



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA IN SCIENZE E TECNOLOGIE PER L'AMBIENTE**

**Metodologie per la rigenerazione di carboni attivi impiegati nell'adsorbimento di  
sostanze perfluoroalchiliche (PFAS)**

**Relatrice: Prof.ssa. Ester Marotta**

**Laureando: Kevin Maculan**

**Matricola n°1210674**

**ANNO ACCADEMICO 2022/2023**



# Indice

Introduzione .....	1
<b>1 PFAS.....</b>	<b>3</b>
1.1 Proprietà dei PFAS .....	3
1.2 Inquinamento da PFAS .....	4
<b>2 Tecniche di rimozione dei PFAS dalle acque .....</b>	<b>7</b>
2.1 Coagulazione, flocculazione e sedimentazione.....	7
2.2 Degradazione con attacco microbico .....	8
2.3 Degradazione ossidativa .....	9
2.4 Nanofiltrazione e osmosi inversa .....	9
2.5 Metodi fisico-chimici.....	10
2.6 Adsorbimento .....	11
2.6.1 Resine a scambio ionico .....	11
2.6.2 Carbone attivo- Proprietà e produzione .....	12
2.6.3 Carbone attivo - Gestione degli esausti.....	14
<b>3 Metodi di rigenerazione dei carboni attivi.....</b>	<b>15</b>
3.1 Definizione di rigenerazione .....	15
3.2 Efficienza di rigenerazione .....	15
3.3 Processi di rigenerazione .....	15
3.3.1 Rigenerazione chimica.....	15
3.3.2 Rigenerazione termica .....	16
3.3.3 Rigenerazione termica con microonde.....	17
3.3.4 Tecniche innovative per la rigenerazione .....	18
<b>4 Conclusioni .....</b>	<b>19</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>21</b>



## Introduzione

Le sostanze per- e polifluoroalchiliche (PFAS) sono un gruppo di composti organici di origine artificiale diffusi in ambito industriale dagli anni '50. Solo all'inizio degli anni 2000 si è posta attenzione all'impatto sull'ambiente e sulla salute di queste sostanze ormai già largamente impiegate a livello globale. Ad oggi questi inquinanti sono presenti in larga scala e a causa della loro struttura chimica il risanamento di ambienti contaminati da queste sostanze risulta estremamente arduo.

Questa tesi presenta un confronto tra i processi di rigenerazione dei carboni attivi, su cui i PFAS vengono adsorbiti per purificare le acque, evidenziando i loro individuali vantaggi e svantaggi. In particolare nel primo capitolo verrà descritto il comportamento chimico dei PFAS. Nel secondo verrà descritto il metodo di adsorbimento dei PFAS su carboni attivi, materiali carboniosi "attivati" per aumentarne l'efficacia. Questo metodo, pur offrendo ottimi risultati ed essendo economico, non risolve definitivamente i problemi legati a questi inquinati, in quanto i carboni attivi devono essere periodicamente sostituiti. Ciò accade quando il materiale adsorbente non è più in grado di adsorbire sufficientemente i PFAS. Da qui nascono le problematiche riguardanti la sostituzione e lo smaltimento di questi materiali, su cui i PFAS vengono adsorbiti intatti. Nel terzo capitolo verranno quindi elencati i processi che permettono di desorbire e in alcuni casi degradare definitivamente i PFAS rimossi dalle acque e di riutilizzare i carboni attivi in nuovi cicli.



# 1 PFAS

## 1.1 Proprietà dei PFAS

Le proprietà che hanno determinato un vasto impiego dei PFAS, sono legate alla loro caratteristica struttura chimica, ovvero la presenza di catene alchiliche di lunghezza variabile, 2-3 per PFAS a catena ultracorta, 4-6 per PFAS a catena corta e superiore a 6 per PFAS a catena lunga [1], dove alcuni o tutti i legami con atomi di idrogeno sono stati sostituiti da legami con atomi di fluoro [2] (Figura 1). Il legame C-F è il legame covalente più forte in chimica organica, conferisce al composto alta stabilità termica, inerzia chimica e bassa polarizzazione [3], e, accoppiato con gruppi funzionali terminali alle catene alchiliche, induce un comportamento sia idrofilico che lipofilico delle molecole risultanti. Questo ne ha permesso l'impiego come tensioattivi, ovvero sostanze che hanno la proprietà di abbassare la tensione superficiale di un liquido, agevolando la bagnabilità delle superfici o la miscibilità tra liquidi diversi, rendendoli utili nella produzione di tessuti impermeabili, imballaggi alimentari, padelle antiaderenti, notoriamente il teflon e schiume estinguenti, denominate AFFF (Aqueous Film Forming Foam) impiegate per estinguere incendi di liquidi infiammabili [4][5][6].

