

Recupero delle acque reflue attraverso minerali microporosi: un esempio di economia circolare

MAURA MANCINELLI* e ANNALISA MARTUCCI*

Abstract. *Water management strategies approved by regulation 2020/741 of the European Parliament require an urgent transition from a linear to a circular economy to prevent and reduce pollution, promote sustainable water use, and optimize purification treatments. Among the wastewater in situ technologies, adsorption by porous media is a key process controlling the mobility, fate, bioavailability and reactivity of pollutants. Zeolites are the most promising adsorbent media due to their stability in water and towards aggressive chemical solutions thus representing a viable alternative to activated carbon and ion-exchange resins. The hydrophilic/hydrophobic character of these materials can be tailored by changing the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio (SAR) (in order to control the hydrophilic/hydrophobic character) thus making them very suitable for removing heavy metals (such as arsenic, cadmium, lead, mercury) or organic molecules of various kinds (drugs, pesticides, hydrocarbons, chlorinated and perfluoroalkyl compounds, etc.). In this work, examples of applications of the ion exchange/adsorption zeolites properties will be proposed to emphasize the relationships between crystalchemistry, structure, porosity, and applications of zeolites in industry and the environment. In conclusion, very favourable adsorption kinetics along with effective and highly irreversible adsorption make these environmentally friendly materials excellent tools for the removal of pollutants from water bodies in permeable reactive barriers (PRB).*

1. Introduzione

L'acqua è risorsa essenziale per la vita, l'ecosistema e lo svolgimento di processi naturali, tecnologici, industriali dai quali la società odierna è dipendente. La definizione di oro blu, in riferimento all'acqua, evidenzia come una

* Dip. di Fisica e Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Ferrara, Via Saragat, 1, 44122 Ferrara; e-mail: prof.ssa Martucci: mrs@unife.it; dott.ssa Mancinelli: maura.mancinelli@unife.it.

risorsa basilare e prioritaria, bene comune dell'umanità, stia rappresentando un interesse economico tale da essere paragonato a un bene di consumo e di mercato¹. La domanda globale di acqua è cresciuta ad un tasso annuo di circa l'1% in conseguenza della crescita della popolazione, dello sviluppo economico e del cambiamento dei modelli di consumo, per citare solo alcuni fattori. È quanto emerge dall'ultimo rapporto *Making Every Drop Count: An Agenda for Water Action* delle Nazioni Unite e della Banca Mondiale sullo stato delle acque nel mondo. Secondo le previsioni, la crescita proseguirà in misura significativa tanto da superare l'offerta entro il 2050. Oggi alla crisi idrica che coinvolge molte popolazioni che vivono nei Paesi a basso reddito si affianca un catastrofico impoverimento di risorse in quelli più sviluppati che – a causa del cambiamento climatico, di politiche ambientali discutibili e della crescita demografica – si stanno trasformando in aree a stress idrico o con scarsità idrica. I sistemi idrici esistenti sono spesso inefficienti e, nel ciclo dalla sorgente al cittadino, l'acqua viene sprecata, inquinata, e abusata. Sistemi di questo tipo ampliano il divario tra domanda e disponibilità sostenibile naturale di acqua dolce. Per far fronte alla sempre più crescente domanda di acqua non affiancata da una disponibilità inesauribile della stessa, la prima linea di difesa dovrebbe essere una strategia di gestione della domanda globale che promuova stili di vita sostenibili, un utilizzo efficiente e consapevole dell'acqua e crei incentivi concreti per il risparmio, la conservazione e la resilienza (*The Sustainable Development Goals Report 2022*). L'avvio di una transizione verso l'economia circolare rappresenta un input strategico di grande rilevanza con il passaggio da una "necessità" (l'efficienza nell'uso delle risorse in termini di risparmio, riuso e riutilizzo delle risorse) ad una "opportunità", al fine di utilizzare ciò che adesso è destinato ad essere rifiuto come risorsa per un nuovo ciclo produttivo. Nello specifico della risorsa acqua, le strategie di gestione approvate dal regolamento 2020/741 dal Parlamento Europeo richiedono un urgente cambio di paradigma finalizzato a salvaguardare la risorsa riducendo gli sprechi, incentivando il riutilizzo nei processi produttivi e ottimizzando i trattamenti depurativi.

Nello specifico, l'Agenda ONU 2030 per lo Sviluppo Sostenibile (obiettivo 12) si è prefissata entro il 2030 di:

- attuare programmi per promuovere consumo e produzione sostenibile, e migliorare quindi gli attuali modelli di consumo e produzione;
- gestire in modo efficiente le risorse naturali, razionalizzando ed efficientando al massimo l'utilizzo della risorsa idrica;

¹ M. Barlow, T. Clarke, *Who owns water?*, in «The Nation», 2002.2(9), pp. 11-14.

- gestire in modo ecocompatibile le sostanze chimiche e i rifiuti;
- ridurre la produzione di rifiuti attraverso prevenzione, riciclo e riutilizzo.

Ciò risponde a pieno alla ricerca di pratiche sostenibili, ovvero di processi che facciano uso limitato di risorse vergini, in particolare di quelle non rinnovabili o difficilmente ripristinabili nel loro stato originario. Attraverso una riduzione degli sprechi, un riutilizzo nei processi produttivi e un'innovazione nell'ottimizzazione dei trattamenti depurativi è possibile donare all'acqua nuovo valore e nuovo impiego (Regolamento [Eu] 2020/741). In questo senso è fondamentale chiudere localmente i cicli, oltre a diversificare le fonti di acqua, in modo da soddisfare funzionalmente usi e riusi multipli, diversi a seconda della qualità necessaria. Dunque, lo sviluppo e l'innovazione di tecnologie di trattamento delle acque reflue industriali, agricole e civili, affiancate da politiche e norme a tutela della qualità delle acque reimmesse nell'ambiente naturale e destinate a nuovo utilizzo, sono cruciali per permetterne il riuso dell'acqua e gestirne l'inquinamento.

Diventa quindi strategico porre attenzione alla prevenzione dell'inquinamento alla fonte e alla raccolta e trattamento delle acque reflue in modo efficace e diffuso, adottando tecnologie di disinquinamento delle acque.

