

Progetto di Ricerca

L'acqua è una risorsa essenziale per la vita. Tuttavia, al giorno d'oggi, questa risorsa è drasticamente minacciata dall'inquinamento, principalmente prodotto dalle attività antropiche che hanno generato la diffusione di composti pericolosi con un alto impatto sul benessere umano e sulla salute ambientale. La situazione è resa ancora più complicata dall'aumento della concentrazione di nuovi rifiuti nocivi chiamati *Contaminants of Emerging Concern* (CEC). Questi inquinanti comprendono un gruppo molto ampio e variegato di composti, e la loro diffusione nei sistemi acquatici rappresenta un problema di importanza drammatica, anche alla luce della mancanza di una valutazione completa del loro potenziale pericolo per la salute umana e l'ambiente.

Il progetto CLEANUP mira a esplorare una strategia adatta per gestire questo problema, proponendo un approccio "circolare" efficace per la gestione della qualità dell'acqua, studiando la possibilità di funzionalizzare un supporto economico e ampiamente diffuso con recettori molecolari, per la realizzazione di dispositivi affidabili, capaci sia di monitorare che di gestire la presenza di questi inquinanti con un approccio "teranostico" innovativo.

Poiché i CEC comprendono un gran numero di sostanze chimiche diverse, il progetto CLEANUP si concentrerà su due diversi tipi di inquinanti che destano crescente preoccupazione e il cui rilevamento è particolarmente impegnativo: sostanze poli- e perfluoroalchiliche (PFAS) e micro- e nanoplastiche (MNP). È importante notare che questo approccio può essere esteso anche ad altre classi di CEC.

L'idea generale è un processo graduale che inizia con lo sviluppo di recettori capaci di monitorare la presenza di questi CEC nelle matrici d'acqua dolce. Questi recettori saranno progettati in modo razionale anche per essere combinati con substrati solidi, e in particolare con Color Catcher® (CC), un materiale economico che può supportare efficacemente i recettori allo stato solido. La caratterizzazione ottica delle superfici sviluppate è il passo successivo necessario, per l'ottimizzazione del sistema di rilevamento, comportando, di conseguenza, lo sviluppo di dispositivi ottici di monitoraggio, il cui design (compresi fluidico, elettronico, ecc.) è un altro stadio essenziale del progetto CLEANUP, e include la loro verifica in applicazioni vicine al campo reale.

Nel caso di forte legame, l'uso di alcuni dei recettori ottimizzati sullo stesso supporto sia per procedure di rilevamento che di bonifica mediante rimozione degli analiti target può consentire anche il potenziale riciclo degli inquinanti target, nel rispetto del principio dell'economia circolare..

Piano di attività

Questo progetto è finanziato nell'ambito dal progetto PRIN 2022 PNRR indetto con DD N. 1409 del 14/09/2022, dal titolo "Functionalized CoLoR Catcher for watEr quality maNagement: case stUdy aPplications - CLEANUP", codice progetto MUR P20229WSPC - CUP J53D23014750001 In questo contesto l'assegnista collaborerà in particolare su:

WP1 - Attività 1.2 studiare la funzionalizzazione dell'acido ialuronico con diversi coloranti per sviluppare i recettori per la rilevazione di MNP. I coloranti saranno funzionalizzati con gruppi periferici per consentire il loro legame covalente con i gruppi ossidrilici e carbossilici del polimero naturale.

Poiché l'interazione dell'HA derivatizzato con MNP porta a un cambiamento nella sua conformazione e nell'ambiente intorno ai coloranti, includeremo principalmente nelle nostre indagini l'isotiocianato di rodamina (il cui derivato con HA ha già offerto risultati molto interessanti) e derivati di coloranti solvatocromici come il Nile Red (già ampiamente usato, in quanto tale, nella rilevazione di plastica), la 1,8-naftalimmide (coloranti Lucifer Yellow), e cumarine.

WP2 - dedicato alla caratterizzazione ottica dei recettori sviluppati e alla definizione dei loro meccanismi di interazione con i substrati target. Le modifiche ottiche indotte dall'interazione dei recettori con gli analiti target verranno caratterizzate in soluzione.

Attività 2.1. Nel caso dei PFAS, l'interazione con i recettori porfirinoidi può indurre cambiamenti colorimetrici e fluorimetrici dovuti sia al coordinamento con il centro metallico sia all'aggregazione dei sostituenti perfluoroalchilici periferici. È stato infatti riportato che i porfirinoidi perfluoro-sostituiti possono subire cambiamenti di colore durante l'aggregazione con i PFAS [11];

Attività 2.2. Per le MNP, saranno caratterizzate le modifiche della luminescenza osservate dalla de-aggregazione del colorante in acido ialuronico indotta dall'adsorbimento delle particelle di plastica. Le proprietà di selettività e sensibilità dei diversi coloranti saranno caratterizzate, per esplorare la possibile discriminazione della natura polimerica dei MNP investigati.

WP5. Test per le azioni di rilevamento e bonifica (responsabile: UNITOV; partecipanti: UNIBO e UNIMI)

WP5 - riguarda i test dei dispositivi sia per il rilevamento che per la bonifica delle matrici d'acqua inquinata. I migliori sistemi (supra)molecolari trovati negli studi di legame dei PFAS e dei MNP saranno selezionati per sequestrare gli analiti mirati, mediante integrazione con il supporto CC.

Le strisce di CC funzionalizzate saranno caratterizzate in termini di efficienza di assorbimento, selettività, capacità di assorbimento, caratteristiche cinetiche e termodinamiche. Il ciclo di vita del materiale assorbente e la sua sostenibilità a lungo termine verranno valutati. L'efficienza e la

sicurezza del processo finale verranno valutate testando i dispositivi con inquinanti selezionati in condizioni di laboratorio e le prestazioni ottenute verranno valutate.

Bibliografia

1. M. Enfrin, L. F. Dumée and J. Lee, 2019, Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes – Origin, impact and potential solutions, *Water Res.* 161, 621–638.
2. <https://www.iucn.org/resources/issues-briefs/marine-plastic-pollution>.
3. †A. Ragusa, A. Svelato, C. Santacroce, P. Catalano, V. Notarstefano, O. Carnevali, F. Papa, M. C. A. Rongioletti, F. Baiocco, S. Draghi, E. D'Amore, D. Rinaldo, M. Matta and E. Giorgini, 2021, Plasticenta: First evidence of microplastics in human placenta, *Environ. Int.* 146, 106274.
4. H.A. Leslie, M. J. M. van Velzen, S.H. Brandsma, D. Vethaak, J.J. Garcia-Vallejo, M.H. Lamoree, 2022, Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood, *Environment International*, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107199>.
5. <http://www.gesamp.org/publications/gesamp-international-workshop-on-assessing-the-risks-associated-with-plastics-and-microplastics-in-the-marine-environment>.
6. Regulation (EU) N. 1025/2012 of the European Parliament and of the Council of 25/10/2012 on European standardisation, (OJ L 316, 14.11.2012, p. 12).
7. A.B. Silva, A.S. Bastos, C.I.L. Justino, J.P. Da Costa, A.C: Duarte, T.A.P. Rocha-Santos, 2018, Microplastics in the Environment: Challenges in Analytical Chemistry, a Review”. *Anal. Chim. Acta.* 1017, 1–19.
8. M. Cingolani, E. Rampazzo, N. Zaccheroni, D. Genovese, L. Prodi, 2022, Fluorogenic hyaluronan nanogels for detection of micro- and nanoplastics in water, *Environ. Sci.: Nano*, **9**, 582 – 588,