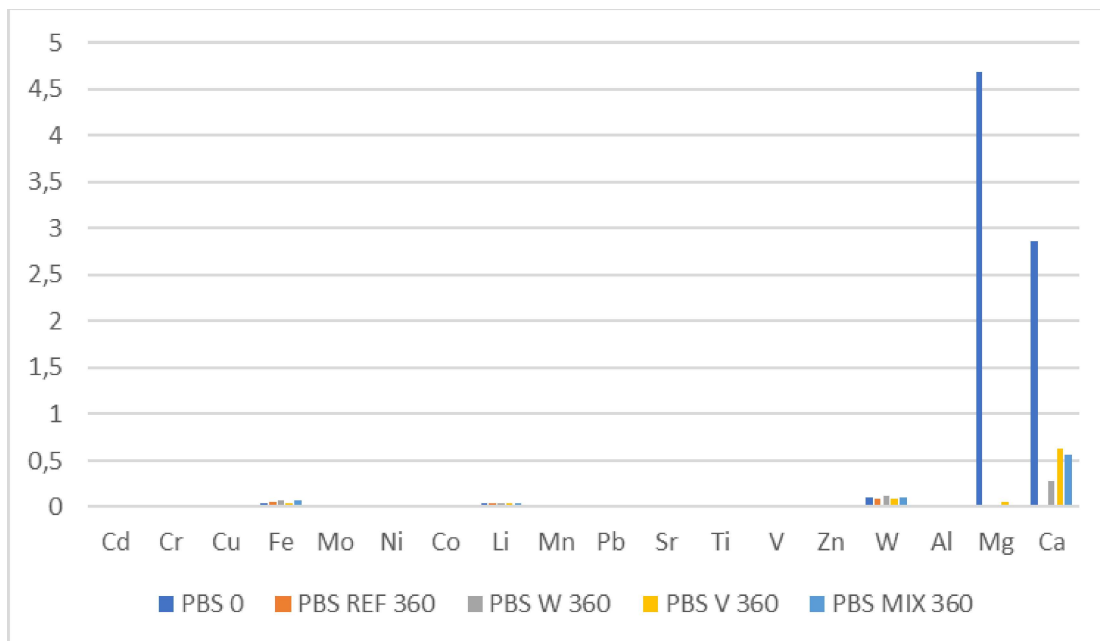


Grafico 7.2.a (concentrazioni espresse in ppm)

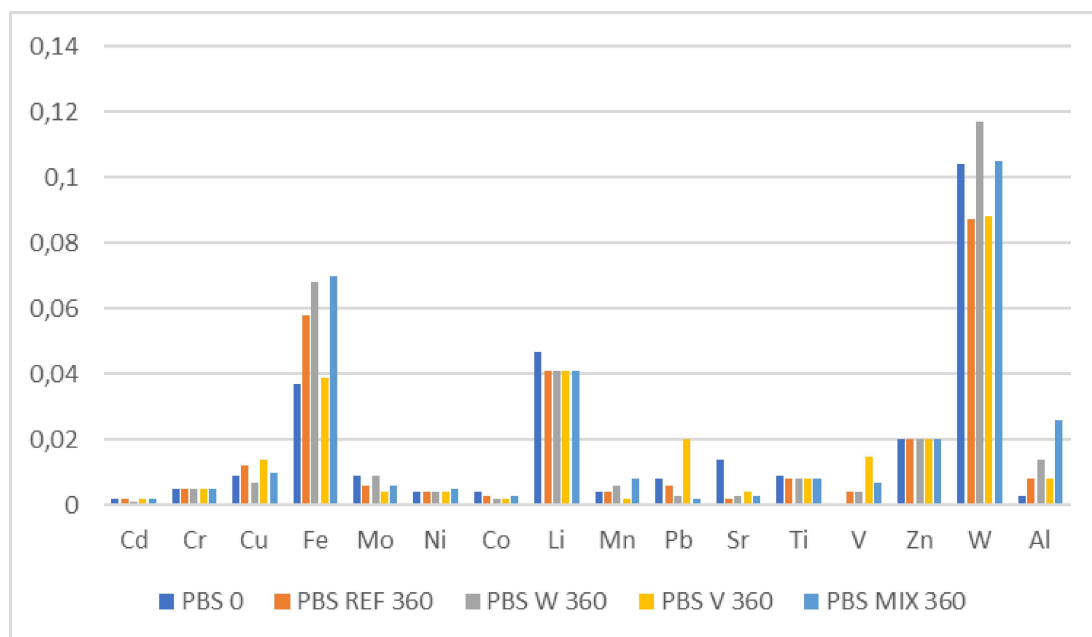


Grafico 7.2.b (concentrazioni espresse in ppm)

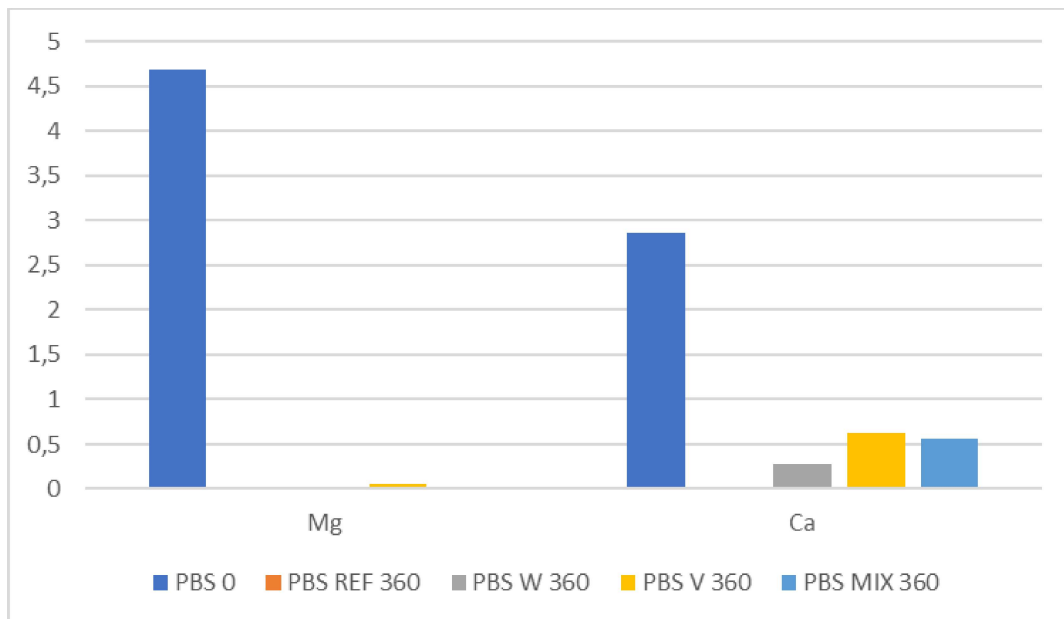


Grafico 7.2.c (concentrazioni espresse in ppm)

Si nota che il rilascio di metalli pesanti è minimo ed essendo già le concentrazioni di partenza bassissime, esse restano molto basse anche dopo l'ossidazione elettrochimica.

Per i **metalli solubili**, invece, si ha una riduzione notevole a seguito dell'**EO**, anche se per il calcio rimangono più alte che per altri elementi.