2. Contaminanti emergenti in acque reflue e strategie di bonifica sostenibili

La qualità e la disponibilità delle acque destinate ad uso umano e ad attività agricole ed industriali risentono dell'inquinamento chimico globale. Quando parliamo di inquinamento dei corpi idrici, in genere ci riferiamo alla presenza di migliaia di molecole immesse nell'ambiente in grado di determinare potenziali azioni nocive o tossiche sugli organismi e sull'uomo, quali i metalli pesanti, diossine, idrocarburi, residui di agrofarmaci e, in generale, gli scarti dei processi di lavorazione. Gli ecosistemi acquatici sono particolarmente vulnerabili perché i corpi idrici sono usati frequentemente, direttamente o indirettamente, come destinatari di liquidi potenzialmente tossici e solidi da rifiuti domestici, agricoli e industriali. L'Unesco ha stimato che vengano prodotte circa 500 tonnellate all'anno di contaminanti emergenti (ECs, *emerging contaminants*), una categoria di sostanze nuove o per le quali sono state solo recentemente individuate criticità anche se presenti in basse concentrazioni nelle matrici ambientali, a causa della loro persistenza, mutamento e tossicità. Il loro trasferimento e propagazione nelle acque, nei sedimenti e nell'aria e la loro capacità di accumulo negli organismi possono causare ripercussioni

negative sulla salute umana e sull'ecosistema tutto. La letteratura scientifica definisce tali sostanze come inquinanti ambientali ubiquitari ed emergenti poiché dopo la contaminazione dell'ambiente, possono persistere nelle matrici ambientali (p.e., aria, suolo ed acqua) per periodi più o meno lunghi in virtù della loro stabilità chimica. Questi composti sono tipicamente cancerogeni, mutageni e teratogeni e possono contribuire non solo all'inquinamento delle acque ma anche alla distruzione dello strato di ozono. Rientrano in questa categoria contaminanti come idrocarburi (p.e., benzene, toluene, etilbenzene, xylene noti come BTEX), composti organoclorurati, composti farmacologicamente attivi, fertilizzanti, pesticidi, sostanze perfluorate e clorate. Queste sostanze spesso non vengono rimosse o completamente degradate dagli impianti di depurazione, con conseguente sversamento di questo carico di inquinanti in canali, fiumi e laghi. Nei sistemi naturali, i contaminanti emergenti si presentano spesso sotto forma di miscele eterogenee e complesse, a cui è impossibile attribuire un unico valore di tossicità, e che si ripartiscono in misura differente nelle matrici ambientali, subendo specifici processi di degradazione.

Diventa quindi strategico porre attenzione alla prevenzione dell'inquinamento alla fonte e alla raccolta e al trattamento delle acque reflue in modo efficace e diffuso, adottando tecnologie di disinquinamento delle acque. La strategia di bonifica più idonea deve tendere a ridurre permanentemente e significativamente le concentrazioni, gli effetti tossici e la mobilità degli inquinanti, privilegiando le tecniche che immobilizzano tali sostanze *in situ* per garantire basso impatto ambientale e costi contenuti mediante l'impiego di materiali adsorbenti e/o reattivi capaci di attenuare la tossicità degli inquinanti.

Tra le diverse tecnologie attualmente disponibili sul mercato per trattamenti di bonifica, le barriere permeabili reattive (*Permeable Reactive Barrier*, PRB) rappresentano un sistema particolarmente efficace e di ampio spettro di azione, in grado di fornire adeguata risposta all'esigenza di rimozione dalle acque di contaminanti. Le PRB sono identificabili come trattamenti *in situ* costituiti di una zona reattiva, ossia un materiale di riempimento più permeabile rispetto al suolo circostante, disposto perpendicolarmente al flusso di falda. Il pennacchio (*plume*) contaminato, per effetto del gradiente naturale della falda attraversa tale mezzo adsorbente/reattivo (capace cioè di immobilizzare/degradare gli inquinanti a sostanze non tossiche o meno tossiche), sfruttando la sua maggiore permeabilità, e viene trattato al suo interno (Fig. 1). Tra i contaminanti trattabili vi sono molti idrocarburi clorurati, i metalli in tracce e gli inquinanti anionici (solfati, nitrati, fosfati, arsenico). Questa tecnica è applicabile anche ad altri composti inorganici (p.e., radionuclidi, molecole inorganiche tossiche, esplosivi) ed a composti organici (p.e., prodotti petroliferi, DNAPL, solventi alogenati, BTEX, PAH, PFAS).

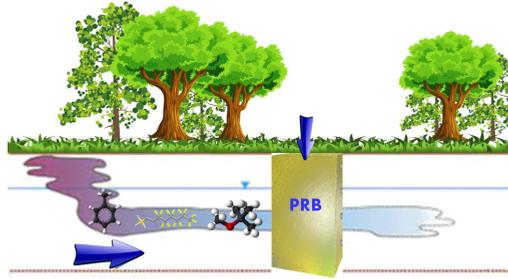


Fig. 1. Rappresentazione grafica del funzionamento di una barriera permeabile reattiva (PRB).

I vantaggi nell'applicazione di questa tecnologia sono vari, e tra tutti è da annoverare la passività dell'opera dato che, una volta realizzata, non necessita di estrazione o movimentazione (se non durante la fase di scavo e di installazione), né comporta alcun dispendio energetico poiché il passaggio del flusso d'acqua attraverso la barriera avviene secondo il gradiente naturale dell'acquifero.

I materiali più comunemente utilizzati nelle PRB sono il ferro a valenza zero (ZVI) e il carbone attivo granulare (GAC). Altri esempi di materiali reattivi includono torba, fosfati, calcare e ossido di ferro amorfo². Tra le varie tipologie di materiali, le zeoliti rappresentano una classe di materiali adsorbenti promettenti per la depurazione di acque contaminate grazie al loro costo contenuto e basso impatto ambientale. Modulando il rapporto Si/Al (che determina la polarità) e selezionando la geometria e la dimensione

dei pori idonea ad ospitare gli inquinanti è possibile impiegarle efficacemente per la rimozione di metalli pesanti (quali arsenico, cadmio, piombo, mercurio) o molecole organiche di varia natura (p.e., farmaci, pesticidi, idrocarburi, composti clorurati e perfluorarchilici, ecc.).

3. Recupero di acque contaminate da composti fluorurati attraverso zeoliti: un esempio di economia circolare

3.1. I composti fluorurati: una recente categoria di inquinanti emergenti

Le sostanze per- e polifluoroalchiliche (PFASs) o composti perfluorurati (PFCs), sono una classe di contaminanti di interesse emergente prodotti

² J.P. Richardson, J.W. Nicklow, *In Situ Permeable Reactive Barriers for Groundwater Contamination*, in «Soil and Sediment Contamination: An International Journal», 2002, 11, pp. 241-268.