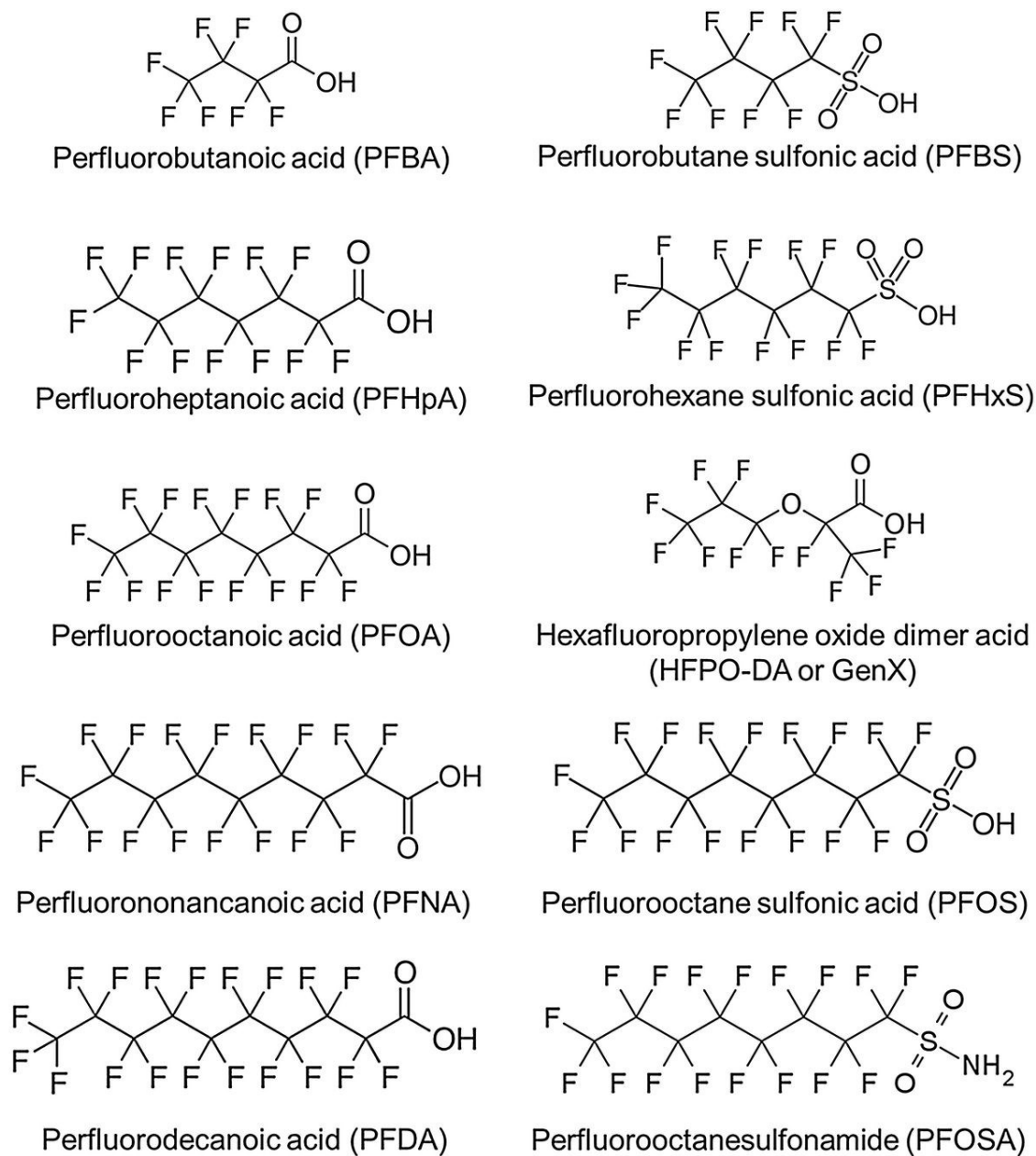


Figura 1: Struttura chimica dei PFAS

## 1.2 Inquinamento da PFAS

Recentemente si è agito per ridurre l'impatto sull'ambiente e sulla salute di questi composti, limitando la quantità di queste molecole che può essere prodotta o dispersa nell'ambiente e vietando i composti più dannosi [7], ma molecole PFAS il cui uso è stato regolamentato, come l'acido perfluorooctansolfonico (PFOS) e l'acido perfluorooctanoico (PFOA) [5], sono ancora tra i PFAS più rilevati in ambienti acquatici [2]. Insieme ad essi, sono molto diffusi i PFAS a catena corta, introdotti come alternativa ai composti a catena lunga per la maggiore idrofilicità e conseguente minore capacità di legarsi ai tessuti biologici [9].

La presenza di PFAS nell'ambiente, il loro impatto e la loro rimozione sono problematiche che stanno raccogliendo sempre più attenzioni negli ultimi anni: La principale modalità tramite cui questi inquinanti entrano nell'ambiente è attraverso processi di produzione, scarichi industriali e l'uso e lo smaltimento di prodotti contenenti PFAS [6][10][11] (Figura 2).

La natura antropica di questi inquinanti ne rende difficile la degradazione da parte di agenti biologici, e la presenza del legame C-F ne rende difficile la naturale degradazione da parte di agenti ossidanti o di fotolisi, che rimuovono naturalmente molti altri inquinanti organici. Questo, unito alla loro alta solubilità in acqua e al loro utilizzo ubiquitario [2], hanno portato tracce di composti appartenenti a questa classe di inquinanti ad essere rilevate nelle acque a livello globale [12]. La concentrazione a cui si trovano questi inquinanti è solitamente inferiore a quella che studi in laboratorio sono riusciti a correlare con l'insorgenza di patologie [13], ma a causa della resistenza alla degradazione di queste molecole, l'esposizione anche a basse quantità porta ad un bioaccumulo fino ad eventualmente raggiungere concentrazioni in grado di causare interferenze endocrine, che possono portare a gravi patologie, come ipertensione e cancro [14][15][16].

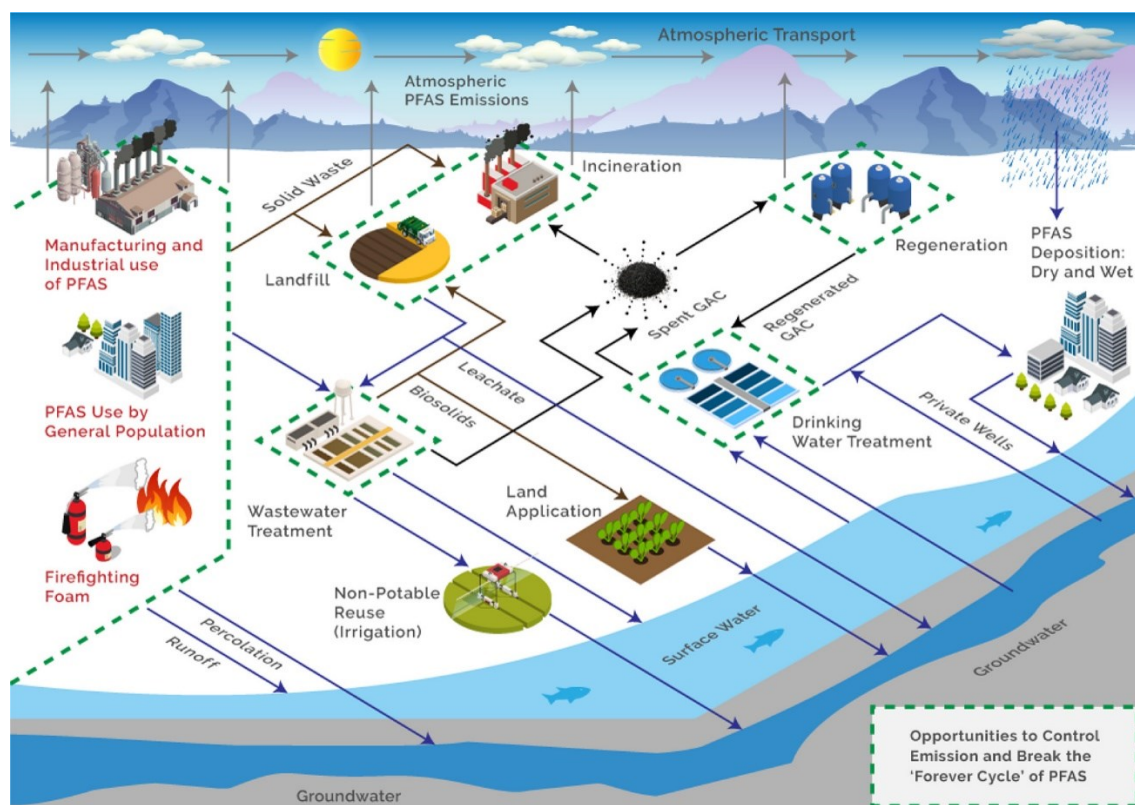


Figura 2: Vie con cui i PFAS si diffondono nell'ambiente [44]



## 2 Tecniche di rimozione dei PFAS dalle acque

### 2.1 Coagulazione, flocculazione e sedimentazione

La maggior parte dei trattamenti impiegati per la convenzionale purificazione delle acque offrono scarsi risultati nella rimozione di PFAS.