7.3 CONFRONTO TRA IL WATER 0 E I VARI WATER 360

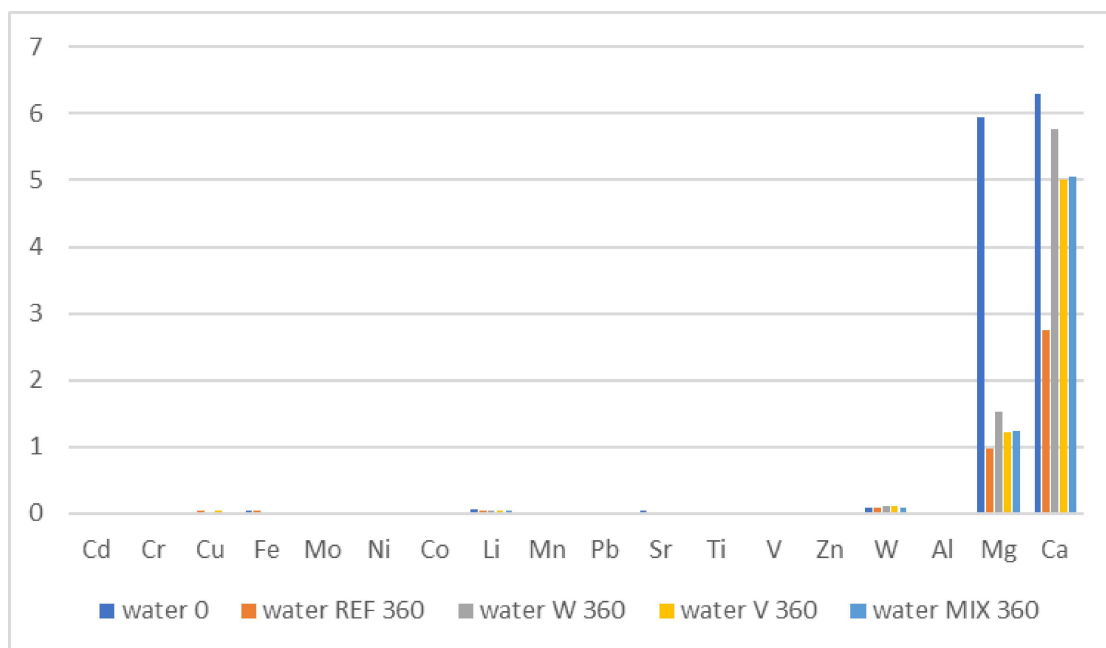


Grafico 7.3.a (concentrazioni espresse in ppm)

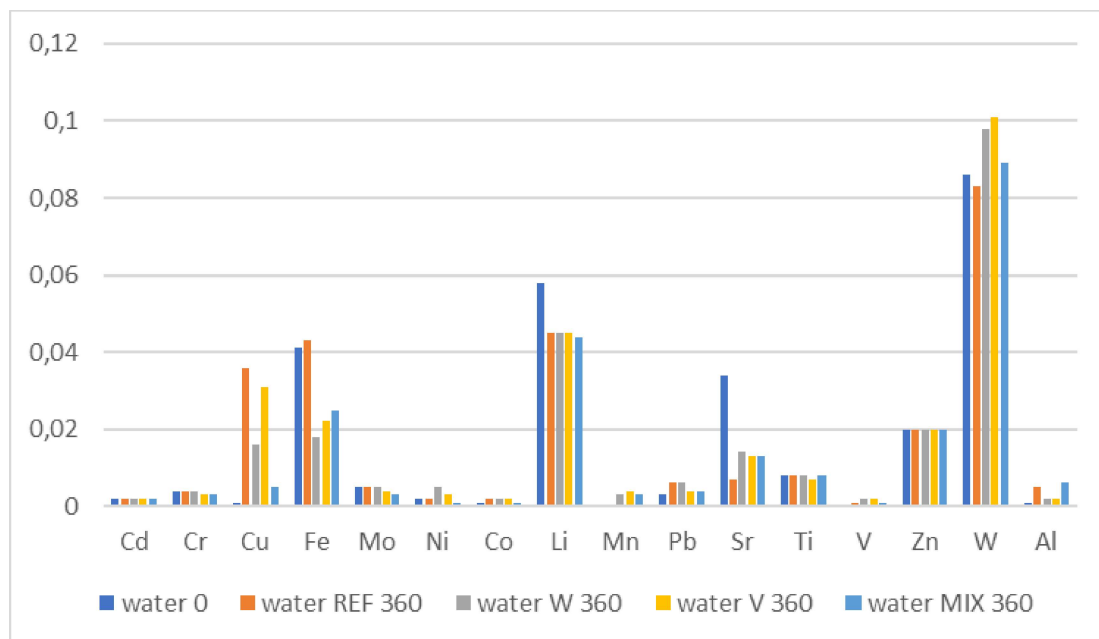


Grafico 7.3.b (concentrazioni espresse in ppm)

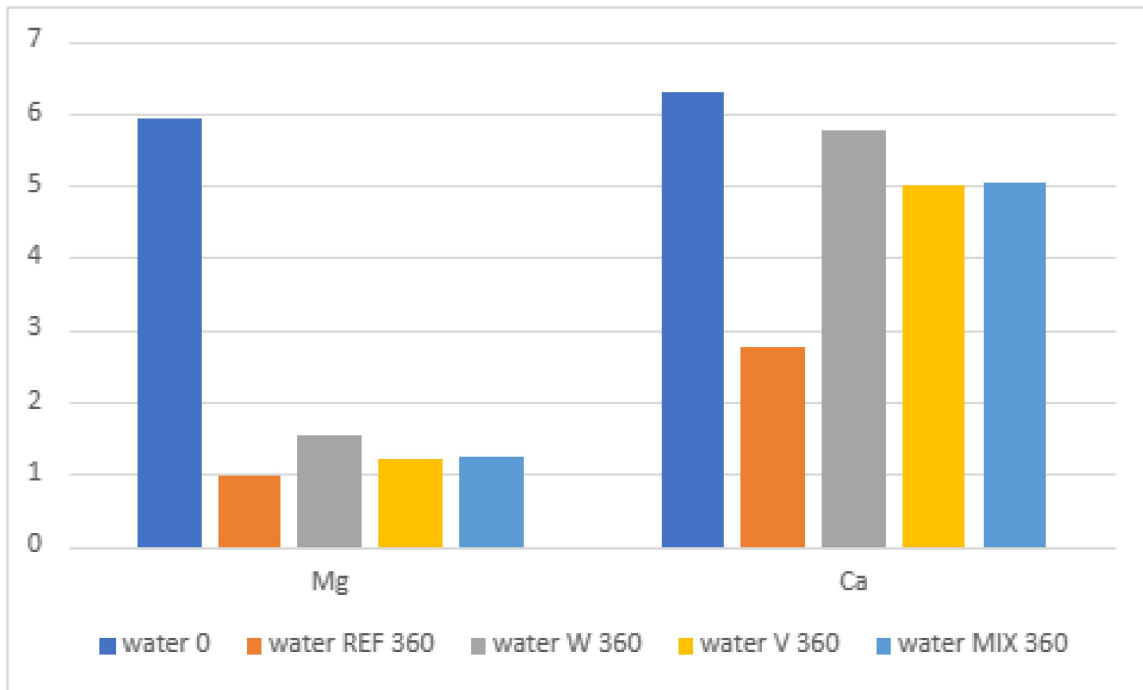


Grafico 7.3.c (concentrazioni espresse in ppm)

Si nota che il rilascio di metalli pesanti è minimo ed essendo già le concentrazioni di partenza bassissime, esse restano molto basse anche dopo l'ossidazione elettrochimica.

