i fini della diffusione di una nuova cultura rivolta alla tutela e alla valorizzazione ambientale, con riferimento alla Legge n.132/2016 di Istituzione del Sistema Nazionale di Protezione Ambientale, che attribuisce alle ARPA tra i compiti istituzionali anche l'attività di ricerca, il Dipartimento Provinciale di Caserta ha sottoscritto un Accordo di Collaborazione tecnicoscientifica con l'Istituto per i Polimeri, Compositi e Biomateriali del Consiglio Nazionale delle Ricerche, area Napoli/Portici (IPCB), ed il Dipartimento di Ingegneria Chimica dei Materiali e della Produzione dell'Università degli Studi di Napoli Federico II (DICMaPI). L'obiettivo finale di tale collaborazione è la realizzazione e la validazione di nuovi materiali per il recupero e/o la riduzione di sostanze inquinanti presenti nelle acque reflue. La collaborazione è in linea con gli obiettivi previsti dal Programma quadro

dell'Unione europea per la ricerca e l'innovazione (Horizon 21-27), con quanto auspicato nel Green Deal e con le incalzanti missioni presenti nel Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza (PNRR), in particolare con la Missione 2: Rivoluzione verde e transizione ecologica. Nell'ambito della collaborazione è prevista la progettazione

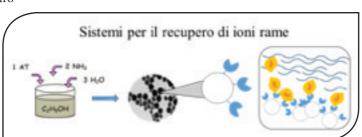


Figura 1. Rappresentazione del processo di sintesi dei sistemi ibridi per il recupero degli ioni rame (II).

e la sintesi di materiali ibridi e compositi funzionalizzati, micro e/o nano strutturati, e la loro caratterizzazione chimico-fisica, termica e meccanica. Il ruolo dell'ARPAC sarà quello di supportare l'attività di ricerca mediante la condivisione delle proprie competenze e dei laboratori strumentali, validando i materiali prodotti dall'IPCB e dal DICMaPI.

L'inquinamento delle acque è un problema estremamente diffuso che influenza l'equilibrio degli ecosistemi, la sopravvivenza di alcune specie animali e vegetali e non ultimo la salute umana. Le cause di tale fenomeno sono da ricondursi a diversi settori, da quello industriale a quello domestico passando per quello agricolo. Una classe molto importante di inquinanti, verso la quale è ancora vivo un

interesse sia sanitario che accademico è rappresentata dagli ioni dei metalli pesanti, i più noti dei quali sono il rame, il mercurio, il piombo ed il cadmio. Non è raro rilevarne la presenza in tracce all'interno dell'intero ecosistema in animali, piante, sottosuolo, aria e acqua. Sebbene a basse concentrazioni tali ioni possono servire nello svolgimento di alcune attività metaboliche ad alte concentrazioni possono creare problemi di accumulo nei tessuti e bloccare le attività di molti complessi enzimatici con conseguente danno metabolico ed energetico. Le strutture dove i metalli pesanti tendono ad accumularsi maggiormente sono il fegato, i reni, il sistema nervoso ed i polmoni. In alcuni casi la loro presenza può spingersi all'interno della cellula e alterare il DNA, compromettendo il patrimonio genetico stesso. Nell'organismo possono distruggere alcuni legami molecolari con formazione di radicali liberi

> e manifestazione di stress ossidativo. I metalli pesanti sono dei nemici subdoli, in quanto manifestano gli effetti della loro tossicità non nel breve ma nel lungo periodo, pertanto l'interesse della classe medica nei loro confronti si è rafforzato solamente negli ultimi anni. Alla luce di quanto sopra, la ricerca avviata ha come

primo obiettivo quello di proporre sistemi per il recupero di ioni di metalli pesanti dalle acque. Incoraggianti sono stati i primi risultati registrati per il recupero di ioni rame (Cu2+), che sono stati oggetto di una pubblicazione scientifica internazionale presente sulla rivista Molecules, Silica Meets Tannic Acid: Designing Green Nanoplatforms for Environment Preservation (Molecules 2022, 27, 1944). La strategia adottata consiste nell'implementare materiali già noti con nuove sostanze di origine naturale al fine di ottenere sistemi di recupero ecosostenibili. In particolare, sono state sintetizzate particelle ibride a base di silice (SiO2) funzionalizzate con acido tannico, attraverso l'impiego della sintesi sol-gel, un processo che consente di produrre ossidi metallici a basse temperature (vedi schema