Tradizionalmente gli impianti di purificazione impiegano la combinazione di Coagulazione, Flocculazione e Sedimentazione che consiste principalmente nella precipitazione di sostanze sospese non sedimentabili (e, se presenti in soluzione, anche le sostanze sedimentabili) che durante questo processo formano via via aggregati di maggiori dimensioni e di peso fino a costituire un precipitato che si deposita sul fondo del contenitore o della vasca utilizzata (Figura 3: Coagulazione, Flocculazione e Sedimentazione).

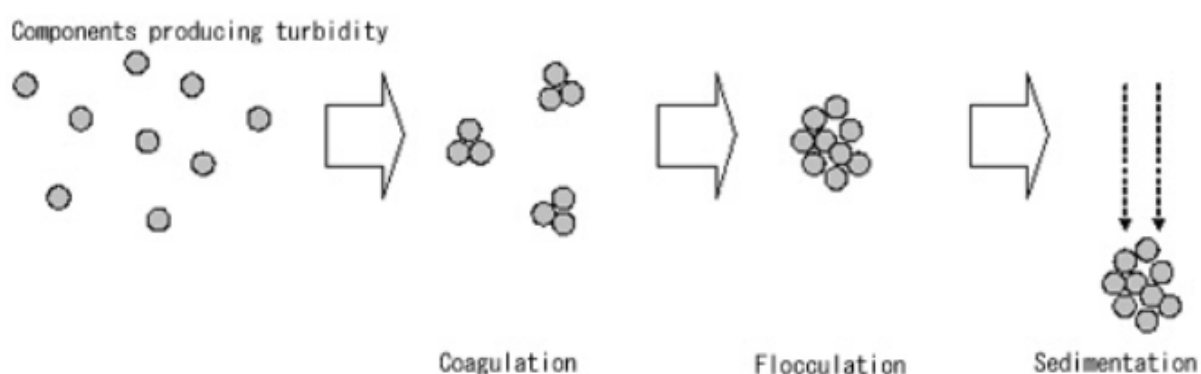


Figura 3: Coagulazione, Flocculazione e Sedimentazione

Questo processo non è applicabile ai PFAS a causa della bassa concentrazione e alta solubilità di questi inquinanti; dove questi metodi sono stati applicati i risultati sono stati deludenti, come evidenziato dagli studi condotti presso due impianti di trattamento in Kansa, Giappone [17] dove le acque di immissione e di uscita dell'impianto non presentavano differenze misurabili della concentrazione di PFAS.

Similarmente le concentrazioni di PFAS in campioni prelevati da cinque impianti a larga scala in Osaka, Giappone, in seguito a coagulazione e sedimentazione, seguite da un ulteriore stadio di sedimentazione e poi da filtrazione, hanno indicato che non c'è stato nessun tipo di rimozione anche combinando vari stadi dei processi sopra descritti.

## 2.2 Degradazione con attacco microbico

Altro approccio generalmente impiegato negli impianti di depurazione è la biodegradazione operata da microrganismi che convertono le sostanze inquinanti in una serie di composti non dannosi.

Ogni tipo di batterio necessita di caratteristiche di proliferazione peculiari, e questo rende necessario costruire gli impianti in funzione del genere scelto. I generi più utilizzati sono *Flavobacterium*, *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*. In questa fase le sostanze organiche complesse vengono convertite in sostanze inorganiche più semplici, come:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$   $\text{NO}_3^-$ . Questi processi avvengono in ampie vasche in cui è favorita l'ossigenazione (necessaria per i batteri aerobi) ma viene limitato il mescolamento che invece sfavorirebbe i sedimentanti formati e quindi ne renderebbe difficoltosa la rimozione.

I PFAS non sono normalmente biodegradabili nelle condizioni tipiche degli impianti di trattamento delle acque, Meesters and Schroder (2004) hanno evidenziato la completa scomparsa sia di PFOS che di PFOA in campioni di acque reflue in condizioni anaerobiche in laboratorio [5], ma senza riscontrare la formazione di fluoruro, che provi la degradazione della catena perfluorurata; inoltre, la biodegradazione non è stata osservata in condizioni aerobiche, cioè le condizioni in cui operano gli impianti di depurazione per l'acqua potabile.

Solo alcuni PFAS si sono dimostrati suscettibili alla biodegradazione, sia negli impianti che nell'ambiente, ma l'attacco da parte dei microorganismi tende a portare alla formazione di altri PFAS come prodotti di degradazione [5]. La rottura dei composti fluoroalchilici da parte di microorganismi richiede almeno un atomo di idrogeno nella catena alchilica per iniziare l'attacco [10], fatto che non si verifica per le sostanze in oggetto. Ciò che non rende possibile la sostituzione ossidativa degli atomi di fluoro è la presenza di un denso strato idrofobico che "incapsula" i legami carbonio-carbonio e ne previene la degradazione ossidativa [20].

Anche la ricerca sulla degradazione fungina dei PFAS è in corso in virtù del largo spettro di reazioni di riduzione catalizzate da enzimi extracellulari [12]. Test in laboratorio hanno dato risultati incoraggianti evidenziando una riduzione dei PFAS rilevati nelle acque trattate [20].

## 2.3 Degradazione ossidativa

La degradazione ossidativa di inquinanti organici viene solitamente realizzata tramite reazione con radicali  $\bullet\text{OH}$  (Advanced Oxidation Processes), che attaccano i legami C-H presenti nelle molecole, estraendo un atomo di idrogeno, e con le molecole con doppi legami, addizionandosi al doppio legame. I PFAS, non avendo legami C-H, né doppi legami, sono composti inerti nei confronti del radicale  $\bullet\text{OH}$ , e la degradazione ossidativa non è generalmente efficace [5].

## 2.4 Nanofiltrazione e osmosi inversa

Altre tecniche utilizzate per la rimozione dei PFAS dalle acque prevedono l'impiego di osmosi inversa o nanofiltrazione.

L'osmosi inversa (abbreviazione: RO, dall'inglese *Reverse Osmosis*), detta anche iperfiltrazione (abbreviazione: IF), è il processo in cui si forza il passaggio delle molecole di solvente dalla soluzione più concentrata alla soluzione meno concentrata, ottenuto applicando alla soluzione più concentrata una pressione maggiore della pressione osmotica. In pratica l'osmosi inversa viene realizzata con una membrana che trattiene il soluto da una parte impedendone il passaggio e permettendo di ricavare il solvente puro dall'altra. Questo fenomeno non è spontaneo e richiede il compimento di un lavoro meccanico pari a quello necessario per annullare l'effetto della pressione osmotica (Figura 4).