Per i **metalli solubili**, invece, il Mg subisce una certa riduzione della concentrazione con tutti gli elettrodi considerati, anche se rimane comunque piuttosto alta in tutti i casi.

Il Ca, invece, viene ridotto in maniera molto meno significativa. L'unico elettrodo con cui subisce una riduzione un po' più consistente è il REF.

7.4 CONFRONTO TRA IL LL 0 E I VARI LL 360

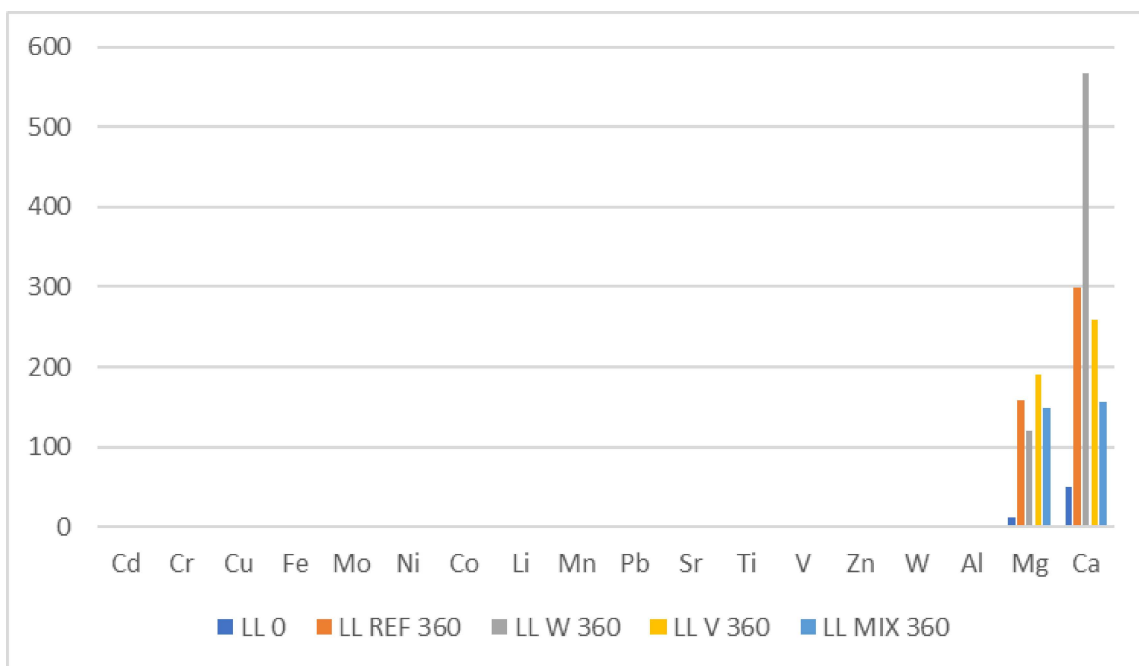


Grafico 7.4.a (concentrazioni espresse in ppm)

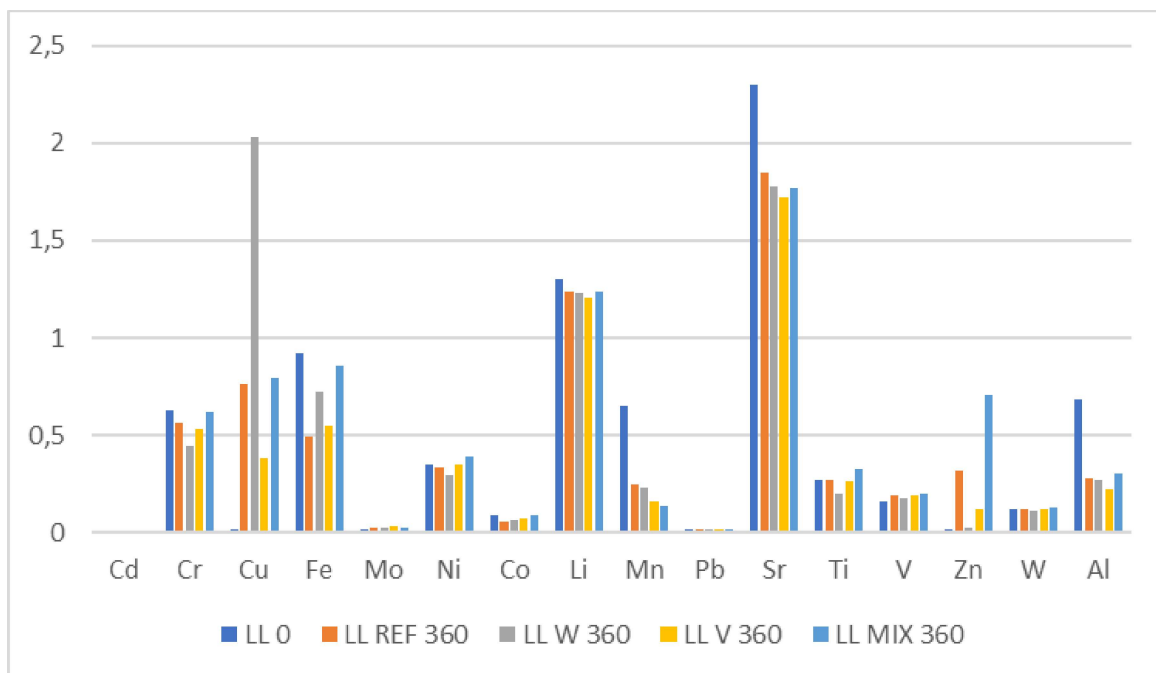


Grafico 7.4.b (concentrazioni espresse in ppm)

