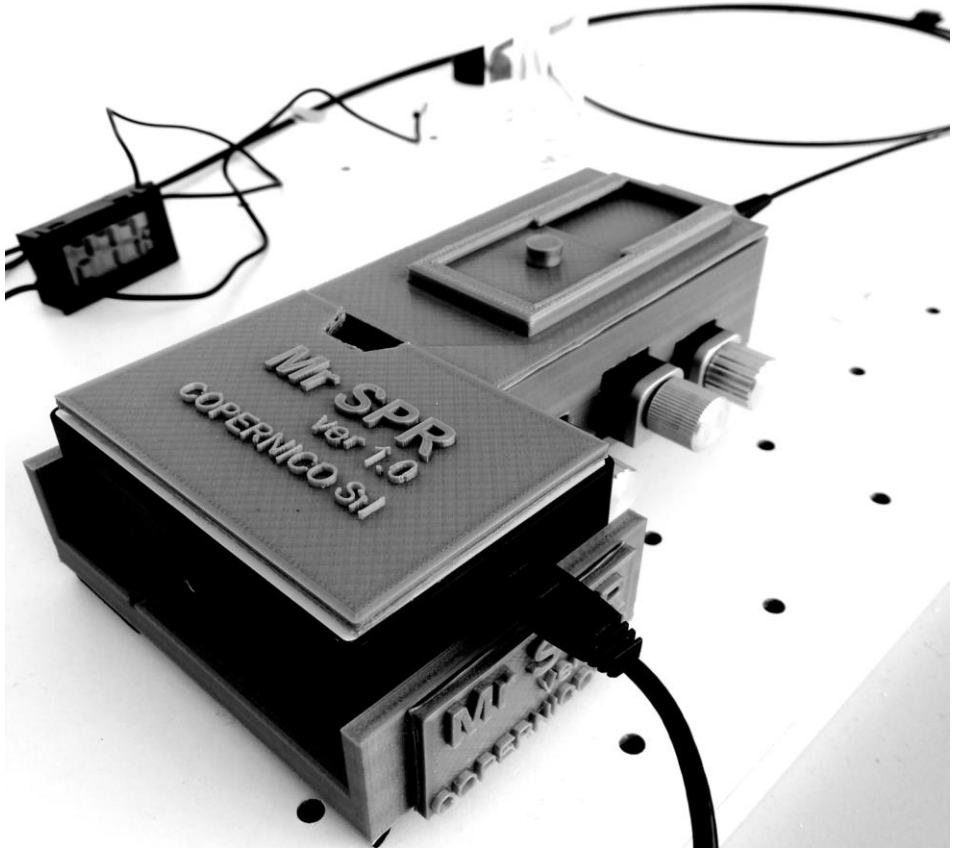
Innovative technologies for selective recognition of contaminants in water
Environmental and industrial applications

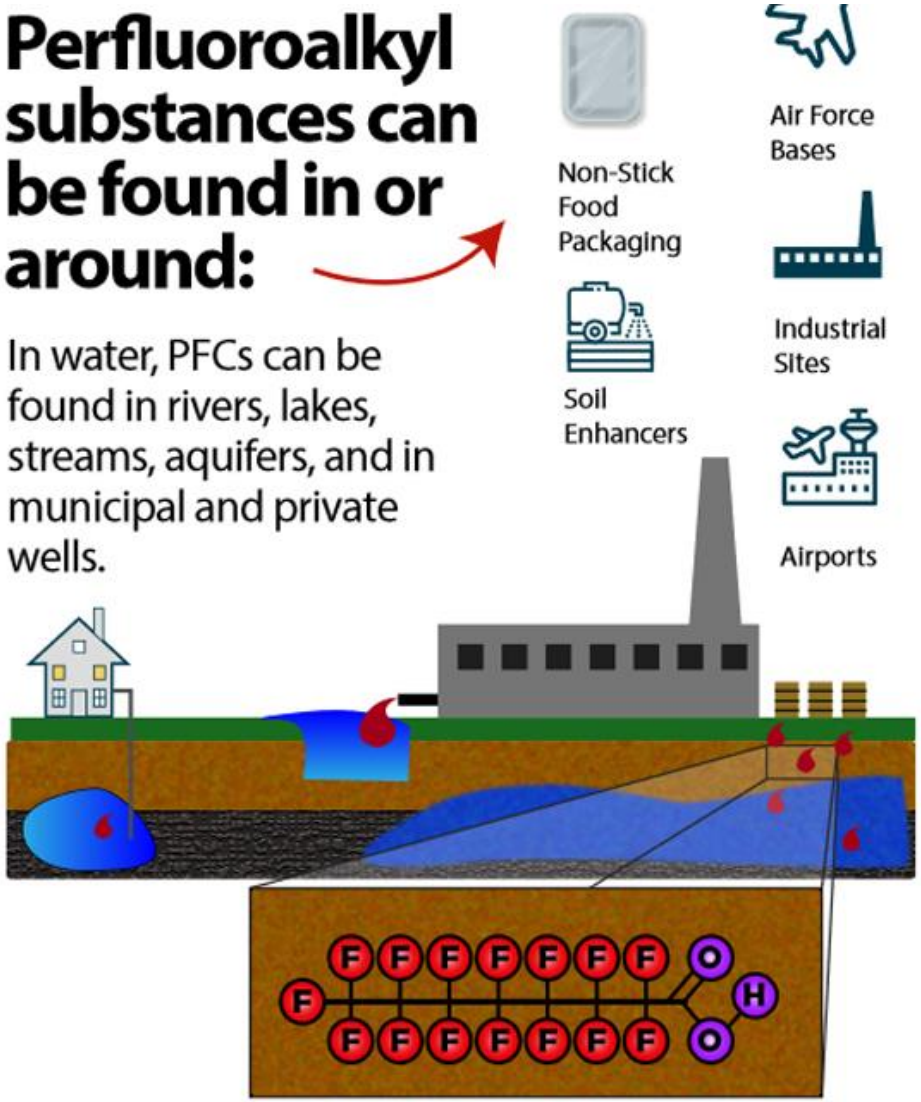


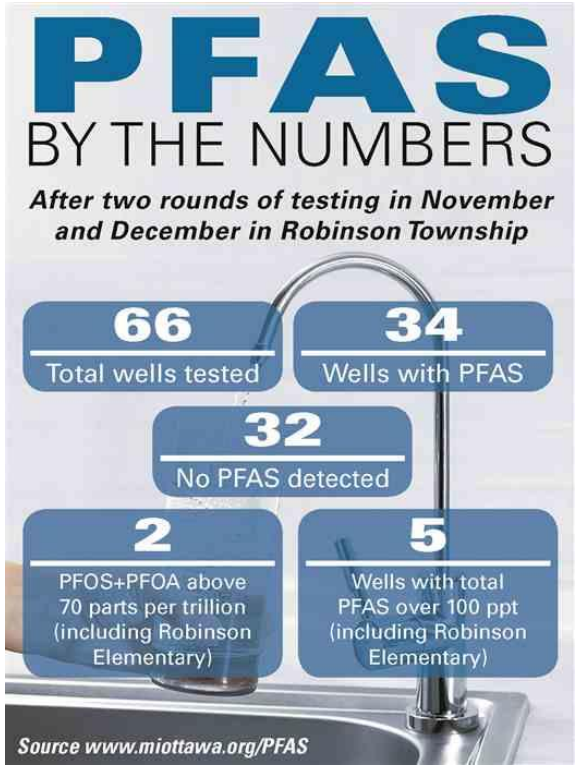
Chiara Perri

Copernico srl

VIDA
value-added innovation in food chains

The problem of emerging pollutants: PerfluoroAlkylSubstances (PFAS)