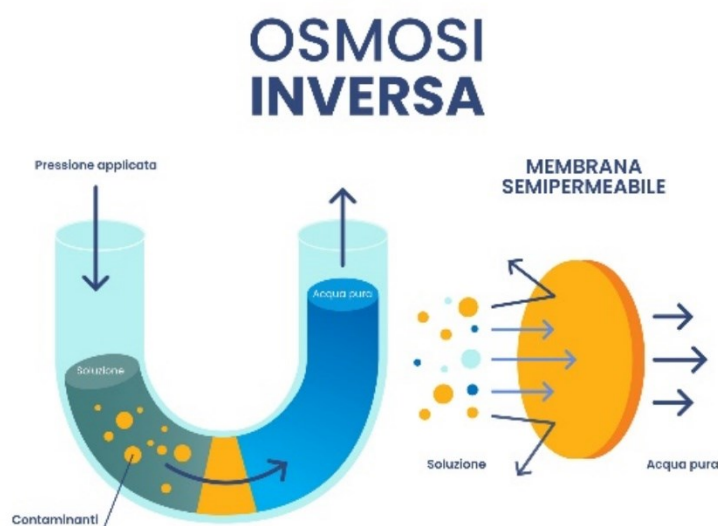


Figura 4: Osmosi inversa

Questo processo rappresenta la più fine tecnica di filtrazione dell'acqua in quanto non consiste semplicemente in un ostacolo fisico, determinato dalle dimensioni dei pori, al passaggio delle molecole, ma sfrutta la diversa affinità chimica delle specie con la membrana, permettendo

infatti il passaggio delle molecole idrofile (water-like), cioè chimicamente simili all'acqua, ad esempio gli alcoli a catena corta.

La nanofiltrazione (NF) è un processo di separazione a membrana utilizzata per il trattamento di liquidi con una bassa percentuale di solidi sospesi. Viene utilizzata in operazioni di addolcimento (rimozione di cationi polivalenti) e in altre applicazioni che riguardano il trattamento delle acque reflue. La metodica della nanofiltrazione si differenzia dagli altri tipi di separazione a membrana dal diametro nominale dei pori presenti nel mezzo filtrante, che in genere vanno da  $10^{-7}$  a  $10^{-9}$  metri. Le membrane nanofiltranti (NF) compongono la quarta classe di membrane utilizzate in processi in pressione, dopo le membrane microfiltranti, ultrafiltranti e per osmosi inversa. Hanno un limite di massa molecolare (*Molecular Weight Cut-Off*, MWCO) che va dai 200 ai 1000 Dalton, che corrisponde a porosità delle dimensioni di circa 0,5 – 2 nm.

Tecniche di filtraggio sono risultate efficaci nella rimozione di PFAS, nel caso di impiego di nanofiltri o di osmosi inversa, ottenendo valori di rigetto anche del 99% per l'osmosi inversa, e tra il 90% e 99% per la nanofiltrazione a causa della lenta penetrazione di molecole attraverso pori sulla superficie delle nanomembrane [23], tuttavia queste membrane richiedono frequente ricambio e producono eluato contenente PFAS altamente concentrati, il quale necessita successivi trattamenti e processi di smaltimento [24][25][26].

## 2.5 Metodi fisico-chimici

Metodi fisico-chimici, come la fotolisi, ovvero l'utilizzo di radiazioni in genere vicino allo spettro di luce ultravioletta e la sonolisi, cioè l'utilizzo di ultrasuoni per generare energia in grado di causare la rottura di molecole, non sono normalmente in grado di degradare queste molecole [21], ma hanno ottenuto risultati positivi in test svolti con alte concentrazioni di PFAS e in presenza di altri specifici composti [27][28][29][30], condizioni che sarebbero però dispendiose da replicare in larga scala.

## 2.6 Adsorbimento

Attualmente, la tecnica di rimozione più ampiamente utilizzata negli impianti di potabilizzazione delle acque inquinate da PFAS consiste nell'adsorbire, questi inquinanti su materiali ad alta superficie specifica e alta affinità [3][31]; questi materiali sono carboni attivi, oppure più raramente resine a scambio ionico, meno utilizzate perché più costose [31] (Figura 5).

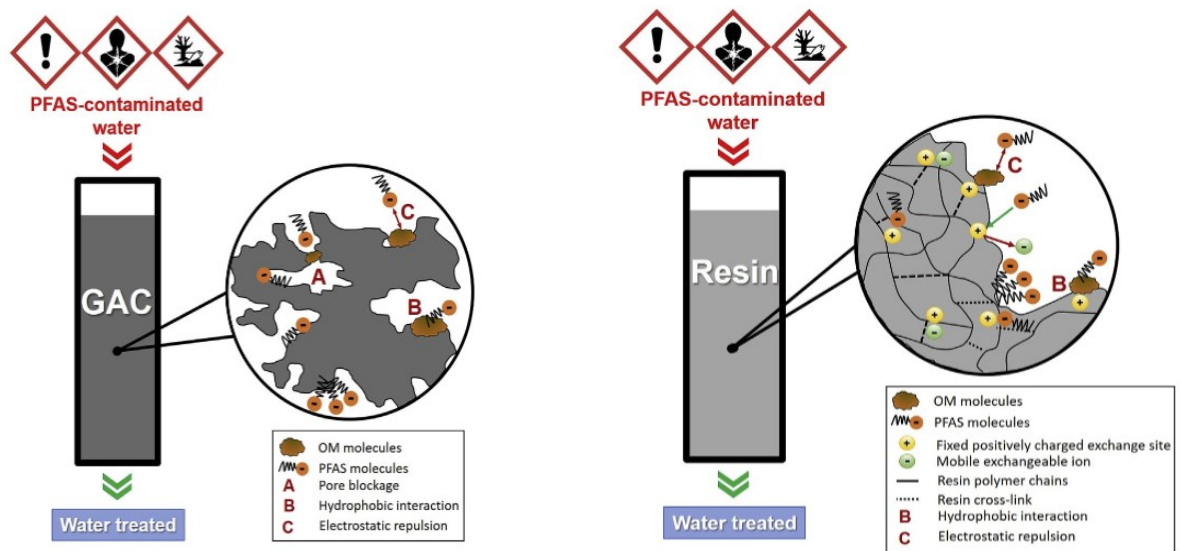


Figura 5: Adsorbimento di PFAS su GAC a sinistra, e su resine a destra [3]

### 2.6.1 Resine a scambio ionico

Le resine a scambio ionico sono composte da una matrice polimerica (in genere granuli di pochi millimetri di diametro) in cui sono intrappolati o inglobati ioni, disponibili per lo scambio ionico. Esistono numerosissime resine per lo scambio ionico, la maggior parte delle quali sono a base di polistirene, in genere reticolato con divinilbenzene, a cui poi sono aggiunti gruppi funzionali in grado di catturare o rilasciare gli ioni.

Le resine a scambio ionico hanno sostituito in larga parte l'uso delle zeoliti e trovano largo impiego in varie applicazioni di ingegneria chimica, in particolare nei processi di demineralizzazione, ad esempio dell'acqua.



*Figura 6: Resine a scambio ionico*

### **2.6.2 Carbone attivo- Proprietà e produzione**

I carboni attivi sono materiali carboniosi come legno, o scarti di carta che hanno subito trattamenti per aumentarne la porosità e la superficie specifica, la quale può raggiungere  $1000\text{m}^2/\text{g}$  [21][32]. Questi materiali hanno una superficie apolare e, sfruttando interazioni ioniche e idrofobiche, sono efficienti nell'adsorbire inquinanti organici, come carburanti fossili, e composti inorganici con alto peso molecolare, ad esempio contenenti iodio e mercurio [32].