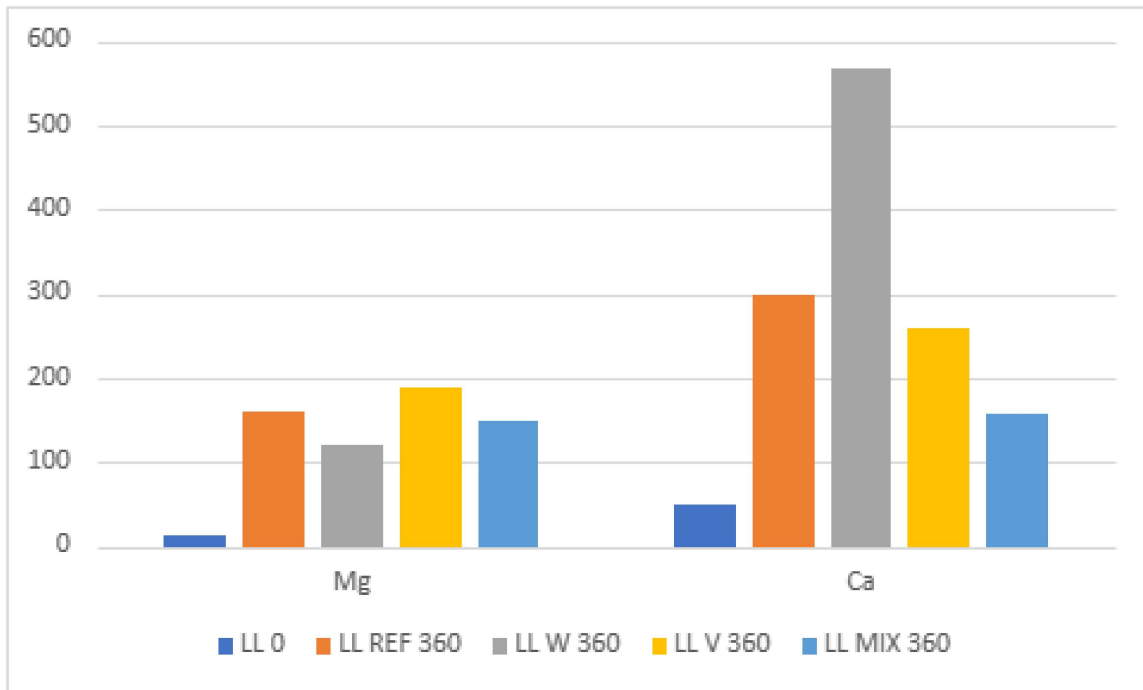


Grafico 7.4.c (concentrazioni espresse in ppm)

Nel grafico **7.4.a** sono riportati tutti i metalli.

Anche qui, il rilascio di metalli pesanti (grafico **7.4.b**) è ridotto, tuttavia essendo già le concentrazioni di partenza piuttosto alte, esse rimangono tali anche dopo **EO**.

Per i metalli solubili (grafico **7.4.c**), le concentrazioni sono alte già in partenza. Il forte incremento che subiscono a seguito dell'**EO** non rappresenta un problema, perché per questi metalli le concentrazioni ammesse per le acque potabili sono molto elevate. Anche qui, le concentrazioni sono più alte per il calcio che per il magnesio.

Per quanto riguarda gli elettrodi, non c'è un elettrodo migliore in assoluto: ognuno è migliore per un dato elemento. Inoltre, per alcuni elementi, le concentrazioni finali sono confrontabili.

CAPITOLO 8 – RISULTATI (II PARTE)

CORRELAZIONE CONCENTRAZIONE – pH PER GLI ELEMENTI PRESENTI IN MAGGIORE CONCENTRAZIONE

8.1 CORRELAZIONE CONCENTRAZIONE – pH PER IL MAGNESIO

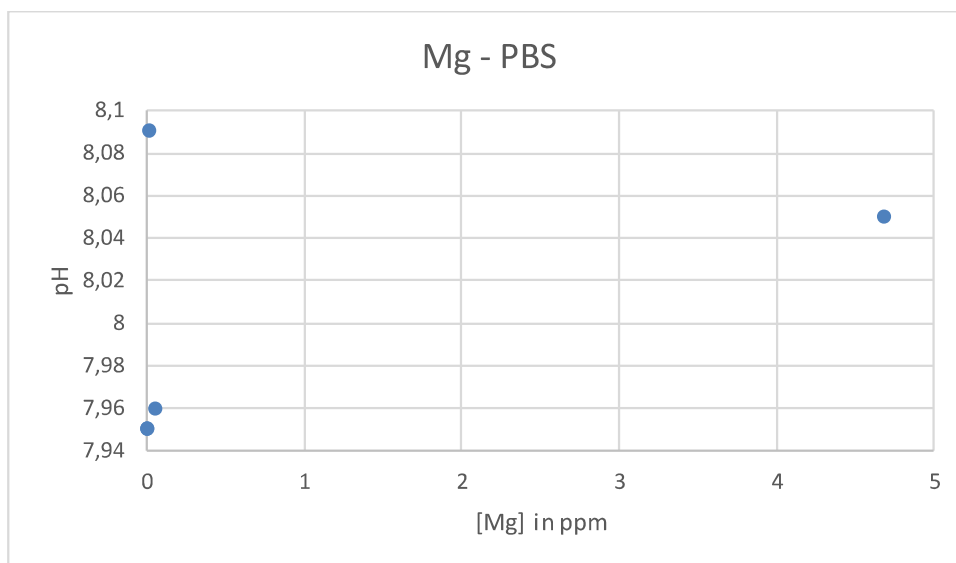


Grafico 8.1.a

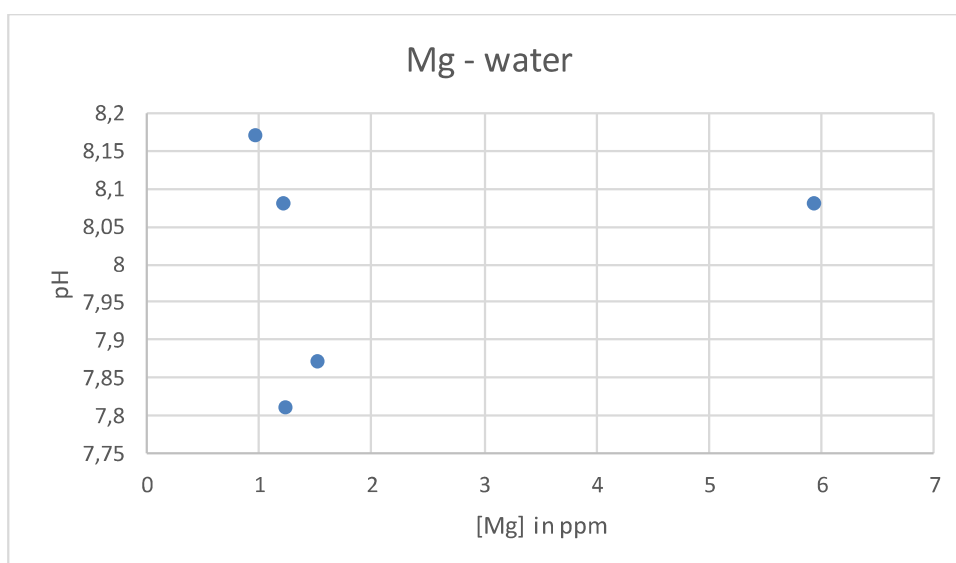


Grafico 8.1.b

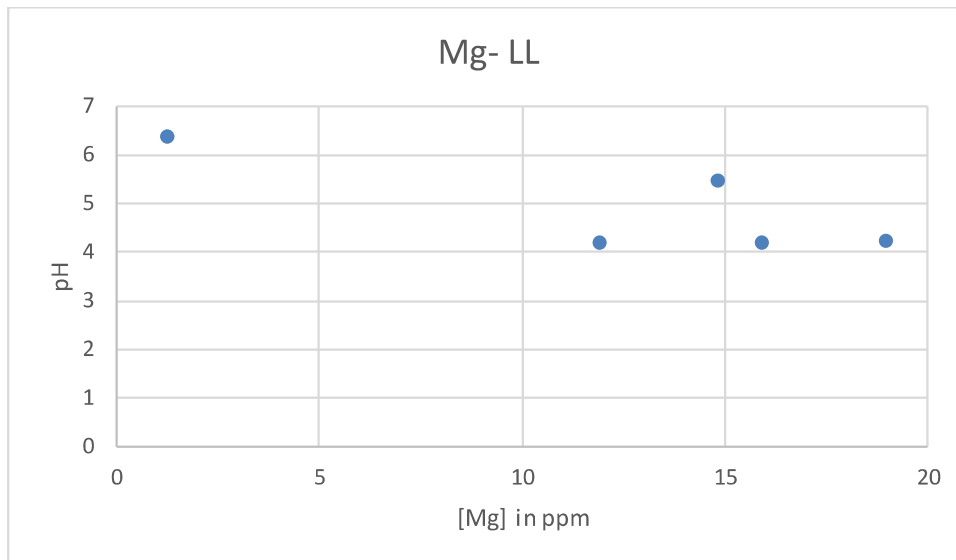


Grafico 8.1.c

Il primo grafico mostra la concentrazione del Mg in acqua distillata in funzione del pH; il secondo in acqua superficiale; il terzo nel liciato.

