



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

“COMPOSTI PERFLUOROALCHILICI: CONTAMINAZIONE  
DELL'ACQUA POTABILE, CONSEGUENZE PER L'UOMO E  
SISTEMI DI DEPURAZIONE”

Relatore: Paolo Centomo

Laureanda: Annamaria Barbieri  
1229021

Anno accademico: 2023/2024



Indice:

1. SIGLE ED ACRONIMI.....	pag.5
2. INTRODUZIONE.....	pag.7
2.1 Cosa sono i PFAS.....	pag.7
2.2 Classificazione.....	pag.9
2.3 Proprietà chimico-fisiche.....	pag.11
2.4 Fonti/sorgenti.....	pag.13
2.5 Presenza di PFAS nell'acqua potabile.....	pag.14
2.6 Normativa sui PFAS (livelli di concentrazione).....	pag.15
2.7 PFAS nell'uomo.....	pag.16
3. SCOPO DELLA TESI.....	pag.17
4. SISTEMI DI CONTROLLO DEI PFAS.....	pag.17
4.1 Metodi di rilevamento dei PFAS.....	pag.18
4.1.1. Cromatografia liquida (LC).....	pag.18
4.1.2. Spettroscopia di massa (MS).....	pag.18
4.1.3. Electron-beam (EB).....	pag.19
4.2 Tecnologie per la rimozione dei PFAS.....	pag.21
4.2.1 Tecnologie a membrana.....	pag.21
4.2.2 Tecnologie di assorbimento.....	pag.22
4.2.3 Tecnologie distruttive.....	pag.25
5. CONCLUSIONI.....	pag. 26
6. BIBLIOGRAFIA.....	pag. 28



## 1. SIGLE E ACRONIMI

PFAS: Sostanze per e poli-fluoro alchiliche

PFOS: Acido perfluoroottansulfonico

PFOA: Acido perfluoroottanoico (C8)

PFHxS: Acido perfluoroesansolfonico

PFHxA: Acido perfluoroesanoico

PFNA: Acido perfluorononanoico

PFDA: Acido perfluorodecanoico

PFAA: Acido perfluoroalchilico

PFBA: Acido perfluorottanoico

PFBS: Acido perfluorobutansolfonico

PFCA: Acido perfluoroalchil carbossilico

PFSA: Acido solfonato perfluoroalchilato

PFODA: Acido perfluoro-n-ottadecanoico

FTSA: Acido fluorotelomero solfonico o fluorotelomero solfonato

FOSA: Perfluorottano sulfamidico

Adona: 4,8-diossan-3H-perfluorononanoato

F53-B: Etere solfonato polifluorurato clorurato

GenX: Acido dimero di esafluoropropilene o Sale ammonico dell' acido 2,3,3,3-tetrafluoro-2- (eptafluoropropionico)

FtOH: Alcol fluorotelomerico

CMC: Concentrazione micellare critica

DWTP: Impianti di trattamento dell'acqua potabile

LC: Cromatografia liquida

MS: Spettrometria di massa

EB: Electron-beam

NF: Nanofiltrazione

RO: Osmosi inversa

CER: Resina a scambio cationico

AER: Resina a scambio anionico

AC: Carbone attivo

GAC: Carbone attivo granulare

PAC: Carbone attivo in polvere



## 2. INTRODUZIONE

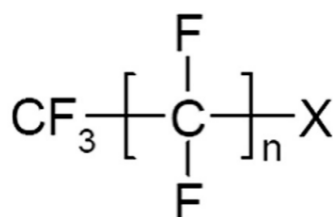
Le sostanze perfluoroalchiliche sono un gruppo di composti di origine antropica diffusi in tutto il mondo a partire dagli anni '50 e la loro presenza nell'ambiente e nell'uomo è attribuibile alla loro vasta produzione e utilizzo. Nell'ultimo decennio il crescente interesse della comunità scientifica verso questi contaminanti ha portato ad importanti scoperte sul loro potenziale effetto tossico dovuto alla loro capacità di migrare dall'acqua al suolo e dal suolo agli esseri viventi.

Numerose Autorità in tutto il mondo, preoccupate dal potenziale impatto dei PFAS sia sull'ambiente che sull'uomo, hanno avviato programmi di ricerca per meglio comprendere quale fosse il destino di queste molecole al fine di effettuare una stima il più possibile veritiera circa il grado di esposizione umana a queste sostanze. Queste preoccupazioni per la salute hanno spinto la comunità internazionale a limitare e regolare l'uso del PFOS, del PFOA e dei loro precursori (Convenzione di Stoccolma 2009; U.S. EPA 2006). Recentemente la produzione di tali sostanze si è spostata verso la sintesi di PFAS a catena più corta e PFAS alternativi, che però possono essere ugualmente pericolosi e meritevoli di ulteriori studi. [1]

Per la seguente stesura si ringrazia il mio relatore Paolo Centomo per la professionalità, la disponibilità e l'umanità.

### 2.1 COSA SONO I PFAS?

Le sostanze per- e poli-fluoroalchiliche (PFAS) sono sostanze chimiche artificiali a base di fluoro, che sono state ampiamente utilizzate nell'industria e nei prodotti di consumo fin dagli anni '40 e rimangono nell'ambiente per lungo tempo [2]. Le molecole PFAS possiedono atomi di fluoro che sostituiscono parzialmente o interamente gli atomi di idrogeno e includono un gruppo funzionale come solfonato e carbossilato [2], come si può notare dalla *Figura 1*.



*Figura 1: Struttura generale dei composti perfluorurati [X: solfonato ( $-\text{SO}_3^-$ ), carbossilato ( $-\text{COO}^-$ ), sulfamidici ( $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ )].*

Gli atomi di fluoro sono legati agli atomi di carbonio attraverso un legame a bassa polarità e un'elevata e forte energia di legame [2]. Inoltre, il legame covalente C-F è estremamente stabile [3] e perciò i PFAS presentano un'eccellente stabilità termica e chimica.

Le sostanze poli e perfluoroalchiliche sono tensioattivi organici sintetici con un'ampia gamma di applicazioni industriali e di consumo. La catena alchilica fluorurata conferisce ai PFAS proprietà uniche. Alcune di queste sono la riduzione della tensione superficiale e la resistenza al degrado termico e chimico a seconda della posizione degli atomi di fluoro e dall'entità della fluorurazione. Queste proprietà sono assenti nei tensioattivi convenzionali [4]. Per esempio, alcuni tensioattivi fluorurati possono essere:  $\text{NH}_4^+ \text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2^-$  e  $\text{Na}^+ \text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ . Questi tensioattivi sono utili anche come agenti livellanti, emulsionanti o schiumogeni [5,6,7].

Sebbene le catene fluorurate che costituiscono i PFAS siano idrofobiche, i gruppi funzionali (solfonato e carbossile) possono renderli altamente solubili in acqua e mobili in un sistema acquoso [8,9].

I polimeri dei PFAS vengono anche utilizzati come repellenti tessili per macchie di sporco e carta resistente ai grassi a contatto con gli alimenti [10]. Come conseguenza dell'uso diffuso dei PFAS e delle emissioni, un'ampia gamma di queste sostanze è stata rilevata nell'ambiente, nella fauna selvatica e negli esseri umani e questo rilascio è diventato motivo di preoccupazione perché risultano resistenti alla degradazione naturale [11,12].

Le fonti delle emissioni dirette di PFAS (ad esempio, PFOS o PFOA) nell'ambiente derivano dalla loro produzione, utilizzo e smaltimento, dalla loro presenza come impurezze in sostanze emesse nell'ambiente, o da sostanze precursori che si degradano abioticamente o bioticamente nell'ambiente. Le emissioni indirette riguardano, invece, la formazione di PFAS specifici mediante trasformazione di sostanze precursori nell'ambiente, nella fauna selvatica e nell'uomo, come il PFOA formato dalla biotrasformazione dell'alcol fluorotelomerico 8:2 (FtOH) dalla degradazione atmosferica del perfluorobutano sulfonamidoetano.

A causa del loro ampio utilizzo, i PFAS si trovano nelle discariche e negli impianti di trattamento delle acque reflue; inoltre, essi migrano attraverso gli ambienti sotterranei, contaminando le acque superficiali, sotterranee e adiacenti. I PFAS



a catena lunga sono stati bioaccumulati nelle acque dolci e negli ecosistemi marini [13,14,15].

Alcuni PFAS, come PFOA (acido perfluorottanoico) e PFOS (perfluorottano sulfonato), non si esauriscono nell'ambiente, ma possono accumularsi negli esseri viventi portando un impatto negativo sulla salute umana e sull'ambiente. Storicamente, i volumi di produzione più elevati di PFAS sono stati PFOA, PFOS e PFHxS [16]. È emerso, recentemente, a livello globale, notevole interesse per i PFAA a catena corta (C=4–7), tra cui l'acido perfluorottanoico (PFBA) e l'acido perfluorobutansolfonico (PFBS), nonché i PFAA, sostituiti come GenX [17]. I PFAS a catena corta non sono stati approfonditamente studiati in letteratura poiché la loro rimozione è impegnativa.

## 2.2 CLASSIFICAZIONE

PFAS è l'abbreviazione di un ampio gruppo a base di fluoro, il quale a sua volta comprende una serie di sottogruppi. Attualmente sono 4300 i PFAS registrati nel Chemical Abstract Service, classificati come sostanze polimeriche o non-polimeriche. In quest'ultimo gruppo si trovano gli acidi perfluoroalchilici (PFAA) che comprendono l'acido perfluoroalchil carbossilico (PFCA) e l'acido solfonato per-fluoroalchilato (PFSA). Il PFOA è un tipico composto PFAS del sottogruppo PFCA, mentre PFOS è quello ben noto nel sottogruppo PFSA. La *Figura 2* fornisce una classificazione dei PFAS semplificata.