Esistono due metodi di produzione del carbone attivo:

- A) attivazione chimica: si usa generalmente per segatura e torba ed è basata sull'azione deidratante di alcuni composti chimici, come per esempio l'acido fosforico o il cloruro di zinco. La temperatura a cui avviene è compresa tra i 400 e i 1000 °C. Dopo la rimozione dell'agente chimico attraverso un'estrazione resta la struttura porosa del carbone attivato;
- B) attivazione a gas: viene usata una miscela gassosa contenente ossigeno o anidride carbonica. Alla temperatura di 800-1000 °C alcuni dei materiali di partenza si decompongono producendo numerosi pori estremamente piccoli e cricche.

La resa dipende dal grado di attivazione: un alto grado di attivazione è associato ad una bassa resa, che può essere compresa tra il 20 e il 60%. La produzione di carbone attivo può essere fatta in forni rotativi, fornaci multiple, fornaci ad albero verticale o del tipo a letto fluido. I più usati sono i forni rotativi, adatti alla produzione di particelle di dimensioni che vanno dalla polvere al materiale granulare ai pellet cilindrici.

I carboni attivi risultano particolarmente efficaci nel rimuovere molecole con alto peso molecolare, alto numero di gruppi funzionali e alta polarizzabilità, come le molecole di PFAS.

Sono particolarmente inclini ad adsorbire sui carboni attivi PFAS a catena lunga, in quanto possiedono una catena apolare, e quindi idrofobica, di dimensioni maggiori [32].

Questi materiali sono molto economici e hanno dimostrato un'efficienza di rimozione che può raggiungere il 99% [33]; vengono utilizzati comunemente come granuli oppure come polveri.

Il carbone attivo granulare (GAC - Granular activated carbon) è formato da particelle di dimensioni di circa 0,8 mm ed è caratterizzato da pori più grandi e superficie specifica minore (Figura 7).

Il carbone attivo in polvere (PAC - Powdered activated carbon) è formato da particelle più minute ed è utilizzato nel caso in cui sia necessario un carbone attivo con pori più piccoli e sia necessaria una superficie specifica maggiore (Figura 8).



*Figura 7: Carbone attivo in granuli*



*Figura 8: Carbone attivo in polvere*

La forma in polvere ha dimostrato risultati quantitativamente migliori per quanto vale l'adsorbimento di PFAS e altri inquinanti, in quanto, essendo formata da particelle di dimensioni minori, a parità di peso, offre maggiore superficie in grado di adsorbire rispetto ai carboni attivi in forma granulare [31][5].

### **2.6.3 Carbone attivo - Gestione degli esausti**

Nonostante la loro efficacia, la gestione dei carboni attivi su cui sono stati adsorbiti PFAS solleva ulteriori problematiche: i carboni attivi devono infatti essere periodicamente sostituiti a causa della progressiva diminuzione della loro capacità adsorbente. La frequenza di queste sostituzioni dipende da vari fattori, come la dimensione dei pori dei carboni attivi, la presenza di materia organica disciolta e la concentrazione e il numero di inquinanti [5] nell'acqua trattata. Quando la quantità di inquinanti che non vengono adsorbiti supera una soglia di accettabilità i carboni attivi vengono considerati esausti.

Il loro smaltimento solleva preoccupazioni riguardanti il riversamento del materiale adsorbito nuovamente nell'ambiente, tramite percolazioni nel caso di stoccaggio in discariche [2], oppure emissioni in atmosfera conseguente all'incenerimento dei carboni attivi [34].

Per questo motivo si stanno studiando tecnologie per la rigenerazione di questi materiali, cioè processi chimici o fisici che permettono di desorbire, e potenzialmente eliminare definitivamente, le sostanze per- e polifluoroalchiliche adsorbite.

## 3 Metodi di rigenerazione dei carboni attivi

### 3.1 Definizione di rigenerazione

Con rigenerazione si intende il ristabilimento della capacità adsorbente di carboni attivi tramite processi chimici o fisici. Il tipo di rigenerazione più adatto varia in base al tipo di inquinante, ai costi di rigenerazione ed agli eventuali prodotti secondari del processo. Questi possono essere sia negativi, come scarti tossici, che positivi, come molecole desorbite potenzialmente riutilizzabili.

### 3.2 Efficienza di rigenerazione

L'efficienza di rigenerazione, calcolata come la quantità massima di inquinanti che il materiale rigenerato può adsorbire in rapporto alla quantità di inquinanti che il materiale vergine può adsorbire, non è mai del 100%. Questa perdita di capacità adsorbente può essere di origine fisica, come occlusione di pori o perdita di massa e superficie per attrito, oppure di natura chimica, a causa della formazione di legami sulla superficie dei carboni attivi non reversibili.

### 3.3 Processi di rigenerazione

#### 3.3.1 Rigenerazione chimica

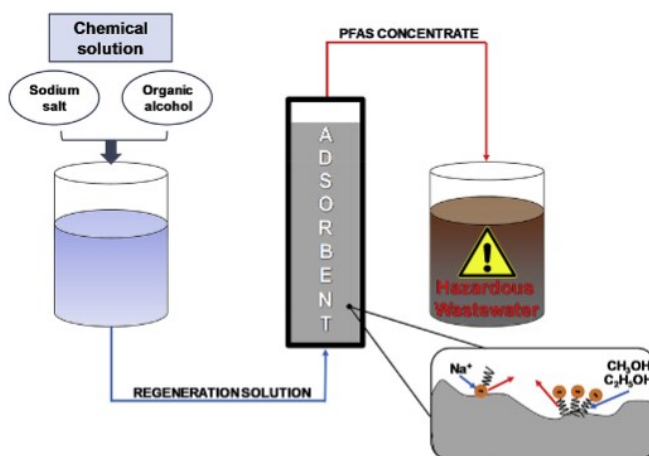


Figura 9: Schema rigenerazione chimica [3]

I metodi di rigenerazione chimica impiegano lavaggi con solventi con maggiore affinità alla superficie dei carboni attivi per indurre il desorbimento degli inquinanti, i quali passano dalla superficie dei carboni attivi al solvente [35] (Figura 9).

Vari esperimenti hanno dimostrato la possibilità di rigenerare carboni attivi utilizzati per l'adsorbimento di PFAS

con vari solventi: Siriwardena et al. hanno rigenerato carboni attivi a base di carbone (GAC-FILTRASORB F400®) utilizzando una soluzione di etanolo e 0,5% (v/v) di  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ottenendo

livelli di adsorbimento di PFOS e PFOA simili per più del 99% a quelli del carbone attivo vergine.[36]

Du et al. (2015) hanno invece ottenuto una rigenerazione dell'84% dopo 0,5h e del 98% dopo 23 h di GAC derivati da bamboo, utilizzando etanolo a 45° [37].

