



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale DII

Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali

**Applicazione di resine a scambio anionico per la rimozione
di PFAS dalle acque destinate al consumo umano**

Relatore: Prof. Lino Conte

Correlatore: Ing. Alessandro Zaggia

Laureando: Andrea Cecconato

Matricola n.: 1081904

Anno Accademico 2018/2019

Riassunto

Negli ultimi cinque anni circa, sono stati rilevati livelli anomali (da diverse decine a diverse migliaia di ng/L) di composti perfluoroalchilici (PFAS), in acque superficiali e sotterranee campionate in un'area di circa 150 km² nella regione Veneto (Italia).

L'adsorbimento su carbone attivo granulare è stato adottato, come misura di emergenza, dai gestori del Servizio Idrico Integrato per rispettare i limiti prestazionali stabiliti dall'Istituto Superiore di Sanità per le acque destinate al consumo umano (30 ng/L per l'acido perfluorootansolfonico, 500 ng/L per l'acido perfluorootanoico e 500 ng/L come somma degli altri PFAS). Tuttavia questa tipologia di trattamento ha messo in luce alcuni limiti, soprattutto nella rimozione dei composti perfluoroalchilici a catena alchilica corta.

Quale tecnologia alternativa ai carboni attivi sono state testate tre resine a scambio anionico forte (Purolite[®] A520E, A600E e A532E). Il loro studio sperimentale su un impianto pilota è fondamentale per confermare gli esiti positivi ottenuti dalle prove di laboratorio, prima del passaggio su scala industriale. Sono stati impiegati tre impianti pilota da 50 Litri l'uno e funzionanti in continuo per una durata complessiva di undici mesi.

La capacità di rimozione delle tre resine dipende da: lunghezza della catena perfluoroalchilica, gruppo funzionale del PFAS e gruppo funzionale della resina.

I PFAS a catena corta con gruppo funzionale carbossilico sono trattiene meno efficacemente rispetto a tutti gli altri. Oltre a ciò le resine con gruppi funzionali più idrofobici presentano maggiore capacità di rimozione, nell'ordine: A532E >> A520E > A600E.

La capacità di rimozione delle tre resine è risultata inferiore rispetto ai test di laboratorio. Inoltre, contrariamente a quanto ottenuto nelle prove di laboratorio, le prove su scala pilota non hanno evidenziato la possibilità di rigenerazione delle resine esaurite.

Indice

Introduzione	1
Obiettivo dello studio	3
La contaminazione da PFAS	5
1.1 I composti perfluoroalchilici	5
1.1.1 <i>Proprietà chimiche dei PFAS</i>	6
1.2 Implicazioni tossicologiche di PFOA e PFOS	7
1.3 Evoluzione normativa sulle sostanze perfluoroalchiliche	8
1.3.1 <i>Limiti di performance in Veneto</i>	9
1.4 Scenario della contaminazione da PFAS	11
1.5 Inquadramento idrogeologico e diffusione dei PFAS in Veneto	12
Acque del Chiampo: interventi di gestione del rischio	15
2.1 La Società.....	15
2.2 Servizio Acquedotto: gestione del rischio PFAS	17
2.2.1 <i>Interventi di gestione del rischio</i>	18
2.3 Impianti di filtrazione a Carbone Attivo Granulare	19
2.4 Metodica Analitica	21
2.5 Sperimentazione di nuove tecnologie	22
Materiali e metodi	23
3.1 Impianti pilota: installazione ed avviamento	23
3.1.1 <i>Specifiche tecniche impianto pilota</i>	25
3.2 Metodica analitica per la determinazione dei PFAS – EPA 537:2009 UPLC-MS/MS .	27
3.2.1 <i>Configurazione strumentale del UPLC H-class Waters</i>	29
Gestione impianto pilota: analisi dei risultati	31
4.1 Le resine a scambio ionico	31
4.2 Resine a scambio anionico	33
4.3 Resine utilizzate nella sperimentazione	34
4.4 Analisi dati di funzionamento	35
4.5 Efficienza di rimozione in funzione alle caratteristiche dei PFAS	38

4.6 Confronto tra le tre resine.....	40
4.7 Capacità di rimozione.....	41
4.8 Test di rigenerazione	43
4.8.1 <i>Prima prova di rigenerazione</i>	44
4.8.2 <i>Seconda prova di rigenerazione</i>	44
Conclusioni	47
Riferimenti Bibliografici	49

Introduzione

Le sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) sono un gruppo di composti antropogenici formati da una struttura perfluoroalchilica e da un gruppo funzionale terminale. Per le loro proprietà chimico-fisiche uniche, dovute agli atomi di fluoro della catena alchilica, hanno trovato grande impiego in molteplici applicazioni industriali e prodotti commerciali. A causa del loro utilizzo diffuso e della notevole persistenza nell'ambiente, i PFAS sono microinquinanti ubiquitari presenti nelle più remote aree geografiche: rinvenuti in diverse matrici ambientali (aria, oceani, mari, fiumi, laghi) e nel sangue umano.

Con le prime pubblicazioni, intorno agli anni duemila, di studi che evidenziavano possibili effetti avversi sulla salute, le autorità di molti paesi hanno iniziato ad adottare provvedimenti volti a limitare ed in alcuni casi a bandire completamente l'uso di taluni PFAS.

L'inquinamento delle acque dovuto a PFAS, è un problema di grande attualità, in particolare nel Veneto, dove, studi condotti dall'ARPAV e il CNR, hanno evidenziato una vasta area di contaminazione che si estende per oltre 150 Km² tra le province di Padova, Verona e Vicenza. A seguito di tale evidenza, nel maggio 2013 i gestori del servizio idrico integrato coinvolti, contestualmente alla segnalazione da parte della Regione Veneto e sotto il coordinamento delle autorità sanitarie, hanno messo in atto tutte le misure possibili volte al contenimento delle sostanze inquinanti nell'acqua potabile erogata dai pubblici acquedotti. Tra questi vi è Acque del Chiampo Spa, società per azioni a capitale pubblico che si occupa del Servizio Idrico Integrato nel territorio di 10 comuni del bacino della Valle del Chiampo (Vicenza). Acque del Chiampo, in via d'urgenza, ha installato due impianti di filtrazione a carbone attivo granulare (GAC) per i sistemi maggiormente interessati (Brendola e Lonigo). Tuttavia questa tecnologia ha messo in luce dei limiti, soprattutto nel trattamento dei composti a catena corta. Di conseguenza la ricerca e lo sviluppo di nuove tecnologie per il trattamento acquisiscono un'importanza fondamentale; inoltre anche l'evoluzione normativa futura e l'entità della contaminazione spingono il Gestore a sperimentare nuove soluzioni tecnologiche ed impiantistiche.

Proprio da questa premessa nasce il presente elaborato; nel 2016 è stata infatti avviata la sperimentazione su scala pilota di resine a scambio anionico per la rimozione di composti perfluoroalchilici da acque destinate al consumo umano. L'efficienza di trattamento delle tre tipologie di resine installate è stata in precedenza valutata durante una prima sperimentazione in laboratorio effettuata dall'Università di Padova. Lo scambio anionico è una tecnologia testata solamente in laboratorio per questo tipo di applicazione, quindi l'importanza di questo studio sta nel passaggio dalla scala di laboratorio a quella pilota per valutarne l'applicabilità sulla successiva scala industriale.

L'elaborato è composto da quattro capitoli. Nel primo è stata introdotta la problematica dei PFAS: le caratteristiche chimico-fisiche di tali composti, il loro profilo tossicologico, l'evoluzione normativa internazionale riguardante il loro utilizzo e commercializzazione per finire con la descrizione specifica della contaminazione riguardante la Regione Veneto. Nel secondo viene presentata la società Acque del Chiampo riportando le azioni messe in atto dalla stessa per la gestione del rischio PFAS: l'installazione di filtri a carboni attivi e lo sviluppo di una metodica UPLC-MS/MS per la determinazione delle sostanze perfluoroalchiliche. Nel terzo capitolo si illustrano gli strumenti ed i metodi utilizzati per lo svolgimento della presente sperimentazione; dopodiché nel quarto ed ultimo capitolo vengono presentati ed interpretati i dati ottenuti dalle prove eseguite.

Obiettivo dello studio

L'obiettivo di questo studio è stata l'indagine volta alla determinazione dell'efficienza di rimozione di composti perfluoroalchilici da acque destinate al consumo umano utilizzando resine a scambio anionico forte su un impianto in scala pilota.

Sono state testate tre tipi di resine anioniche forti Purolite[®] (A532E, A520E e A600E) su un impianto della capacità di 50 Litri funzionante in continuo presso il Centro Idrico Madonna dei Prati (Brendola).

Uno studio precedente, condotto in laboratorio dall'Università di Padova, mostrò risultati positivi sull'impiego di queste resine per la rimozione di PFAS dall'acqua potabile.

La presente sperimentazione su un impianto in scala pilota è di fondamentale importanza per individuare le criticità e le incertezze legate all'operazione di *scale-up* di questa tecnologia.

Sono state studiate le efficienze di scambio in funzione della lunghezza di catena e della natura del gruppo funzionale dei PFAS (carbossilico o solfonico), del tipo di struttura della resina (gelulare o macroporosa) e dell'idrofobicità dei sostituenti sui gruppi funzionali delle resine anioniche. Inoltre è stata studiata la possibilità di rigenerare sul campo le resine esauste sia con soluzioni acquose di sali inorganici, sia con l'utilizzo di un solvente.

Tutti i risultati ottenuti sono poi stati confrontanti con quelli ricavati dalle prove eseguite in laboratorio, analizzando le eventuali differenze e stabilendo la possibilità di applicare le resine anioniche forti a livello industriale per la rimozione di PFAS.

Capitolo 1

La contaminazione da PFAS

In seguito ad uno studio effettuato (2011-2013) nei principali bacini fluviali italiani su potenziali inquinanti “emergenti”, è stata segnalata dal Ministero dell’Ambiente la presenza in Veneto di sostanze perfluoro-alchiliche (PFAS) in acque sotterranee, acque superficiali e acque potabili.

I PFAS sono un gruppo di composti antropogenici caratterizzati da una notevole resistenza nell’ambiente, da una rilevante capacità di diffusione e da una persistenza molto significativa che determinano una diffusa presenza nell’ambiente e negli organismi, incluso l’uomo, dove tendono ad accumularsi nel tempo.

Proprio per queste loro caratteristiche, già agli inizi degli anni 2000 la Comunità Europea si attivò per regolare la produzione e l’utilizzo di tali sostanze, con l’intento di diminuirne l’emissione nell’ambiente.

1.1 I composti perfluoroalchilici

Con il termine “Sostanze Perfluoroalchiliche” o PFAS, si indica una serie di composti costituiti da una struttura perfluoroalchilica (lineare o ramificata) con lunghezza compresa tra i 4 e i 14 atomi di carbonio e da un gruppo funzionale terminale solfonico o carbossilico. Sono sostanze sintetiche prodotte mediante processi di telomerizzazione del tetrafluoroetilene o fluorurazione elettrochimica di substrati organici ^[1].

Tutti i composti perfluorurati ritrovati nell’ambiente hanno dunque un’origine antropica.

A partire dal loro sviluppo alla fine degli anni ’40, le sostanze chimiche fluorurate hanno avuto un’ampia diffusione in molteplici applicazioni industriali e prodotti commerciali quali: tensioattivi, prodotti per la protezione di tappeti, pelli, tessuti, pavimenti, packaging alimentare, ritardanti di fiamma, shampoo e dentifrici, pellicole fotografiche e schiume antincendio.

I composti più conosciuti e studiati (Figura 1.1) sono l’acido perfluoroottanoico (PFOA) e l’acido perfluoroottansolfonico (PFOS).