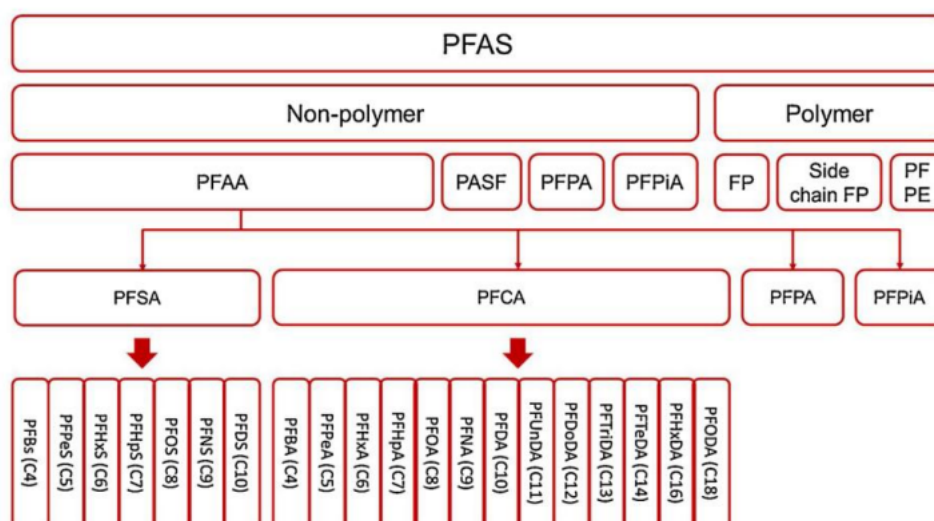


Figura 2: Classificazione semplificata dei PFAS

I polimeri PFAS possono essere classificati in fluoropolimeri, perfluoropolimeri polimerici e polimeri fluorurati a catena laterale. Poiché possono formare PFAA

per degradazione, sono perciò considerati anche i precursori del PFAA. I precursori sono composti che presentano residui perfluoroalchilici legati a gruppi sostituibili come silano, alcool, ammidi, cianuro, solfuro o metalli che possono essere sostituiti.

I PFAA sono particolarmente interessanti in quanto vengono descritti nella maggior parte degli studi scientifici e delle linee guida in ambito sanitario. Possono essere classificati sulla base dei gruppi funzionali o della lunghezza della catena (numero di atomi di C) e sono stati identificati PFAA con quattro diversi gruppi funzionali.

I PFAS vengono denominati tipicamente sulla base del numero di atomi di carbonio di cui sono costituiti, ad esempio PFBA (C4) e PFODA (C18), e si dividono in catena lunga e catena corta. Le autorità europee definiscono PFCA a catena corta i composti contenenti meno di sette atomi di carbonio perfluorurati e i PFSA a catena corta invece contengono meno di sei atomi di carbonio perfluorurati. I PFCA a catena lunga contengono sette o più atomi di carbonio perfluorurati e il corrispondente PFSA ne possiede sei o più.

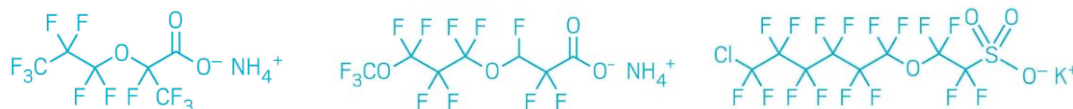
La maggior parte dei PFAS a catena lunga contiene più di 8 atomi di carbonio nella catena e poiché il peso molecolare è superiore a 400 g/mol, questi composti presentano un'elevata idrofobicità e di conseguenza una scarsa solubilità in acqua. I PFAS a catena corta sono, invece, più idrofili e solubili rispetto a quelli a catena lunga ed è per questo che sono stati sostituiti dai primi nelle applicazioni industriali. Infatti, la solubilità dei PFAS a catena corta risulta tre volte superiore rispetto a quella dei PFAS a catena lunga.

Inoltre, anche il log Kow, ovvero un parametro che serve per prevedere la distribuzione di una sostanza nei diversi comparti ambientali, calcolato per i composti a catena corta, è inferiore rispetto ai PFAS a catena lunga: di conseguenza, il potenziale di bioaccumulo dei PFAS a catena corta negli esseri umani e nel biota è inferiore.

I PFAS a catena lunga del gruppo dei solfonati hanno il maggior effetto tossico sul biota rispetto a quella a catena corta che si accumulano da 5 a 600 volte in meno [18].

Oltre ai PFAS a catena corta, i PFAS sostitutivi rappresentano un'altra opzione per eliminare gradualmente i PFAS a catena lunga: essi sono, per esempio, GenX, Adona e F53-B. Generalmente, i PFAS sostitutivi possiedono 7-8 atomi di carbonio nella catena e differiscono dai PFAS tradizionali in quanto contengono

atomi di ossigeno tra le catene perfluorurate rendendole più mobili [1]. I PFAS sostitutivi sono, comunque, molto tossici a causa dell'elevato tasso di bioaccumulo [19]. In *Figura 3* si osserva la struttura dei tre principali PFAS sostitutivi.



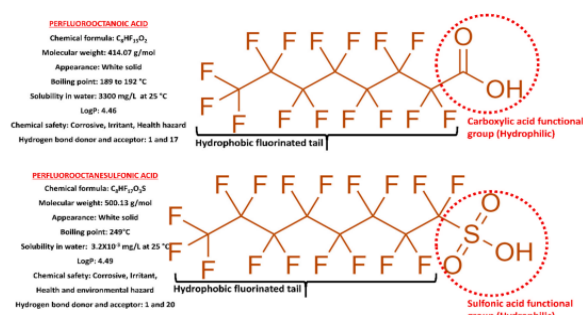
*Figura 3: Da sinistra a destra: GenX, Adona e F53-B*

### 2.3 PROPRIETA' CHIMICO-FISICHE

Comprendere le proprietà chimico-fisiche dei PFAS è importante per prevederne il meccanismo di trasporto e il destino ambientale. I punti di fusione e di ebollizione dei composti PFAS puri determinano il loro stato di aggregazione [19]. In condizioni atmosferiche, la maggior parte dei PFAS esiste in forma solida cristallina o come polveri, anche se i composti a catena più corta (code di 4-6 atomi di carbonio) esistono in forma liquida. Allo stato attuale, solo pochi composti sono stati studiati in dettaglio e hanno prove misurate sperimentalmente della solubilità dei PFAS in acqua, come gli acidi carbossilici perfluorurati (PFCA), il perfluorottano solfonato (PFOS) e gli alcoli fluorotelomerici [20]. Oltre alle molecole veramente solubilizzate, i PFCA possono formare micelle e semi-micelle, pertanto, le solubilità in acqua possono includere la dispersione di micelle ed emi-micelle. Secondo alcuni studi, la solubilità dei PFOS in acqua diminuisce all'aumentare del contenuto salino [21]. Poiché la "testa" è il gruppo carbossilico e la "coda" è costituita da atomi di carbonio fluorurati, i composti PFCA in acqua si aggregano in micelle quando sono presenti al di sopra di una certa concentrazione (nota come concentrazione micellare critica [22] e in parte formano altri tipi di aggregati, come emi-micelle o micelle miste [23]. Diversi studi hanno indicato che le aggregazioni nelle acque sotterranee possono verificarsi a concentrazioni molto inferiori rispetto alla CMC, a causa delle interazioni con particelle e/o co-contaminanti presenti nel suolo [24]. Questi assemblamenti a livello molecolare possono influenzare le proprietà di trasporto e la ripartizione nell'interfaccia aria-acqua. Il legame C-F ( $105,4 \text{ kcalmol}^{-1}$ ) è il principale responsabile della persistenza dell'elevata mobilità dei composti PFAS nel sottosuolo. Il legame C-F si stabilizza mediante l'attrazione elettrostatica tra gli

atomi polarizzati  $C^{\delta+}$  e  $F^{\delta-}$ . I composti PFAS sono, perciò, poco reattivi, presentano valori di pKa bassi e sono molto stabili termicamente e chimicamente. Le proprietà del legame C–F possono essere spiegate utilizzando le interazioni elettrostatiche/dipolari o le interazioni stereoelettroniche con legami vicini o coppie solitarie. La bassa polarizzabilità del fluoro determina le proprietà tensioattive idrofobiche e lipofobiche (resistenti alle macchie) dei composti PFAS. Tuttavia, non tutte queste caratteristiche sono condivise da tutti i PFAS.

I composti PFAS possono presentare diversi gruppi funzionali, tra cui gruppi amminici, carbossilato, fosfato, solfato e solfonato [25]. La struttura molecolare e le proprietà fisico-chimiche dell'acido perfluorooctanoico (PFOA) e PFOS sono presentate in *Figura 4*.



*Figura 4: struttura molecolare e proprietà chimico-fisiche di PFOA e PFOS*

Molte proprietà dei PFAS, incluse quelle di trasporto, sono regolate dai gruppi funzionali. Lo stato dei composti PFAS (ad esempio la forma dissociata e indissociata dei gruppi acidi) può influenzare la partizione e il potenziale di bioaccumulo. In determinate condizioni di pH, i gruppi funzionali di alcuni composti PFAS possono dissociarsi in anioni o cationi in una soluzione acquosa [26]. I PFAS possono essere classificati in quattro categorie, in base ai gruppi funzionali: anionico se contiene un gruppo funzionale acido, cationico se contiene un gruppo funzionale basico, zwitterionico se contiene due o più gruppi funzionali di cui almeno uno può formare un anione e l'altro un catione e non ionico, ovvero che non si dissocia [27,28]. La forma anionica del PFAS è la forma predominante tranne che in condizioni di pH estreme.