In un successivo studio, Du et al. (2016) hanno ottenuto la rigenerazione di carboni attivi derivati da cocco con una soluzione 600 mmol/L di persolfato a 85° per 2h, ottenendo oltre al desorbimento dei PFAS la loro degradazione ad opera dei radicali di solfato [38].

Le caratteristiche chimiche dei PFAS adsorbiti, come lunghezza della catena e gruppi funzionali, influiscono sull'adsorbimento, e di conseguenza, sul tipo di solvente più adatto al desorbimento, ma i principali studi sulla rigenerazione dei carboni attivi, i quali prendono in esame PFOA e PFOS, identificano come solventi più adeguati alla rigenerazione soluzioni di sali di sodio uniti ad un mix di alcoli organici.

I PFAS infatti dimostrano bassa solubilità in mezzi a maggiore forza ionica come soluzioni di soli sali di sodio, e la presenza di acidi organici indebolisce le forze idrofobiche che li legano ai carboni attivi [39].

La rigenerazione chimica, pur avendo offerto risultati convincenti, ha però numerosi svantaggi legati al costo e alla tossicità dei solventi utilizzati, alla difficoltà a riprodurre gli stessi risultati in larga scala, e all'esigenza di smaltire l'eluato dove vengono concentrati i PFAS desorbiti [35]. Alcuni studi dimostrano che i solventi possono essere parzialmente recuperati tramite distillazione.

### **3.3.2 Rigenerazione termica**

La rigenerazione termica applica alte temperature ai carboni attivi esausti per desorbire e in alcune condizioni decompone i PFAS adsorbiti [34][35]. Le temperature a cui questo avviene variano con la composizione dei PFAS presenti, Watanabe et al. nel 2016 hanno dimostrato che i PFAS e altri composti organici contenenti fluoro vengono degradati con una efficienza superiore all'80% a temperature di 1000°C. Inoltre, è possibile la degradazione di questi composti anche alla temperatura di 700°C se i PFAS sono adsorbiti su GAC e viene aggiunto NaOH. I PFAS volatili come PFOA e PFHxA tendono però a desorbire senza venire degradati in quanto le alte temperature ne aumentano la volatilizzazione e una volta passati nella parte aerea tendono a sfuggire dalle zone che raggiungono le temperature efficaci a degradarli [40][41]. Diventa quindi necessario portare i gas prodotti dalla rigenerazione termica a

temperature superiori a 1000°C, per garantire la decomposizione di ogni composto organico contenente fluoro [34] (Figura 10).

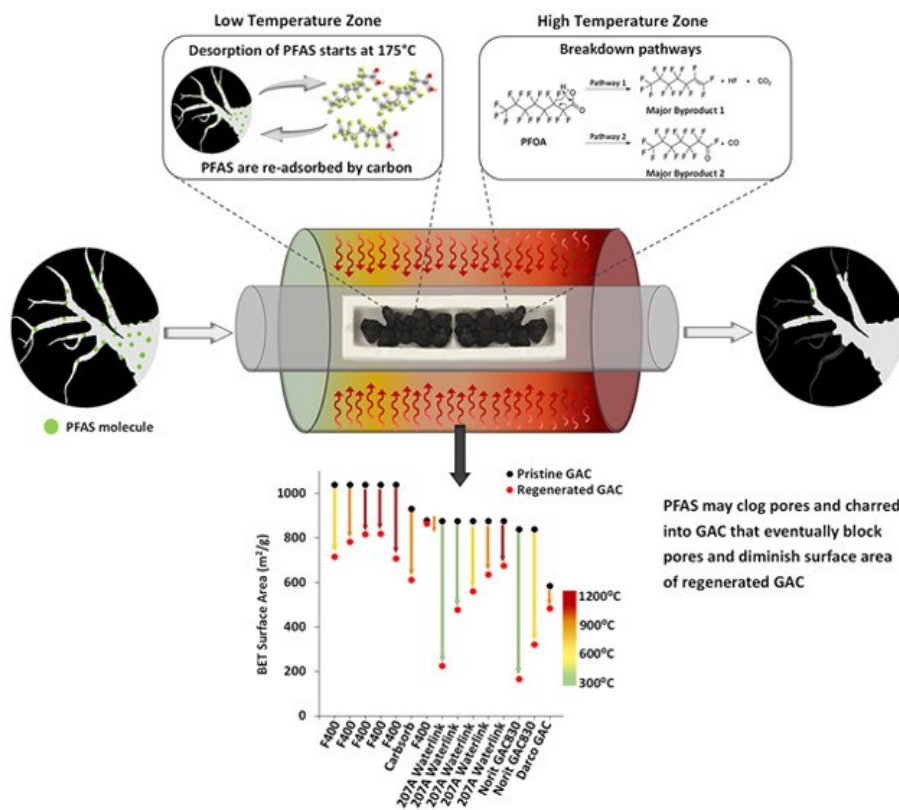


Figura 10: Rigenerazione termica [44]

### 3.3.3 Rigenerazione termica con microonde

La rigenerazione termica tramite microonde impiega radiazioni elettromagnetiche per portare i carboni attivi alla temperatura necessaria, offrendo vari vantaggi, tra cui una distribuzione del calore più omogenea e non solo superficiale, un migliore controllo della temperatura, permettendo aumenti di temperatura più rapidi e una conseguente minore perdita di massa a cause delle alte temperature, una minore spesa energetica e strumenti di dimensioni più contenute, rendendone possibile l'applicazione in situ [42][43].

La rigenerazione termica, pur avendo il vantaggio di non impiegare composti dannosi, ha dei problemi legati alla diminuzione della massa dei carboni attivi rigenerati, e una riduzione della loro capacità di adsorbimento [44], ma alcuni studi hanno invece evidenziato un aumento della capacità di adsorbimento, correlabile a un incremento della superficie per la formazione di nuovi micropori dopo il trattamento [45].

### **3.3.4 Tecniche innovative per la rigenerazione**

L'elettro-rigenerazione dei carboni attivi è una prospettiva più recente che può offrire vantaggi nella rigenerazione di carboni attivi in quanto produce scarti di rigenerazione più facilmente gestibili e ne è possibile l'applicazione in situ, diminuendo i costi di trasporto.

L'elettro-rigenerazione utilizza i carboni attivi esausti come catodo, e induce il desorbimento degli inquinanti aumentando il pH sulla superficie dei carboni attivi e caricandoli negativamente. In seguito, la mineralizzazione o degradazione degli inquinanti può avvenire a livello dell'anodo [46].

Nel caso dei PFAS, vari studi hanno indicato che la mineralizzazione è possibile su anodi come  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  [47][48] e diamanti drogati con boro (BDD) [49].

## 4 Conclusioni

L'adsorbimento su carboni attivi si presenta come un metodo economico ed efficace per la rimozione di PFAS dalle acque, ma la rigenerazione dei carboni attivi esausti è imperativa per diminuire i costi di sostituzione e smaltimento e deve inoltre garantire la rimozione definitiva di questi inquinanti dall'ambiente. L'attenzione sui danni che questi inquinanti possono causare è stata posta solo negli ultimi anni, e di conseguenza anche gli studi sulla loro rimozione sono relativamente recenti, ma test sulla rigenerazione dei carboni attivi hanno dato forte evidenza che, anche dopo molteplici cicli di adsorbimento e rigenerazione, il materiale offre un livello di adsorbimento che ne giustifica i costi di rigenerazione.