VIDA
value-added innovation in food chains

PFAS: the case of Veneto

10

PubliAdige

VENETO

DOMANI SUL GDV. «Povertà, i soldi non bastano»

IL GIORNALE DI VICENZA

INQUINAMENTO. Sono i risultati di controlli al mercato ittico milanese. Il commissario Dell'Acqua: «I fiumi portano in mare quantità elevate di composti perfluoroalchilici»

Pfas nelle vongole pescate nell'Adriatico

L'ha rivelato un gruppo di ricerca dell'Università di Milano: hanno livelli 9 volte superiori ad analisi fatte nel 2013 al delta del Po

Greenpeace: trovati in Antartide

E negli Usa scoppia il caso della relazione "secretata"

CONVEGNO A PRESSANA. I piani per sostituire i pozzi del Leoniceno

Nuovi acquedotti: il piano arriverà a Roma mercoledì

Italia tossica

Pfas, il veleno invisibile che fa ammalare il Veneto

» ANDREA TORNAGO

Non ha odore né colore. Si disperde nell'acqua senza lasciare traccia e una volta entrato nell'organismo agisce silenzioso per anni.

Il veleno invisibile che ha contaminato il Veneto, dall'acronimo impronunciabile Pfas (sostanze perfluoro alchiliche), comincia a fare davvero paura.

Un recente studio della Regione Veneto sui composti chimici prodotti per decenni da una fabbrica vicentina, usati per impermeabilizzare il fondo delle pentole e i tessuti, ha dato corpo a uno dei peggiori incubi di ogni popolazione esposta: rischio aumentato di malattie per le donne in gravidanza, problemi per i nuovi nati, tra cui mutazioni cromosomiche.

L'allarme è contenuto in un rapporto del 29 settembre scorso del registro nascita del Coordinamento malattie rare della Regione Veneto, reso noto solo pochi giorni fa dalle autorità sanitarie.

NELLA "ZONA ROSSA" a maggior contaminazione, un'area di ventuno comuni in gran parte nella ville vicentina del Chiampo, i tecnici della Regione hanno riscontrato tra il 2003 e il 2015 "l'incremento della preeclampsia, del diabete gestazionale, dei nati con peso molto basso alla nascita, dei nati Sga (piccoli per l'età gestazionale, *ndr*) e di alcune malformazioni maggiori, tra cui anomalie del sistema nervoso, del sistema circolatorio e cromosomiche". L'impatto delle sostanze che hanno contaminato più di 250 mila persone nelle province di Verona, Vicenza e Padova, di cui almeno 60 mila maggiormente esposte, arriva a toccare la salute delle nuove generazioni.

Il rischio aumentato di patologie come la preeclampsia, che provoca ipertensione ed altri gravi scompensi nel corso della gravidanza e può mettere a rischio la vita della madre e del bambino, e di anomalie nei neonati (in alcuni casi quasi doppio rispetto al resto della regione), ha fatto saltare sulla sedia il governatore leghista del Veneto, Luca Zaia.

In una nervosa riunione di giunta, riportata dai giornali locali, Zaia si sarebbe infuriato per non aver ricevuto subito sul suo tavolo i risultati degli studi sanitari citati in una relazione del direttore generale della sanità veneta, Domenico Mantoan, che lo scorso 21 ottobre ha chiesto l'adozione di provvedimenti urgenti per la salute della popolazione "volti all'rimozione della fonte della contaminazione" ipotizzando addirittura "lo spostamento della sede produttiva della ditta".

In quel documento, Mantoan non faceva riferimento solo al rapporto sulle gravidanze. Un altro rapporto del servizio epidemiologico della Regione aveva riscontrato, nel giugno del 2016, un "moderato ma significativo eccesso di mortalità" per le cardiopatie ischemiche, le cerebrovascolari, per il diabete mellito e per l'Alzheimer nelle donne. Confermando i risultati di un precedente studio dell'Enea dell'Isde, l'Associazione medici per l'ambiente, secondo cui negli ultimi trent'anni in Veneto ci sarebbero stati "1260 morti in più" delle attese nelle aree contaminate.

NELLE AREE INQUINATE c'è preoccupazione, ma nessuno parla. Al coordinamento dei comitati "Acqua libera dai Pfas", da quando sono emersi i nuovi dati degli studi regionali, non si è rivolto nessuno: "Pensate che la gente sia informata? – spiega al *Fatto* Piergiorgio Boscagin, referente locale di Legambiente – Quella documentazione noneranotanemmeno a sindaci".

Il primo cittadino di Sarego, Roberto Castiglion (M5s), uno dei comuni dell'area rossa, ha subito scritto all'assessore regionale alla Sanità Luca Coletto chiedendo "perché non siano stati immediatamente messi al corrente i sindaci" per poter tutelare il meglio la salute pubblica. Dopo aver chiesto la documentazione sanitaria integrale, Castiglion ha invitato gli assessori e il dirigente Mantoan a un incontro con la cittadinanza, ma i vertici politici e tecnici hanno deciso di non partecipare.

Nelle acque sotterranee nei pressi della fabbrica Miteni di Trissino (ex Rimar, Ricerche Marzotto), che produce Pfas da più di cinquant'anni, secondo le rilevazioni effettuate dall'Arpav nel 2013 erano presenti concentrazioni elevatissime di composti perfluorurati, fino a 245 milioni di nanogrammi. E anche se dal 2011 l'azienda ha smesso di produrre i vecchi composti più dannosi (ora si occupa di Pfas a catena corta, in gergo "4C", che nel maggio 2015 più di 200 scienziati hanno chiesto ugualmente di mettere al bando al pari dei vecchi), secondo la Regione la barriera idraulica per mettere in sicurezza il sito industriale "non sembra garantire il rispetto delle concentrazioni soglia" degli inquinanti.