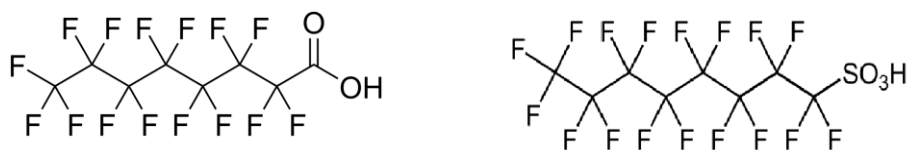


Figura 1.1: Formule di struttura del PFOA e del PFOS ^[2]

Il PFOA è un tensioattivo utilizzato nella polimerizzazione del politetrafluoroetilene (PTFE) comunemente noto come Teflon[®] e del Gore-Tex[®], entrambi prodotti con eccellenti proprietà di idrorepellenza e oleorepellenza ^[1].

A causa del loro utilizzo diffuso, i PFAS sono microinquinanti ubiquitari presenti nelle più remote aree geografiche, rinvenuti in diverse matrici ambientali (aria, oceani, mari, fiumi, laghi) e nel sangue umano ^[3]. Per quanto riguarda i corsi d'acqua, sono stati individuati sia in acque superficiali che sotterranee.

L'esposizione dell'uomo a tali composti risulta così inevitabile e continua; le potenziali fonti di esposizione sono quella inalatoria (polveri) e l'ingestione attraverso gli alimenti e l'acqua.

Per oltre 40 anni i PFAS sono stati considerati sostanze innocue, la loro inerzia chimica e stabilità ha portato a credere che non potessero interagire con il metabolismo umano. Tuttavia ricerche del passato unite ai risultati di quelle più recenti, comprovanti gli effetti nocivi che questi composti provocano sulla salute umana, animale e sull'ambiente, hanno spinto la Comunità Europea ad attivarsi per regolare la produzione e l'utilizzo di tali sostanze, con l'intento di diminuirne l'emissione nell'ambiente.

1.1.1 Proprietà chimiche dei PFAS

Le sostanze perfluoroalchiliche presentano proprietà fisico-chimiche uniche come: contemporanea idro ed oleofobia, stabilità chimica e biologica e tensione superficiale bassa.

Queste caratteristiche sono attribuibili agli atomi di fluoro della catena alchilica i quali schermano i legami carbonio-carbonio da possibili attacchi. L'irrigidimento delle catene, dovuto alla fluorurazione delle stesse, porta alla formazione di particolari strutture molecolari interfacciali caratterizzate da uno strato denso di gruppi trifluorometilici che respingono sia l'acqua e sia l'olio ^[1].

Il numero di atomi di carbonio completamente fluorurati è il fattore chiave per determinare il grado di impaccamento molecolare: più lunga è la catena perfluoroalchilica più la struttura superficiale risulta impaccata garantendo prestazioni ottimali.

L'alta energia del legame carbonio-fluoro (energia di dissociazione $E = 480$ KJ/mole) rende queste molecole particolarmente stabili e inerti sia chimicamente che termicamente: sono resistenti all'idrolisi, alla fotolisi, a processi ossidativi, alla biodegradazione e non vengono metabolizzati dagli organismi viventi. Ne consegue che questi composti risultino essere

sostanze estremamente persistenti in quanto resistenti ai comuni processi degradativi e più lunga e la catena di atomi di carbonio più risultano stabili.

1.2 Implicazioni tossicologiche di PFOA e PFOS

Le caratteristiche chimico-fisiche di questi composti sono tali da farli ricadere nella definizione di sostanze “molto persistenti, molto bioaccumulabili e tossiche” (PBT utilizzando l’acronimo di REACH)^[3].

Il potenziale di bioaccumulo dei PFAS non è correlato alla ripartizione nella frazione lipidica tissutale e nel tessuto adiposo (come accade per gli altri composti organici persistenti), ma è dovuto essenzialmente a:

- rapido assorbimento orale unito al legame con le proteine nel plasma e nel fegato;
- assenza di reazione di biotrasformazione;
- eliminazione molto lenta con riassorbimento a livello renale.

Pur essendo disponibili numerosi studi tossicologici sugli effetti dei PFAS su diverse specie animali di entrambi i sessi, l’extrapolazione dei dati sperimentali sull’essere umano è particolarmente difficoltosa per le differenze tossico-cinetiche osservate tra l’uomo e le altre specie animali. Tuttavia per quanto concerne gli studi su effetti sanitari dell’esposizione umana a PFAS, sono disponibili dati riguardanti essenzialmente i composti ad otto atomi di carbonio PFOA e PFOS, mentre risultano estremamente lacunose o del tutto assenti le informazioni disponibili riguardo le altre sostanze congeneriche (i cosiddetti PFAS a catena corta).

Nel maggio 2000, la multinazionale americana 3M, principale produttrice mondiale di PFOS, ufficializzò in accordo con l’EPA americana (Agenzia per la Protezione dell’Ambiente), la cessazione di tutte le attività legate alla produzione ed alla commercializzazione del PFOS.

Questo perché studi effettuati dalla stessa 3M a partire dagli anni ’70 mostrarono alcune evidenze legate alla tossicità di questa sostanza. Questi risultati rimasero segreti per trent’anni, portando a ritenere che i PFOS non si potessero accumulare negli organismi poiché non avevano affinità né per tessuti idrofili, né per i tessuti grassi. Si scoprì in seguito che la caratteristica che li rende potenzialmente pericolosi è il fatto che si accumulino nel sangue e nel fegato (avendo la capacità di legarsi alle proteine), rendendosi così biologicamente più disponibili, con lunghi tempi di escrezione^[1].

Per quanto concerne l’assorbimento i PFOS sono assimilati soprattutto per ingestione, in quanto il principale mezzo di trasporto ed assunzione risulta essere l’acqua, con un tempo di dimezzamento di oltre 5 anni.

Un organo target dei PFOS è il fegato, dove tendono ad accumularsi dando conseguenze quali vacuolizzazione epatica, adenomi e al limite carcinomi. È stata inoltre sospettata una relazione tra esposizione ai PFOS e cancro alla vescica^[3].

Infine alti valori di PFOS sono associati ad elevati valori di trigliceridi, della fosfatasi alcalina, della bilirubina totale e danni all'apparato riproduttivo maschile ^[1].

Per quanto riguarda gli effetti sanitari dell'esposizione umana a PFOA, negli anni 2005-2006, vennero effettuati degli studi nell'ambito del Progetto salute C8 ^[3] su una comunità della Mid-Ohio Valley (USA) fortemente esposta a PFOA attraverso l'acqua potabile contaminata.

Dopo la realizzazione degli studi epidemiologici e la valutazione dell'evidenza complessiva disponibile, si è concluso che gli effetti per i quali sussiste un'associazione probabile con l'esposizione a PFOA nella popolazione di studio sono: ipercolesterolemia, colite ulcerosa, malattie tiroidee, tumori del testicolo e del rene, ipertensione indotta dalla gravidanza e preeclampsia.

I dati mostrano come il PFOA ed il PFOS sono soggetti a trasporto transplacentare e possono quindi determinare esposizioni in utero, come pure essere presenti nel latte materno.

Per il PFOA l'emivita nel siero è risultato essere pari a 4 anni.

Tutti questi studi offrono rilevanti elementi di evidenza di come l'esposizione umana alle sostanze perfluoroalchiliche attraverso le acque potabili può comportare un aumentato rischio per un ampio spettro di esiti sanitari.

1.3 Evoluzione normativa sulle sostanze perfluoroalchiliche

Dopo quattro decenni di libera commercializzazione dei PFAS, la dichiarazione di 3M, all'inizio del 2000, di dismettere volontariamente la produzione di PFOS, sancì uno spartiacque nell'approccio mondiale verso queste sostanze ^[1].

Da quel momento infatti, con le prime pubblicazioni di studi che denunciavano l'ubiquità dei PFAS e evidenziavano possibili effetti avversi sulla salute, le autorità di molti paesi iniziarono ad adottare provvedimenti volti a limitare e in alcuni casi a bandire completamente l'uso dei PFAS.

Proprio in quest'ottica l'Unione Europea, con la Direttiva 2006/122/CE, introdusse una serie di restrizioni all'immissione sul mercato e all'uso di PFOS e derivati in prodotti ed articoli, lasciando comunque in vigore alcune deroghe.

Nello stesso anno negli Stati Uniti, l'EPA fissò un divieto di produzione ed uso, entro il 2015, dei composti perfluorurati con un numero di atomi di carbonio ≥ 8 .

Nel 2009 il PFOS e i composti correlati vennero aggiunti all'Allegato B della Convenzione di Stoccolma in quanto inquinante organico persistente (POP) ed anche in ambito REACH (elenco delle sostanze soggette ad autorizzazione) venne proposta, per i composti perfluorurati con un numero di atomi di carbonio ≥ 8 , la classificazione PBT (cioè appartenenti al gruppo di sostanze Persistenti, Bioaccumulabili e Tossiche).

Più recentemente, con la Direttiva 2013/39/UE l'Unione Europea ha inserito il PFOS (e i suoi derivati) tra le sostanze pericolose prioritarie che devono essere monitorate nei corpi idrici dell'Unione.

Sono stati stabiliti per le acque dolci, in base ad una procedura semplificata di valutazione del rischio, alcuni standard di qualità ambientale come media annua (SQA-AA) e come contaminazione massima e biota ammissibile (SQA-CMA)^[3]. Per ovviare a queste restrizioni e per superare parzialmente i rischi ambientali e sanitari associati ai PFAS a catena lunga, i produttori sono passati a derivati con catena corta contenenti meno di sei atomi di carbonio fluorurati (principalmente i due composti con 4 atomi di carbonio PFBA e PFBS).

Sebbene i PFAS a catena corta siano potenzialmente meno bioaccumulativi rispetto a quelli a catena lunga, sono comunque ancora persistenti dal punto di vista ambientale come sottolineato dalla dichiarazione di Madrid del maggio 2015 sulle sostanze poli- e perfluoroalchiliche.

Un gruppo di circa 200 scienziati sostenne che l'impiego dei PFAS debba essere limitato maggiormente, in particolare l'utilizzo delle molecole a catena corta impiegate per rimpiazzare PFOA e PFOS.

L'unico paese che ha attualmente preso provvedimenti riguardo questo aspetto è la Danimarca.

1.3.1 Limiti di performance in Veneto

I requisiti di idoneità di un'acqua per il consumo umano, incluso l'utilizzo potabile ed altri impieghi domestici, sono stabiliti dal D.Lgs. 31/2001, recepimento della Direttiva 98/83/CE, in base al quale l'acqua, nei punti in cui è attinta per il consumo umano, deve essere conforme ad una serie di parametri chimici indicati nell'Allegato I dello stesso Decreto^[3].

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 il caso dei composti perfluoroalchilici, non presenti nella lista delle sostanze chimiche riportate nell'Allegato I del Decreto sopra citato, ma composti di origine antropica che rappresentano contaminanti indesiderati nei corpi idrici e che come tali non dovrebbero essere presenti nelle acque destinate al consumo umano.

In mancanza quindi di una normativa nazionale e di valori guida Comunitari, il Ministero della Salute ha incaricato l'Istituto Superiore della Sanità (ISS) di predisporre un documento tecnico con elementi conoscitivi utili all'individuazione di valori di riferimento, da garantire a

livello impiantistico, per la rimozione dei PFAS dalle acque destinate al consumo umano, ai fini della tutela della salute della popolazione ^[3].

Con nota prot.n.2565 del 29/01/2014 il Ministero della Salute ^[3], su parere dell'ISS, ha trasmesso alla Regione del Veneto il parere contenente i seguenti livelli dei *performance* (obiettivo) indicati dall'ISS per le sostanze perfluoroalchiliche:

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

Dove con “ \sum Altri PFAS” si intende la sommatoria dei 10 composti perfluoroalchilici indicati dal Legislatore e riportanti in Tabella 1.1.