Notiamo che in nessun caso si ha correlazione tra i due parametri, a causa della grande solubilità in acqua del magnesio: infatti, esso è così solubile da esserlo indipendentemente dal pH.

Se la concentrazione non dipende dal pH, significa che, evidentemente, essa è controllata dalla natura dell'elettrodo.

8.2 CORRELAZIONE CONCENTRAZIONE – pH PER IL CALCIO

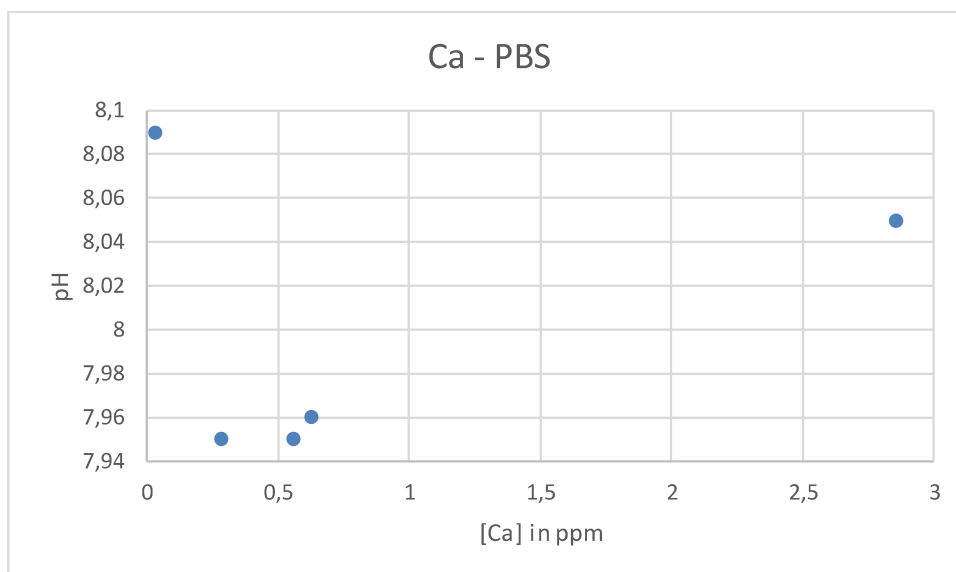


Grafico 8.2.a

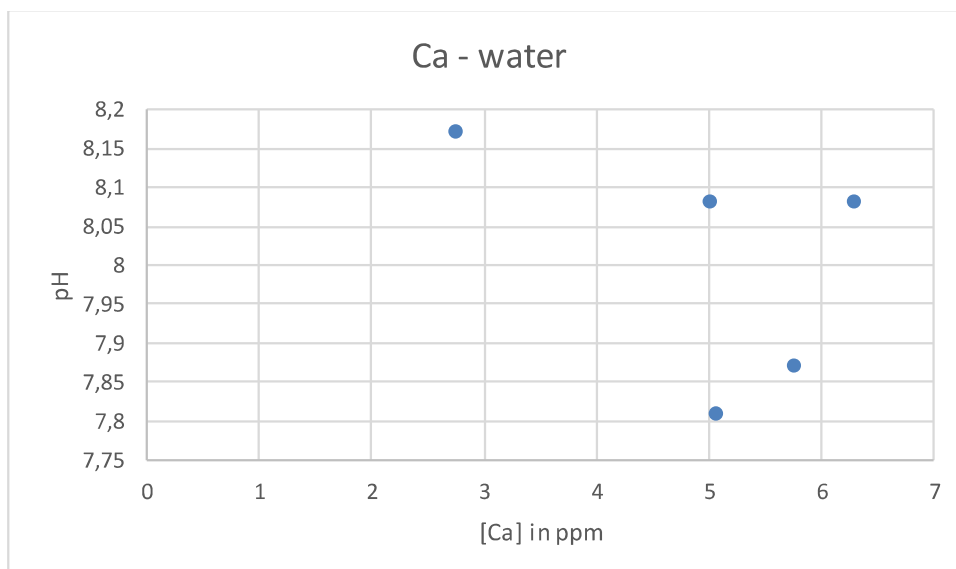


Grafico 8.2.b

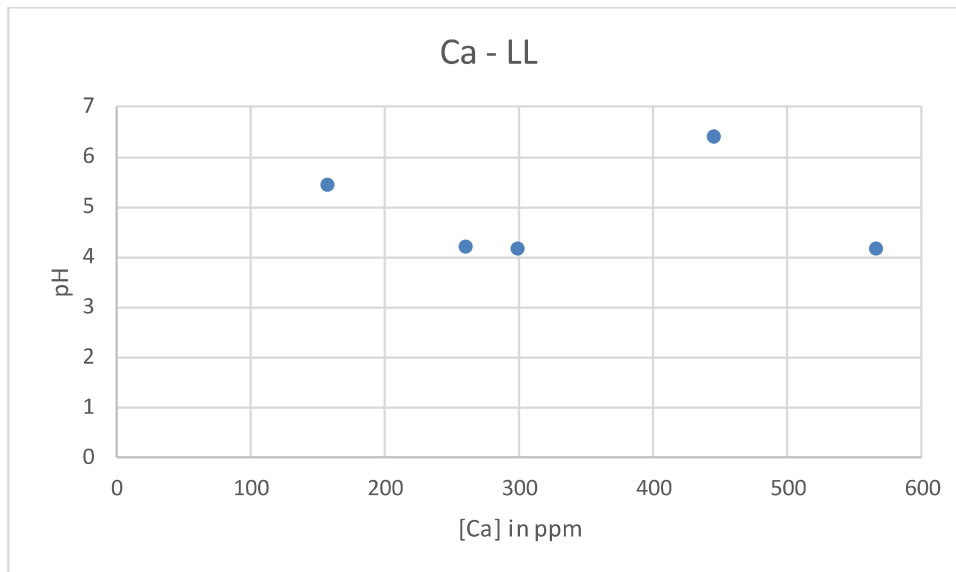


Grafico 8.2.c

Il primo grafico mostra la concentrazione per il Ca in funzione del pH in acqua distillata; il secondo in acqua superficiale; il terzo nel liciato.