Rispetto all'atomo di idrogeno, l'atomo di fluoro ha un'elettronegatività (3,98 contro 2,20 unità Pauling) e un potenziale di ionizzazione (1676 contro 1312 kJ) più elevati [29]: di conseguenza il legame C-F è più forte e rende i PFAS chimicamente e termicamente stabili al di sotto di 300°C. Le proprietà dielettriche,

la resistenza agli agenti chimici e alle alte temperature, il basso coefficiente di attrito e la bassa energia superficiale rendono i PFAS molto adatti per realizzare prodotti con resistenza, durata, resilienza ed elevata versatilità [30,31,32] (*Tabella 1*). Ad esempio, sono stati utilizzati nell'isolamento dei cavi di componenti elettronici (isolanti), come biocidi (pesticidi ed erbicidi), nelle schiume antincendio, in prodotti per la casa (pentole antiaderenti, prodotti cosmetici), in prodotti tessili e in ambito medico (strumenti chirurgici)

*Tabella 1: Proprietà dei PFAS più importanti*

Attributes	PFOA	PFOS	PFBS	Reference
Mol. mass (g/mol)	414.07	538.23	300.1	(Rahman et al., 2014)
Physical state at STP	White powder	White powder	liquid	(Mahinroosta and Senevirathna, 2020; Norwegian Environmental Protection Agency, 2018)
Solubility (mg/l)	3400	570	4340	(Rahman et al., 2014)
Boiling point ( C)	188–192	258–260	80–211	(Garg et al., 2020; Norwegian Environmental Protection Agency, 2018)
Melting point ( C)	45–54	–	–21	(Mahinroosta and Senevirathna, 2020)
Vapor Pressure	0.525 to 10	0.002	7 Pa	(Garg et al., 2020)
Half-life	>2.7 years	>3.4 years	25.8 days	(Olsen et al., 2009)

Le caratteristiche chimico-fisiche dei PFAS, come la lunghezza della catena carboniosa, la volatilità, l'idrosolubilità e la funzionalità del gruppo principale influenzano la loro distribuzione nell'ambiente. All'aumentare della lunghezza della catena, i PFAS diventano meno volatili e più idrofobici, quindi vengono assorbiti più facilmente nelle matrici solide come il suolo. I PFAS a catena corta, invece, sono più volatili e con una maggiore mobilità e quindi possono viaggiare attraverso l'atmosfera, entrando nei cicli dell'acqua. Le caratteristiche fisiche dei PFAS, come la superficie totale, il volume molare, la massa molare e il punto di fusione, aumentano con il numero di atomi di carbonio [31].

## 2.4 FONTI/ SORGENTI

Secondo US EPA, i PFAS più comuni si trovano in prodotti domestici commerciali, luoghi di lavoro, acqua potabile, organismi viventi ed imballaggi alimentari. Questi ultimi vengono prodotti rivestendo la superficie dei materiali con i PFAS per aumentarne le caratteristiche idrorepellenti e antiolio e rallentare il processo di decomposizione degli alimenti. Questo tipo di materiale di imballaggio viene usato soprattutto dall'azienda dei fast food per preparare, ad esempio, stoviglie

di carta e sacchetti per popcorn. Le principali fonti di sostanze per- e polifluoroalchiliche, suddivise per tipologia di utilizzo, sono riassunte in *Figura 5*.



*Figura 5: Fonti di sostanze per e polifluoroalchiliche (PFAS).*

Dopo l'utilizzo i materiali vengono smaltiti in discarica e il percolato entra nelle acque sotterranee, contaminandone le fonti [33,34]. La concentrazione di PFAS all'interno dei materiali è diversa da paese a paese per esempio negli Stati Uniti la concentrazione di FtOH nei sacchetti per l'imballaggio è significativamente diversa rispetto alla Cina, [35] a causa del metodo di telomerizzazione utilizzato per la sintesi dal 2003 [36]. Un'altra fonte di PFAS sono i prodotti commerciali per la casa, come materiali antimacchia e impermeabilizzanti, antiaderenti e detergenti, inchiostri e vernici [37,38,39]. Le sostanze PFAS rilevate negli apparecchi domestici appartengono ai gruppi PFCA e PFSA. I PFAS sono inoltre rilasciati in quantità significative dalle galvaniche, dai processi di produzione di componenti elettronici o dal recupero del petrolio.

La Grecia, seguita da India e Cina, è il Paese dove è presente la maggior concentrazione di PFAS nei prodotti di consumo, a causa della legislazione vigente e delle linee guida in vigore, che consentono di rivestire, con quantità diverse di PFAS, i materiali di imballaggio.

## **2.5 PRESENZA PFAS NELL'ACQUA POTABILE**

La quantità di PFAS nell'acqua potabile, misurata in diversi siti di Cina, Svezia, Vietnam, Stati Uniti, Corea del Sud e Canada, è presentata in *Tabella 2*.

**Tabella 2: Presenza (ng/L) di PFAS nell'acqua potabile di diversi siti di Cina, Svezia, Vietnam, Stati Uniti, Corea del Sud e Canada**

Categories	Selected compounds	Sampling sites						
		China	Sweden	Vietnam	US	South Korea	Canada	
PFCA	PFBA (C4)	0.43 – 1.6	1.55 – 1.97		104		1.3 – 3.6	
	PFPeA (C5)	0.36 – 0.55	0.974 – 1.34		514	5.51	1.1 – 2.7	
	PFHxA (C6)	0.24 – 0.64	1.2 – 1.29	< 0.52	60.8	5.52	0.58 – 4.5	
	PFHpA (C7)	0.09 – 0.75	0.635 – 0.656	0.07	177	2.72	1.1 – 3.2	
	PFOA (C8)	0.28 – 5	1.22 – 1.41	0.14	108	5.83	3 – 4.9	
	PFNA (C9)	0.1 – 0.37	0.249 – 0.286	0.07	38.6	0.873	0.05 – 4.5	
	PFDA (C10)	n.d. – 0.14	0.092 – 0.108	< 0.03	24.7	0.441	0.69 – 1	
	PFUnDA (C11)		0.03 – 0.042	< 0.06	1.85	0.152	0.39 – 1.6	
	PFDoDA (C12)		0.032, < lod	< 0.04	0.09	n.d.	1.1 – 2.9	
	PFTriDA (C13)			< 0.05	n.d.	n.d.	0.17 – 0.94	
	PFTeDA (C14)			< 0.06	n.d.	n.d.	0.08 – 0.62	
	PFHxDA (C16)				n.d.			
	PFSA	PFBS (C4)		1.33, 1.55	0.3	11.9	2.603	1.1 – 1.6
		PFPeS (C5)					15.1	
PFHxS (C6)			2, 1.62	0.02	38.4	0.713	0.67 – 1	
PFHpS (C7)						n.d.		
PFOS (C8)			3.89, 2.95	< 0.03	36.9		0.67 – 4.1	
PFDS (C10)			< lod	< 0.11	n.d.		1.5	
FTSA	6:2 FTSA (C8)						1.3 – 6.3	
Precursor	FOSA (C8)		0.025, 0.048				< lod – 1.1	
Total PFAS		15.5 – 243	12.2 – 14.2	1.19 – 2.15	1.42 – 1101.73	1.44 – 133	0.59 – 44	
Sampling time		2014 – 2015	2013	2013 – 2015	2017	2017	2015	
Reference		[37]	[38]	[54]	[71]	[72]	[70]	

Nell'acqua potabile di questi paesi, vengono rilevati diversi gruppi PFAS, quali ad esempio PFSA, PFCA, FTSA e il loro precursore. Le concentrazioni medie di questi PFAS vanno da 0,1 a più di 1 ng/L, dato inferiore a quella delle acque sotterranee, ma molto simile al livello delle acque superficiali. PFOA, PFBA, PFOS e PFBS sono i composti più frequentemente rilevati nell'acqua potabile. Ad esempio, i PFOS contribuiscono per il 35-40% al totale dei PFAS negli impianti di trattamento dell'acqua potabile, anche detti DWTP [40]. Un problema degno di nota è che i DWTP non riescono a rimuovere i PFAS in modo efficiente [40,41]. La concentrazione di PFAS nell'acqua di rete risulta 10-40 volte superiore rispetto alle sue fonti originali nei laghi [41]. Il motivo è dovuto ai composti precursori presenti nelle sorgenti d'acqua. Dalla *Tabella 2*, la concentrazione dei precursori (ad esempio, FOSA) varia da 0,025 a 1,1 ng/L. Durante il processo di trattamento dell'acqua, l'ozonizzazione che avviene nei DWTP, degrada i precursori in prodotti terminali come PFNS e PFOS [40]. Purtroppo, le tecnologie impiegate nei DWTP, come ad esempio, filtrazione a sabbia, flocculazione e sedimentazione, non permettono di rimuovere i PFAS in modo significativo.

## 2.6 NORMATIVA SUI PFAS (LIVELLI DI CONCENTRAZIONE)

I composti PFAS, a causa della loro presenza diffusa e persistente nell'ambiente e per la loro tossicità, sono stati al centro di una severa attenzione normativa, sia internazionale che italiana, che ha lo scopo ultimo di stabilire limiti estremamente bassi della loro concentrazione in acque destinate all'uso umano [42]. I requisiti di idoneità di un'acqua per il consumo umano, compreso l'utilizzo potabile ed altri impieghi domestici, sono stabiliti dal D. Lgs. 31/2001 [43]. In base a questo

decreto, l'acqua, nei punti in cui è attinta per il consumo umano, deve essere conforme ai parametri chimici indicati nell'Allegato I dello stesso Decreto. I parametri, o valori guida, rappresentano requisiti minimi di sicurezza, relativi ad un numero limitato di sostanze chimiche di interesse prioritario per caratteristiche tossicologiche o per diffusione. Tuttavia, la protezione della qualità delle acque destinate al consumo umano deve essere perseguita anche rispetto ad elementi o composti chimici non espressamente considerati nella Direttiva, che possono rappresentare potenziali fattori di rischio. Questo è proprio il caso dei composti PFAS non presenti nella lista dell'Allegato I. Per questo motivo, il Ministero della Salute nel 2014, ha individuato i seguenti livelli per le sostanze PFAS [44]:

- PFOA  $\leq$  500 ng/l
- PFOS  $\leq$  30 ng/l
- Altri PFAS  $\leq$  500 ng/l

## **2.7 PFAS NELL'UOMO**

I PFAS sono composti altamente inquinanti e possono accumularsi oltre che nell'ambiente anche nell'uomo. In quest'ultimo sono stati rilevati composti come l'acido perfluorooottanoico (PFOA), il perfluorottanosolfonato (PFOS), l'acido perfluoroesanoico, l'acido perfluorobutansolfonico e l'acido dimero di ossido di esafluoropropilene, anche conosciuto come GenX.