## Bibliografia

- [1] Mohamed Ateia, Amith Maroli, Nishanth Tharayil, Tanju Karanfil, The overlooked short- and ultrashort-chain poly- and perfluorinated substances: A review, Chemosphere, Volume 220, 2019, Pages 866-882, ISSN 0045-6535
- [2] Buck, R.C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J.M., Cousins, I.T., De Voogt, P., Jensen, A.A., Kannan, K., Mabury, S.A., van Leeuwen, S.P., 2011. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. Integrated Environ. Assess. Manag. 7, 513e541.
- [3] Gagliano, E., Sgroi, M., Falciglia, P.P., Vagliasindi, F.G.A., Roccaro, P., 2020. Removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration. Water Res 171, 115381. doi: 10.1016/j.watres.2019.115381 .
- [4] <https://dec.alaska.gov/spar/csp/pfas/firefighting-foam/>
- [5] Rahman, M.F., Peldszus, S., Anderson, W.B., 2014. Behaviour and fate of 880 M. Ateia et al. / Chemosphere 220 (2019) 866e882perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: a review. Water Res. 50, 318.
- [6] Brooke, D., Fotitt, A., Nwaogu, T.A., 2004. Environmental Risk Evaluation Report: Perfluorooctane Sulfonate (PFOS). Report Produced by Environment Agency's Science Group. Environment Agency, UK
- [7] <https://echa.europa.eu/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas>
- [8] <https://chm.pops.int/Implementation/IndustrialPOPs/PFAS/Overview/tabid/5221/Default.aspx>
- [9] Renner, R., 2006. The long and the short of perfluorinated replacements. Environ. Sci. Technol. 40 (1), 12e13.
- [10] Prevedouros K, Cousins IT, Buck RC, Korzeniowski SH. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. Environ Sci Technol. 2006 Jan 1;40(1):32-44. doi: 10.1021/es0512475. PMID: 16433330.
- [11] Persistence of Perfluoroalkyl Acid Precursors in AFFF-Impacted Groundwater and Soil Erika F. Houtz, Christopher P. Higgins, Jennifer A. Field, and David L. Sedlak Environmental Science & Technology 2013 47 (15), 8187-8195 DOI: 10.1021/es4018877
- [12] Olga S. Arvaniti, Athanasios S. Stasinakis, Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment, Science of The Total Environment, Volumes 524–525, 2015, Pages 81-92, ISSN 0048-9697
- [13] Olsen, Geary W. DVM, PhD; Burris, Jean M. MPH; Burlew, Michele M. MS; Mandel, Jeffrey H. MD. Epidemiologic Assessment of Worker Serum Perfluorooctanesulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) Concentrations and Medical Surveillance Examinations. Journal of Occupational and Environmental Medicine 45(3):p 260-270, March 2003. DOI: 10.1097/01.jom.0000052958.59271.10
- [14] Hölzer J, Göen T, Rauchfuss K, Kraft M, Angerer J, Kleeschulte P, Wilhelm M. One-year follow-up of perfluorinated compounds in plasma of German residents from

- Arnsberg formerly exposed to PFOA-contaminated drinking water. Int J Hyg Environ Health. 2009 Sep;212(5):499-504. doi: 10.1016/j.ijheh.2009.04.003. Epub 2009 May 22. PMID: 19464951.
- [15] Mokra K. Endocrine Disruptor Potential of Short- and Long-Chain Perfluoroalkyl Substances (PFASs)-A Synthesis of Current Knowledge with Proposal of Molecular Mechanism.
- [16] Song M, Kim YJ, Park YK, Ryu JC. Changes in thyroid peroxidase activity in response to various chemicals. J Environ Monit. 2012 Aug;14(8):2121-6. doi: 10.1039/c2em30106g. Epub 2012 Jun 15. PMID: 22699773.
- [17] B. R. Shivakoti, S. Fujii, M. Nozoe, S. Tanaka, C. Kunacheva; Perfluorinated chemicals (PFCs) in water purification plants (WPPs) with advanced treatment processes. Water Supply 1 March 2010; 10 (1): 87–95. doi: <https://doi.org/10.2166/ws.2010.707>
- [18] Chinagarn Kunacheva, Shigeo Fujii, Shuhei Tanaka, Suwanna Kitpati Boontanon, Somrutai Poothong, Thana Wongwatthana, Binaya Raj Shivakoti; Perfluorinated compounds contamination in tap water and bottled water in Bangkok, Thailand. Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua 1 August 2010; 59 (5): 345–354. doi: <https://doi.org/10.2166/aqua.2010.063>
- [19] Meesters RJ, Schröder HF. Perfluorooctane sulfonate--a quite mobile anionic anthropogenic surfactant, ubiquitously found in the environment. Water Sci Technol. 2004;50(5):235-42. PMID: 15497853.
- [20] Qingguo, J.H., 2013. Remediation of Perfluoroalkyl Contaminated Aquifers Using an In-situ Two-layer Barrier: Laboratory Batch and Column Study. SERDP Project ER-2127.
- [21] Katarzyna H. Kucharzyk, Ramona Darlington, Mark Benotti, Rula Deeb, Elisabeth Hawley, Novel treatment technologies for PFAS compounds: A critical review, Journal of Environmental Management, Volume 204, Part 2, 2017, Pages 757-764, ISSN 0301-4797
- [22] Beltra' n, F.J., 2004. Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systms. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida
- [23] Tang, C.Y., Fu, Q.S., Criddle, C.S., Leckie, J.O., 2007. Effect of flux (transmembrane pressure) and membrane properties on fouling and rejection of reverse osmosis and nanofiltration membranes treating perfluorooctane sulfonate containing wastewater. Environ. Sci. Technol. 41, 2008e2014.
- [24] Nanofiltration for Trace Organic Contaminant Removal: Structure, Solution, and Membrane Fouling Effects on the Rejection of Perfluorochemicals Eva Steinle-Darling and Martin Reinhard Environmental Science & Technology 2008 42 (14), 5292-5297 DOI: 10.1021/es703207s
- [25] Effect of Flux (Transmembrane Pressure) and Membrane Properties on Fouling and Rejection of Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes Treating Perfluorooctane Sulfonate Containing Wastewater Chuyang Y. Tang, Q. Shiang Fu, Craig S. Criddle, and James O. Leckie Environmental Science & Technology 2007 41 (6), 2008-2014 DOI: 10.1021/es062052f
- [26] Timothy D. Appleman, Eric R.V. Dickenson, Christopher Bellona, Christopher P. Higgins, Nanofiltration and granular activated carbon treatment of perfluoroalkyl acids, Journal of Hazardous Materials, Volume 260, 2013, Pages 740-746, ISSN 0304-3894