In realtà, visto che il processo di produzione mediante fluorurazione elettrochimica porta alla formazione di una distribuzione complessa di composti fluorurati aventi sia struttura lineare che ramificata, è logico aspettarsi che le sostanze perfluorate presenti nell'ambiente siano molto più numerose rispetto alle 12 monitorate.

Tabella 1.1 : Composti perfluoroalchilici individuati dall'Istituto Superiore della Sanità (ISS) oltre al PFOA e PFOS.

Acronimi	Nome per esteso	Formula chimica
PFBA	<i>Perfluoro Butyric Acid</i>	CF ₃ (CF ₂) ₂ COOH
PFPeA	<i>Perfluoro Pentanoic Acid</i>	CF ₃ (CF ₂) ₃ COOH
PFBS	<i>Perfluoro Butane Sulfonate</i>	CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₃ H
PFHxA	<i>Perfluoro Hexanoic Acid</i>	CF ₃ (CF ₂) ₄ COOH
PFNA	<i>Perfluoro Nonanoic Acid</i>	CF ₃ (CF ₂) ₇ COOH
PFDA	<i>Perfluoro Decanoic Acid</i>	CF ₃ (CF ₂) ₈ COOH
PFUnA	<i>Perfluoro Undecanoic Acid</i>	CF ₃ (CF ₂) ₉ COOH
PFDoA	<i>Perfluoro Dodecanoic Acid</i>	CF ₃ (CF ₂) ₁₀ COOH
PFHpA	<i>Perfluoro Heptanoic Acid</i>	CF ₃ (CF ₂) ₅ COOH
PFHxS	<i>Perfluoro Hexane Sulfonate</i>	CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ₃ H

Questi limiti rappresentano un valore obiettivo provvisorio, nelle more della definizione di specifici e consolidati limiti di riferimento, attualmente in fase di valutazione, di studio e di revisione in ambito nazionale ed internazionale.

Sono da intendersi come indicazioni di migliore gestione tecnologica per garantire un intervento precoce sul contenimento della diffusione delle sostanze; costituiscono valori di indicazione di impatto e non valori limite il cui superamento è correlato ad un rischio di salute. Inoltre gli stessi sono significativamente inferiori rispetto ai livelli limite calcolati dalla TDI (Tolerable Daily Intake) nell'aggiornamento del 2008 prodotto dall'Agenzia Europea per la Sicurezza Alimentare (EFSA) ^[3].

Concludendo, sulla base di quanto detto, l'ISS raccomanda ai Gestori interessati l'implementazione di mezzi efficaci in grado di garantire la sostanziale rimozione dei composti perfluoroalchilici nella filiera di produzione e distribuzione delle acque destinate al consumo umano.

1.4 Scenario della contaminazione da PFAS

Nel 2006 il progetto europeo PERFORCE ^[3] avviò un'indagine per stabilire la presenza di perfluoroderivati nelle acque e sedimenti dei maggiori fiumi europei, dalla quale risultò che il fiume Po presentava le concentrazioni massime di acido perfluorooctanoico (PFOA) tra tutti i fiumi europei.

Successive indagini sperimentali effettuate da istituti di ricerca come l'IRSA-CNR (dell'Istituto di Ricerca Sulle Acque) confermarono e approfondirono tale scoperta.

Lo studio condotto da IRSA-CNR ^[3] tra Maggio 2011 e Febbraio 2013 nei principali bacini fluviali italiani, nell'ambito di una specifica convenzione tra il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del mare e l'IRSA-CNR stesso, evidenziò la presenza di sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) sia nelle acque superficiali di alcuni corsi d'acqua, sia nelle acque potabili di certi acquedotti.

Tale progetto rappresentò il primo studio completo sulla distribuzione e le sorgenti dei composti perfluorurati nei principali bacini idrici italiani (Po, Tevere, Adige, Arno) e gli eventuali rischi connessi alla loro presenza.

Dall'analisi dei risultati ottenuti, una situazione preoccupante venne evidenziata, per quanto riguarda le acque potabili, in alcune zone del bacino del Brenta e dell'Adige.

Le dimensioni del fenomeno di contaminazione vanno inquadrare sulla "macroscala", comprendente le province di Padova, Vicenza e Verona.

1.5 Inquadramento idrogeologico e diffusione dei PFAS in Veneto

L'area le cui acque sotterranee risultano interessate dal fenomeno di contaminazione comprende la porzione di territorio che dalla media Valle dell'Agno nei monti Lessini orientali in provincia vicentina si estende verso est fino alla città di Vicenza e verso sud alla bassa pianura veneta della provincia di Vicenza, della provincia di Verona, fino al comune di Montagnana in provincia di Padova (Figura 1.2) [5].

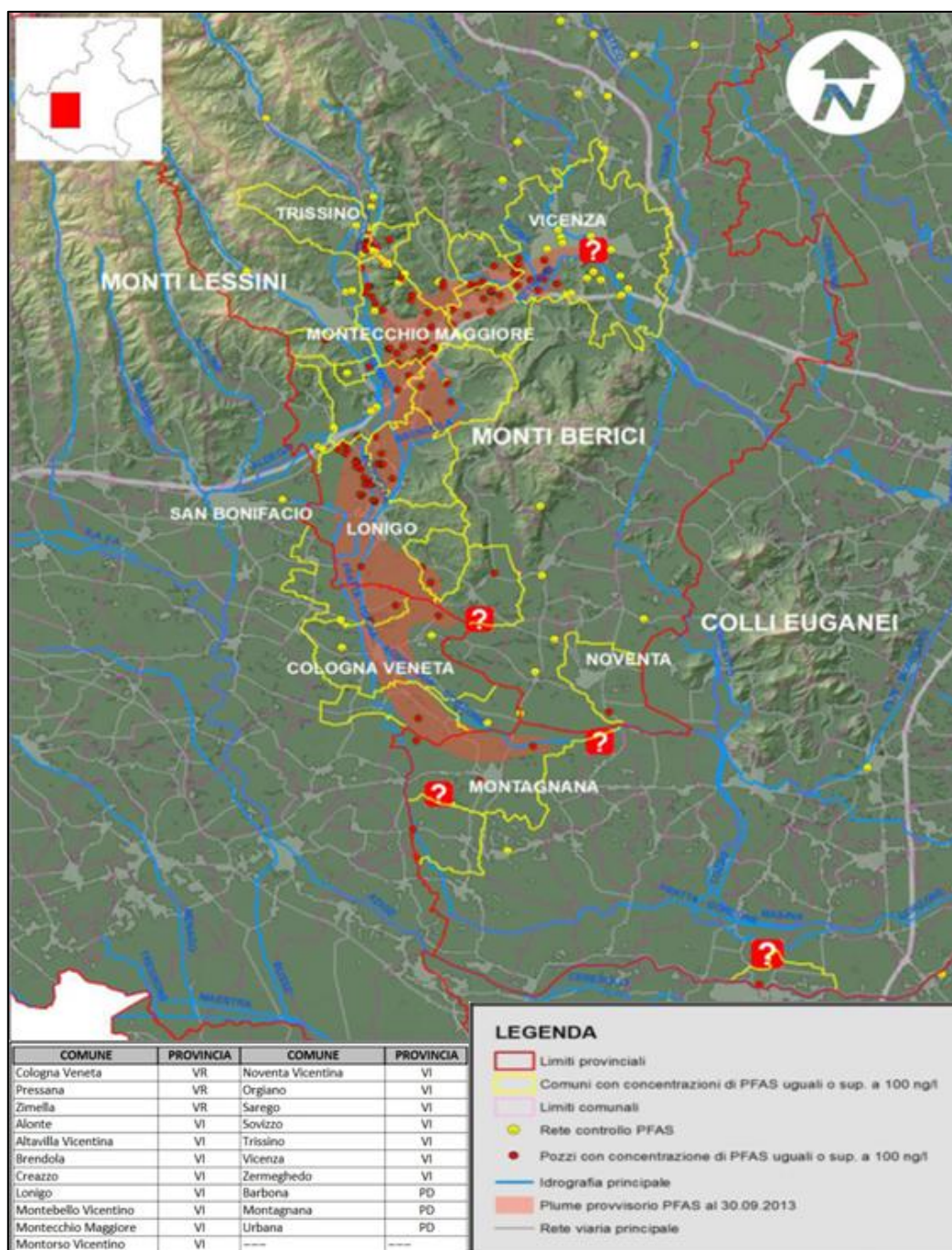


Figura 1.2: La mappa della contaminazione da PFAS nella Regione Veneto. (<http://www.arpa.veneto.it>)

Nella relazione si stima che l'area interessata dalla contaminazione si estende per circa 150 km², con più di 20 Comuni interessati.

Il territorio indagato è costituito da depositi alluvionali del periodo Quaternario di origine fluviale-fluvioglaciale, adagiati su un basamento roccioso terziario; questi materiali ghiaiosi e sabbiosi permeabili costituiscono il serbatoio delle acque sotterranee ^[5].

Dal punto di vista idrogeologico, infatti, la situazione complessiva a livello regionale può essere schematizzata, da monte verso valle, nella successione di corpi idrici sotterranei: acquifero di subalveo, indifferenziato e multi-falde in pressione ^[6].

Ognuno dei circuiti citati, seppure con caratteristiche piezometriche o idrochimiche differenziate, è in connessione idraulica diretta con quelli adiacenti.

Le sezioni idrogeologiche mettono in evidenza la continuità tra gli acquiferi indifferenziati dell'area infravalliva di Trissino, dove insiste il sito produttivo della Miteni SpA (centro emissivo più importante della contaminazione) ed il sistema artesiano di Almisano a Lonigo.

L'alimentazione delle falde è garantita nelle aree di ricarica soprattutto da 3 fattori ^[6], che costituiscono anche i vettori per la diffusione dei contaminanti:

- la dispersione in alveo dei corsi d'acqua nel tratto in cui attraversano l'alta pianura (falde di subalveo);
- l'infiltrazione diretta degli afflussi meteorici che si verifica nella medesima fascia;
- l'infiltrazione delle acque irrigue.

I composti perfluorurati infatti, possiedono caratteristiche chimico-fisiche che conferiscono loro una buona mobilità nel mezzo acquoso che causa, nel caso di una contaminazione dell'acquifero, un plume molto esteso.

Per quanto riguarda il reticolo idrico superficiale in generale i composti maggiormente presenti risultano essere il PFOA, e a composti a catena più corta come PFBA e PFBS che dovrebbero sostituire PFOA e PFOS in molti processi produttivi.

Tra i maggiori corsi d'acqua coinvolti troviamo il Togna, Fratta, Gorzone, Guà e Agno con una sommatoria di tutti i PFAS intorno ai 1000 ng/l.

Un'evidenza interessante ottenuta dai campionamenti effettuati mostra come le concentrazioni in falda e in acqua superficiale seguano lo stesso andamento, suggerendo un'origine comune da scarichi in acqua superficiale e scambio tra falda e acqua superficiale in aree di ricarica.

Si può concludere dicendo che, in conseguenza alla situazione di contaminazione qui riportata, in Veneto nel mese di Maggio 2015 è stato avviato un biomonitoraggio della popolazione residente nelle aree interessate dall'inquinamento per valutare l'incidenza di alcune patologie che si sospetta possano essere correlate all'esposizione da PFAS.

Capitolo 2

Acque del Chiampo: interventi di gestione del rischio

Contestualmente alla segnalazione da parte della Regione Veneto della contaminazione delle acque superficiali e sotterranee dovuta a composti perfluoroalchilici (PFAS), i gestori del servizio idrico integrato, sotto il coordinamento delle autorità sanitarie, hanno messo in atto tutte le misure possibili volte al contenimento del rischio. Acque del Chiampo in via d'urgenza, ha installato due impianti di filtrazione a carbone attivo granulare (GAC) per i sistemi maggiormente interessati (Brendola e Lonigo), inoltre il laboratorio interno ha sviluppato, appositamente per la gestione dell'emergenza, una metodica UPLC-MS/MS per la determinazione di sostanze perfluoroalchiliche nelle acque destinate al consumo umano.