I ricercatori hanno rilevato che PFOS e PFOA si legano in gran parte alle beta-lipoproteine, all'albumina e alle proteine leganti gli acidi grassi del fegato, con conseguente presenza nel sangue, nel fegato e nei reni del corpo umano [45,46]. Alcuni studi epidemiologici condotti per determinare gli effetti a lungo termine dei PFAS sugli esseri umani, hanno suggerito che possono verificarsi effetti sulla riproduzione e sullo sviluppo, come il disturbo dell'attenzione e l'iperattività tra i bambini, disturbi del sistema ormonale come il diabete, aumento del colesterolo e della funzione tiroidea, problemi cardiovascolari, cerebrali, al fegato, ai reni e al sistema immunitario [47,48,49]. Inoltre, studi sulle persone colpite professionalmente dalla produzione di PFOS e PFOA, hanno segnalato in più, nella prole, un peso alla nascita inferiore, un aumento della mortalità postnatale e una diminuzione della crescita [50,51]. È stato provato che alcuni PFAS attraversano la placenta durante la gestazione provocando l'esposizione dei feti a tali sostanze che vengono trasferite dalla mamma anche durante l'allattamento [52].



Recenti studi, suggeriscono che il limite di esposizione per PFOA e PFOS dovrebbe essere pari o inferiori a 1 ng/l [53,54].

Anche studi condotti negli Stati Uniti, confermano i possibili danni di queste sostanze sull'uomo. Come documentato nelle revisioni tossicologiche pubblicate dall'EPA statunitense, i composti PFAS a catena corta come il GenX e il PFBS possono danneggiare i reni e il feto in via di sviluppo; GenX colpisce anche il sistema immunitario e ha attività cancerogena, mentre il PFBS colpisce la tiroide e gli organi riproduttivi [55,56]. Il Programma Nazionale di Tossicologia degli Stati Uniti ha recentemente concluso che i PFAS a catena corta come PFHxA, PFBA e PFBS, producono effetti tossicologici simili al PFOA a catena lunga, come PFOA, PFNA, PFDA e PFHxS, come ad esempio tossicità epatica e cambiamenti nella funzione tiroidea [57,58]. Negli studi sull'uomo, la crescita eccessiva e l'aumento di peso sono emersi come effetti sulla salute associati ai PFAS sia a catena lunga che a catena corta [59,60]. L'aumento di peso/obesità e l'interruzione metabolica associati all'esposizione ai PFAS risultano probabilmente correlati. Nel complesso, mentre i PFAS a catena corta possono avere un tempo di permanenza più breve nell'organismo, la loro potenza tossica può essere simile a quella dei PFAS a catena lunga, soprattutto quando sono presenti come miscele di più composti [61,62]

### **3. SCOPO DELLA TESI**

L'obiettivo di questa Tesi è lo studio dell'inquinamento delle fonti idriche da sostanze per- e poli-fluoroalchiliche, emersa in Italia solo in anni recenti, ma da tempo di interesse globale. Lo studio bibliografico è incentrato in modo particolare sui metodi di rilevamento dei PFAS nelle acque e sui principali sistemi di decontaminazione proposti nella letteratura scientifica.

### **4. SISTEMI DI CONTROLLO DEI PFAS**

L'acqua potabile è, per gli esseri viventi, la fonte più significativa di esposizione ai PFAS perché contaminata dagli scarichi industriali inquinati da composti fluorurati, provenienti dalla schiuma antincendio a base di PFAS e dagli effluenti degli impianti di trattamento delle acque reflue municipali. È essenziale, dunque, purificare l'acqua potabile.

La scelta della tipologia di trattamento dell'acqua per rimuovere i PFAS richiede una valutazione caso per caso, per ciascun sistema idrico. La concentrazione iniziale di PFAS, il tipo di PFAS (gruppi funzionali a catena lunga o corta, carbossilato o solfonato), i contaminanti e la chimica dell'acqua, come pH e salinità, influenzano l'efficacia della rimozione dei PFAS [63].

#### **4.1 METODI DI RILEVAMENTO DEI PFAS**

Sono stati sviluppati molti metodi per determinare il livello di PFAS nelle acque. È necessario che essi siano rapidi, molto sensibili e accurati, per monitorare i livelli di PFOS e PFOA e sono in genere basati sulla spettroscopia di massa, eventualmente accoppiata con gascromatografia.

L'analisi dovrebbe comprendere sostanzialmente le seguenti fasi: campionamento, estrazione e pulizia, analisi strumentale e quantificazione. L'estrazione e la pre-concentrazione dei PFAS sono un passaggio cruciale nella procedura, poiché le concentrazioni attese nell'acqua sono spesso basse rispetto alle matrici solide e sono: la precipitazione delle proteine per il sangue e filtrazione o centrifugazione per l'acqua. L'estrazione e l'arricchimento sono generalmente condotti attraverso l'estrazione in fase solida (SPE). La determinazione viene solitamente eseguita mediante separazione con cromatografia liquida (LC) e rilevamento tramite la spettrometria di massa (MS).

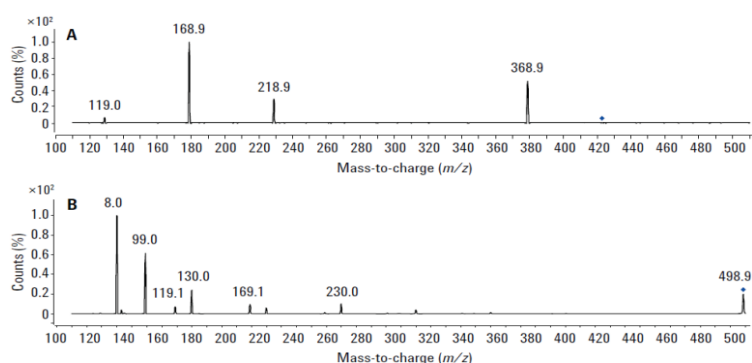
##### **4.1.1. Cromatografia liquida**

Per la separazione dei PFAS si può utilizzare la cromatografia liquida (LC), utilizzando colonne a fase inversa, specialmente con gruppi polari e, come fase mobile, possono essere utilizzate miscele di acqua e metanolo o acetonitrile, con 2-10 mM di acetato di ammonio come ausilio di ionizzazione. Per garantire la stabilità dei tempi di ritenzione, è necessario l'uso di un forno a colonna a temperatura controllata [64].

##### **4.1.2. Spettrometria di massa**

La tecnica più utilizzata per il rilevamento dei PFAS in spettrometria di massa è la modalità di monitoraggio a reazione multipla. L'energia di collisione, il potenziale di raggruppamento e la tensione del cono, devono essere ottimizzati

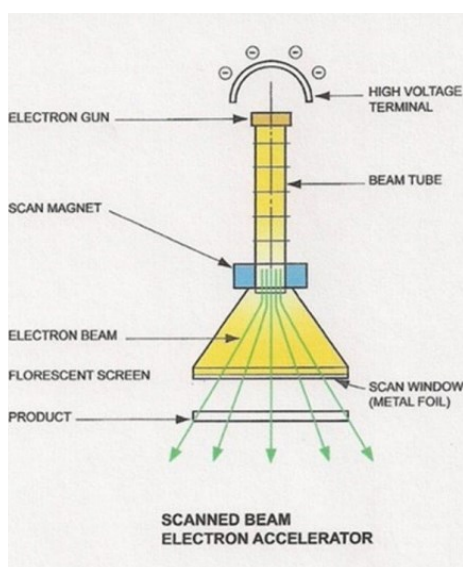
per ogni composto e per ogni strumento. I vari PFAS sono facilmente distinguibili e quantificabili grazie al rapporto massa/carica (*Figura 6*).



*Figura 6: Spettri ottenuti da analisi MS, rappresentativi di: a) PFOA; b) PFOS*

### 4.1.3. Electron beam

Un altro modo per determinare i PFAS consiste in un processo che prevede l'uso di elettroni accelerati con alta energia.



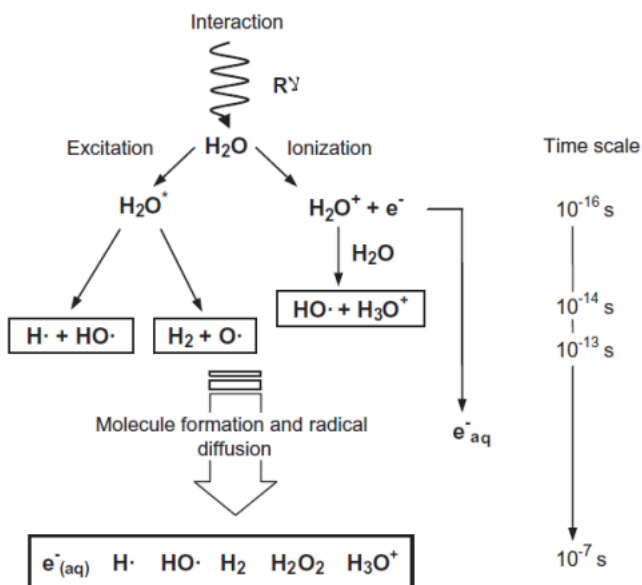
*Figura 7: Dispositivo electron-beam (EB)*

In un contenitore sigillato mantenuto sottovuoto, un catodo che funge da emettitore, rilascia elettroni che vengono accelerati da una griglia (*Figura 7*). I campi magnetici e/o elettrostatici controllano la propagazione e quindi la deflessione del raggio verso la finestra di uscita. Gli elettroni acquistano un'energia proporzionale alla tensione applicata all'anodo e vengono rilasciati in quantità proporzionale alla corrente catodica. Regolando questi parametri si possono controllare la penetrazione del raggio, che risulta proporzionale

all'energia, e l'intensità, che è proporzionale alla corrente. I dispositivi electron-beam presentano generalmente valori di energia compresi tra 600 keV e 1.5 MeV [65]. Il processo che si realizza in dispositivi EB risulta altamente efficiente dal punto di vista energetico.