Anche qui, come per il Mg, non c'è correlazione tra pH e concentrazione ed essendo il calcio un metallo anch'esso solubile, possiamo trarre le stesse conclusioni dedotte per il magnesio.

8.3 CORRELAZIONE CONCENTRAZIONE – pH PER IL FERRO

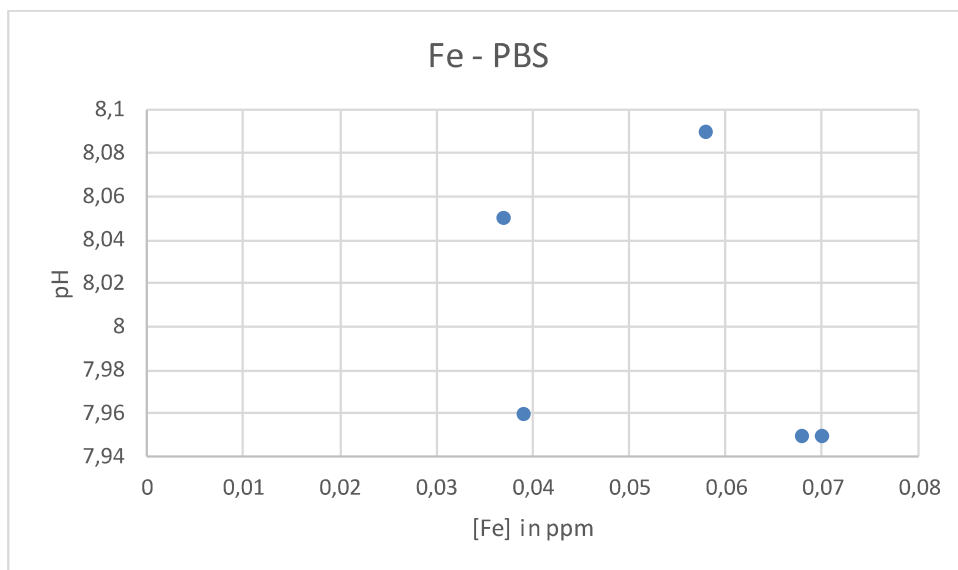


Grafico 8.3.a

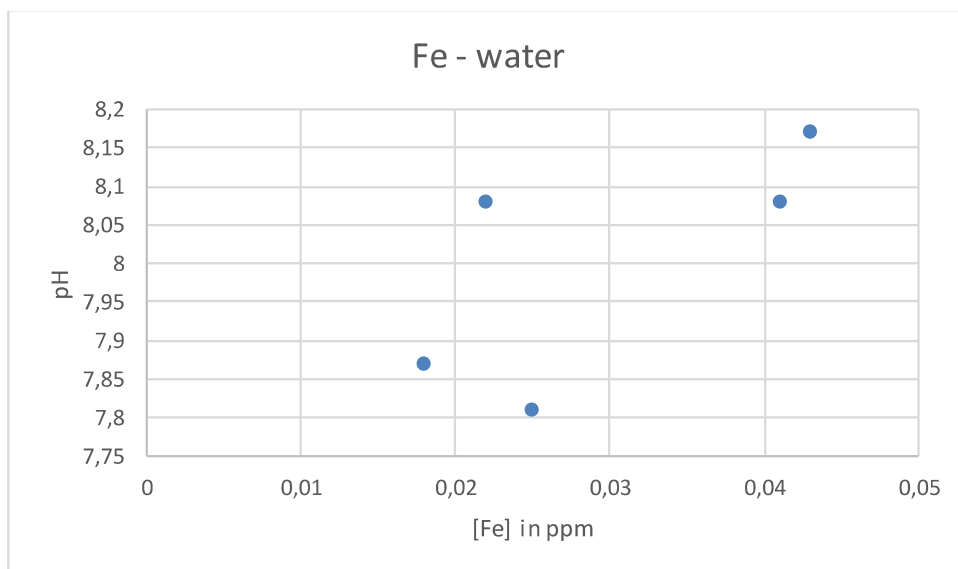


Grafico 8.3.b

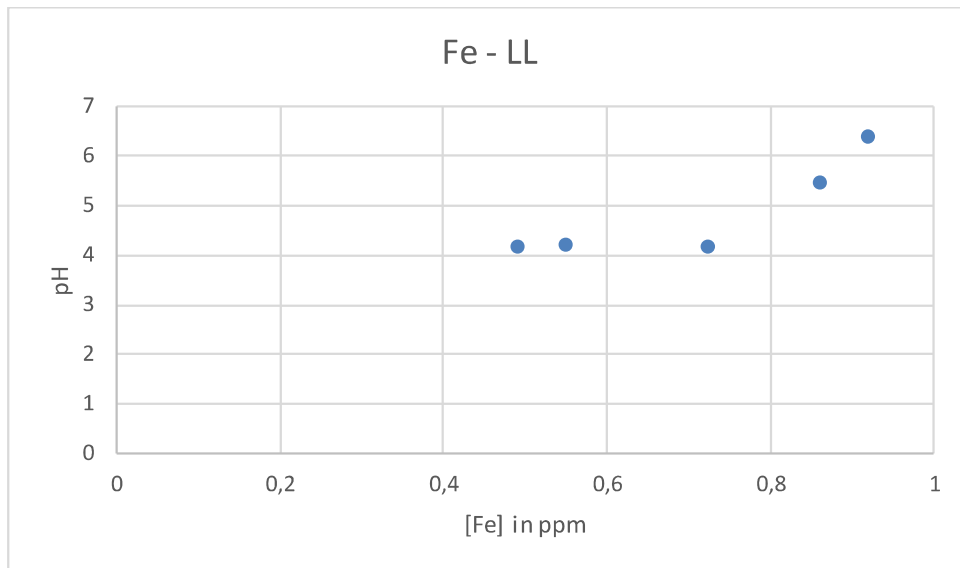


Grafico 8.3.c

Per il ferro, si può notare che esiste una correlazione tra concentrazione e pH solamente nel liciato, mentre nelle matrici PBS e water essa non è presente.