© RIPRODUZIONE RISERVATA

L'ULTIMO STUDIO EPIDEMIOLOGICO

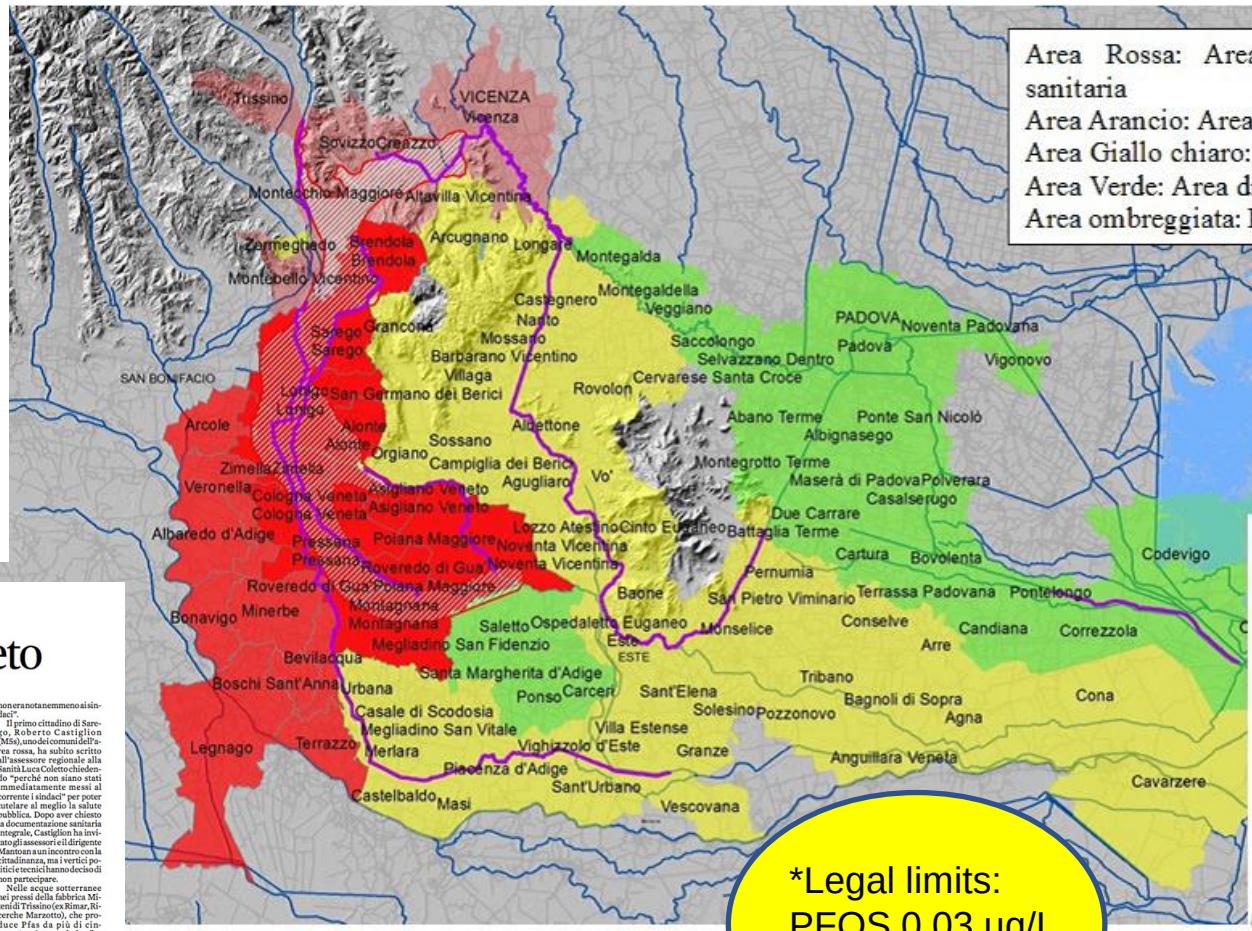
Le patologie che colpiscono donne incinte e neonati in 21 comuni vicentini hanno numeri allarmanti

LO SFOGO DEL GOVERNATORE

Le persone contaminate sarebbero più di 250mila Zaia furioso per non essere stato informato dei risultati

Composti chimici Lo stabilimento dell'azienda Miteni a Trissino, in provincia di Vicenza. Da qui sarebbero partite le contaminazioni

Torna gli interrogativi sugli alimenti e sugli effetti a lungo termine sulla salute umana



Plume di contaminazione

*Legal limits:
PFOS 0,03 µg/L
PFOA 0,5 µg/L

*Ref.Regione Veneto

VIDA
value-added innovation in food chains

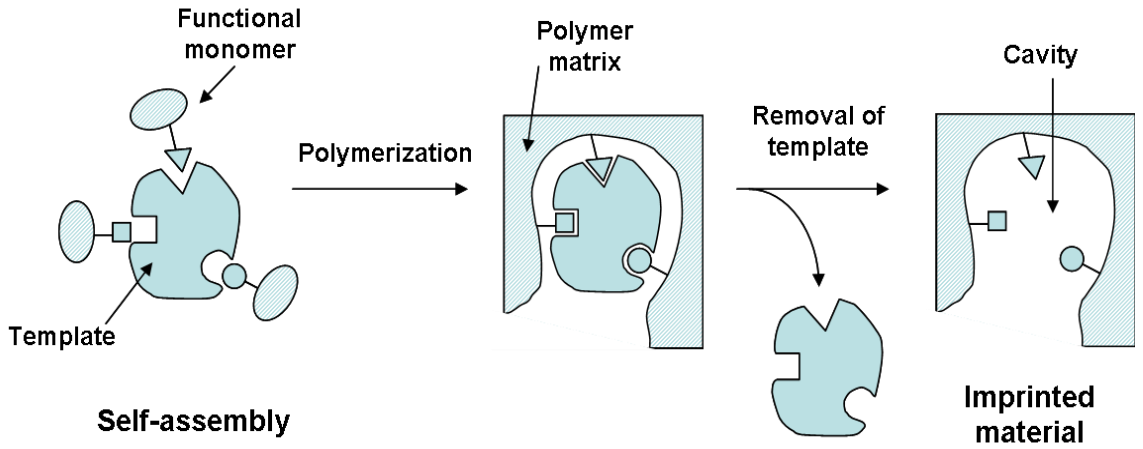
Possible innovative approach

Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) for molecular recognition and removal of PFAS

The molecular imprinted technique is a convenient method for the preparation of molecular-recognition materials characterized by good chemical stability and selectivity.