- [27] Jo-Chen Lin, Shang-Lien Lo, Ching-Yao Hu, Yu-Chi Lee, Jeff Kuo, Enhanced sonochemical degradation of perfluorooctanoic acid by sulfate ions, Ultrasonics Sonochemistry, Volume 22, 2015, Pages 542-547, ISSN 1350-4177
- [28] Sonochemical Degradation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Landfill Groundwater: Environmental Matrix Effects Jie Cheng, Chad D. Vecitis, Hyunwoong Park, Brian T. Mader, and Michael R. Hoffmann Environmental Science & Technology 2008 42 (21), 8057-8063 DOI: 10.1021/es8013858
- [29] Heqing Tang, Qingqing Xiang, Min Lei, Jingchun Yan, Lihua Zhu, Jing Zou, Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by UV–Fenton process, Chemical Engineering Journal, Volume 184, 2012, Pages 156-162, ISSN 1385-8947
- [30] Efficient Decomposition of Environmentally Persistent Perfluorocarboxylic Acids by Use of Persulfate as a Photochemical Oxidant Hisao Hori, Ari Yamamoto, Etsuko Hayakawa, Sachi Taniyasu, Nobuyoshi Yamashita, Shuzo Kutsuna, Hiroshi Kiatagawa, and Ryuichi Arakawa Environmental Science & Technology 005 39 (7), 2383-2388 DOI: 10.1021/es0484754
- [31] Ziwen Du, Shubo Deng, Yue Bei, Qian Huang, Bin Wang, Jun Huang, Gang Yu, Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review, Journal of Hazardous Materials, Volume 274, 2014, Pages 443-454, ISSN 0304-3894
- [32] <https://www.chemviron.eu/products/activated-carbon/>
- [33] S. Fujii, S. Tanaka, N.P.H. Lien, Y. Qiu, C. Polprasert, New POPs in the waterenvironment: distribution, bioaccumulation and treatment of perfluorinated compounds—a review paper, J. Water Supply Res. Technol. AQUA 56 (2007)313–326.
- [34] Watanabe, N., Takemine, S., Yamamoto, K. et al. Residual organic fluorinated compounds from thermal treatment of PFOA, PFHxA and PFOS adsorbed onto granular activated carbon (GAC). J Mater Cycles Waste Manag 18, 625–630 (2016).
- [35] Zanella, O., Tessaro, I.C. and Féris, L.A. (2014), Desorption- and Decomposition-Based Techniques for the Regeneration of Activated Carbon. Chem. Eng. Technol., 37: 1447-1459.
- [36] Dinusha P. Siriwardena, Ryan James, Kavitha Dasu, Jonathan Thorn, Ramona Darlington Iery, Franco Pala, Denise Schumitz, Stephanie Eastwood, Nathan Burkitt, Regeneration of per- and polyfluoroalkyl substance-laden granular activated carbon using a solvent based technology, Journal of Environmental Management, Volume 289, 2021, 112439, ISSN 0301-4797, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112439>.
- [37] Du, Z., Deng, S., Chen, Y., Wang, B., Huang, J., Wang, Y., Yu, G., 2015. Removal of perfluorinated carboxylates from washing wastewater of perfluorooctanesulfonyl fluoride using activated carbons and resins. J. Hazard Mater. 286, 136–143.
- [38] Du, Z., Deng, S., Liu, D., Yao, X., Wang, Y., Lu, X., Wang, B., Huang, J., Wang, Y., Xing, B., 2016. Efficient adsorption of PFOS and F53B from chrome plating wastewater and their subsequent degradation in the regeneration process. Chem. Eng. J. 290, 405–413.
- [39] Dinusha P. Siriwardena, Ryan James, Kavitha Dasu, Jonathan Thorn, Ramona Darlington Iery, Franco Pala, Denise Schumitz, Stephanie Eastwood, Nathan Burkitt,

- Regeneration of per- and polyfluoroalkyl substance-laden granular activated carbon using a solvent based technology, Journal of Environmental Management, Volume 289, 2021, 112439, ISSN 0301-4797
- [40] Thermal Stability and Decomposition of Perfluoroalkyl Substances on Spent Granular Activated Carbon Feng Xiao, Pavankumar Challa Sasi, Bin Yao, Alena Kubátová, Svetlana A. Golovko, Mikhail Y. Golovko, and Dana Soli Environmental Science & Technology Letters 2020 7 (5), 343-350 DOI: 10.1021/acs.estlett.0c00114
- [41] Watanabe, N., Takata, M., Takemine, S. et al. Thermal mineralization behavior of PFOA, PFHxA, and PFOS during reactivation of granular activated carbon (GAC) in nitrogen atmosphere. Environ Sci Pollut Res 25, 7200–7205 (2018).
- [42] Erica Gagliano, Pietro P. Falciglia, Yeakub Zaker, Tanju Karanfil, Paolo Roccaro, Microwave regeneration of granular activated carbon saturated with PFAS, Water Research, Volume 198, 2021, 117121, ISSN 0043-1354
- [43] Foo Keng Yuen, B.H. Hameed, Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves, Advances in Colloid and Interface Science, Volume 149, Issues 1–2, 2009, Pages 19-27, ISSN 0001-8686
- [44] Thermal Regeneration of Spent Granular Activated Carbon Presents an Opportunity to Break the Forever PFAS Cycle Busra Sonmez Baghirzade, Yi Zhang, James F. Reuther, Navid B. Saleh, Arjun K. Venkatesan, and Onur G. Apul Environmental Science & Technology 2021 55 (9), 5608-5619 DOI: 10.1021/acs.est.0c08224
- [45] McNamara, J.D., Franco, R., Mimna, R. and Zappa, L. (2018), Comparison of Activated Carbons for Removal of Perfluorinated Compounds From Drinking Water. Journal - American Water Works Association, 110: E2-E14.
- [46] Gamze Ersan, Gabriel Antonio Cerrón-Calle, Mahmut S. Ersan, Sergi Garcia-Segura, Opportunities for in situ electro-regeneration of organic contaminant-laden carbonaceous adsorbents, Water Research, Volume 232, 2023, 119718, ISSN 0043-1354
- [47] Hui Lin, Junfeng Niu, Shiyuan Ding, Lilan Zhang, Electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/PbO<sub>2</sub> and Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/MnO<sub>2</sub> anodes, Water Research, Volume 46, Issue 7, 2012, Pages 2281-2289, ISSN 0043-1354
- [48] Highly Efficient and Mild Electrochemical Mineralization of Long-Chain Perfluorocarboxylic Acids (C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>) by Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb-Ce, Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb/Ce-PbO<sub>2</sub>, and Ti/BDD Electrodes Hui Lin, Junfeng Niu, Jiale Xu, Haiou Huang, Duo Li, Zhihan Yue, and Chenghong Feng Environmental Science & Technology 2013 47 (22), 13039-13046 DOI: 10.1021/es4034414
- [49] Carter, K.E., Farrell, J., 2008. Oxidative destruction of perfluorooctane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes. Environ. Sci. Technol. 42 (16), 6111–6115.