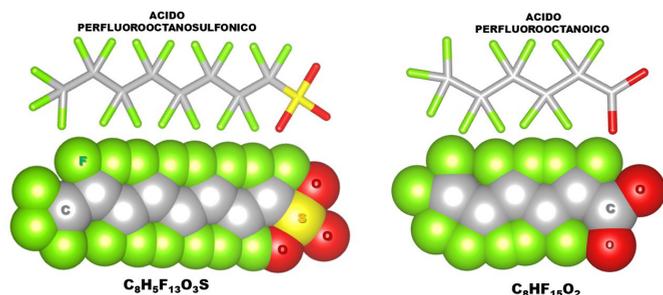


Fig. 2. Struttura dell'acido perfluorooctanoico (PFOA) e dell'acido perfluorooctanosulfonico (PFOS), caratterizzati da una catena carbonio-fluoro di variabile lunghezza e disposizione reciproca, completata da differenti gruppi funzionali presenti alle estremità.

dall'uomo a partire dal 1940. Sono caratterizzate da una catena alchilica di lunghezza variabile (in genere da 4 a 14 atomi di carbonio) totalmente fluorurata e da un gruppo funzionale idrofilico, generalmente carbossilato, solfonato o fosfato. Il numero degli atomi di carbonio classifica i PFAS come a lunga o corta catena, rispettivamente, se il numero di carbonio presenti è maggiore/uguale o minore di 6, ed in base alla disposizione degli atomi di carbonio rispetto agli atomi di fluoro essi si dividono in lineari o ramificati³ (Fig. 2). I PFAS presentano proprietà esclusive rispetto ad altri composti organici sintetici. Sono composti organici repellenti all'acqua e ai grassi, dotati di elevata tensioattività e di un'esigua tensione superficiale che li rende altamente disperdibili in soluzione, nonché inerti e resistenti anche ad alte temperature. Per le loro notevoli caratteristiche sono utilizzati per la produzione di molteplici oggetti di uso comune come prodotti intermedi di tensioattivi (p.e., schiume antincendio, prodotti per la cura della persona), per il trattamento impermeabilizzante dei tessuti (p.e., abbigliamento, Gore-tex®) e per la casa (p.e., rivestimento antiaderente per pentole, Teflon®)⁴. Recentemente i PFAS sono stati identificati come contaminanti ad alta priorità e l'impiego di PFAS a catena lunga (come l'acido perfluorooctanoico, PFOA, e l'acido perfluorooctanosulfonico, PFOS) è stato limitato nelle industrie, che li hanno sostituiti con PFAS a catena corta (come l'acido perfluorobutanoico, PFBA, l'acido

³ E. Panieri, K. Baralic, D. Djukic-Cosic, A. Buha Djordjevic, L. Saso, *PFAS Molecules: A Major Concern for the Human Health and the Environment*, in «Toxics», 2022, 10(2), 44.

⁴ M. Kotthoff, J. Müller, H. Jüring, M. Schlummer, D. Fiedler, *Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in consumer products*, in «Environmental Science and Pollution Research», 2015, 22, pp. 14546-14559.

perfluorobutansolfonico, PFBS e loro analoghi come GenX e ADONA) risultati purtroppo a loro volta in base a recenti ricerche maggiormente solubili in acqua, ardui da individuare nelle matrici ambientali attraverso le tecniche analitiche disponibili e di difficile abbattimento.

PFOA e PFOS sono classificati dalla Convenzione di Stoccolma come inquinanti organici persistenti (POPs), data la loro diffusione e persistenza in acqua e suolo, nonché bioaccumulabili e tossici. Infatti, tendono a trasferirsi alle catene trofiche e, in ultimo, all'essere umano, soprattutto attraverso la via alimentare⁵. Concentrazioni di PFOA e PFOS infatti, sono stati rinvenuti in campioni di latte materno e urine delle popolazioni che vivono nelle vicinanze di un sito contaminato da PFAS. Recenti ricerche hanno mostrato che PFOA e PFOS hanno un lungo tempo di emivita nell'uomo (rispettivamente 3.8 e 5.4 anni) e causano danni ormonali, infiammazioni della cornea e della retina, disfunzioni nella concentrazione di lipidi e colesterolo, inibizione del sistema immunitario, ritardo nella crescita dei bambini e nell'età della pubertà, ed insorgenza di tumori (per PFOA) e di malattie renali croniche⁶.

3.2. Tecnologie di trattamento dei composti fluorurati: immobilizzazione e/o degradazione attraverso materiali porosi

A seguito delle proprietà uniche e della resistenza dei PFAS, gran parte delle tecnologie di trattamento disponibili sono inefficaci e/o svantaggiose, in particolare quelle basate sulla volatilizzazione dei contaminanti (p.e., *air-o biosparging*) e sulla degradazione (p.e., sonolisi, catalisi elettrochimica o fotochimica, incenerimento). L'adsorbimento invece, è risultato essere la tecnologia più promettente quanto ad applicabilità, comprovata efficienza e costi contenuti di installazione, manutenzione e funzione. Tali caratteristiche rendono l'adsorbimento versatile ed impiegabile in siti di differente carattere geomorfologico e contesto socioeconomico, grazie al basso consumo energetico e al costo relativo dell'impianto e dei materiali adsorbenti utilizzati (p.e., Barriere Permeabili Reattive). Molteplici sono i processi di adsorbimento basati su adsorbenti di tipo organico (p.e., carbone attivo, resine polimeriche),

⁵ E.R. Christensen, Y. Wang, J. Huo, A. Li, *Properties and fate and transport of persistent and mobile polar organic water pollutants: a review*, in «Journal of Environmental Chemical Engineering», 10(2), 2022, 107201.

⁶ G. Goldenman, M. Fernandes, M. Holland, T. Tugran, A. Nordin, C. Schoumacher, A. McNeill, *The Cost of Inaction: A Socioeconomic Analysis of Environmental and Health Impacts Linked to Exposure to PFAS*, Nordic Council of Ministers, 2019.

inorganico (p.e., argille, zeoliti) ed ibridi (p.e., *Metal-Organic Frameworks* - MOFs)⁷.

Negli ultimi anni l'importanza e l'interesse verso l'adsorbimento è aumentata nella ricerca, nel mercato e nell'industria, poiché questa è una tecnologia che crea valore aggiunto in un processo essendo in grado di separare e purificare solidi, liquidi e gas. Il suo rendimento dipende da differenti fattori definibili dalle interazioni adsorbato-adsorbente. Tali interazioni derivano: (a) dalle condizioni di esercizio quali temperatura, pressione, pH e concentrazione della soluzione; (b) il tipo di materiale poroso utilizzato, nonché la dimensione, geometria e relazione tra i pori; (c) dal carattere polare, non polare, idrofilo o idrofobo; (d) la presenza e la natura dei gruppi funzionali.

Nel caso di adsorbimento di PFAS dall'acqua, il materiale maggiormente impiegato oggi è il carbone attivo, un adsorbente di tipo organico. Il carbone attivo è caratterizzato da una struttura grafitica altamente disordinata; a causa dell'alto livello di imperfezioni strutturali vi sono differenti possibilità di reazioni tra gli atomi di carbonio ed i gruppi funzionali presenti ai bordi degli strati planari (p.e., acido carbossilico, idrossile fenolico, gruppi carbonilici di tipo chinone, lattone normale, lattoni di tipo fluoreaceina, anidridi di acido carbossilico, perossidi ciclici).