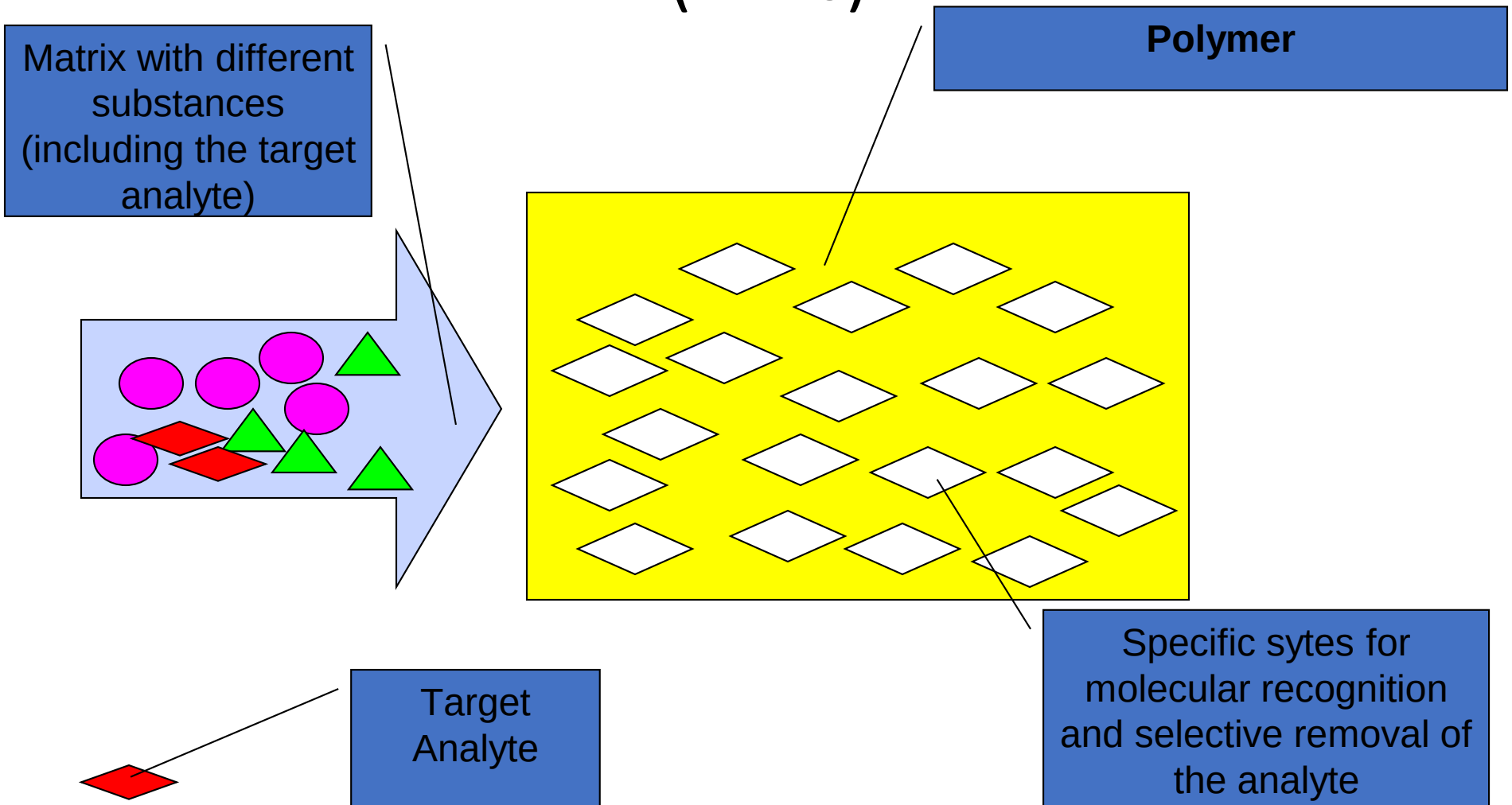
It's a self-assembly process in which the functional monomers and a crosslink reagent polymerize in the presence of the analyte target (template), forming specific molecular recognition sites.

Following the polymerization process the template is removed from the polymer to let the sites free to interact with the specific analyte.



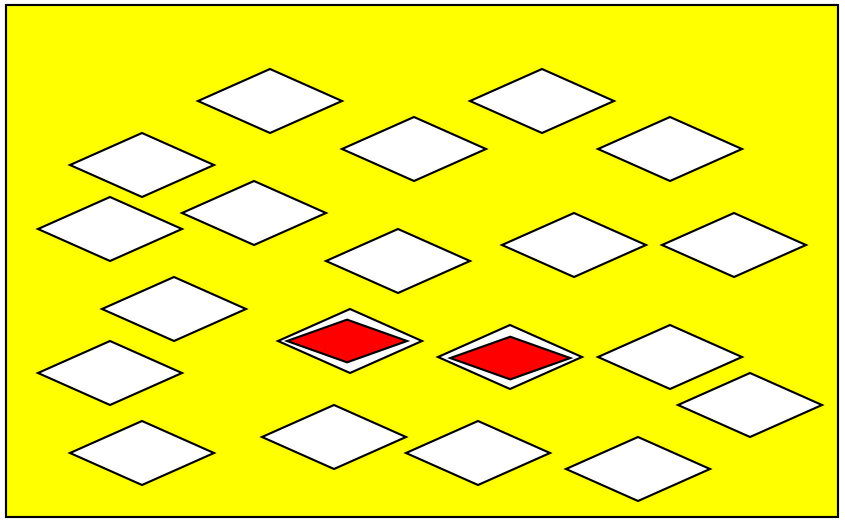
VIDA
value-added innovation in food chains

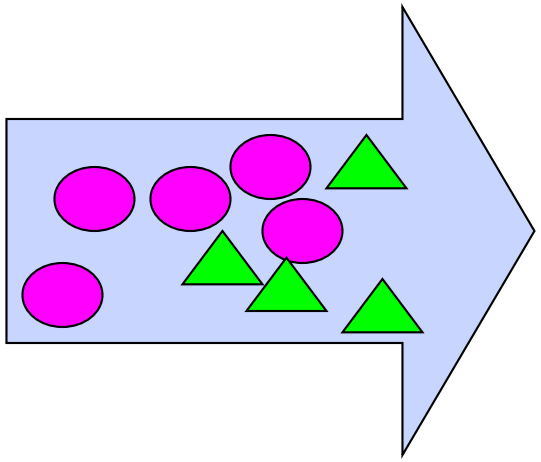
Molecularly Imprinted Polymers (MIPs)

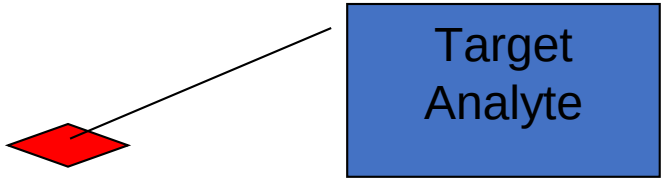


VIDA
value-added innovation in food chains

Molecularly Imprinted Polymers (MIPs)