I plasmi elettronici per il trattamento delle acque sono generalmente prodotti attraverso una scarica elettrica tra due elettrodi, uno ad alta tensione e uno collegato a terra o a contatto con l'acqua contaminata. Utilizzando solo elettricità, si converte l'acqua in una miscela di specie altamente reattive come radicali idrossilici liberi, atomi di idrogeno liberi ed elettroni solvatati tra cui  $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{O}_2^\cdot$ ,  $\text{H}^\cdot$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{O}_2^\cdot$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Queste specie svolgono una rapida azione di degradazione degli inquinanti, in quanto queste specie "aggressive" presentano potenziali di riduzione molto maggiori rispetto all'ozono, all'acqua ossigenata o al cloro [38]. Inoltre, essendo di breve vita (nell'ordine dei millisecondi o meno), queste specie non rappresentano un problema di inquinamento secondario.

Esempi di reazioni di degradazione dei contaminanti sono illustrati in *Figura 8*.



*Figura 8: Schema delle reazioni di degradazione dei contaminanti e tempi di vita delle specie attive*

Poiché le specie radicaliche generate formano rapidamente acqua, se non reagiscono immediatamente con molecole inquinanti, è possibile trattare grandi volumi di reflui in un tempo limitato o eventualmente in continuo.

La generazione di un fascio di elettroni con alta tensione è molto vantaggiosa, in quanto permette di convertire la potenza in ingresso, in potenza del fascio, con un'efficienze fino al 95%, rispetto all'efficienza del 30% della trasformazione

equivalente ottenuta nelle lampade UV. In questo modo si possono ridurre significativamente i costi di esercizio [65,66].

I residui chimici, ancora presenti dopo il processo, possono essere facilmente eliminati con tecniche convenzionali, come la precipitazione o la coagulazione mediante reagenti chimici semplici.

## **4.2 TECNOLOGIE DI TRATTAMENTO DEI PFAS**

La rimozione di PFAS, in particolare PFOS e PFOA, tramite tecnologie di trattamento convenzionali, tra cui la degradazione biologica, l'ossidazione, la riduzione e la coagulazione seguite da sedimentazione e/o filtrazione, è inefficace a causa delle proprietà fisico-chimiche stabili dei composti [52]. La decomposizione richiede condizioni drastiche come temperature elevate ed è generalmente un processo ad alta intensità energetica. Pertanto, sono stati studiati trattamenti alternativi, come processi avanzati di ossidazione e fotocatalisi, l'impiego di resine a scambio anionico, tecnologie di adsorbimento e tecnologie basate sulle membrane. È stato riscontrato che molte delle tecnologie annoverate o non rimuovono i PFAS in modo efficiente o sono antieconomiche per l'uso su vasta scala, a causa del loro dispendio di tempo ed energia. Per esempio, le tecnologie a membrana risultano più efficaci nella rimozione dei composti fluorurati, ma sono costose; i processi di assorbimento, invece, sono più economici, ma meno efficienti [52].

### **4.2.1 Tecnologie a membrana**

La tecnologia delle membrane è stata sviluppata negli anni '60 e viene utilizzata per la rimozione di contaminanti organici, solidi in sospensione e sali da soluzioni acquose. Le membrane commerciali per osmosi inversa e nanofiltrazione sono state testate per la rimozione di PFOS e PFOA e hanno un'efficienza elevata.

La NF è un processo a membrana guidato dalla pressione che presenta un'efficienza di rimozione superiore al 90% [67]. La dimensione dei pori delle membrane è inferiore a quella delle molecole di PFAS ed è compresa tra 1 e 10 nm. Uno studio recente basato su membrane per NF composite a film sottile, suggerisce che applicando una maggiore pressione aumenta l'ostruzione dei pori e la comparsa di incrostazioni. Queste ultime aumentano la quantità di PFOS che vengono eliminati (90–99%) [68,69]. La presenza di ioni bivalenti nella soluzione di alimentazione può influire sulle prestazioni di rigetto della membrana NF. Ad

esempio, in uno studio [70] i ricercatori sostengono che in presenza di una concentrazione elevata di calcio corrisponde un aumento del rigetto di PFOS. La neutralizzazione del gruppo solfonato negativo per interazione con il catione calcio aumenta le dimensioni molecolari del substrato e quindi l'adsorbimento di PFOS. Si riscontra inoltre che i cationi con valenza più elevata, come  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , formano un legame con due molecole di PFOS, mentre  $\text{Na}^+$  forma un legame con una sola molecola, e aumentano l'assorbimento dei substrati sulla superficie della membrana. Anche aumentando la concentrazione di anioni polivalenti aumenta il rigetto dei PFOS.

Un'altra tecnica di rimozione dei PFAS mediante tecnologia a membrana è l'osmosi inversa (RO). Il suo principio prevede di far fluire l'acqua attraverso una membrana semipermeabile mediante pressurizzazione. L'acqua permea attraverso la membrana, mentre quasi il 95-99% delle molecole con dimensioni maggiori dei pori più grandi della membrana viene bloccato, portando alla formazione di una soluzione concentrata, chiamata salamoia. Le membrane RO sono costituite da dei pori di dimensione inferiore a quella dei PFAS, cioè pari a 1nm. Sono state studiate membrane ad osmosi inversa commerciali per valutare l'efficienza di filtrazione dei PFOS e si è ottenuta un'efficienza di rigetto superiore al 99% [71]. All'aumentare della concentrazione di PFOS diminuisce il flusso attraverso la membrana, che diminuisce ulteriormente in presenza di alcol isopropilico nelle acque reflue. Sia per le membrane per NF che per quelle per RO si osserva che nell'arco di circa 4 giorni c'è una diminuzione del flusso di permeato e un aumento delle incrostazioni. È stato inoltre rilevato che le membrane più ruvide riducono maggiormente il flusso rispetto a quelle più lisce.

#### **4.2.2 Tecnologie di assorbimento**

L'uso di resine a scambio ionico rappresenta una delle tecnologie di adsorbimento più utilizzate per la rimozione dei PFAS. Nello scambio ionico (IX) gli ioni presenti in soluzione, sostituiscono i controioni presenti sulla superficie della resina (come  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) [52]. La *Figura 9* presenta un esempio di resina a scambio anionico.

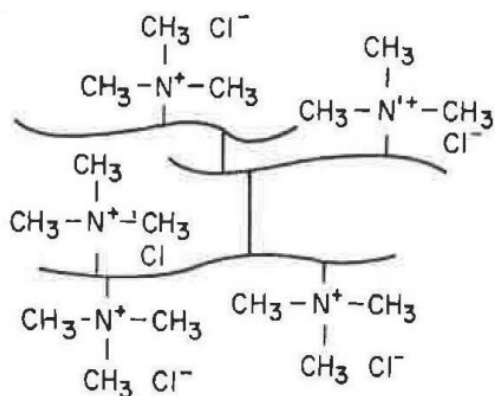


Figura 9: Esempio di resina a scambio anionico forte con sali di ammonio quaternario come gruppi funzionali

Le resine vengono utilizzate ampiamente grazie al loro ingombro ridotto, all'elevata efficacia e alle capacità rigenerative, dovute alla natura reversibile del processo. Le resine IX sono classificate in resine a scambio cationico (CER) e resine a scambio anionico (AER) questi materiali e assorbono rispettivamente gli inquinanti carichi negativamente (come fluoruro e solfato) e i contaminanti carichi positivamente (come ferro e piombo). Poiché i PFAS sono anionici nell'intervallo di pH dell'acqua naturale [32] la discussione viene limitata alle AER. L'impiego di AER permette di rimuovere i PFAS in modo più efficiente rispetto alla filtrazione e all'adsorbimento su carbone attivo granulare [52]. L'adsorbimento di PFAS su diversi adsorbenti può avvenire mediante molti meccanismi diversi, quali ad esempio, interazioni idrofobiche, interazioni elettrostatiche, legami idrogeno e forze di Van der Waals. Il tipo di polimero, la quantità dei pori nelle resine e la dimensione ridotta dei PFAS a catena corta favoriscono la penetrazione e l'adsorbimento di questi composti [72]. Le resine macroporose sono più efficienti nella rimozione dei PFOS rispetto alle resine di tipo gel, grazie alla migliore accessibilità ai siti di scambio [73].

L'adsorbimento di PFAS sulle resine IX è altresì influenzato dal pH della soluzione che può influenzare la natura sia dei PFAS che delle resine anioniche. I PFAS che presentano  $pK_a < 0$  sono ionizzati a tutti i livelli di pH. Le resine anioniche a basi forti sono efficaci nella pressoché a qualsiasi valore di pH mentre le resine a base debole sono efficaci solo a  $pH < 6$  [73].

La presenza di anioni inorganici come il cloruro può avere due effetti contrastanti a seconda della concentrazione. Ad alte concentrazioni possono indurre un

effetto di salatura, che diminuisce la solubilità dei PFAS e ne facilita la rimozione mediante adsorbimento [46]. A basse concentrazioni, invece, gli anioni possono competere con i PFAS per i siti di scambio sulle resine [74].