Il materiale proviene comunemente da carbone, lignite, torba, legno; solo recentemente sono stati avviati studi per sintetizzarlo da rifiuti agricoli, municipali, industriali e da silvicoltura. In commercio è presente in differente granulometria sia in forma di polvere (*powdered activated carbon* - PAC), granulare (*granular activated carbon* - GAC), pellet (*Extruded Activated Carbon* - EAC) e altre secondarie in cui viene impiegato come rivestimento (p.e., *Bead Activated Carbon* (BAC), *Polymer Coated Carbon*, *Activated Carbon Fibers*). La capacità adsorbente del carbone attivo dipende dal tipo di attivazione (fisica o chimica) a cui il materiale viene sottoposto e di conseguenza dalla porosità e dalla chimica della superficie risultante, oltre che dall'area superficiale. Il AC interagisce principalmente con i PFAS tramite interazioni idrofobiche, ma anche elettrostatiche. Nella struttura del carbone attivo sono presenti contemporaneamente micro- meso- e macropori, i quali vengono occupati dalle specie ospiti tramite un meccanismo non selettivo poiché la forza dispersiva di London è la predominante. Per questo il carbone attivo, seppur relativamente economico, è poco pratico per il trattamento di

⁷ I. Ross, J. McDonough, J. Miles, P. Storch, P. Thelakkat Kochunarayanan, E. Kalve, J. Hurst, S. Dasgupta, J. Burdick, *A review of emerging technologies for remediation of PFASs*, in «Remediation Journal», 2018, 28(2), pp. 101-126.

elevati volumi di acqua contenente composti anche a basse concentrazioni e in cui siano presenti altri composti organici competitivi in applicazioni di tipo reale. Inoltre, non risulta efficiente con alcuni PFAS a catena corta e non risulta conveniente la rigenerazione del materiale esausto, aumentando i costi dell'applicazione e la difficoltà di gestione del materiale saturo.

Le zeoliti invece, sono tra i solidi microporosi inorganici e cristallini più ampiamente studiati e soddisfano tutte le caratteristiche sopracitate. Sono materiali ecocompatibili di origine sintetica o naturale, e possono essere inoltre prodotti da residui di lavorazione industriale e da biomasse purché presentino un alto contenuto in silice e/o allumina (p.e., bauxite, lolla, *fly ash*, cenere vulcaniche)⁸.

3.3. Utilizzo di zeoliti per il trattamento di acque contaminate da: immobilizzazione e/o degradazione attraverso materiali porosi

3.3.1. Definizione e proprietà delle zeoliti

In accordo con la definizione proposta dalla Commission on New Minerals and Mineral Names (CNMMN)

una zeolite è caratterizzata da un *framework* di tetraedri delimitanti cavità aperte che definiscono canali e gabbie comunemente occupati da cationi e molecole di acqua. Il net tetraedrico può essere interrotto da gruppi (OH, F), i quali occupano i vertici non condivisi di tetraedri adiacenti. I canali sono abbastanza grandi da consentire il passaggio di specie ospiti. Le fasi idrate possono perdere acqua per riscaldamento a temperature normalmente inferiori ai 400°C e riacquistarla reversibilmente a temperature più basse⁹.

⁸ A. Martucci, I. Braschi, L. Marchese, S. Quartieri, *Recent advances in clean-up strategies of waters polluted with sulfonamide antibiotics: a review of sorbents and related properties*, in «Mineralogical Magazine», 2014, 78(5), pp. 1115-1140.

⁹ D.S. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J.D. Grice, F. Liebau, J.A. Mandarino, H. Minato, H.E. Nickel, E. Passaglia, D.R. Peacor, S. Quartieri, R. Rinaldi, M. Ross, R.A. Sheppard, E. Tillmanns, G. Vezzalini, *Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names*, in «Mineralogical Magazine», 1998, 62(4), pp. 533-571.

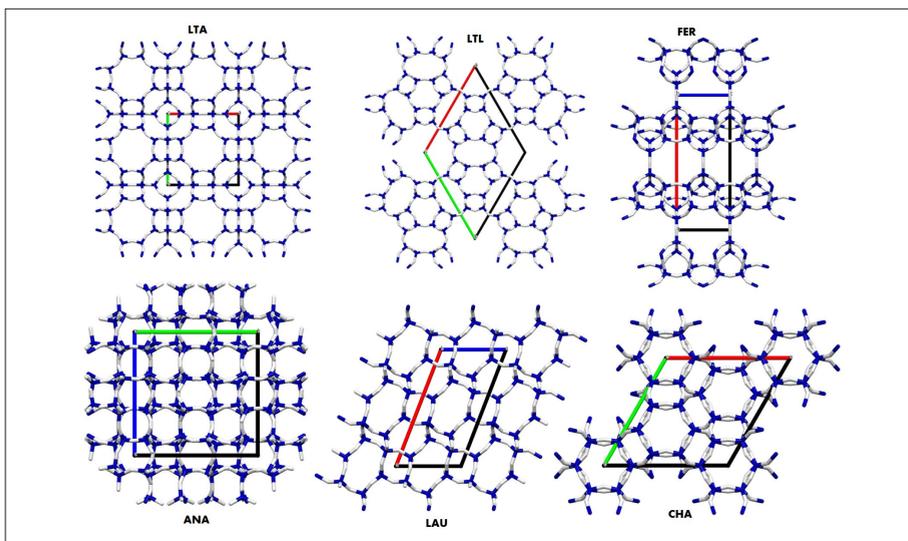


Fig. 3. Rappresentazione di differenti strutture zeolitiche.

La struttura zeolitica può essere visualizzata come un insieme di tetraedri, detti *PBU* (*Primary Building Units*) che si legano tra di loro, secondo forme geometriche semplici, per costituire un numero abbastanza ristretto di unità complesse definite.

La connessione di *SBU* determina la formazione di *Composite Building Units* ovvero strutture infinitamente estese di strati e poliedri che, quando chiusi, sono definiti come gabbie (p.e., gabbia cancrinitica, sodalitica ecc.). I materiali zeolitici vengono definiti con diverse *structure type* (TS), contraddistinti da un codice formato da tre lettere maiuscole (Fig. 3). Ad un determinato tipo strutturale appartengono materiali che possono essere diversi per composizione, simmetria, dimensioni di cella, contenuto *extraframework*, ma che hanno la medesima topologia del *framework*, ossia la stessa simmetria topologica¹⁰.