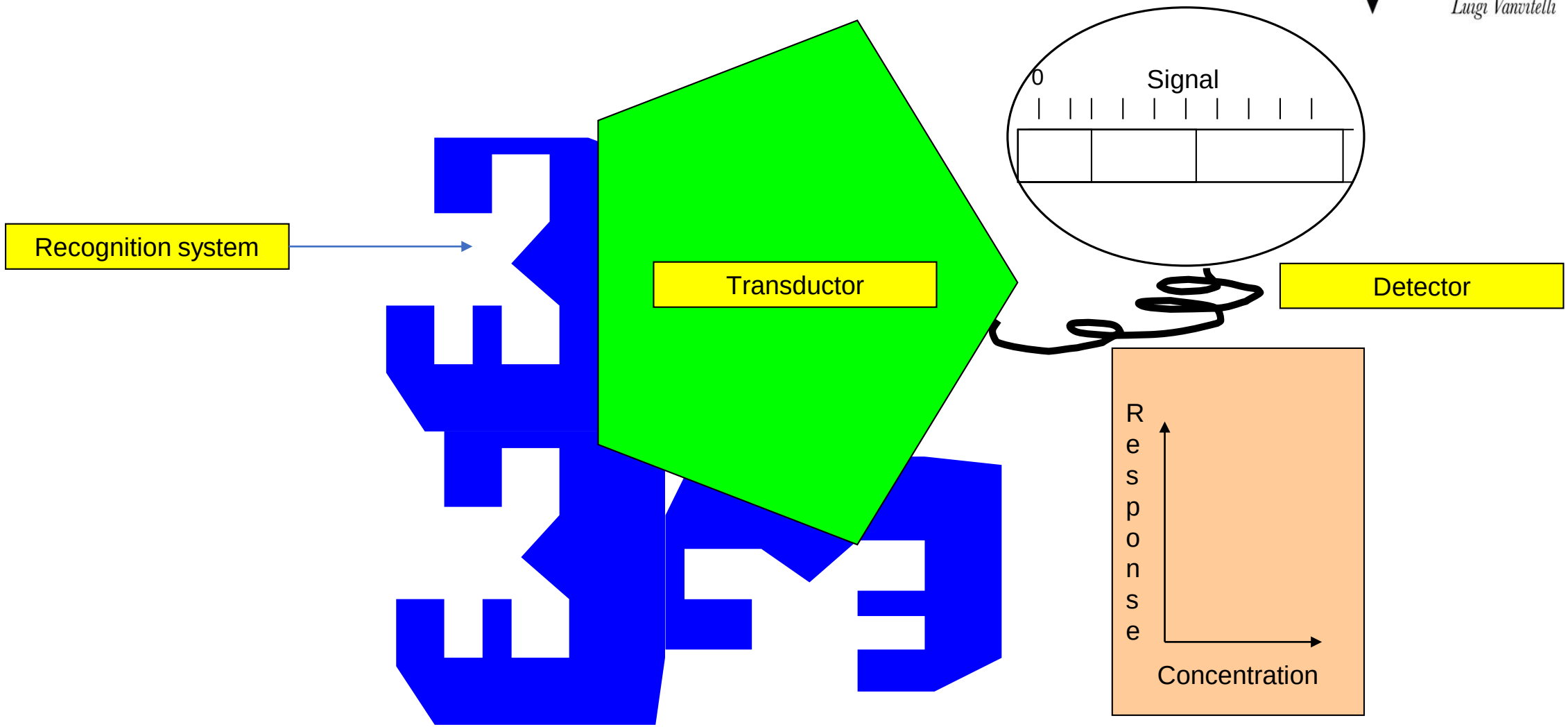




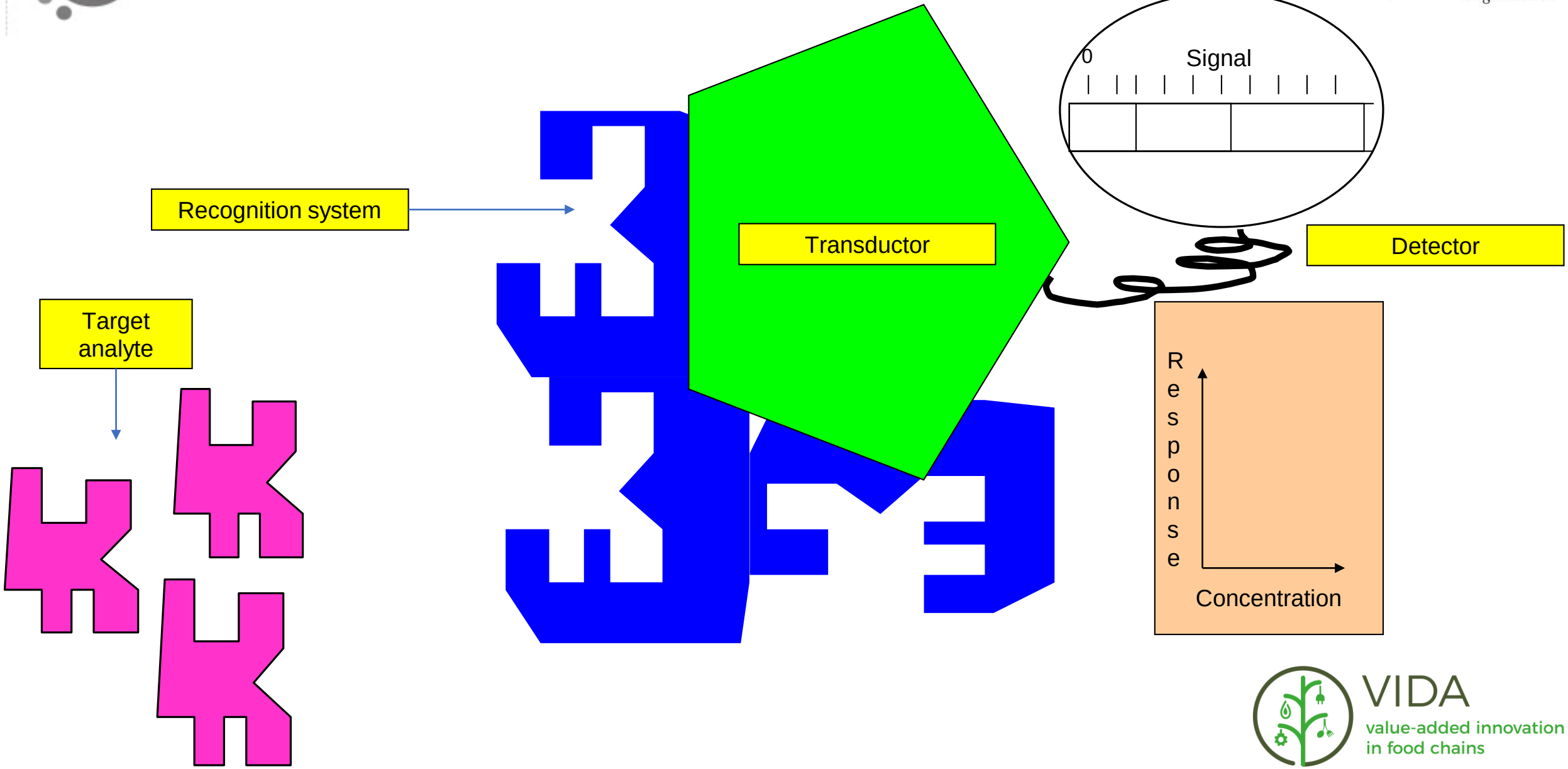
Possible applications of MIPs

- Separation of specific analytes (or a group) from complex real matrices (ie. food, beverage, etc)
- Potential decontamination of sludge from pollutants
- Pre-concentration in SPE applications
- Applications in catalysis processes
- Synthetic receptors in sensors