ARPA CAMPANIA AMBIENTE nr. 4 edizione aprile 2022

in figura 1). L'acido tannico (AT) è un polimero glicoside dell'acido gallico, presente in gran parte delle piante, che è possibile recuperare come molecola di scarto nel processo di lavorazione dell'uva. I gruppi fenolici, caratteristici della sua struttura, mostrano capacità chelanti nei confronti di ioni bivalenti. In particolare, sono stati sintetizzati quattro campioni a diversa concentrazione di AT, come riportato dai dati dell'analisi Termogravimetrica in tabella 1. Ulteriori analisi hanno evidenziato che l'acido tannico è legato alla silice grazie alla formazione di un legame chimico e che, all'aumentare di AT, i campioni tendono ad assumere una morfologia più porosa ed una diversa carica superficiale rispetto la silice tal quale.

Per determinare l'efficacia di adsorbimento i campioni preparati sono stati posti a contatto con una soluzione di ioni Cu2+ a temperatura ambiente sotto una blanda agitazione, per un tempo sufficiente a raggiungere l'equilibrio. Successivamente i campioni sono stati recuperati ed analizzati utilizzando la spettroscopia di massa ICP-MS presente presso la sede ARPAC di Caserta. La loro capacità di adsorbimento è stata dimostrata determinando la quantità di rame in essi intrappolata a seguito del processo di impregnazione. I risultati ottenuti, riportati come quantità di rame in funzione della massa totale del campione, sono elencati nelle tabelle sotto riportate.

L'analisi dei risultati ottenuti evidenzia che sistemi sintetizzati assumono un diverso comportamento di adsorbimento nei confronti degli ioni Cu2+ in funzione della percentuale di AT nella composizione, della concentrazione di ioni rame in soluzione e del pH della soluzione. L'adsorbimento maggiore (circa il 50% in peso della quantità iniziale di Cu2+) è ottenuto con i sistemi più porosi ed il contenuto di AT finale più elevato. Tutti i sistemi sono facilmente prodotti attraverso la sintesi sol-gel e sono stabili a valori di pH intorno alle condizioni neutre, che sono quelle che caratterizzano le acque reflue.

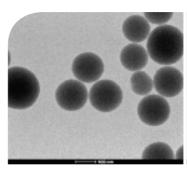
Dallo studio condotto si evince che la presenza dell'acido tannico nei sistemi ibridi prodotti ha una duplice funzione, quella di dirigere la struttura e la morfologia finale della silice e quella di fungere da agente chelante nei confronti di ioni metallici. I risultati ottenuti rappresentano una spinta per i ricercatori a perseguire nell'implementazione di tali sistemi al fine di ampliarne il campo di applicazione e promuoverne un uso su larga scala.

S. DI ROSA - G. DEL MONACO - F. TESCIONE

pH	c) AT-SiO ₂ (mg/g)	d) AT-SiO ₂ (mg/g)
4	6.5 ± 0.5	5.6 ± 0.5
7	16 ± 1	26 ± 1
10	27 ± 1	28 ± 1

Campione	% in peso di acido tannico
SiO ₂ tal quale	0
a) AT-SiO2	3
b) AT-SiO2	6
c) AT-SiO2	12
d) AT-SiO2	15

Tabella 1. Risultati dell'analisi Termogravimetrica eseguita sui campioni sintetizzati.



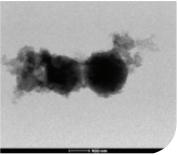


Figura 2. Immagini al microscopio elettronico delle particelle di silice tal quale (sinistra) e quelle al più alto contenuto di acido tannico (destra).

Concentrazione iniziale di Cu ²⁺ (mg/L)	c) AT-SiO ₂ (mg/g)	d) AT-SiO ₂ (mg/g)
10	12 ± 1	8.7 ± 0.5
20	16 ± 1	26 ± 1
50	18 ± 1	27 ± 1
100	18 ± 1	26 ± 1

Tabella 2. Concentrazione di ioni rame adsorbiti, determinata tramite ICP-MS, su campioni ad alto contenuto di acido tannico a contatto con soluzioni di ioni rame a diversa concentrazione iniziale.

Tabella 3. Concentrazione di ioni rame adsorbiti, determinata tramite ICP-MS, su campioni ad alto contenuto di acido tannico a contatto con una soluzione 20ppm di ioni rame a diversi pH.