L'evoluzione normativa futura e l'entità della contaminazione spingono il Gestore a sperimentare nuove soluzioni tecnologiche ed impiantistiche.

2.1 La Società

Acque del Chiampo Spa è una società per azioni a capitale pubblico che si occupa del Servizio Idrico Integrato nel territorio di 10 comuni del bacino della Valle del Chiampo (Vicenza), il più piccolo Ambito Territoriale Ottimale d'Italia e primo polo italiano per l'industria conciaria. Nasce nel 1974 come Consorzio Fognatura Industriale F.I.C. con il compito di gestire lo smaltimento dei reflui prodotti nell'ambito del comprensorio conciario della Valle del Chiampo attraverso un sistema centralizzato di depurazione.

Dagli anni 2000 tuttavia il Consorzio ha cambiato nome e organizzazione in Acque del Chiampo Spa, ente gestore dell'ATO "Valle del Chiampo", contemplando tutte le attività innovative venutesi a creare in seguito all'applicazione delle leggi di riforma del settore idrico (Legge Galli e Legge Regionale 27 marzo 1998 n.5) e diventando così una società che si occupa in modo centralizzato e a 360 gradi dei servizi di acquedotto, fognature, depurazione e smaltimento fanghi in discarica. Dal 1° gennaio 2009 una ulteriore trasformazione ha cambiato l'aspetto societario dell'Azienda.

La gestione del servizio idrico integrato dell'azienda si è esteso alla popolazione di 10 comuni della Valle del Chiampo, affiancando ai comuni di Arzignano, Altissimo, Chiampo, Montorso

Vicentino, Crespadoro, Nogarole Vicentino e San Pietro Mussolino i tre comuni di Montecchio Maggiore, Brendola e Lonigo gestiti fino ad allora da MBS Spa (Montecchio Brendola Servizi Spa). Quest'accorpamento ha permesso di fornire ai cittadini un servizio sempre più all'avanguardia, riducendo i costi globali di gestione degli impianti.

Le attività svolte da Acque del Chiampo Spa possono essere suddivise in tre rami, che cooperano e interagiscono al fine di garantire il miglior servizio possibile ai clienti cui la Società si rivolge.

Da una parte si trovano le attività relative al Servizio Idrico Integrato, propriamente legate sia alla programmazione e all'esecuzione degli interventi sul territorio, sia alla fornitura dei servizi di acquedotto, fognature, e gestione di impianti di depurazione.

Vi sono poi i servizi di supporto interni che comprendono il Servizio Clienti, l'Ufficio Comunicazione, Monitoraggi e Controlli e, infine, quelli Imprenditoriali posti al di fuori del Servizio Idrico Integrato e dei quali fanno parte l'erogazione di acqua industriale e lo smaltimento di rifiuti liquidi.

Ecco in breve alcuni numeri: l'acquedotto civile rifornisce 40.500 abitanti e si estende per 950 Km, mentre la rete industriale approvvigiona 127 aziende e si sviluppa per 14 Km; la fognatura civile invece serve 79.000 abitanti ed ha uno sviluppo di 730 Km, mentre quella industriale a cui sono allacciate 228 aziende (di cui 136 attività conciarie) si sviluppa per 40 Km; infine vi è la linea industriale del depuratore di Arzignano (Figura 2.1) con una potenzialità di 1,6 milioni di abitanti equivalenti.



Figura 2.1: Acque del Chiampo e linea industriale del depuratore di Arzignano (<https://www.acquedelchiampospa.it/>)

Focalizzeremo ora la nostra attenzione al servizio Acquedotto di Acque del Chiampo dove è stato svolto il tirocinio di tesi, esponendo nello specifico il modo in cui l'azienda ha gestito il problema PFAS nelle acque destinate al consumo umano.

2.2 Servizio Acquedotto: gestione del rischio PFAS

La finalità del Servizio Acquedotto è la gestione dell'intero ciclo di attingimento, potabilizzazione e distribuzione dell'acqua per usi umani; si intercetta l'acqua e la si immette nelle reti, previa potabilizzazione.

L'acquedotto si sviluppa in un territorio rappresentato dalla zona dell'alta valle con caratteristiche tipicamente montane, e dall'area meridionale dove la valle si apre verso la pianura densamente industrializzata e popolata. L'approvvigionamento idrico avviene attraverso pozzi di fondovalle che prelevano l'acqua ad una profondità variabile tra i 40 e i 100 m e attraverso la captazione di sorgenti poste ad una quota compresa tra i 220 e i 1200 m s.l.m.. Parallelamente alla rete idrica civile, esiste una rete acquedottistica dedicata esclusivamente all'attività industriale conciaria. L'acqua della Valle del Chiampo non ha generalmente bisogno di trattamenti chimico-fisici, perché possiede ottime caratteristiche dal punto di vista chimico. L'unico problema, a volte, è la presenza di carica batterica, a cui si ovvia con un trattamento di disinfezione con raggi UV e/o dosaggio di ipoclorito.

Riassumiamo nelle seguenti tabelle (Tabella 2.1 e Tabella 2.2) alcuni numeri riguardanti sia l'acquedotto Industriale, sia quello Civile di Acque del Chiampo.

Tabella 2.1: I numeri dell'acquedotto Industriale, (<https://www.acquedelchiampospa.it/>)

Acquedotto Industriale	
Portata acqua immessa in rete	3.700.000 m ³ /anno
Estensione rete di adduzione/distribuzione	14 km
Aziende servite	127
Impianti	5 pozzi 1 serbatoio di accumulo 1 centro idrico
Consumo energetico	2.200.000 KWh/anno medi

Tabella 2.2: I numeri dell'acquedotto Civile, (<https://www.acquedelchiampospa.it/>)

Acquedotto Civile	
Portata acqua immessa in rete	11.600.000 m ³ /anno
Estensione rete di adduzione/distribuzione	950 km
Abitanti serviti	40.500
Impianti	32 pozzi 55 sorgenti 103 serbatoio di accumulo 20 rilanci 29 rilanci con serbatoio 6 centri idrici
Consumo energetico	5.200.000 KWh/anno medi

L'obiettivo che Acque del Chiampo si prefigge è la gestione efficace ed efficiente degli acquedotti industriale e potabile, orientata alla tutela del cliente ed alla salvaguardia della risorsa, assicurando adeguati livelli di erogazione idrica alle utenze e proteggendo le caratteristiche qualitative e quantitative degli attingimenti.

Proprio in quest'ottica dal 2013, anno in cui venne rilevata la presenza di composti perfluoroalchilici nelle acque destinate al consumo umano, il Gestore ha intrapreso una serie di azioni atte al contenimento del rischio.

2.2.1 Interventi di gestione del rischio ^[6]

I gestori del servizio idrico integrato, contestualmente alla segnalazione da parte della Regione Veneto, sotto il coordinamento delle autorità sanitarie, hanno messo in atto tutte le misure possibili volte al contenimento delle sostanze inquinanti nell'acqua potabile erogata dai pubblici acquedotti.

I gestori interessati (Acque del Chiampo, Acque Veronesi, Acque Vicentine e Acque Venete spa) hanno quindi istituito un gruppo operativo di lavoro, avente le seguenti finalità:

- Prime elaborazioni dati di concentrazioni PFAS rilevate su fonti di approvvigionamento;
- Coordinamento con i diversi Enti (Regione, ARPAV, ASL, Comuni, ISS, CNR, etc.);
- Elaborazione e aggiornamento della cartografia GIS per il biomonitoraggio;
- Organizzazione degli interventi urgenti e prioritari per il contenimento dei contaminanti;
- Masterplan interventi strutturali di interconnessione a livello regionale, ricerca di fonti di approvvigionamento alternative;
- Condivisione e valutazione dei dati sui rendimenti reali degli impianti di filtrazione installati;
- Sperimentazione di nuove tecnologie di abbattimento dei PFAS.

A livello operativo, le azioni di contenimento e analisi svolte dai gestori sono così riassumibili:

- Installazione di filtri a Carbone Attivo Granulare nelle aree maggiormente contaminate;
- Sperimentazione di nuovi sistemi di abbattimento a carico dei gestori;
- Analisi dei sistemi di approvvigionamento, adduzione, trattamento e distribuzione;
- Implementazione dei piani di campionamento.

È stato avviato quindi un processo virtuoso che ha visto i Gestori del Servizio Idrico Integrato attivarsi immediatamente, in modo coordinato e sinergico, a supporto delle autorità sanitarie e di controllo, con interventi efficaci di contenimento della diffusione dei contaminanti nell'acqua potabile.

Nello specifico Acque del Chiampo, in via d'urgenza, ha installato due impianti di filtrazione a Carboni Attivi Granulari (GAC) per i sistemi a maggior rischio di Brendola e Lonigo, inoltre il laboratorio interno ha sviluppato, appositamente per la gestione dell'emergenza, una metodica UPLC-MS/MS per la determinazione di sostanze perfluoroalchiliche nelle acque destinate al consumo umano; in questo modo anche tutta la parte analitica viene svolta all'interno dell'Azienda.

2.3 Impianti di filtrazione a Carbone Attivo Granulare

Acque del Chiampo ha messo in esercizio gli impianti di filtrazione a Carboni Attivi Granulari di Brendola (Madonna dei Prati) e Lonigo (Via Artigianato) rispettivamente il 20 agosto 2013 e il 21 marzo 2014 (Figura 2.2).



Figura 2.2: Impianto di filtrazione a Carboni Attivi Granulari di Lonigo.

I primi controlli effettuati dal Gestore nel luglio 2013 nei pozzi del comune di Brendola, hanno rilevato concentrazioni complessive di PFAS pari a 1422 ng/L, di cui 613 ng/L di PFOA e 20 ng/L di PFOS.

Nel comune di Lonigo le concentrazioni complessive di PFAS risultavano pari a 1827 ng/L, di cui 785 ng/L di PFOA e 59 ng/L di PFOS.

La tipologia di impianto utilizzata è quella dei filtri rapidi in pressione, serbatoi cilindrici chiusi operanti sotto pressione e riempiti per 2/3 circa con carbone attivo granulare. Il filtro viene lasciato parzialmente vuoto per consentire l'espansione del letto in fase di contro-lavaggio, operazione eseguita periodicamente per eliminare cammini preferenziali ed eventuali corpi grossolani trattenuti dal filtro.

In Tabella 2.3 sono riportate le caratteristiche tecniche e di funzionamento dei filtri installati nei due impianti.

Tabella 2.3: Caratteristiche impiantistiche e di funzionamento degli impianti di Brendola e Lonigo.

	Impianto di Brendola (VI)	Impianto di Lonigo (VI)
Altezza disponibile per l'espansione	90 cm	70 cm
Altezza strato letto filtrante	210 cm	210 cm
Altezza strato di qualzite	15 cm	15 cm
Diametro	220 cm	225 cm
Tempo di contatto	10 ÷ 11 minuti	4 ÷ 5 minuti
Portata trattata (singolo filtro)	12 L/s	33 L/s
Quantità di carbone	4000 kg	4000 kg

L'impianto di Brendola (VI), con potenzialità massima di 50 L/s, è costituito da tre filtri posti in parallelo alimentati da due pozzi fatti funzionare in alternanza.

L'acqua trattata viene disinfettata mediante dosaggio di ipoclorito di sodio e inviata al serbatoio di raccolta; da qui viene pompata in tre serbatoi di rilancio posti in tre zone diverse del Comune.

L'impianto di Lonigo invece, è formato da due filtri operanti in parallelo e la portata di acqua trattata dall'impianto è di circa 67 L/s. In questo caso l'alimentazione è costituita da acqua in parte grezza ed in parte già trattata da Acque Veronesi. A valle dei filtri, prima della distribuzione in rete, si trova l'unità di disinfezione.

In Figura 2.3 sono riportati gli schemi dei due impianti.