La rigenerazione, il riutilizzo e lo smaltimento sono aspetti fondamentali dell'impiego delle resine IX. Come rigeneranti vengono usati solventi organici come alcoli, sali inorganici, basi o una combinazione di questi. A causa della natura tossica e volatile, i solventi organici non sono adeguati all'impiego in impianti di trattamento su larga scala [75]. Sali inorganici come il cloruro di sodio sono spesso utilizzati grazie alla loro elevata efficacia e al basso costo [75]. Gli svantaggi di questa tecnologia sono la produzione di rifiuti secondari dal processo di rigenerazione, la sensibilità della resina all'ossidazione e l'influenza dei co-contaminanti sul processo di sequestro dei composti fluorurati.

I PFAS vengono rimossi anche mediante adsorbimento su carbone attivo. Il carbone attivo (AC) è prodotto dal carbone e da altri materiali ricchi di carbonio. Grazie all'area superficiale elevata e a una struttura porosa molto estesa (con un volume dei pori di  $0,20-0,60 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ) rappresenta un ottimo candidato per assorbire i contaminanti presenti nelle acque reflue. L'adsorbimento su carbone permette di rimuovere un'ampia gamma di inquinanti, compresi metalli pesanti e composti organici persistenti. Nel carbone attivo in polvere (PAC) e granulare (GAC) per il trattamento dell'acqua sono presenti micropori e, in misura molto limitata, mesopori e macropori. I principali meccanismi per l'adsorbimento dei PFAS sull'AC sono le interazioni idrofobiche e le attrazioni elettrostatiche. L'area superficiale dell'adsorbente, la distribuzione delle dimensioni dei pori, il pH, il tipo di adsorbente e la materia organica disciolta sono i fattori cruciali che influenzano la capacità di adsorbimento su materiali carboniosi. A seconda del punto isoelettrico, il pH della soluzione conferisce agli adsorbenti una carica superficiale negativa o positiva. I PFAS a catena corta sono meno suscettibili su GAC rispetto ai PFAS a catena lunga, perché i primi si ripartiscono meglio in fase acquosa, mentre i PFAS a catena lunga sono più affini alla fase solida [52]. Inoltre, l'adsorbimento dei PFAS a catena lunga è influenzato anche dalla maggiore idrofobicità rispetto a quelli a catena corta [76].

Normalmente il PAC permette di assorbire gli inquinanti più rapidamente rispetto al GAC, grazie alla maggiore area superficiale.



### 4.2.3 Tecnologie distruttive

Oltre alle tecnologie a membrana e a quelle di assorbimento, vengono utilizzate diverse tecnologie distruttive, che sono efficaci nel degradare PFOS e PFOA. Tra queste, le tecniche principali sono la fotolisi diretta, l'ossidazione fotochimica, l'ossidazione fotocatalitica, la decomposizione sonochimica e l'electron beam, con efficienze di rimozione raggiunte tra il 60% e il 100% [52]. Le tecnologie distruttive sono un processo di bonifica in grado, nella maggior parte degli scenari, di degradare i contaminanti in prodotti meno tossici. Queste tecnologie non sono state utilizzate su larga scala, a causa dei costi elevati di investimento, funzionamento e manutenzione [52].

La fotolisi diretta, che comporta l'utilizzo della radiazione UV, presenta una bassa efficienza di degradazione del legame chimico C-F nei PFAS mentre sottovuoto, risulta più efficace nella degradazione del legame C-F nei PFOA [77].

L'ossidazione fotochimica è un processo di fotolisi indiretta che prevede la combinazione di una sorgente luminosa con la generazione di radicali altamente reattivi come  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{HO}_2^-$  e  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  provenienti da agenti ossidanti come perossido di idrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), ozono ( $\text{O}_3$ ) e perossimonosolfato ( $\text{HSO}_5^-$ ). Il successo e l'efficienza dei processi fotochimici sono influenzati dalle concentrazioni di ossidanti, dall'atmosfera e dalla presenza di altri ioni [78]. Alcuni studi riferiscono che la radiazione IR con lunghezza d'onda di 254 nm non sia efficace nella degradazione del PFOA, mentre la presenza di Fe (III), in soluzione in condizioni di irraggiamento UV a 254 nm in atmosfera di ossigeno, aumenta l'efficienza di degradazione del PFOA dal 47,3% all'80%. Inoltre, è stato riscontrato che la presenza di acido ossalico e Fe(III), rispettivamente in concentrazione 3 mM e 7  $\mu\text{M}$  nella soluzione di PFOA raddoppia l'efficienza di degradazione e migliora la defluorurazione. Allo stesso modo, altre sostanze chimiche come il carbonato acido di sodio e il periodato di sodio permettono di degradare efficacemente il PFOA in condizioni di irraggiamento UV [52].

L'ossidazione fotocatalitica richiede la presenza di una sorgente luminosa, di un ossidante e di un catalizzatore, che subisce una reazione ciclica, che rigenera la specie attiva alla fine del processo. Nell'ossidazione fotocatalitica possono essere utilizzati catalizzatori sia omogenei che eterogenei. I catalizzatori omogenei promuovono il processo foto-Fenton, che produce radicali idrossilici attraverso la reazione tra lo ione ferroso ( $\text{Fe(II)}$ ) e il perossido di idrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

I catalizzatori eterogenei sono materiali semiconduttori, come ossido di titanio ( $\text{TiO}_2$ ), ossido di stagno ( $\text{SnO}_2$ ) e biossido di magnesio ( $\text{MgO}_2$ ), che permettono di avviare il processo di ossidazione quando irraggiati con luce UV.

Negli ultimi decenni, la tecnologia del plasma elettrico è stata utilizzata sempre più frequentemente per la degradazione dei contaminanti acquosi, inclusi i PFAS, poiché il processo non è influenzato dalla presenza di co-contaminanti. Un plasma è un gas caricato elettricamente e la maggior parte delle tecnologie utilizza argon. Il calore o l'energia induce la ionizzazione degli atomi che costituiscono il gas, trasformandolo in plasma. Il plasma è generalmente classificato come termico e non termico. Nel primo caso, il plasma viene generato quando gli elettroni vengono accelerati in un ambiente gassoso tra due elettrodi. Nel plasma termico le specie presenti nel gas (specie neutre e ioni) e gli elettroni sono in equilibrio termodinamico tra loro. Il plasma non termico, detto anche plasma freddo, invece, è caratterizzato da uno stato di non equilibrio tra gli elettroni e le altre specie pesanti presenti nel gas. La temperatura degli elettroni è superiore ad altre particelle nel gas. Il plasma termico richiede energia e pressioni elevate, mentre il plasma freddo può essere ottenuto a pressione più bassa e richiede meno energia. Quest'ultimo è preferito nelle applicazioni di trattamento delle acque rispetto al plasma termico. Per il trattamento delle acque quando viene generata una scarica elettrica tra un elettrodo ad alta tensione e un elettrodo messo a terra in prossimità dell'acqua, vengono prodotte sia specie ossidanti altamente reattive che specie riducenti (elettroni solvatati e liberi) [79]. Le specie riducenti svolgono un ruolo cruciale nella rapida degradazione dei PFAS. Sebbene il plasma possa rimuovere efficacemente i PFAS a catena corta e lunga, i PFAS a catena corta possono richiedere tempi di trattamento più lunghi rispetto a quelli a catena lunga [52].

## **5. CONCLUSIONI**

Le sostanze poli e per-fluoroalchiliche (PFAS) sono un ampio gruppo di sostanze chimiche di sintesi, prodotte unicamente dalle attività umane e che non esistono in natura. Una volta disperse nell'ambiente hanno un tempo di degradazione lunghissimo e possono contaminare le fonti d'acqua. L'esposizione ai PFAS è stata associata a una serie di effetti nocivi sulla salute per questo è necessario attuare processi di depurazione delle acque. Esistono diverse tecniche per la rimozione dei PFAS che comprendono le tecnologie a membrana, quelle ad

assorbimento e quelle distruttive. Tra le soluzioni più efficaci e più comuni, vi sono i filtri a carboni attivi e le membrane ad osmosi inversa.

Per limitare i problemi ambientali e di salute causati dai PFAS bisognerebbe individuare potenziali sostituti delle sostanze perfluoroalchiliche che abbiano minor impatto sull'ambiente e sulla salute, preservando la loro utilità in ambito industriale.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- [1] Tromba C. Inquinamento da PFAS in Veneto. Dopo gli USA tocca all'Italia. *Epidemiol Prev.* 2017; 41 (5-6): 232-236
- [2] US EPA, Basic Information of PFAS (Accessed 2020 23 January); Available from: <https://www.epa.gov/pfas>
- [3] Smart BE. 1994. Characteristics of C-F systems. In: Banks RE, Smart BE, Tatlow JC, editors. *Organofluorine chemistry: Principles and commercial applications*. New York (NY): Plenum. p 57–88.
- [4] Kissa, E., 2001. *Fluorinated Surfactants and Repellents*. Marcel Dekker, New York. Kwok, K.Y., Wang, X.H., Ya, M., Li, Y., Zhang, X.H., Yamashita, N., Lam, J.C., Lam, P.K., 2015. Occurrence and distribution of conventional and new classes of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the South China Sea. *J. Hazard Mater* 285, 389e397
- [5] Kissa E. 1994. *Fluorinated surfactants: Synthesis–Properties–Applications (Surfactant science series 50)*. New York (NY): Marcel Dekker. 469 p.
- [6] Taylor CK. 1999. Fluorinated surfactants in practice. In: Karsa D, editor. *Design and selection of performance surfactants: Annual surfactants review*. New York (NY): John Wiley & Sons. p 271–316
- [7] Kissa E. 2001. *Fluorinated surfactants and repellents (2nd edition revised and expanded) (Surfactant science series 97)*. New York (NY): Marcel Dekker. 640 p
- [8] Sinclair, E., Kannan, K., 2006. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in waste water treatment plants. *Environ. Sci. Technology* 40.5 (2006): 1408-1414.
- [9] Du, Z.W., Deng, S.B., Bei, Y., Huang, Q., Wang, B., Huang, J., Yu, G., 2014. Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents-a review. *J. Hazard. Mater.* 274, 443–454
- [10] Rao NS, Baker BE. 1994. Textile finishes and fluorosurfactants. In: Banks RE, Smart BE, Tatlow JC, editors. *Organofluorine chemistry: Principles and commercial applications*. New York (NY): Plenum. p 321-338
- [11] Wang, Z., DeWitt, J.C., Higgins, C.P., Cousins, I.T., 2017. A neverending story of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? *ACS Publ*