Il sistema di canali, che può essere mono-, bi- o tridimensionale, condiziona la diffusione di molecole ospiti che potranno diffondersi in tutte le direzioni. Infatti, tra i diversi modi di classificazione delle zeoliti, quello più semplice – ma anche più funzionale per chi opera in settori applicativi quali la catalisi eterogenea, l'adsorbimento e le separazioni – tiene conto del numero di tetraedri che definiscono le aperture dei pori.

¹⁰ J.V. Smith, *Definition of a zeolite*, in «Zeolites», 1984, 4(4), pp. 309-310.

Maggiore sarà il numero di tetraedri costituenti gli anelli, maggiore sarà il diametro interno libero¹¹. Sulla base delle dimensioni si distinguono zeoliti a pori piccoli (8-MR con dimensioni medie di 4 Å), a pori medi (10-MR con diametro libero di 5,5 Å), a pori grandi (12-membered ring, 12-MR con un diametro libero di 7,5 Å) e a pori extra-large (da 14 a 18, 28 e 30-MR).

Questi materiali possono manifestare sia carattere idrofilico (tendono a legarsi più facilmente con l'acqua), sia idrofobico (adsorbono con più facilità le sostanze apolari e respingono l'acqua), a seconda del rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR). Un rapporto SAR molto alto impedisce l'accesso delle molecole d'acqua nel canale della zeolite, conferendole il tipico carattere idrofobico, ma non ostacola la capacità di adsorbire molecole organiche.

Le principali proprietà di questi materiali microporosi sono determinate dalla variabilità cristallografica, dalla capacità di scambiare cationi e dalla loro marcata proprietà di adsorbire reversibilmente acqua. Queste sono strettamente relate al rapporto SAR, al tipo di cationi presenti e alla dimensione e l'architettura dell'impalcatura tridimensionale.

A causa della loro bassa densità e del grande volume di spazi liberi, oltre a essere utilizzate come scambiatori ionici e disidratanti, le zeoliti hanno un elevato interesse come catalizzatori per l'industria petrolchimica, possono presentare un elevato grado di acidità, stabilità termica e hanno la capacità di agire come setacci molecolari (*shape selectivity*). Le zeoliti inoltre presentano la possibilità di essere rigenerate dopo l'uso attraverso trattamenti di tipo chimico o termico, mantenendo la struttura e il grado di cristallinità. Queste caratteristiche le rendono adatte ad una vasta gamma di applicazioni: in agricoltura trovano largo uso sia nella mangimistica animale che come adsorbenti di pesticidi, fertilizzanti, ammendanti a lento rilascio nel suolo; in prodotti per la salute e la cura della persona come drug delivery, rivestimento di biomateriali e biosensori, additivi nei detersivi e prodotti cosmetici; nella protezione e nel risanamento ambientale come adsorbenti di metalli e sostanze contaminanti presenti nell'acqua e filtri di separazione nei gas; in petrochimica e come serbatoi di calore¹².

¹¹ L.B. McCusker, C. Baerlocher. *Zeolite Structure*, in J. Cejka, H. van Bekkum, A. Corma, F. Schueth, *Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, 2, 13, Elsevier, London 2007.

¹² V. Van Speybroeck, K. Hemelsoet, L. Joos, M. Waroquier, R.G. Bell, C.R.A. Catlow, *Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry*, in «Chemical Society Reviews», 2015, 20, 44, 7044-7111.

3.3.2. Utilizzo di zeoliti per il trattamento di acque contaminate da PFAS: evidenze strutturali di adsorbimento

In ambiente acquatico, i PFAS a catena lunga come gli acidi perfluoroottansolfonico (PFOS) e perfluorooottanoico (PFOA) sono tra i più diffusi, con concentrazioni che vanno da pg L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$ ¹³. La presenza diffusa di PFAS in acque reflue, fiumi, laghi, acqua potabile, acqua piovana e sotterranea è stata dimostrata recentemente da diversi studi¹⁴. La quantità di PFAS non rimossa dagli impianti di trattamento delle acque reflue (*Waste Water Treatment Plant*, WWTP) e, di conseguenza, rilasciata nell'ambiente è fonte di preoccupazione per la possibile presenza di questi composti nell'acqua ad uso potabile¹⁵.

La presenza e la distribuzione dei PFAS sono attualmente solo in parte conosciuti, date le scarse informazioni sull'efficienza di rimozione degli impianti convenzionali di trattamento delle acque e sulla trasformazione dei composti precursori dei PFAS.

È sicuramente accertato che i processi di trattamento convenzionali appaiano inefficaci a causa dell'elevata forza del legame covalente C–F dei PFAS, della loro bassa concentrazione in acqua e della loro elevata idrofilicità. Il trattamento biologico sia aerobico sia anaerobico è in grado di spezzare il legame C–C solo in parte, portando alla formazione di PFAS a catena corta. Spesso, gli impianti di trattamento biologico delle acque reflue influiscono sui corpi idrici riceventi e la concentrazione di PFAS rilevata nell'acqua trattata è più elevata rispetto all'acqua non trattata. Ciò dimostra il comportamento recalcitrante dei PFAS al trattamento biologico e, in aggiunta, la loro formazione

¹³ H.A. Kaboré, S. Vo Duy, G. Munoz, L. Méité, M. Desrosiers, J. Liu, T.K. Sory, S. Sauvé, *Worldwide drinking water occurrence and levels of newly-identified perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances*, in «Science of The Total Environment», 2018, 616, 1089-1100; M.F. Rahman, S. Peldszus, W.B. Anderson, *Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review*, in «Water Research», 2014, 50, pp. 318-340.

¹⁴ T.D. Appleman, C.P. Higgins, O. Quiñones, B.J. Vanderford, C. Kolstad, J.C. Zeigler-Holady, E.R.V. Dickenson, *Treatment of poly-and perfluoroalkyl substances in US full-scale water treatment systems*, in «Water Research», 2014, 51, pp. 246-255; cfr. anche G. Munoz, P. Labadie, F. Botta, F. Lestremou, B. Lopez, E. Geneste, P. Pardon, M.H. Dévier, H. Budzinski, *Occurrence survey and spatial distribution of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl surfactants in groundwater, surface water, and sediments from tropical environments*, in «Science of the Total Environment», 2017, 607, pp. 243-252.