MIP: Synthetic receptors in sensors

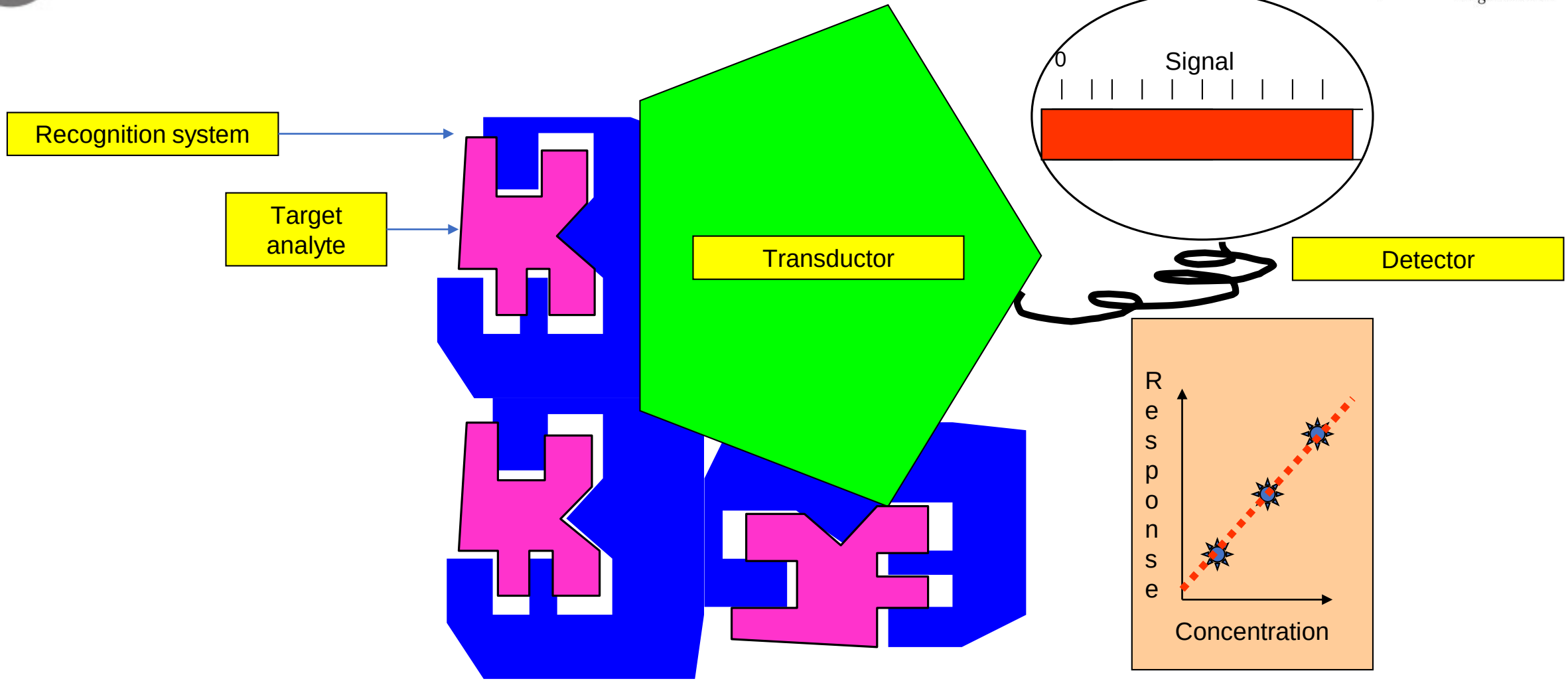


MIP: Synthetic receptors in sensors



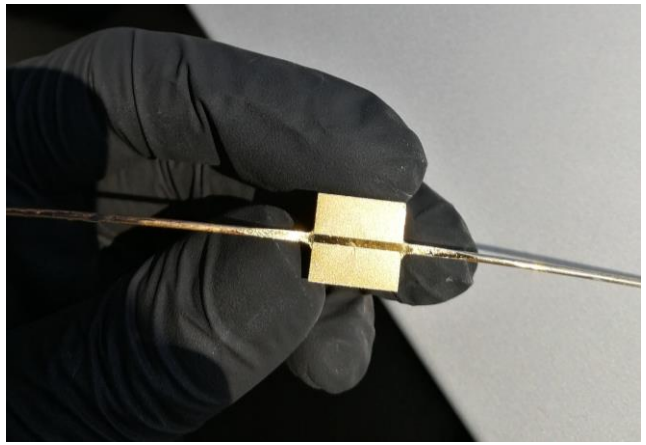
VIDA
value-added innovation in food chains