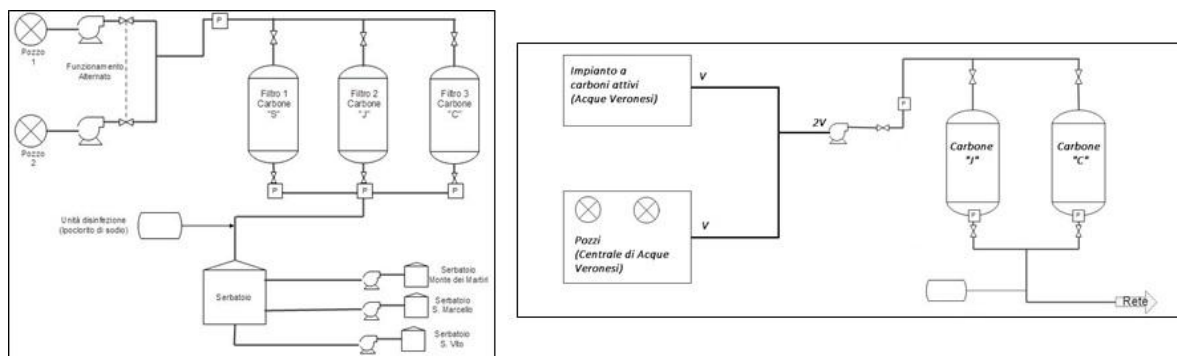


Figura 2.3: Schemi dei due impianti di Brendola e Lonigo ^[6]

L'adsorbimento su carbone attivo rappresenta una misura di emergenza adottata dai Gestori al fine di risolvere nell'immediato il problema PFAS per quanto riguarda le acque potabili.

Nel periodo 2013-2016 sono stati testati diversi tipi di carbone per definire delle correlazioni tra le caratteristiche chimico-fisiche del materiale adsorbente e le *performance* di rimozione rilevate, individuando così sia la tipologia di GAC più performante, sia le condizioni di esercizio ottimale (tempo di contatto) ^[4].

Sebbene i filtri a Carboni Attivi rappresentino la soluzione più gestibile e l'unica attualmente applicata su grande scala per fronteggiare il problema PFAS nelle acque potabili, fin da

subito questa tecnologia ha messo in luce alcuni limiti. L'efficienza di rimozione infatti dipende oltre che dalla natura del gruppo funzionale presente sulla molecola (carbossilico o solfonico), anche dalla lunghezza della catena fluorurata.

A parità di lunghezza di catena, i carboni rimuovono con maggiore facilità i PFAS con gruppo funzionale solfonico rispetto a quelli con il gruppo funzionale carbossilico. Inoltre, mentre la rimozione dei composti perfluoroalchilici a catena lunga mediante adsorbimento su GAC ha un certo successo, per i PFAS a catena corta i carboni si sono rivelati scarsamente efficienti e tutt'altro che efficaci ^[4].

Nelle normali condizioni di utilizzo presso i siti interessati di Acque del Chiampo, il rendimento dei filtri a carboni attivi installati resta al di sopra dell'80% per più di un anno per i composti a lunga catena, mentre mostra un rapido e progressivo decadimento delle prestazioni sulle catene corte già dopo i primi due mesi di esercizio.

Anzi, per i composti corti con gruppo carbossilico, una volta raggiunta la saturazione delle masse, si ha addirittura un rilascio dell'inquinante precedentemente adsorbito.

Si conclude sottolineando come oggi, le concentrazioni di PFAS nelle acque di Brendola e Lonigo siano nettamente inferiori rispetto a quelle individuate nel 2013, e addirittura in entrambi i casi già all'ingresso dei sistemi di filtraggio le concentrazioni risultano al di sotto dei limiti di *performance* stabiliti.

2.4 Metodica Analitica

Oltre all'installazione di sistemi di filtraggio, Acque del Chiampo si è mossa anche dal punto di vista analitico con l'acquisizione da parte del laboratorio di analisi interno dell'idonea strumentazione volta alla determinazione di sostanze perfluoroalchiliche, consentendo il monitoraggio del territorio di competenza nonché l'analisi di campioni di origine esterna.

La metodica implementata, si basa sul metodo EPA 537:2009 che prevede l'estrazione in fase solida (SPE extraction) e l'analisi mediante cromatografia liquida ad alte prestazioni con rivelatore triplo quadrupolo (UHPLC-MS/MS) ^{[5][7]}.

L'EPA 537:2009 che disciplina la determinazione di isomeri lineari, citando comunque l'eventuale quantificazione dei ramificati, è applicabile ad acque dolci naturali: superficiali, sotterranee, potabili, minerali e meteoriche.

La tecnica applicata da Acque del Chiampo permette di risolvere e quantificare oltre agli isomeri lineari, anche gli isomeri ramificati, la cui concentrazione in alcuni campioni di acqua di pozzo è risultata essere fino al 20% rispetto alla concentrazione dell'isomero lineare per quanto riguarda il PFOS e fino al 40% per il PFOA ^[8].

Tenendo conto della concentrazione del campione, i limiti di quantificazione per i PFAS risultano compresi nell'intervallo 2-10 ng/L.

L'elevata produttività analitica unitamente ai soddisfacenti parametri della validazione (intervallo di linearità, sensibilità, precisione e accuratezza) rendono questo metodo appropriato per una implementazione in piani di monitoraggio ambientali e sanitari.

2.5 Sperimentazione di nuove tecnologie

Dalla letteratura si evince come, allo stato attuale delle conoscenze, le tecnologie disponibili per la rimozione di tracce di PFAS dalle acque potabili sono:

- Adsorbimento con carboni attivi (GAC, carboni attivi granulari o PAC, carboni attivi in polvere);
- Adsorbimento e scambio ionico su resine sintetiche;
- Osmosi inversa.

Fra le migliori tecnologie disponibili (BAT) Acque del Chiampo ha ottenuto, fin da subito, buone prestazioni mediante il trattamento di filtrazione a carboni attivi granulari (GAC).

Tuttavia, come mostrato precedentemente, questa tecnologia ha messo in luce dei limiti, soprattutto nel trattamento dei composti a catena corta.

Di conseguenza la ricerca e lo sviluppo di nuove tecnologie per il trattamento acquisiscono un'importanza fondamentale spingendo i gestori a sperimentare nuove soluzioni impiantistiche.

Acque del Chiampo in questi anni ha investito molto nella ricerca valutando e testando tecnologie diverse ed innovative come: resine a scambio ionico, nano-filtrazione e filtro a letto fisso in Grafene.

Capitolo 3

Materiali e metodi

Lo studio sperimentale di resine a scambio anionico per la rimozione di composti perfluoroalchilici da acque destinate al consumo umano è stato realizzato utilizzando tre impianti pilota in scala semi-industriale ciascuno contenente 50 L di materiale filtrante. I filtri sono stati esercitati in continuo e, al termine del processo di saturazione, sono stati sottoposti al processo di rigenerazione utilizzando varie soluzioni rigeneranti.

L'efficienza di rimozione e di rigenerazione sono state monitorate effettuando prelievi settimanali dell'acqua in ingresso e uscita dagli impianti. La determinazione dei PFAS è stata effettuata applicando la metodica EPA 537:2009 mediante tecnica di UHPLC-MS/MS.

3.1 Impianti pilota: installazione ed avviamento

I tre impianti pilota forniti dall'azienda Cillichemie[®] Italiana s.r.l. sono stati installati da Acque del Chiampo S.p.A. presso il centro idrico di Madonna dei Prati (Brendola, VI).

L'alimentazione ai filtri è costituita da acqua grezza prelevata direttamente dai due pozzi del centro idrico.

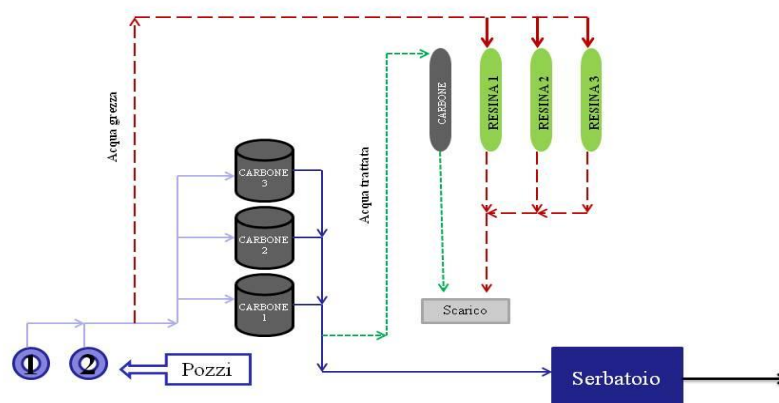


Figura 3.1: Schema del centro idrico di Madonna dei Prati (Brendola) con l'installazione della linea per la sperimentazione delle resine.

Il riempimento delle colonne con le resine scambiatrici è stato eseguito dai tecnici di Acque del Chiampo S.p.A., i quali hanno provveduto a riempire le bombole di contenimento dei tre piloti con 50 litri di resina ciascuno. Questo volume corrisponde a circa il 70% del volume disponibile. Il restante spazio (ovvero il *free-board*) viene lasciato libero, per la necessaria espansione delle resine durante le operazioni di contro-lavaggio.

Le colonne filtranti sono dotate di centraline di controllo tipo PLC modello “PCR CONTROL I” che consentono di effettuare, in maniera automatica, il contro lavaggio delle colonne.

Un ciclo di contro-lavaggio completo consta di 4 fasi in serie (Figura 3.2); ciascuna fase ha una durata fissata ed impostabile:

1. Controlavaggio con acqua grezza (10 minuti);
2. Aspirazione della soluzione rigenerante (40 minuti);
3. Risciacquo lento (30 minuti) con acqua grezza;
4. Lavaggio finale (10 minuti) con acqua grezza.

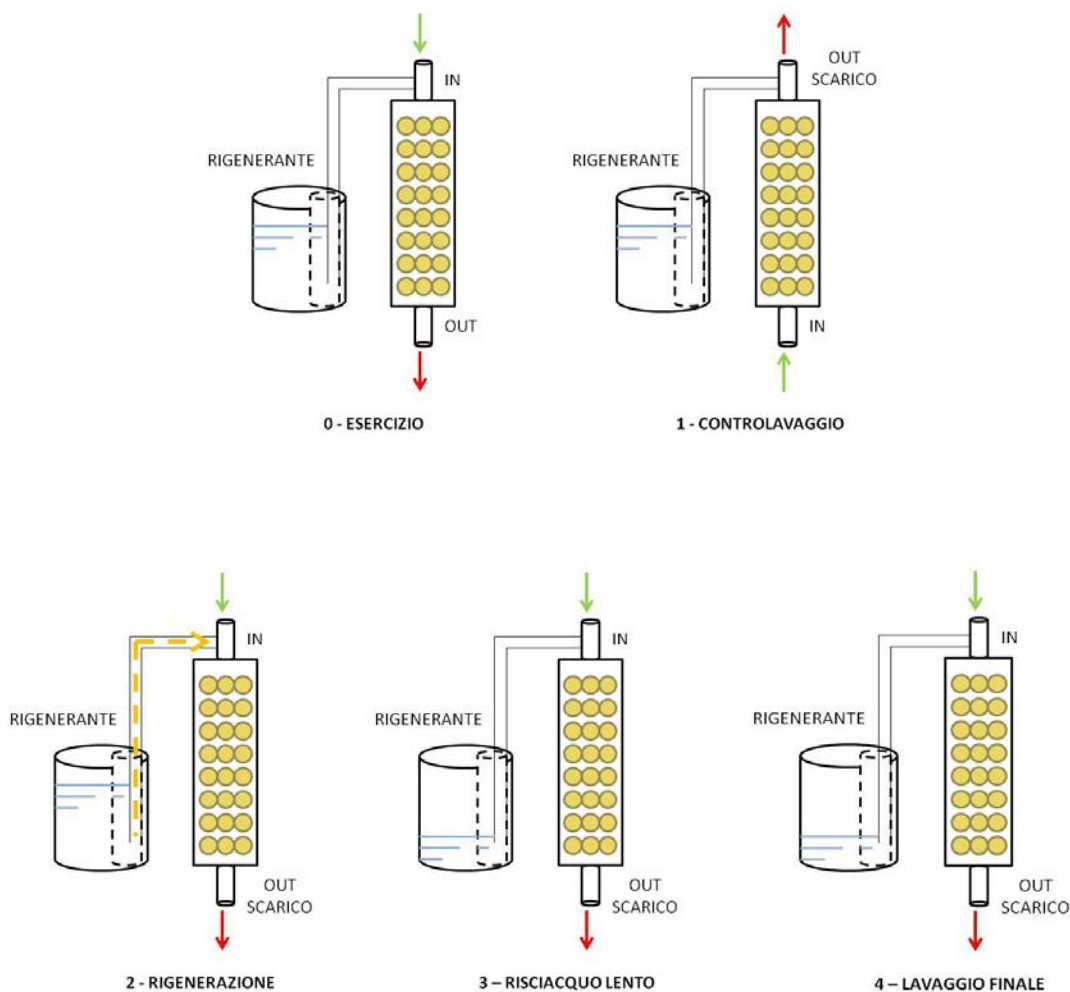


Figura 3.2: Schemi di flusso dell'impianto pilota

Dopo la verifica idraulica degli impianti, si è proceduto al loro avviamento.