8.4 CORRELAZIONE CONCENTRAZIONE – pH PER IL LITIO

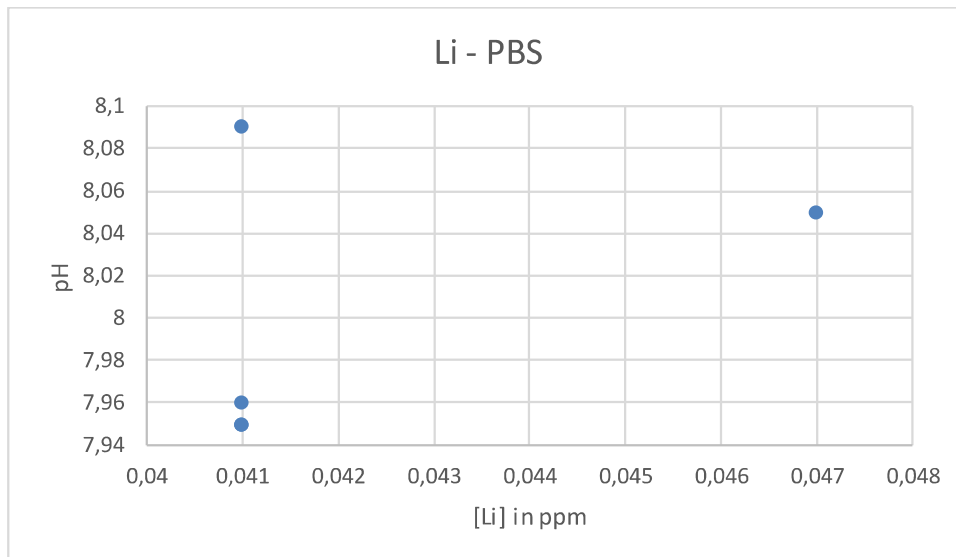


Grafico 8.4.a

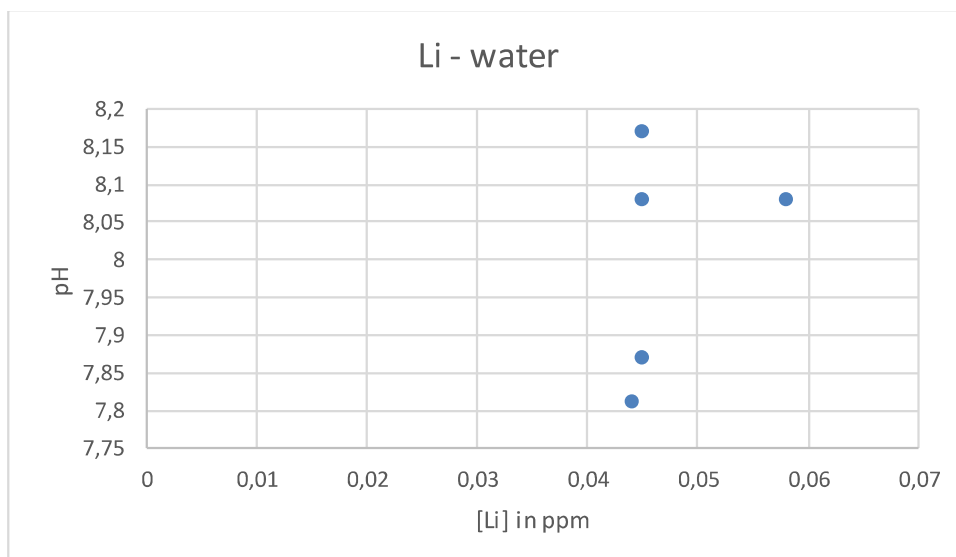


Grafico 8.4.b

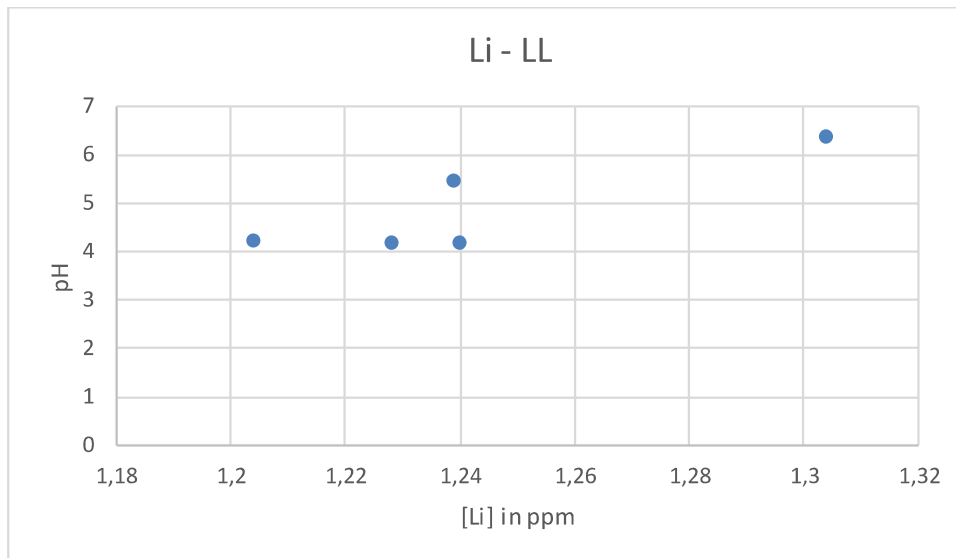


Grafico 8.4.c

Per il litio non si ha correlazione tra concentrazione e pH.