¹⁵ T.D. Appleman, E.R. Dickenson, C. Bellona, C.P. Higgins, *Nanofiltration and granular activated carbon treatment of perfluoroalkyl acids*, in «Journal of hazardous materials», 2013, 260, pp. 740-746.

attraverso biodegradazione dei composti precursori. Frequentemente i PFAS a catena lunga come il PFOS, tendono ad accumularsi nei fanghi, mentre quelli a catena corta come l'acido perfluorobutansolfonico (PFBS) sono rilevati principalmente negli effluenti degli impianti per il trattamento delle acque reflue (WWTP) e negli impianti di trattamento dell'acqua potabile (DWTP). Anche la disinfezione mediante tecnologie fotochimiche e sonochimiche, così come l'ossidazione con ozono e radicali idrossilici, sono risultate inefficaci a causa della forza del legame C–F¹⁶. Risultati molto più efficaci si sono ottenuti mediante processi di adsorbimento, scambio anionico, nanofiltrazione ad alta pressione e osmosi¹⁷. In quest'ultimo caso, si utilizzano di solito membrane ad alta pressione e resine a scambio ionico, il cui limite risiede nel trattamento e smaltimento delle membrane e del concentrato altamente tossico che si viene a formare. Esistono anche tecnologie basate su trattamenti termici che prevedono la vaporizzazione dei PFAS nel suolo mediante riscaldamento ad elevate temperature della matrice del suolo. Questa tecnologia non è facilmente scalabile, è complessa in termini di installazione, e può causare contemporaneamente un'alterazione della comunità microbica e della struttura chimico-fisica del suolo.

Recentemente sono stati introdotti altri metodi come l'utilizzo di idrogel parzialmente fluorurati oppure trattamenti specifici desunti da «analisi in silico di tipo *machine learning*»¹⁸.

Tra i mezzi adsorbenti commerciali, il carbone attivo, specie in polvere (PAC), è stato ampiamente utilizzato per la rimozione di PFOS e PFOA, avendo mostrato una capacità di adsorbimento maggiore rispetto al carbone attivo granulare (GAC)¹⁹. Di recente il nostro gruppo di ricerca ha condotto studi

¹⁶ B.N. Nzeribe, M. Crimi, S. Mededovic Thagard, T.M. Holsen, *Physico-chemical processes for the treatment of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A review*, in «Critical Reviews in Environmental Science and Technology», 2019, 49(10), pp. 866-915.

¹⁷ Z. Du, S. Deng, Y. Bei, Q. Huang, B. Wang, J. Huang, G. Yu, *Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents. A review*, in «Journal of Hazardous Materials», 2014, 274, pp. 443-454.

¹⁸ N. Bolan, M.B. Kirkham, V. Perera, S. Mayakaduwege, A. Ekanayake, A.U. Rajapaksha, H. Wijesekara, P. Srivastava, M. Vithanage, *Phytoremediation of soils contaminated with poly-and per-fluoroalkyl substances (PFAS)*, in «Current Developments in Biotechnology and Bioengineering», 2022, pp. 275-290.

¹⁹ X. Liang, M.A. Gondal, X. Chang, Z.H. Yamani, N. Li, H. Lu, G. Ji, *Facile preparation of magnetic separable powdered-activated-carbon/Ni adsorbent and its application in removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) from aqueous solution*, in «Journal of Environmental Science and Health, Part A», 2011, 46(13), pp. 1482-1490; V. Ochoa-Herrera, R. Sierra-Alvarez, *Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and*

sull'efficienza di adsorbimento di PFAS con materiali alternativi, quali le zeoliti, interrogandosi sui criteri per ottimizzare l'affinità adsorbente/adsorbato ed i meccanismi di adsorbimento.

In particolare, è stata valutata per la prima volta la capacità di adsorbimento di zeoliti con differente topologia (tipo FAU, Beta, LTL, MOR, LTA e CHA), cationi nominali, area superficiale nonché dimensione e distribuzione dei pori. Lo studio di adsorbimento è stato effettuato attraverso prove in batch, che consistono nel mettere a contatto la matrice adsorbente con soluzioni acquose contenenti l'adsorbato di interesse e misurare la concentrazione residua in soluzione dopo un periodo di tempo definito. Sono state condotte prove cinetiche e all'equilibrio (da 0 a 24h, rapporto 1:2 adsorbente/adsorbato) per la determinazione del tempo di equilibrio e delle isoterme di adsorbimento, ed è stato studiato l'effetto del pH e della concentrazione della soluzione sul processo di adsorbimento. I materiali più promettenti sono stati testati poi per l'adsorbimento di una miscela complessa contenente una miscela di 18 PFAS a catena lunga e corta (metodo ispirato al protocollo e ai parametri per la depurazione di acque ad uso potabile, U.S. Environmental Protection Agency (EPA) Method 537.1 for drinking water samples) per verificarne le variazioni nell'efficacia di adsorbimento in funzione della lunghezza della catena dei PFAS e dei differenti gruppi funzionali presenti²⁰.

Infine, per testare l'applicabilità in sistemi reali, le più performanti sono state impiegate per l'adsorbimento di 4 differenti tipologie di acque contaminate da PFAS (acqua grezza di impianti di acqua potabile, effluenti di acque reflue di impianti di acque reflue, percolato di discarica e siti di acque sotterranee di discarica) campionate ad Uppsala, in Svezia. Le prestazioni delle zeoliti sono state confrontate con il carbone attivo in polvere (PAC) studiato nelle

sludge, in «Chemosphere», 2008, 72(10), pp. 1588-1593; X. Chen, X. Xia, X. Wang, J. Qiao, H. Chen, *A comparative study on sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by chars, ash and carbon nanotubes*, in «Chemosphere», 2011, 83(10), pp. 1313-1319.

²⁰ Cfr. M. Mancinelli, C. Stevanin, M. Ardit, T. Chenet, L. Pasti, A. Martucci, *PFAS as emerging pollutants in the environment: a challenge with FAU type and silver-FAU exchanged zeolites for their removal from water*, in «Journal of Environmental Chemical Engineering», 2022, 108026; e anche cfr. M. Mancinelli, A. Martucci, G.M. Salani, G. Bianchini, L. Gigli, J. Plaisier, F. Colombo, *High temperature behaviour of Ag-exchanged Y zeolites used for PFAS sequestration from water*, in «Physical Chemistry Chemical Physics», 2023, 25, 20066-20075; M. Mancinelli, A. Martucci, L. Ahrens, *Exploring the adsorption of short and long chain per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) to different zeolites using environmental samples*, in «Environmental Science: Water Research & Technology», 2023, 9, pp. 2595-2604.