Settimanalmente è stato eseguito monitoraggio delle concentrazioni di PFAS in ingresso ed in uscita dalle colonne.

Durante la fase di esercizio, le colonne filtranti sono alimentate in continuo da una portata di 400 l/h e ad una pressione idraulica di 3,5 bar (Figura 3.3).



Figura 3.3: Impianti pilota installati da Acque del Chiampo per la sperimentazione di resine a scambio ionico.

3.1.1 Specifiche tecniche impianto pilota

Gli impianti pilota sono stati dimensionati sulla base dei seguenti dati di processo:

- Portata oraria lineare di filtrazione ca.: 400 L/h;
- Pressione acqua di alimento linea di filtrazione: 2.5 – 6.0 bar;
- Volume letto filtrante: 50 L;
- Resine utilizzate: PUROLITE[®] A600E; PUROLITE[®] A520E; PUROLITE[®] A532E;
- Soluzioni rigeneranti: NH₄Cl + NaOH, NaCl;
- Temperatura acqua min./max.: 5 – 30 °C;
- Temperatura ambiente min./max.: 5 – 40 °C;
- Diametro colonna: 250 mm.
- Altezza colonna: 1400 mm

Si riporta di seguito lo schema tecnico dell'impianto (Figura 3.4).

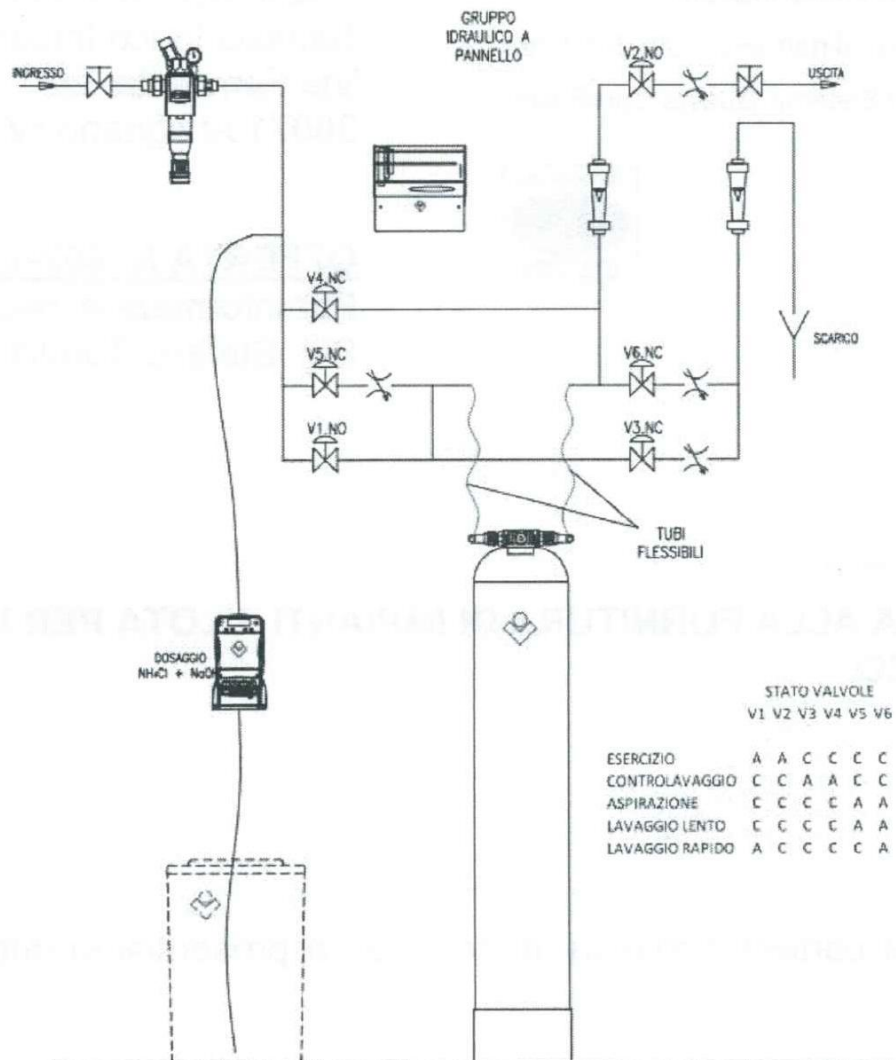


Figura 3.4: Schema dell'impianto pilota, (<https://www.cillit.it/>)

Prima dell'ingresso nell'impianto è stato installato un filtro autopulente di sicurezza (idoneo per acqua ad uso potabile) per eliminare dall'acqua sabbia e corpi estranei fino ad una granulometria di 90 micron, al fine di prevenire corrosioni puntiformi e danni alle tubazioni, alle apparecchiature ed al valvolame.

Il resto della componentistica è la seguente:

- Corpo in vetroresina alimentare;
- Testata in ABS;
- Raccordi di collegamento e tubazioni flessibili per il collegamento idraulico;
- N°. 6 elettrovalvole per l'esecuzione della rigenerazione;
- N°. 2 flussimetri 1500 L/h;
- Valvole manuali di regolazione;

- Pompa dosatrice elettronica a magnete: portate da 1 a 50 L/h con un massimo di 300 iniezioni al minuto;
- Elettronica di comando “PCR CONTROL I” per la gestione delle fasi di rigenerazione.

L’operazione di contro-lavaggio dei filtri deve essere effettuata con una portata compresa tra cinquanta ed il cento per cento della portata nominale.

3.2 Metodica analitica per la determinazione dei PFAS – EPA 537:2009 UPLC-MS/MS ^{[5][7]}

La metodica, implementata per la determinazione degli acidi perfluoroalchilici nelle acque destinate al consumo umano, si basa sul metodo EPA 537:2009 che prevede una preliminare separazione del campione tramite cromatografia con fase mobile liquida (UPLC) e successiva identificazione e quantificazione mediante spettrometro di massa a triplo quadrupolo.

Il campione, raccolto in contenitori in polipropilene, viene stabilizzato a pH tra 6 e 7 mediante l’aggiunta di Trizma® Hydrochloride (tris(idrossimetil)ammoniometano idrocloruro) e dal momento del prelievo, può essere conservato ad una temperatura inferiore a 6°C per 14 giorni.

Una volta stabilizzato, il campione viene fortificato con una soluzione standard contenente un mix di surrogati marcati con ¹³C. Per i campioni di acqua destinati al consumo umano è prevista una pre-concentrazione con fattore 100 attraverso estrazione in fase solida con colonnine SPE a scambio anionico debole (Strata-X-AW 33 um 200 mg/6mL Phenomenex) costituite da una fase polimerica, ideale per composti acidi con pka<5.

Rispetto alle cartucce proposte dal metodo di riferimento, le colonnine a scambio anionico permettono di avere buoni recuperi anche per i composti da 3 a 5 atomi di carbonio.

L’estrazione in fase solida prevede le seguenti operazioni:

- Condizionamento delle colonnine caricando su ognuna circa 5 mL di metanolo seguiti prima della secchezza da 5 mL di condizionante acqua acida pH 6-7 (500 ml acqua milliQ con una punta di spatola di Trizma Hydrochloride);
- Caricamento del campione regolando il flusso di eluizione (2 mL/minuto circa) con la pompa peristaltica, si portano le colonnine a secco e si essiccano per 10 minuti sotto vuoto tra -10/-15 mmHg;
- Eluizione, per caduta, dei PFAAs con 3 aliquote (4+3+3 ml) di CH₃OH-NH₄OH al 95-5%;
- Concentrazione a circa 0,3 mL con il concentratore centrifugo;
- Ricostituzione degli estratti aggiungendo una soluzione di H₂O-Metanolo 70-30% portando il volume finale a circa 1 ml con l’eluente specifico di partenza del gradiente UPLC;

- Aggiunta, con micro siringa, dell'aliquota a concentrazione nota di standard interno ^{13}C -PFHxA, omogeneizzazione con Vortex per circa 1 minuto e trasferimento nelle apposite vials di polipropilene da autocampionatore riportando la sigla identificativa del campione.

È buona norma evitare l'impiego di materiali fluoro polimerici in laboratorio durante la conservazione e la preparazione del campione e risciacquare rigorosamente con metanolo (o etanolo), prima dell'uso, tutta l'attrezzatura che entra in contatto con il campione.

L'aggiunta di una quantità nota di mix di surrogati (^{13}C -PFBA, ^{13}C -PFOA, ^{13}C -PFOS e ^{13}C -PFDA) è necessaria per monitorare il rendimento della fase estrattiva, mentre l'aggiunta di un'aliquota accurata di standard interno ^{13}C -PFHxA è utile per controllare il volume iniettato e l'effetto matrice sul processo di ionizzazione in sorgente.

A questo punto il campione viene inserito all'interno dell'UPLC dove inizia la separazione degli analiti.

L'eluizione rappresenta uno dei fattori più importanti per ottenere una buona separazione dei componenti ed è fatta per gradiente partendo da una miscela 60% acqua-40% metanolo a una miscela 10% acqua-90% metanolo.

La fase stazionaria è una colonna C18 di lunghezza 15 cm costituita da sfere del diametro di 1,7 μm di natura silicea.

La determinazione della sostanza, una volta uscita dalla colonna, avviene ad opera del triplo quadrupolo.

Prima del passaggio attraverso quest'ultimo, le molecole vengono caricate positivamente o negativamente (a seconda del settaggio dello strumento) ed inviate al primo quadrupolo il quale, impostando il rapporto massa/carica, seleziona gli ioni molecolari precursori.

Si passa quindi attraverso la cella di collisione dove avviene una dissociazione indotta per collisione e per differenze di potenziali variabili degli ioni precursori; infine si giunge al secondo quadrupolo che stabilisce la struttura e quindi l'identità della molecola.

È possibile pertanto distinguere anche molecole isomeriche caratterizzate dalla stessa massa molecolare ma di diversa orientazione degli atomi nello spazio.

Questa metodica implementata da Acque del Chiampo consente di determinare 25 sostanze perfluoroalchiliche da 3 a 12 atomi di carbonio: 15 acidi perfluoroalchilici e 10 acidi perfluoroalchilsolfonici; 14 sono isomeri lineari, 11 sono isomeri ramificati mono e di-sostituiti di PFOA e PFOS [8].