- [12] Holmquist, H., Fantke, P., Cousins, I.T., Owsianiak, M., Liagkouridis, I., Peters, G.M., 2020. An (eco) toxicity life cycle impact assessment framework for per- and polyfluoroalkyl substances. *Environ. Sci. Technol.* 54, 6224–6234.
- [13] Ahmed, M.B., Alam, M.M., Zhou, J.L., Xu, B., Johir, M.A.H., Karmakar, A.K., Rahman, M.S., Hossen, J., Hasan, A.T.M.K., Moni, M.A., 2020. Advanced treatment technologies efficacies and mechanism of per- and poly-fluoroalkyl substances removal from water. *Process Saf. Environ. Prot.* 136, 1–14
- [14] Zhao, P., Xia, X., Dong, J., Xia, N., Jiang, X., Li, Y., Zhu, Y., 2016. Short- and long-chain perfluoroalkyl substances in the water, suspended particulate matter, and surface sediment of a turbid river. *Sci. Total Environ.* 568, 57–65.
- [15] Barisci, S., Suri, R., 2021. Electrooxidation of short- and longchain perfluoroalkyl substances (PFASs) under different process conditions. *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105323
- [16] Ma, D., Zhong, H., Lv, J., Wang, Y., Jiang, G., 2022. Levels, distributions, and sources of legacy and novel per- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in the topsoil of Tianjin, China. *J. Environ. Sci.* 112, 71–81.
- [17] Boyer, T.H., Fang, Y., Ellis, A., Dietz, R., Choi, Y.J., Schaefer, C.E., Higgins, C.P., Strathmann, T.J., 2021. Anion exchange resin removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from impacted water: A critical review. *Water Res.* 200, 117244.
- [18] F. Menger, J. Pohl, L. Ahrens, G. Carlsson, S. Örn, Behavioural effects and bioconcentration of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in zebrafish (*Danio rerio*) embryos, *Chemosphere* 245 (2020) 125573.
- [19] Park, M., Wu, S., Lopez, I.J., Chang, J.Y., Karanfil, T., Snyder, S.A., 2020. Adsorption of perfluoroalkyl substances (PFAS) in groundwater by granular activated carbons: Roles of hydrophobicity of PFAS and carbon characteristics. *Water Res.* 170, 115364.
- [20] Nguyen, T.M.H., Braunig, J., Thompson, K., Thompson, J., Kabiri, S., Navarro, D.A., Kookana, R.S., Grimison, C., Barnes, C.M., Higgins, C.P., 2020. Influences of Chemical Properties, Soil Properties, and Solution pH on Soil–Water Partitioning Coefficients of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs). *Environ. Sci. Technol.* 54, 15883–15892
- [21] Olsen, G.W., Mair, D.C., Church, T.R., Ellefson, M.E., Reagen, W.K., Boyd, T.M., Herron, R.M., Medhdizadehkashi, Z., Nobiletti, J.B., Rios, J.A., 2008. Decline in perfluorooctanesulfonate and other polyfluoroalkyl chemicals in

American Red Cross adult blood donors, 2000– 2006. *Environ. Sci. Technol.* 42, 4989–4995.

[22] Li, F., Duan, J., Tian, S., Ji, H., Zhu, Y., Wei, Z., Zhao, D., 2020. Short-chain per-and polyfluoroalkyl substances in aquatic systems: Occurrence, impacts and treatment. *Chem. Eng. J.* 380, 122506.

[23] Krafft, M.P., Riess, J.G., 2015. Selected physicochemical aspects of poly- and perfluoroalkylated substances relevant to performance, environment and sustainability—Part one. *Chemosphere* 129, 4–19.

[24] Brusseau, M.L., 2018. Assessing the potential contributions of additional retention processes to PFAS retardation in the subsurface. *Sci. Total Environ.* 613, 176–185.

[25] Ateia, M., Alsbaiee, A., Karanfil, T., Dichtel, W., 2019. Efficient PFAS removal by amine-functionalized sorbents: critical review of the current literature. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 6, 688–695.

[26] Wu, C., Klemes, M.J., Trang, B., Dichtel, W.R., Helbling, D.E., 2020. Exploring the factors that influence the adsorption of anionic PFAS on conventional and emerging adsorbents in aquatic matrices. *Water Res.* 182, 115950.

[27] Barzen-Hanson, K.A., Roberts, S.C., Choyke, S., Oetjen, K., McAlees, A., Riddell, N., McCrindle, R., Ferguson, P.L., Higgins, C.P., Field, J.A., 2017. Discovery of 40 classes of per-and polyfluoroalkyl substances in historical aqueous film-forming foams (AFFFs) and AFFF-impacted groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 51, 2047–2057

[28] Xiao, F., 2017. Emerging poly-and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review of current literature. *Water Res.* 124, 482–495.

[29] Sznajder-Katarzynska, Katarzyna, Surma, Magdalena, Cie´slik, Iwona, 2019. A Review of Perfluoroalkyl Acids (PFAAs) in terms of Sources, Applications, Human Exposure, Dietary Intake, Toxicity, Legal Regulation, and Methods of Determination. *J. Chem.* 2019, 1–20. <https://doi.org/10.1155/2019/2717528>

[30] Garg, Shafali, Kumar, Pankaj, Mishra, Vandana, Guijt, Rosanne, Singh, Prabhjot, Dum´ee, Ludovic F., Sharma, Radhey Shyam, 2020. A review on the sources, occurrence and health risks of per-/poly-fluoroalkyl substances (PFAS) arising from the manufacture and disposal of electric and electronic products. *J. Water Process Eng.* 38, 101683. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101683>.

- [31] Mahinroosta, Reza, Senevirathna, Lalantha, 2020. A review of the emerging treatment technologies for PFAS contaminated soils. *J. Environ. Manage.* 255, 109896. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109896>.
- [32] Rahman, M.F., Peldszus, S., Anderson, W.B., 2014. Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review. *Water Res.* 50, 318–340. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.045>.
- [33] T. Yin, H. Chen, M. Reinhard, X. Yi, Y. He, K.Y.-H. Gin, Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances removal in a full-scale tropical constructed wetland system treating landfill leachate, *Water Res.* 125 (2017) 418–426
- [34] E. Hepburn, A. Northway, D. Bekele, M. Currell, Incorporating perfluoroalkyl acids (PFAA) into a geochemical index for improved delineation of legacy landfill impacts on groundwater, *Sci. Total Environ.* 666 (2019) 1198-1208
- [35] G. Yuan, H. Peng, C. Huang, J. Hu, Ubiquitous occurrence of fluorotelomer alcohols in eco-friendly paper-made food-contact materials and their implication for human exposure, *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 942–950
- [36] I. Zabaleta, N. Negreira, E. Bizkarguenaga, A. Prieto, A. Covaci, O. Zuloaga, Screening and identification of per- and polyfluoroalkyl substances in microwave popcorn bags, *Food Chem.* 230 (2017) 497–506
- [37] D. Herzke, E. Olsson, S. Posner, Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in consumer products in Norway – a pilot study, *Chemosphere* 88 (2012) 980–987.
- [38] P. Favreau, C. Poncioni-Rothlisberger, B.J. Place, H. Bouchex-Bellomie, A. Weber, J. Tresp, J.A. Field, M. Kohler, Multianalyte profiling of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in liquid commercial products, *Chemosphere* 171 (2017) 491–501.
- [39] J. Bečanová, L. Melymuk, Š. Vojta, K. Komprdová, J. Klánová, Screening for perfluoroalkyl acids in consumer products, building materials and wastes, *Chemosphere* 164 (2016) 322–329.
- [40] C.-G. Pan, Y.-S. Liu, G.-G. Ying, Perfluoroalkyl substances (PFASs) in wastewater treatment plants and drinking water treatment plants: removal efficiency and exposure risk, *Water Res.* 106 (2016) 562–570
- [41] H. Park, G. Choo, H. Kim, J.-E. Oh, Evaluation of the current contamination status of PFASs and OPFRs in South Korean tap water associated with its origin, *Sci. Total Environ.* 634 (2018) 1505–1512.

- [42] Regione Veneto (2017). Da oggi ufficiali limiti più restrittivi del mondo. Comunicato stampa n.1287 del 25.09.2017. Tratto da <https://www.regione.veneto.it/web/guest>
- [43] Decreto Legislativo 2 febbraio 2001, n. 31. Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano. Gazzetta Ufficiale n. 52 del 3 marzo 2001 - Supplemento Ordinario n. 41.
- [44] Ministero della Salute con nota prot. 2565 del 29/01/2014 recependo il parere dell'Istituto Superiore di Sanità prot. 16/01/2014 – 0001584 su “Acqua della destinata al consumo umano contenente sostanze perfluoro-alchiliche (PFAS) nelle acque della Provincia di Vicenza e Comuni limitrofi” ad integrazione di quanto già rappresentato con nota ISS prot. 0022264 – 07.06.2013 ha ribadito la raccomandazione di assicurare adeguate misure di prevenzione della contaminazione delle acque di origine e a livello impiantistico l'implementazione di tecniche di adsorbimento e/o filtrazione.
- [45] Crone, B.C., Speth, T.F., Wahman, D.G., Smith, S.J., Abulikemu, G., Kleiner, E.J., Pressman, J.G., 2019. Occurrence of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in source water and their treatment in drinking water. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 49, 2359–2396
- [46] Li, F., Fang, X., Zhou, Z., Liao, X., Zou, J., Yuan, B., Sun, W., 2019. Adsorption of perfluorinated acids onto soils: Kinetics, isotherms, and influences of soil properties. *Sci. Total Environ.* 649, 504–514.
- [47] Wang, Y., Zhang, L., Teng, Y., Zhang, J., Yang, L., Li, J., Lai, J., Zhao, Y., Wu, Y., 2018. Association of serum levels of perfluoroalkyl substances with gestational diabetes mellitus and postpartum blood glucose. *J. Environ. Sci.* 69, 5–11.
- [48] Valdiviezo, A., Aly, N.A., Luo, Y.-S., Cordova, A., Casillas, G., Foster, M., Baker, E.S., Rusyn, I., 2022. Analysis of per-and polyfluoroalkyl substances in Houston Ship Channel and Galveston Bay following a large-scale industrial fire using ionmobility-spectrometry-mass spectrometry. *J. Environ. Sci.* 115, 350–362
- [49] Zhang, W., Efstathiadis, H., Li, L., Liang, Y., 2020. Environmental factors affecting degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *J. Environ. Sci.* 93, 48–56.
- [50] Zhang, W., Cao, H., Liang, Y., 2021. Degradation by hydrothermal liquefaction of fluoroalkylether compounds accumulated in cattails (*Typha latifolia*). *J. Environ. Chem. Eng.* 9, 105363.