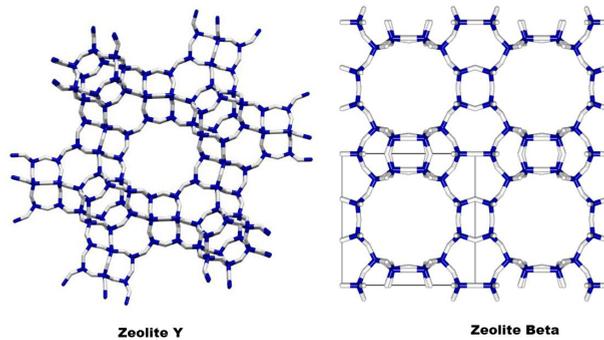


Fig. 4. Proiezione della struttura della zeolite Y (FAU) a sinistra e della zeolite Beta (BEA) a destra.

stesse condizioni²¹. Le concentrazioni di PFAS nei campioni di acqua sono state analizzate mediante estrazione in fase solida (*Solid Phase Extraction - SPE*) e cromatografia liquida ad alta prestazione (*Ultra-Performance Liquid Chromatography coupled to tandem Mass Spectrometer interfaced with an Electrospray Ionisation source in a negative-ion mode - UPLC(-)ESI-MS/MS*) utilizzando dei bianchi negativi. I materiali rivelatisi più efficienti in termini di adsorbimento sono risultati essere quelli con topologia tipo FAU e Beta. Si tratta in entrambi i casi di materiali large pores, con sistemi di canali tridimensionali e aperture delimitate da anelli a 12 tetraedri di diametro libero $\sim 7.4 \text{ \AA}$ (Fig. 4).

Le zeoliti di tipo FAU, come la zeolite Y, e quelle della famiglia della zeolite beta sono materiali sintetici altamente silicei a pori larghi, dotati di alta stabilità termica e chimica, di elevato volume di vuoti ($\sim 50\%$), che sono frequentemente impiegati nella catalisi²² nella separazione di membrane²³, in

²¹ M. Mancinelli, A. Martucci, L. Ahrens, *Exploring the adsorption of short and long chain per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) to different zeolites using environmental samples*, cit.

²² X. Gu, J. Dong, T.M. Nenoff, *Synthesis of defect-free FAU-type zeolite membranes and separation for dry and moist CO_2/N_2 mixtures*, in «Industrial and Engineering Chemistry Research», 2005, 44(4), pp. 937-944

²³ Cfr. T. Lu, W. Yan, R. Xu, *Chiral zeolite beta: structure, synthesis, and application*, in «Inorganic Chemistry Frontiers», 2019, 6(8), pp. 1938-1951; cfr. anche A. Ikeda, C. Abe, W. Matsuura, Y. Hasegawa, *Development of Methanol Permselective FAU-Type Zeolite*

processi di purificazione di acque²⁴ e di per-evaporazione²⁵. La loro efficacia è risultata promettente nell'adsorbimento ad alte e basse concentrazioni di PFAS, anche in campioni di acqua reale. La zeolite Beta ha adsorbito i PFAS, anche in miscele complesse, con cinetiche molto più favorevoli rispetto al PAC, candidandosi come un mezzo adsorbente ad elevata *shape selectivity*, oltretutto rigenerabile per via termica. L'efficienza di adsorbimento da parte di zeoliti Y con diverso SAR (1.5, 30, 60, 90 e 500) nei confronti di PFOA e PFOS è stata studiata combinando tecniche di adsorbimento in batch, diffrazione da raggi X su polveri (XRPD) ed analisi termiche. Nello specifico, l'impiego della XRPD su materiali zeolitici ha permesso di ottenere le seguenti informazioni: 1) dall'esame del fondo dello spettro, la presenza o meno di materiale amorfo; 2) dalla posizione dei picchi di diffrazione in funzione dell'angolo 2θ , i parametri della cella elementare. Questa informazione è di particolare importanza poiché il confronto fra i parametri di cella del campione di partenza e del campione dopo adsorbimento di contaminanti anche in miscela permette di verificare l'avvenuto adsorbimento, e desorbimento tramite trattamento termico, delle molecole organiche da parte della zeolite; 3) dalla larghezza a metà altezza dei picchi di diffrazione (FWHM), la cristallinità del campione; 4) dalle intensità relative dei picchi di diffrazione, le posizioni e i diversi tipi di atomi all'interno della struttura cristallina; 5) dal raffinamento strutturale di tipo Rietveld, le distorsioni subite dal *framework* a causa delle interazioni con le molecole adsorbite nonché informazioni riguardanti la loro localizzazione, orientazione e interazione con l'impalcatura tetraedrica. In caso di adsorbimento di tipo competitivo, il raffinamento strutturale Rietveld ha permesso la determinazione quantitativa di tale effetto, attraverso il confronto delle occupanze posizionali dei siti *extraframework* occupati dalle molecole ospiti.

Membranes and Their Permeation and Separation Performances, in «*Membranes*», 2021, 11(8), p. 627.

²⁴ Cfr. I. Braschi, S. Blasioli, E. Buscaroli, D. Montecchio, A. Martucci, *Physicochemical regeneration of high silica zeolite Y used to clean-up water polluted with sulfonamide antibiotics*, in «*Journal of Environmental Sciences*», 2016, 43, pp. 302-312; cfr. anche A. Martucci, L. Pasti, N. Marchetti, A. Cavazzini, F. Dondi, A. Alberti, *Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites*, in «*Microporous and Mesoporous Materials*», 2012, 148(1), pp. 174-183 e A. Martucci, M.A. Cremonini, S. Blasioli, L. Gigli, G. Gatti, L. Marchese, I. Braschi, *Adsorption and reaction of sulfachloropyridazine sulfonamide antibiotic on a high silica mor-denite: A structural and spectroscopic combined study*, in «*Microporous and Mesoporous Materials*», 2013, 170, pp. 274-286.

²⁵ J. Zhou, C. Zhou, K. Xu, J. Caro, A. Huang, *Seeding-free synthesis of large tubular zeolite FAU membranes for dewatering of dimethyl carbonate by pervaporation*, in «*Microporous and Mesoporous Materials*», 2020, 292, 109713.

I materiali sono stati inoltre testati e caratterizzati tal quali e dopo funzionalizzazione con argento, con lo scopo di capire se questo catione metallico potesse favorire interazioni di tipo elettrostatico e conferire loro proprietà catalitiche oltre che battericide. In un'ottica di utilizzo nel trattamento di acque in impianti di potabilizzazione, la funzionalizzazione con Ag ha infatti il vantaggio di inibire la formazione di biofouling e di limitare l'utilizzo di sostanze chimiche, mantenendo libero l'accesso a pori e canali e garantendo una migliore efficienza tramite un flusso costante. Alle misure diffrattometriche si sono affiancate anche analisi termiche al fine di valutare il desorbimento termico delle sostanze organiche durante il riscaldamento e stimare la temperatura di rigenerazione per un successivo riuso delle zeoliti in processi di rimozione di PFAS dalle acque dopo saturazione. In linea generale, sia per le forme tal quali sia per quelle scambiate con argento, le zeoliti con SAR più elevato hanno adsorbito preferibilmente i PFOA, quelle con SAR più bassi sono risultate maggiormente affini verso i PFOS, sia dopo scambio diretto con gli inquinanti, sia dopo funzionalizzazione con Ag. I raffinamenti Rietveld hanno identificato la posizione esatta di PFOA e PFOS nelle ampie aperture dei mezzi adsorbenti e rivelato l'esistenza di oligomeri zeolite-PFOA/PFOS. Questi ultimi sono fortemente vincolati agli ossigeni del *framework*, garantendo una immobilizzazione degli inquinanti nelle microporosità strutturali delle zeoliti (Fig. 5).