3.2.1 Configurazione strumentale del UPLC H-class Waters ^{[5][7]}

Lo strumento (Figura 3.5) è costituito da un cromatografo liquido ad alte prestazioni (UPLC) accoppiato ad uno spettrometro di massa a triplo quadrupolo.



Figura 3.5: Strumento LC-MS/MS in utilizzo nel laboratorio di Acque del Chiampo

Il modulo UPLC Acquity H-class può lavorare fino a 15000 psi di contropressione di esercizio.

Le linee eluenti sono in materiale polimerico Peek (polietere-eterchetone), in sostituzione delle parti fluorurate del sistema cromatografico questo per eliminare le interferenze dovute alle tracce di PFAS presenti nelle linee standard della strumentazione. In aggiunta al fine di ovviare completamente il problema contaminazione, si inserisce prima dell'iniettore, una colonna di isolamento (Trap column Acquity UPLC BEH C18, 50 x 2.1 mm, dp = 1.7 μ m) che intercetta e ritarda eventuali analiti provenienti dai solventi della fase mobile e/o dal sistema UPLC.

Il volume di iniezione del campione è variabile da 0,1 a 250 μ L, il flusso è programmabile da 10 μ L a 2000 μ L/min con un volume disperso totale del sistema inferiore a 0.4 mL.

La separazione è ottenuta con una colonna C18 (Acquity BEH Waters) di lunghezza 15 cm con dimensioni delle particelle di 1,7 μ m.

Infine lo spettrometro è un quadrupolo tandem (Xevo TQD Waters) operante con acquisizione MRM (*Multiple Reaction Monitoring*) e sorgente ESI ionizzazione elettrospray in modalità negativa.

In Tabella 3.1 viene mostrata in modo schematico la configurazione strumentale per il presente tipo di analisi.

Tabella 3.1: Configurazione strumentale del UPLC H-class Waters ^[7]**Configurazione strumentale del UPLC H-class Waters**

Sistema	UPLC H-class Waters con pressione operativa fino a 15000 psi
Kit PFAS	Pre-colonna 2,1x50 mm (d _p 1,7 µm) Acquity BEH Waters per ritardare le sostanze per fluorurate rilasciate dal sistema, tubi eluenti in Peek
Analizzatore	Quadrupolo tandem Xevo TQD Waters operante con acquisizione MRM
Sorgente	ESI ionizzazione elettrospray in modalità negativa
Colonna	2,1x150 mm (d _p 1,7 µm) Acquity BEH Waters
Fase mobile	Eluente A: CH ₃ COONH ₄ 20mM Eluente B: Metanolo
Temperatura colonna	35°C
Volume di iniezione	10 µL
Flusso	0,2 mL/min
Gradiente	H ₂ O-Metanolo 60-40 % ->10-90 % in 27 min + tempo ricondizionamento colonna

In queste condizioni il campo di misura strumentale massimo è 200-50000 ng/L; tenendo inoltre conto del fattore di concentrazione, il limite di quantificazione per le acque destinate al consumo umano è pari a 2 ng/L per tutti gli isomeri lineari, 5 ng/L o 10 ng/L per i ramificati. L'incertezza estesa per questo tipo di analiti e per la tecnica applicata è compresa tra il 30% (per risultati discreti nel campo di misura) ed il 50% (per risultati prossimi al limite di quantificazione).

Capitolo 4

Gestione impianto pilota: analisi dei risultati

I composti perfluoroalchilici sono acidi forti e, in soluzione acquosa, sono presenti nella loro forma anionica dissociata. Per la loro rimozione da acque potabili, sono state individuate in laboratorio tre tipologie di resine anioniche forti, differenti tra loro per: struttura, natura del gruppo funzionale e capacità di rimozione. Di seguito vengono riportati i dati ricavati dalla sperimentazione di queste tre resine su un impianto pilota, e analizzate le analogie e le differenze dei risultati ottenuti rispetto ai risultati dei test preliminari eseguiti in laboratorio.

4.1 Le resine a scambio ionico

Lo scambio ionico è un processo, in cui ioni di una data specie presenti sulla superficie di una resina di scambio sono sostituiti da ioni di una specie differente disciolti in soluzione.

Nel trattamento dell'acqua potabile, lo scambio ionico viene principalmente utilizzato nelle operazioni di addolcimento e demineralizzazione dell'acqua (rimozione ioni Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-).

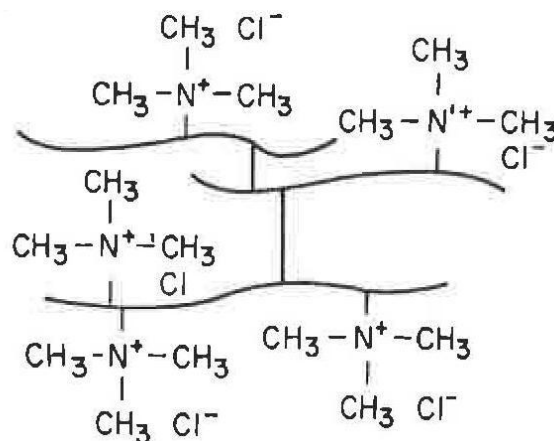


Figura 4.1: Esempio di resina a scambio anionico forte con gruppi funzionali amminici e controione^[9]

Sebbene sia considerato un processo non convenzionale in impianti di potabilizzazione su larga scala, negli ultimi anni vi è stato un incremento del loro utilizzo per la rimozione di contaminanti ionici presenti sull'acqua potabile ed aventi un profilo tossicologico rilevante (boro, radio, arsenico, cromo, etc.).

La fase solida, che può essere di origine naturale (zeoliti) o di origine sintetica (resina polimerica), è costituita da una matrice recante sulla superficie gruppi funzionali carichi, ai quali sono associati ioni di carica opposta chiamati "contro-ioni".

I contro-ioni mobili sono accoppiati a ciascun gruppo funzionale da forze di attrazione elettrostatica, che consentono di mantenere l'elettroneutralità del sistema. Una volta che la resina viene posta in contatto con una soluzione contenente contro-ioni di natura diversa rispetto a quelli legati ai gruppi funzionali, può avvenire un processo di scambio ionico.

A seconda della natura dei gruppi funzionali presenti nella struttura della resina, si possono distinguere quattro tipologie di resine a scambio ionico, le cui caratteristiche e condizioni di utilizzo sono riportate in Tabella 4.1.

Tabella 4.1 Tipologie di resine a scambio ionico e loro proprietà ^[10]

Tipo di resina	Gruppo funzionale	Ioni rimossi	Rigeneranti	Intervallo operativo di pH
Resina Cationica Forte (SAC)	Solfonato, SO_3^-	Tutti i cationi	HCl o NaCl	1-14
Resina Cationica Debole (WAC)	Carbossilato, RCOO^-	Cationi divalenti prima, poi cationi monovalenti	HCl	>7
Resina Anionica Forte (SBA)	Ammina quaternaria, $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+$	Tutti gli anioni	NaOH o NaCl	1-13
Resina Anionica Debole (WBA)	Ammina terziaria, $\text{RN}(\text{CH}_3)_2\text{H}^+$	Anioni divalenti prima, poi anioni monovalenti	NaOH o $\text{Ca}(\text{OH})_2$	<6

Generalmente per il trattamento dell'acqua si utilizzano resine organiche sintetiche, data la loro elevata capacità di scambio e la facilità di rigenerazione; quest'ultima è effettuata utilizzando soluzioni di sali o acidi/basi a seconda dell'applicazione.

Le resine sintetiche sono fornite in forma di piccole sfere aventi diametro compreso fra 0.04 e 1.3 mm, con una densità di 1.2-1.3 kg/L ^[10].

Le resine scambiatrici sono costituite da una matrice polimerica opportunamente reticolata recante un gran numero di gruppi funzionali attivi in grado di fissare ioni. La matrice polimerica è di tipo polistirenico oppure poliacrilico, mentre per le reticolazioni vengono intercalate unità di divinilbenzene (DVB).

A seconda del grado di reticolazione, le resine a scambio ionico possono essere gelulari o macroporose. Le gelulari hanno un valore tipico di reticolazione dell'8%, con conseguente struttura molto aperta e quindi velocità di scambio ionico molto alta. Si presentano

dall'aspetto traslucido ed hanno area superficiale tipicamente inferiore a 2 m²/g. Le resine macroporose, invece, hanno elevata area superficiale da 7 a 600 m²/g, si presentano opache e sono costituite da circa 20-25% di reticolazioni di DVB che le portano ad avere elevata porosità [10]. Grazie all'elevato grado di reticolazione, non presentano significativo rigonfiamento o restringimento a causa delle reazioni di scambio ionico, diversamente dalle resine gelulari che per la loro struttura aperta sono più soggette a questi fenomeni.

La caratteristica saliente delle resine resta, tuttavia, la loro capacità di scambio. La capacità totale di scambio della resina (numero totale dei siti disponibili per lo scambio) generalmente espressa in equivalenti per litro o kilogrammo, dipende dalla quantità di gruppi funzionali per unità di peso o di volume della resina; è un valore che si determina tramite prove sperimentali [10].

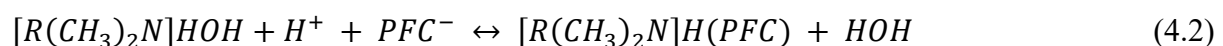
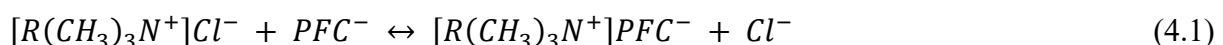
4.2 Resine a scambio anionico

Le resine a scambio anionico possono essere raggruppate in due categorie: resine anioniche forti (strong base anionic o SBA) e resine anioniche deboli (weak base anionic o WBA).

La distinzione è dovuta al valore di pKa dei gruppi funzionali presenti nelle due resine: le resine anioniche forti portano un gruppo funzionale con pka > 13, mentre le anioniche deboli hanno gruppi funzionali con pka tra 5.7 e 7.3 [10].

Le resine anioniche forti hanno un gruppo amminico quaternario con carica positiva netta sull'intero intervallo di pH da 0 a 13 e vengono impiegate per rimuovere sia anioni di acidi forti che anioni di acidi deboli dalla soluzione da trattare. I siti di scambio delle resine anioniche deboli sono costituiti da gruppi amminici terziari privi di carica positiva netta permanente, risultando attive solamente nei confronti di acidi con pKa inferiore al valore di pKa della resina stessa (pKa < 6). Le resine anioniche deboli rimuovono anioni di acidi forti, mentre non riescono a trattenere anioni di acidi deboli; tuttavia, rispetto alle anioniche forti, sono più facilmente rigenerabili [10].

Le reazioni generali di scambio con gli anioni degli acidi perfluoroalchilici di entrambe le resine sono rappresentate dall'Equazione 4.1 per le resine anioniche forti e dall'Equazione 4.2 per le resine anioniche deboli.



Nell'Equazione 4.1 $[R(CH_3)_3N^+]$ rappresenta il sito di scambio per la resina anionica forte presente in forma di sale quaternario. Per queste resine lo scambio avviene tra gli anioni in

soluzione (PFC^-) e lo ione cloruro del gruppo funzionale. L'operazione di rigenerazione di queste matrici viene eseguita con soluzioni di NaCl .

Invece nell'Equazione 4.2 viene mostrato il gruppo funzionale della resina anionica debole, rigenerabile in questo caso con soluzioni di NaOH per il ripristino dello ione idrossile.

4.3 Resine utilizzate nella sperimentazione

I composti perfluoroalchilici sono acidi forti e a pH neutro sono presenti nella loro forma anionica dissociata.

Per la loro rimozione da acque destinate al consumo umano sono state sperimentate resine a scambio anionico, ipotizzando una loro efficacia di rimozione grazie ad interazioni elettrostatiche, tra contaminante e resina, e ad un meccanismo di adsorbimento tramite interazioni idrofobiche (Figura 4.2).