8.5 CORRELAZIONE CONCENTRAZIONE – pH PER IL TUNGSTENO

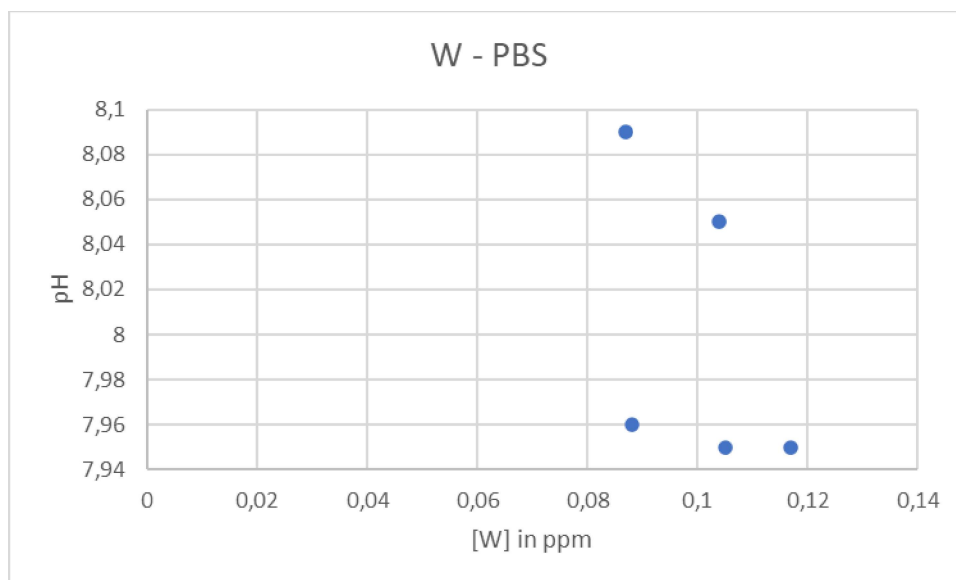


Grafico 8.5 a

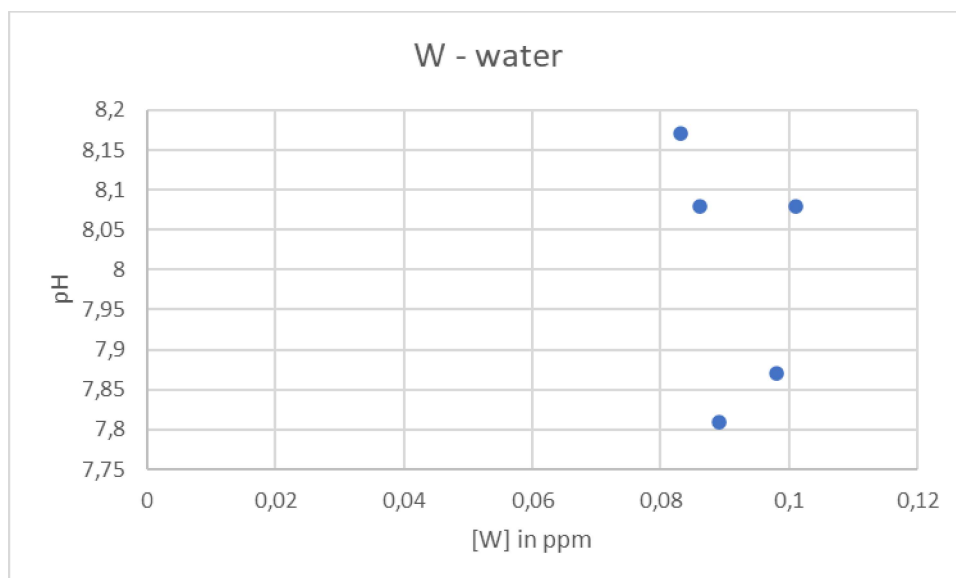


Grafico 8.5 b

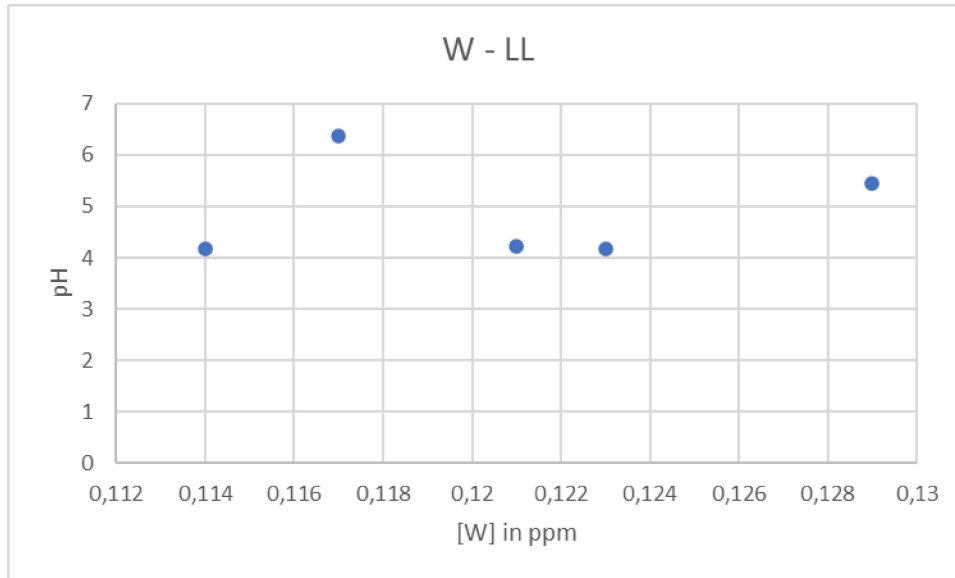


Grafico 8.5 c

Anche per il tungsteno non c'è correlazione tra concentrazione e pH.

CONCLUSIONI

L'analisi delle concentrazioni di metalli pesanti ci consente di dire che la tecnica dell'ossidazione chimica non mostra controindicazioni in termini di rilascio di metalli pesanti a fronte dell'auspicata riduzione di microinquinanti organici persistenti quali i PFAS.

Il pH delle soluzioni analizzate si presenta leggermente basico per la matrice acqua e leggermente acido per il liciato.

All'interno delle singole matrici la variazione è minima e non influenza la concentrazione dei metalli pesanti, che, essendo molto piccole, consentono al poco metallo presente di rimanere in soluzione.

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

- *Journal of hazardous materials* 403 (2021) 123606
- Pierpaoli M., Rycewicz M., Łuczkiwicz A., Fudala-Książek S., Bogdanowicz R., Ruello M.L., 2020. *Electrodes criticality: the impact of CRMs in the leachate electrochemical oxidation*. *Manuf. Rev.* 7, 7.
- *D.Lgs n.18/2023 (limiti dei metalli pesanti)*
- Pierpaoli M., Jakobczyk P., Sawczak M., Łuczkiwicz A., Fudala-Książek S., Bogdanowicz R., 2021. *Carbon nanoarchitectures as high-performance electrodes for the electrochemical oxidation of landfill leachate*. *J. Hazard. Mater.* 401, 123407
- <https://www.sfridoo.com/>
- [Che cosa sono i PFAS? 5 cose da sapere per capire di che cosa parlano giornali e tg - Focus.it](#)
- <https://www.lenntech.it/processi/pesanti/metalli-pesanti/metalli-pesanti.htm>
- [PFAS: IL MARIO NEGRI INDIVIDUA 20 SOSTANZE ALTERNATIVE PER RIDURRE L'IMPATTO SULLA SALUTE E SULL'AMBIENTE | Mario Negri](#)
- [Pfas nell'acqua in Lombardia: cosa sono e perché sono pericolosi- Corriere.it](#)
- <https://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/rifiuti/rifiuti-1/definizione-di-sottoprodotto#>
- [Pfas, cosa sono e qual è lo stato della ricerca | Il Bo Live UniPD](#)

RINGRAZIAMENTI

Giunto al termine di questo primo e fondamentale traguardo universitario, vorrei ringraziare, innanzi tutto, la professoressa Maria Letizia Ruello, relatrice di questo elaborato, la quale, con immediata disponibilità, ha accolto la mia richiesta di tesi, dandomi la preziosa opportunità di lavorare ad un progetto sperimentale di grande interesse e attualità. La professoressa Ruello ha sempre dimostrato grande professionalità, chiarendo con prontezza ogni mio dubbio, sia durante le procedure svolte in laboratorio sia nella stesura della presente tesi. Desidero anche ringraziarla per la passione e la cura con cui ha svolto le sue lezioni accademiche, per me, ogni volta, preziose fonti di nuove conoscenze e di profonde riflessioni personali.

Ringrazio sentitamente anche la correlatrice di questa tesi, la Professoressa Chiara Giosuè, che, insieme alla Professoressa Ruello, mi ha assistito nelle procedure di elaborazione dei dati ottenuti e mi ha fornito materiale utile alla stesura dell'elaborato finale.

Ringrazio, inoltre, la Dottoressa Natalia Czerwinska, dottoranda presso l'UNIVPM, che ha condiviso con me il materiale di ricerca con cui ho potuto avviare la mia tesi.

Un grazie anche al dott. Giampaolo Giuliani che mi ha spiegato, in una prima fase, il funzionamento dello spettrometro ICP-OES, usato nell'analisi dei campioni esaminati.

Ringrazio, inoltre, tutte le persone che mi sono state vicine in questi ultimi tre anni, con le quali ho condiviso, in presenza e a distanza, un cammino di studi comune. In particolare, voglio ringraziare Eleonora, compagna sempre pronta a chiarire i miei dubbi in vista di un esame e a sdrammatizzare, con la battuta giusta, anche i momenti più critici; ma, soprattutto, desidero ringraziare Omar, collega di grande valore professionale ed umano, il quale mi ha sostenuto in quest'ultima fase di "*studio matto e disperatissimo*", dandomi preziosi consigli e costante supporto.

Ringrazio la mia famiglia: mio padre, mia madre e mio fratello, che con la loro presenza sono stati un sostegno ed un conforto in ogni momento della mia vita e della mia carriera di studente.

Ringrazio i miei nonni che, anche se non sono più qui con me, sono stati tra i miei maestri più cari e generosi.