- [51] Eriksson, U., Haglund, P., Kärman, A., 2017. Contribution of precursor compounds to the release of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from waste water treatment plants (WWTPs). *J. Environ. Sci.* 61, 80–90.
- [52] Yadav, Sudesh, et al. "Updated review on emerging technologies for PFAS contaminated water treatment." *Chemical Engineering Research and Design* 182 (2022): 667-700.
- [53] Grandjean, P., Clapp, R. (2015). Perfluorinated Alkyl Substances: Emerging Insights into Health Risks. *New Solutions: A Journal of Environmental and Occupational Health Policy* 25(2):147-63. <https://doi.org/10.1177/104829111559050>
- [54] California Office of Environmental Health Hazard Assessment. (2019). Notification Level Recommendations for Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS). <https://oehha.ca.gov/water/notification-level/notification-level-recommendations-perfluorooctanoic-acid-pfoa>
- [55] Environmental Protection Agency. (2018). Human Health Toxicity Values for Hexafluoropropylene Oxide (HFPO) Dimer Acid and Its Ammonium Salt (CASRN 13252-13-6 and CASRN 62037-80-3) Also Known as "GenX Chemicals"; EPA Document Number: 823-P-18-001; US Environmental Protection Agency Office of Water (4304T) Health and Ecological Criteria Division: Washington, DC, USA. [https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-11/documents/genx\\_public\\_comment\\_draft\\_toxicity\\_assessment\\_nov2018-508.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-11/documents/genx_public_comment_draft_toxicity_assessment_nov2018-508.pdf)
- [56] Environmental Protection Agency. (2018). Human Health Toxicity Values for Perfluorobutane Sulfonic Acid (CASRN 375-73-5) and Related Compound Potassium Perfluorobutane Sulfonate (CASRN 29420-49-3); EPA Document Number: 823-R-18-307; US Environmental Protection Agency Office of Research and Development (8101R) National Center for Environmental Assessment: Washington, DC, USA. [https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-11/documents/pfbs\\_public\\_comment\\_draft\\_toxicity\\_assessment\\_nov2018-508.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-11/documents/pfbs_public_comment_draft_toxicity_assessment_nov2018-508.pdf)
- [57] National Toxicology Program. (2019). NTP technical report on the toxicity studies of perfluoroalkyl carboxylates (perfluorohexanoic acid, perfluorooctanoic acid, perfluorononanoic acid, and perfluorodecanoic acid) administered by gavage to Sprague Dawley (Hsd:Sprague Dawley SD) rats. In *Research Triangle; Toxicity Report 97; National Toxicology Program: Park,*

NC,USA.[https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/st\\_rpts/tox097\\_508.](https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/st_rpts/tox097_508.pdf?utm_source=direct&utm_medium=prod&utm_campaign=ntpgolinks&utm_term=tox097)

[pdf?utm\\_source=direct&utm\\_medium=prod&utm\\_campaign=ntpgolinks&utm\\_term=tox097](https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/st_rpts/tox097_508.pdf?utm_source=direct&utm_medium=prod&utm_campaign=ntpgolinks&utm_term=tox097)

[58] National Toxicology Program. (2019). NTP Technical Report on the Toxicity Studies of Perfluoroalkyl Sulfonates (Perfluorobutane Sulfonic Acid, Perfluorohexane Sulfonate Potassium Salt, and Perfluorooctane Sulfonic Acid) Administered by Gavage to Sprague Dawley (Hsd:Sprague Dawley SD) Rats; Toxicity Report 96; National Toxicology Program Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Research Triangle Park, NC, USA. [https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/st\\_rpts/tox096\\_508.](https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/st_rpts/tox096_508.pdf?utm_source=direct&utm_medium=prod&utm_campaign=ntpgolinks&utm_term=tox096)

[pdf?utm\\_source=direct&utm\\_medium=prod&utm\\_campaign=ntpgolinks&utm\\_term=tox096](https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/htdocs/st_rpts/tox096_508.pdf?utm_source=direct&utm_medium=prod&utm_campaign=ntpgolinks&utm_term=tox096)

[59] Liu, P., Yang, F., Wang, Y., Yuan, Z. (2018). Perfluorooctanoic Acid (PFOA) Exposure in Early Life Increases Risk of Childhood Adiposity: A Meta-Analysis of Prospective Cohort Studies. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 15(10): 2070. <https://doi.org/10.3390/ijerph15102070>

[60] Chen, Q., Zhang, X., Zhao Y., Lu, W., Wu, J., Zhao, S., Zhang, J., Huang, L. (2019). Prenatal exposure to perfluorobutanesulfonic acid and childhood adiposity: A prospective birth cohort study in Shanghai, China. *Chemosphere*. 226:17-23. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.095>

[61] Gomis, M., Vestergren, R., Borg, D., Cousins, I. (2018). Comparing the toxic potency in vivo of long-chain perfluoroalkyl acids and fluorinated alternatives. *Environ. Int.* 113:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.01.011>

[62] Silva, E., Rajapakse, N., Kortenkamp, A. (2002). Something from “nothing” – eight weak estrogenic chemicals combined at concentrations below NOECs produce significant mixture effects. *Environ Sci Technol*. 36(8):1751-6. <https://doi.org/10.1021/es0101227>

[63] Appleman, T., Higgins, C., Quinones, O., Vanderford, B., Kolstad, C., Zeigler-Holady, J., Dickenson, E. (2014). Treatment of polyand perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems. *Water Research* 51: 246-255. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.067>

[64] Stone P.K.W., et al. (2010). AGILENT App. Note. 5990

[65] Trojanowicz M., et at. (2017). Can radiation chemistry supply a highly efficient AO(R)P process for organics removal from drinking and waste water? A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 20187-20208.

- [66] Gu J.E., et al. (2017). *Desalination and Water Treatment*. 64 118–126
- [67] Steinle-Darling, E., Reinhard, M., 2008. Nanofiltration for Trace Organic Contaminant Removal: Structure, Solution, and Membrane Fouling Effects on the Rejection of Perfluorochemicals. *Environ. Sci. Technol.* 42, 5292–5297
- [68] 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, 2008–2014.
- [69] Tang, C.Y., Fu, Q.S., Robertson, A.P., Criddle, C.S., Leckie, J.O., 2006. Use of Reverse Osmosis Membranes to Remove Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Semiconductor Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7343–7349.
- [70] Zhao, C., Zhang, J., He, G., Wang, T., Hou, D., Luan, Z., 2013. Perfluorooctane sulfonate removal by nanofiltration membrane the role of calcium ions. *Chem. Eng. J.* 232
- [71] Ahmed, M.B., Alam, M.M., Zhou, J.L., Xu, B., Johir, M.A.H., Karmakar, A.K., Rahman, M.S., Hossen, J., Hasan, A.T.M.K., Moni, M.A., 2020. Advanced treatment technologies efficacies and mechanism of per- and poly-fluoroalkyl substances removal from water. *Process Saf. Environ. Prot.* 136, 1–14.
- [72] Dixit, F., Barbeau, B., Mostafavi, S.G., Mohseni, M., 2020. Removal of legacy PFAS and other fluorotelomers: Optimized regeneration strategies in DOM-rich waters. *Water Res.* 183, 116098.
- [73] Howe, K.J., Hand, D.W., Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Tchobanoglous, G., 2012. *Principles of Water Treatment*. John Wiley & Sons,.
- [74] Maimaiti, A., Deng, S., Meng, P., Wang, W., Wang, B., Huang, J., Wang, Y., Yu, G., 2018. Competitive adsorption of perfluoroalkyl substances on anion exchange resins in simulated AFFF-impacted groundwater. *Chem. Eng. J.* 348, 494–502.
- [75] Dixit, F., Dutta, R., Barbeau, B., Berube, P., Mohseni, M., 2021. PFAS removal by ion exchange resins: A review. *Chemosphere* 272, 129777.
- [76] Lenka, S.P., Kah, M., Padhye, L.P., 2021. A Review of the Occurrence, Transformation, and Removal of Poly-and Perfluoroalkyl Substances (PFAS) in Wastewater Treatment Plants. *Water Res.* 117187.
- [77] Giri, R.R., Ozaki, H., Morigaki, T., Taniguchi, S., Takanami, R., 2011. UV photolysis of perfluorooctanoic acid (PFOA) in dilute aqueous solution. *Water Sci. Technol.* 63, 276–282

- [78] Olatunde, O.C., Kuvarega, A.T., Onwudiwe, D.C., 2020. Photo enhanced degradation of polyfluoroalkyl and perfluoroalkyl substances. *Heliyon* 6, e05614.
- [79] Sunka, P., Babický, V., Clupek, M., Lukes, P., Simek, M., Schmidt, J., Cernak, M., 1999. Generation of chemically active species by electrical discharges in water. *Plasma Sources Sci. Technol.* 8, 258.