La concentrazione di PFOA/PFOS adsorbiti non risulta modificata nei campioni funzionalizzati con Ag, indicando che questo ione non compete con

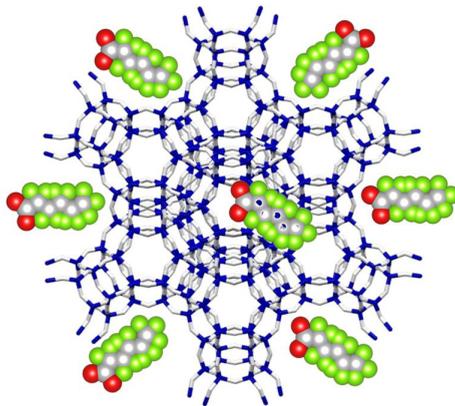


Fig. 5. Rappresentazione di una zeolite Y di tipo faujasite in adsorbimento sui siti attivi della molecola di PFOA.

i siti di adsorbimento. Quest'ultimo risultato è particolarmente importante se si pensa ad un impiego di tali materiali in sistemi di potabilizzazione, in quanto l'argento offrirebbe la possibilità di aggiungere ai materiali selezionati anche potere battericida.

4. Conclusioni

L'avvio di una transizione verso l'economia circolare rappresenta un input strategico di grande rilevanza con il passaggio da una "necessità" (l'efficienza nell'uso delle risorse in termini di risparmio, riuso e riutilizzo delle risorse) ad una "opportunità", al fine di utilizzare ciò che adesso è destinato ad essere solo rifiuto come risorsa per un nuovo ciclo produttivo. Nello specifico della risorsa acqua, le strategie di gestione approvate dal regolamento 2020/741 dal Parlamento Europeo²⁶ richiedono un urgente cambio di paradigma finalizzato a salvaguardare la risorsa riducendone gli sprechi, incentivandone il riutilizzo nei processi produttivi e ottimizzandone i trattamenti depurativi.

Diventa quindi strategico porre attenzione alla prevenzione dell'inquinamento alla fonte e alla raccolta e al trattamento delle acque reflue in modo efficace e diffuso, adottando tecnologie di disinquinamento delle acque. Questo tipo di interventi può essere effettuato direttamente *in situ* attraverso l'impiego di materiali microporosi selettivi, dotati di elevata capacità specifica, facilmente rigenerabili una volta saturi e resistenti alle condizioni d'esercizio nel sottosuolo.

Tra le varie tipologie di materiali, le zeoliti rappresentano i mezzi più promettenti in termini di ecocompatibilità, costo ed efficienza per la depurazione di acque contaminate. Modulando il rapporto Si/Al e selezionando la geometria dei pori idonea per ospitare inquinanti di vario tipo, è possibile impiegarle efficacemente per la rimozione di metalli pesanti o di molecole organiche di varia natura.

Il loro impiego risulta inoltre estremamente importante per l'abbattimento dalle acque dei contaminanti emergenti, ossia dei composti chimici che non sono attualmente (o sono stati solo recentemente) regolamentati e su cui esistono preoccupazioni in merito al loro impatto sulla salute umana e

²⁶ Regulation (EU) 2020/741 of the European Parliament and of the Council of 25 May 2020 on Minimum Requirements for Water Reuse, 2020. Available online: <http://data.europa.eu/eli/reg/2020/741/oj> (accessed on October, 19, 2023).

sull'ambiente. La cinetica di adsorbimento favorevole, l'irreversibilità del processo e l'elevata capacità adsorbente delle zeoliti rendono questi materiali ideali per il dimensionamento e l'ottimizzazione di funzionamento di unità adsorbenti, quali le barriere permeabili reattive (PRB).

Questa tecnologia di depurazione per acque sotterranee, basata sull'uso di zeoliti, opportunamente selezionate e posizionate sul percorso di deflusso di una falda inquinata, permette di trattare facilmente le sostanze inquinanti che vengono così forzate ad attraversare la barriera, agevolando la loro degradazione chimica e/o biologica. I materiali microporosi impiegati, una volta esausti, potranno essere rigenerati facilmente ed utilizzati nuovamente come adsorbenti in successivi cicli di adsorbimento *green*. Un approccio del tutto analogo può essere impiegato anche per la decontaminazione dell'acqua dalle sostanze chimiche perfluoroalchiliche. Inoltre, l'introduzione di Ag all'interno della struttura delle zeoliti potrebbe conferire proprietà combinate antivegetative e di adsorbimento, mostrando così prestazioni migliori rispetto alla zeolite tal quale, lavorando così sinergicamente nella rimozione di PFAS dall'acqua.

Il monitoraggio ambientale può trovare grande giovamento da queste conoscenze. La pericolosità di un agente inquinante (speciazione, distribuzione, reattività, trasformazioni, mobilità) è infatti legata alla risposta del sistema con cui esso interagisce. Diventa quindi fondamentale il contributo della Mineralogia e della Cristallografia alla comprensione dei sistemi contaminanti/minerali adsorbenti: attraverso lo studio dei materiali, della loro struttura e delle loro proprietà è possibile infatti comprendere i principi che sono alla base dei processi di adsorbimento di inquinanti dall'acqua, a loro volta essenziali per la valutazione del rischio, per la gestione e per la riduzione dei contaminanti su scala globale.

Più in generale, Mineralogia e Cristallografia, permettendo la comprensione delle proprietà chimico-fisiche dei minerali stessi, possono dare un enorme contributo alla progettazione di tecnologie innovative e sostenibili, in risoluzione di problemi ambientali. Per formazione culturale e senso di responsabilità, gli studiosi in discipline Mineralogiche si sono recentemente applicati in diverse attività volte a creare nuove conoscenze e a sviluppare nuovi prodotti e nuove metodologie, contribuendo a rafforzare l'impegno individuale e la consapevolezza verso la tutela del più prezioso bene condiviso dell'umanità, l'ambiente. Un approccio che andrebbe esteso sempre più dalla ricerca, all'industria, alle scelte governative e alla società. La collettività a sua volta dovrebbe essere sempre più sensibilizzata sulle questioni ambientali e sull'importanza e la centralità del contributo che ogni singolo

individuo può dare. Infatti, anche attraverso azioni e scelte individuali si può contribuire enormemente alla tutela dell'ambiente, del quale siamo ospiti e di cui dobbiamo essere buoni custodi.