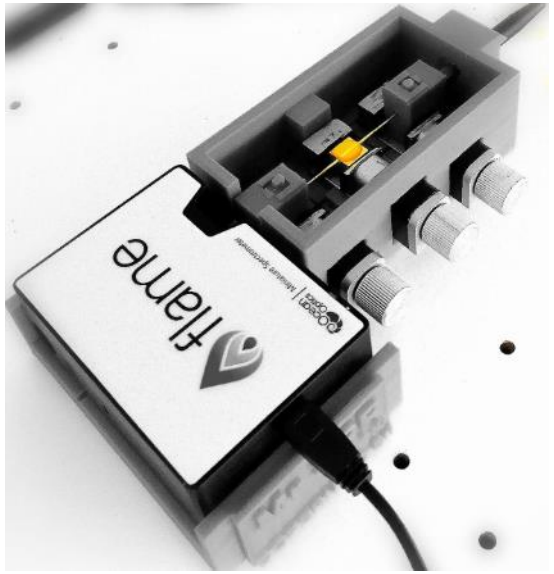
MIP: Synthetic receptors in sensors

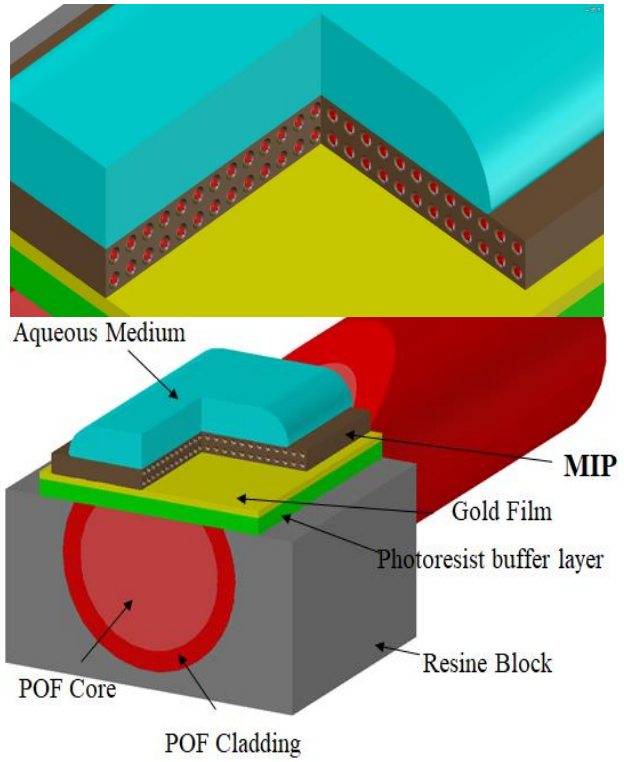


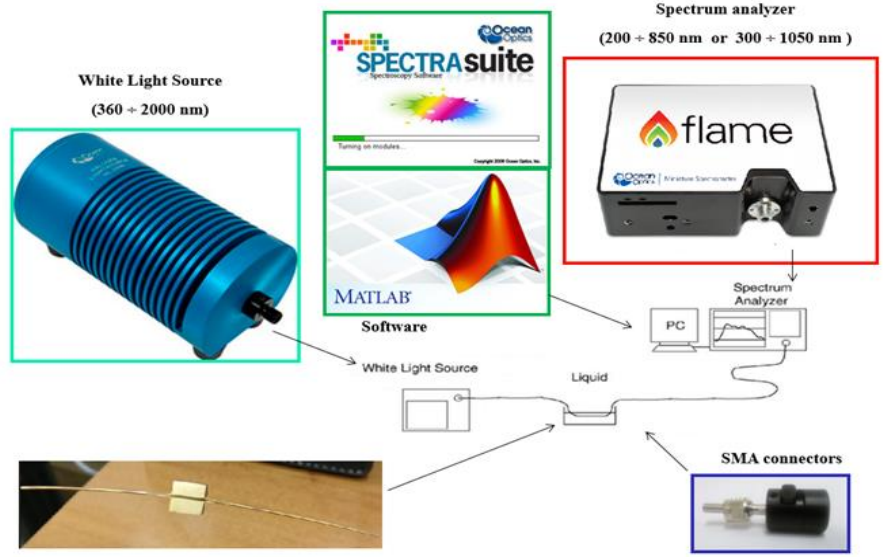
MIP: Synthetic receptors in sensors

SPR-POF-MIP sensor selective for PFAS







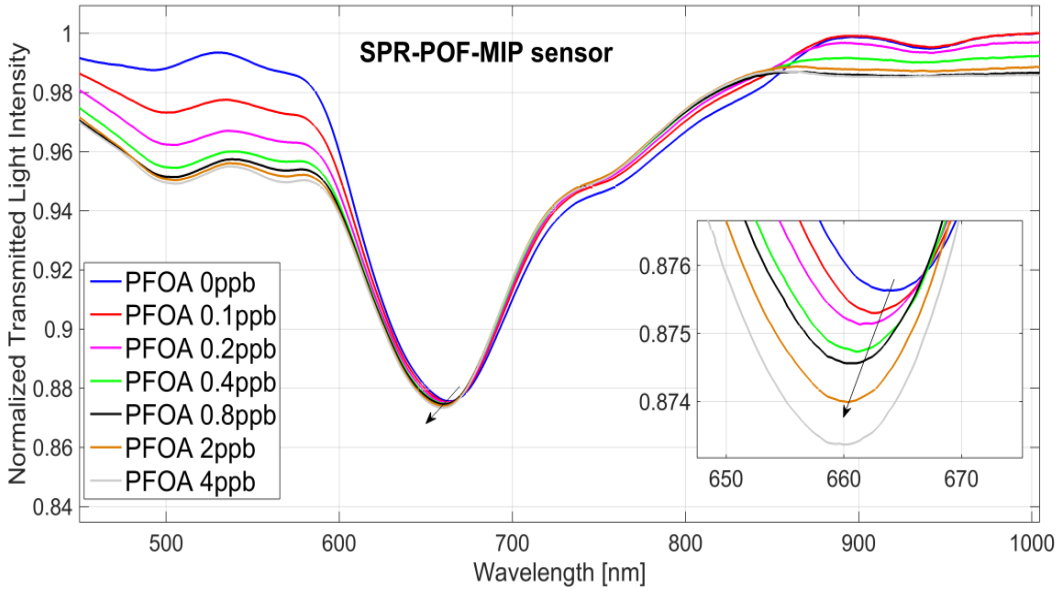


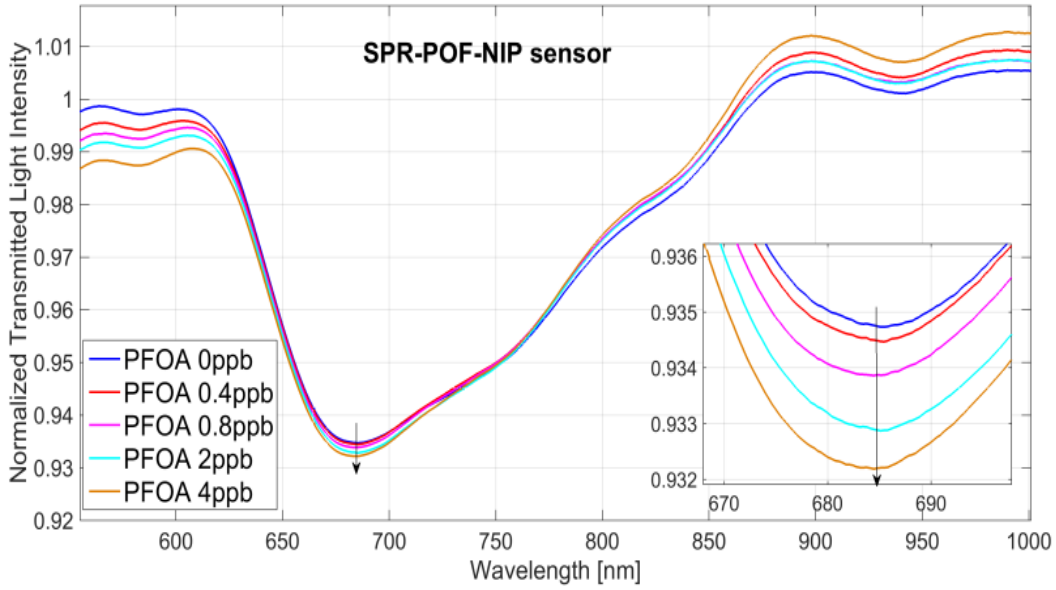
N. Cennamo, G. D'Agostino, G.Porto, A. Biasiolo, C. Perri, F. Arcadio and L. Zeni: A Molecularly Imprinted Polymer on a Plasmonic Plastic Optical Fiber to Detect Perfluorinated Compounds in Water. Sensors (2018), 18, 1836

Patent : G. D'Agostino, N. Cennamo; "Polimero a stampo molecolare, relativi usi e procedimento di preparazione":
Adsorbente specifico per sostanze perfluorurate e applicazione sensoristica – Patent n° 102017000147588

VIDA
value-added innovation in food chains

Experimental Results



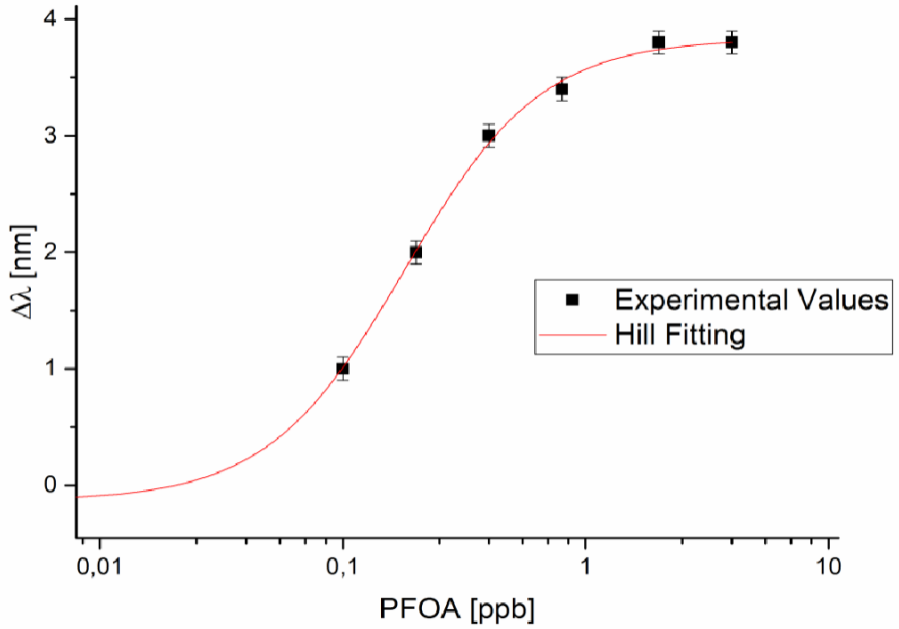


SPR spectra obtained at different concentrations of PFOA in water solution (0-4 ppb) by MIP and NIP configurations. Inset: zoom of the resonance wavelenghts.

Cennamo N, D'Agostino G, Porto G, et al. A Molecularly Imprinted Polymer on a Plasmonic Plastic Optical Fiber to Detect Perfluorinated Compounds in Water. *Sensors (Basel)*. 2018;18(6):1836. Published 2018 Jun 5. doi:10.3390/s18061836

VIDA
value-added innovation in food chains

Experimental Results



Parameters	Value
Sensitivity at low c of PFOA [nm/ppb]	22.14
LOD [ppb] (3 × standard deviation of blank/ sensitivity at low c of PFOA)	0.13

Absolute value of Plasmon resonance wavelenght variation (Δλ), with respect to the blank (0ppb), versus the concentration of PFOA and Hill fitting to the experimental values, in semi-log scale.

Cennamo N, D'Agostino G, Porto G, et al. A Molecularly Imprinted Polymer on a Plasmonic Plastic Optical Fiber to Detect Perfluorinated Compounds in Water. *Sensors (Basel)*. 2018;18(6):1836. Published 2018 Jun 5. doi:10.3390/s18061836

VIDA
value-added innovation in food chains

Experimental Results (collaboratorion with MM SPA Milano)

76 real samples of raw drinking water

LC/MSMS technique (MM laboratory)

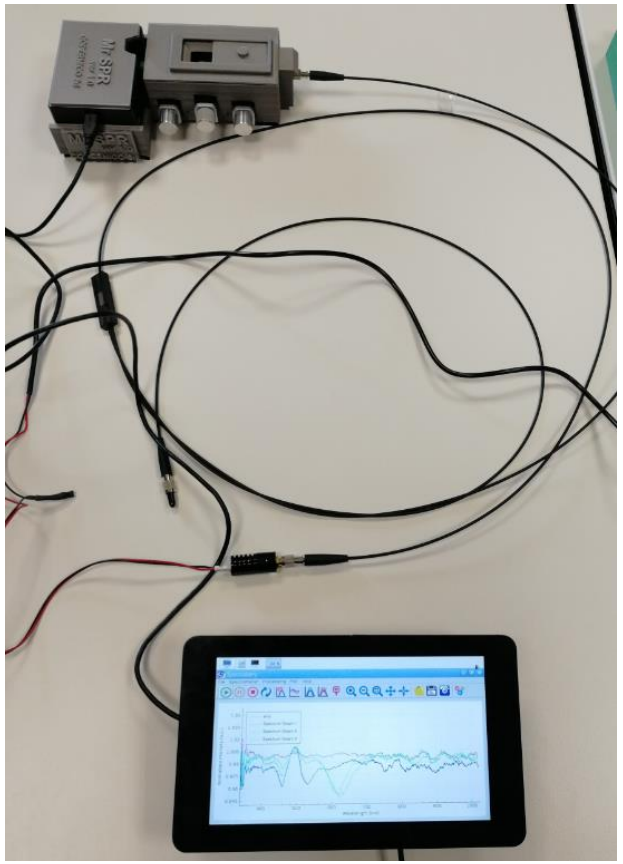
SPR-POF-MIP sensors (Copernico R&D laboratory)

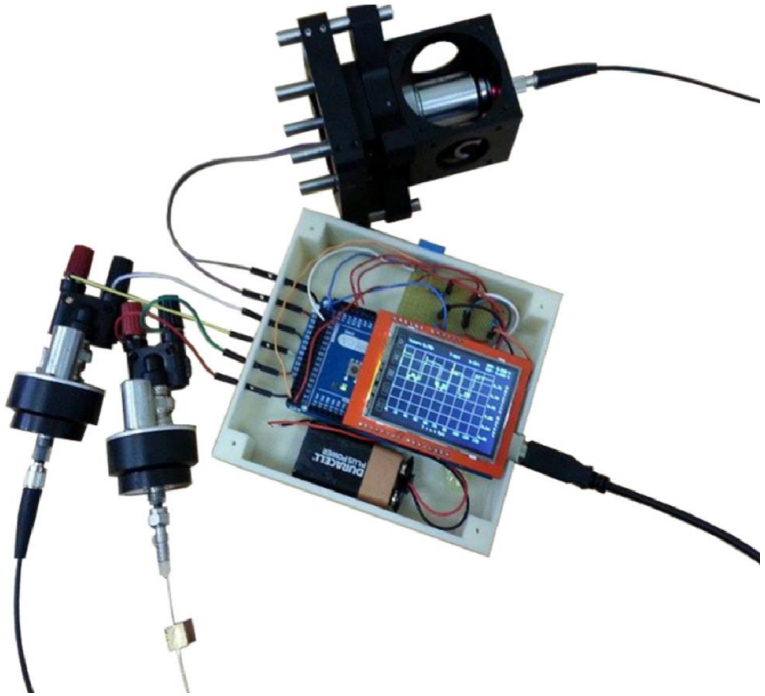
GOOD CORRELATION OF THE RESULTS

MM Servizio Idrico Integrato

VIDA value-added innovation in food chains

Prototypes development





We are currently developing prototypes based on Raspberry and Arduino platform, which can be integrated with an IOT system for **Real Time and on-site detection**.

VIDA
value-added innovation in food chains

Environmental and Industrial applications/future prospects

SPR-POF-MIP sensors

Development of Molecularly Imprinted Polymers for different analytes:

- **hydrocarbons**,
- drugs,
- hormones,
- **pesticides**,
- **toxins**,
- metabolites,
- Explosives
- Etc..

Real time monitoring

- Drinking water
- Industrial process water
- Agricultural waste water

Water (or other matrix) treatment

- Separation of specific analytes (or a group) from complex real matrices
- Preconcentration in SPE applications
- Decontamination of sludge from pollutants

VIDA
value-added innovation in food chains