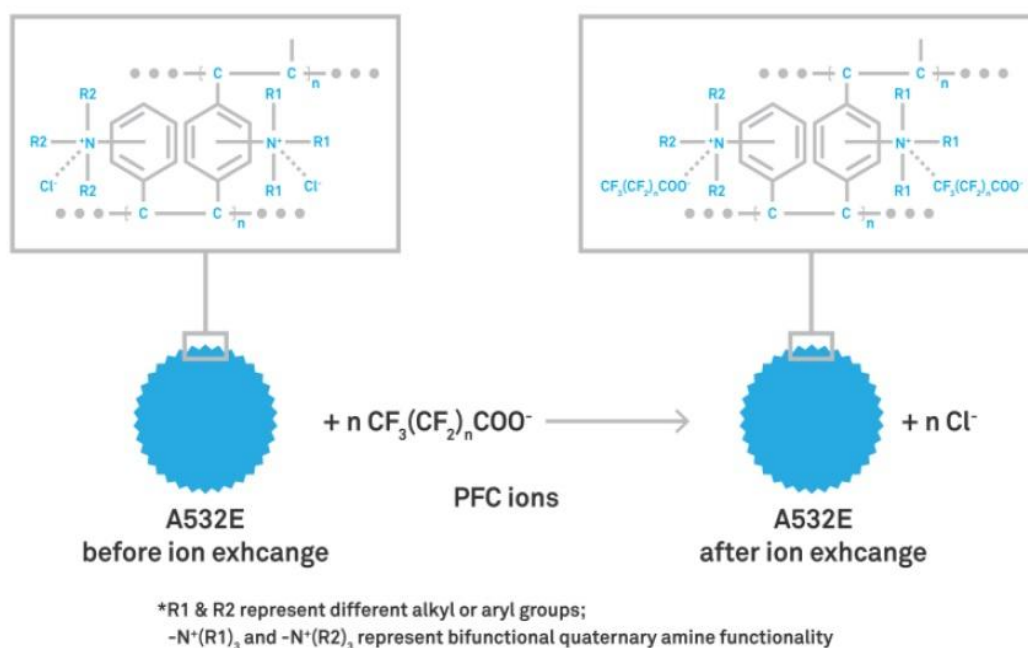


Figura 4.2: Schema di rimozione dei PFAS con la resina anionica PUROLITE[®] A532E, (<https://www.purolite.com/>)

Nelle prove eseguite in laboratorio sono state testate tre diverse tipologie di resine anioniche forti ^[11]: PUROLITE[®] A600E; PUROLITE[®] A520E; PUROLITE[®] A532E.

La Tabella 4.2 riporta le proprietà chimico-fisiche delle tre resine anioniche.

Tabella 4.2: Proprietà delle tre resine anioniche forti PUROLITE®: A600E, A520E, A532E, (<https://www.purolite.com/>)

Proprietà	PUROLITE® A600E	PUROLITE® A520E	PUROLITE® A532E
Tipologia	Gelulare	Macroporosa	Gelulare
Struttura	Gel di polistirene reticolato con DVB	Gel di polistirene reticolato con DVB	Gel di polistirene reticolato con DVB
Gruppo funzionale	Ammonio quaternario Trimetile	Ammonio quaternario Trietile	Ammina quaternaria bifunzionale
Forma ionica	Cl ⁻	Cl ⁻	Cl ⁻
Capacità totale	1.6 eq/L	0.9 eq/L	0.85 eq/L
Diametro medio	570 µm	750 µm	650 µm
Umidità trattenuta	42-45%	50-56%	36-45%
Densità al trasporto	680 g/L	680 g/L	680 g/L
Temperatura limite	100°C	100°C	100 °C
Idrofobia	Bassa	Intermedia	Elevata
Rigenerabile	SI	SI	NO

Le condizioni operative standard richiedono una velocità di flusso in esercizio pari a 8-40 volumi di letto/ora (BV/h), mentre per le operazioni di rigenerazione è di 2-5 BV/h.

Si può notare come le tre resine differiscano tra loro per struttura (gelulare o macroporosa), per natura del gruppo funzionale (con sostituenti più o meno idrofobici) ed infine per capacità totale di scambio.

Successivamente verranno analizzati i dati dell'impianto pilota mostrando, in primo luogo, come queste differenze influiscano sulla capacità di rimozione dei PFAS e, in seguito, se i risultati ottenuti siano in accordo con quelli conseguiti dalle prove di laboratorio ^[11].

4.4 Analisi dati di funzionamento

Gli impianti pilota sono stati progettati e messi in esercizio in modo da simulare il più possibile le condizioni dei test di laboratorio di riferimento ^[11], in modo da poter fare un'analisi comparativa accurata.

La portata di alimentazione in esercizio è stata impostata a 400 L/h (velocità superficiale di 8 m/h) con un tempo di contatto (τ) sull'intero volume filtrante (50 litri) di 7.5 minuti.

Nell'intero periodo di sperimentazione ogni impianto ha trattato circa 3.000.000 di litri d'acqua.

I parametri utilizzati per un confronto tra i diversi filtri sono i seguenti:

- Numero di letti trattati (*Bed Volumes* o BV): è un'unità adimensionale calcolata dividendo il volume di acqua trattato per il volume di materiale filtrante presente nel filtro, inoltre consente di fare un confronto diretto tra diversi sistemi di filtrazione;
- Rendimento % di abbattimento dei PFAS, viene calcolato con la seguente formula:

$$RENDIMENTO \% = \frac{C_{IN} - C_{OUT}}{C_{IN}} * 100 \quad (4.3)$$

dove con “C_{IN}” e “C_{OUT}” sono indicate le concentrazioni (ng/L) in ingresso e uscita.

Per quanto riguarda la trattazione successiva, oltre a considerare i dodici composti perfluoroalchilici indicati dal Legislatore, particolare attenzione verrà posta su quattro di essi: PFBA, PFBS, PFOA e PFOS. L'attenzione viene posta su questi composti per poter confrontare l'influenza che sia la lunghezza della catena alchilica, sia la natura del gruppo funzionale (carbossilico e solfonico) hanno nelle capacità di abbattimento delle varie resine. Inoltre questi 4 composti sono, complessivamente, responsabili di circa l'80% dei PFAS presenti nell'acqua grezza (Tabella 4.3).

Tabella 4.3: Concentrazione media annua di PFAS e anioni inorganici nell'acqua grezza entrante nei filtri

Parametro	Unità di misura	Valore
PFBA (PerfluoroButyric Acid)	ng/L	86
PFPeA (PerfluoroPentanoic Acid)	ng/L	50
PFBS (PerfluoroButansulfonic Acid)	ng/L	160
PFHxA (PerfluoroHexanoic Acid)	ng/L	50
PFHpA (PerfluoroHeptanoic Acid)	ng/L	11
PFHxS (PerfluoroHexansulfonic Acid)	ng/L	3
PFOA (PerfluoroOctanoic Acid)	ng/L	260
PFNA (PerfluoroNonanoic Acid)	ng/L	< 2
PFDA (PerfluoroDecanoic Acid)	ng/L	< 2
PFOS (PerfluoroOctansulfonic Acid)	ng/L	10
PFUnA (PerfluoroUndecanoic Acid)	ng/L	< 2
PFDoA (PerfluoroDodecanoic Acid)	ng/L	< 5
Cloruri		
	mg/L	6
Solfati		
	mg/L	51
Nitrati		
	mg/L	13
Cromo esavalente		
	µg/L	4.2

Gli impianti pilota sono stati monitorati per l'intero anno 2016 da gennaio a novembre.

In Figura 4.3 viene mostrato l'andamento della concentrazione dei PFAS nell'acqua in ingresso.

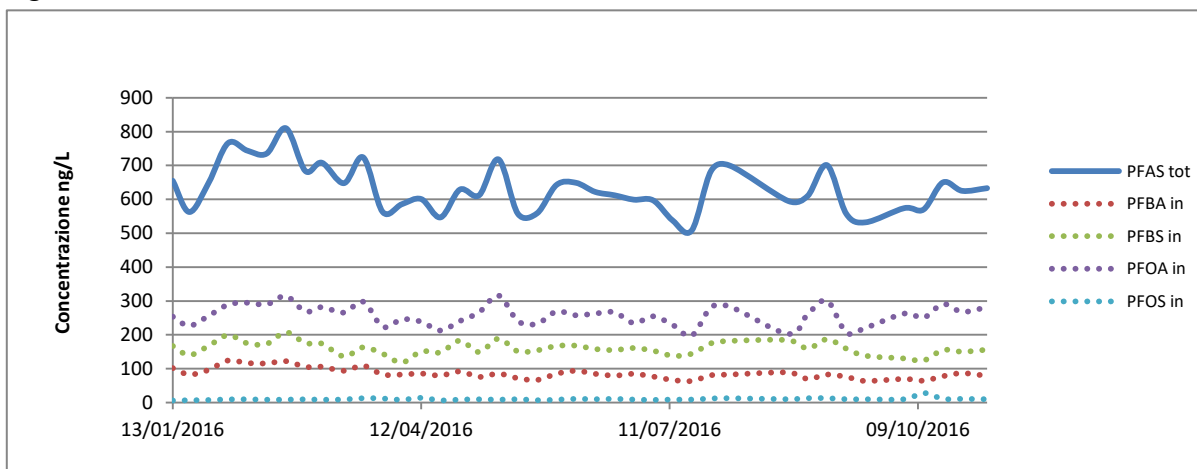


Figura 4.3: Concentrazione nel tempo dei PFAS in ingresso agli impianti pilota

Si può osservare come la concentrazione dei PFAS in ingresso sia rimasta pressoché costante durante l'intero periodo della sperimentazione.

Vediamo ora l'effetto che hanno avuto le tre resine testate sulle concentrazioni dei PFAS in uscita da ognuna di esse (Figura 4.4).

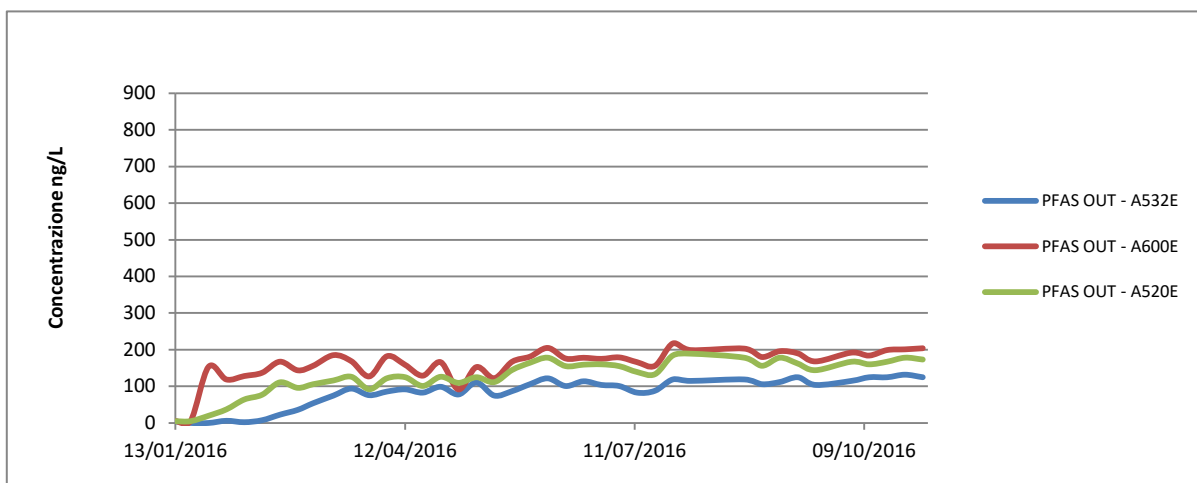


Figura 4.4: Concentrazione nel tempo dei PFAS in uscita dagli impianti pilota

Tutte e tre le resine mostrano una elevata efficienza, mantenendo per l'intero periodo di prova una capacità di rimozione superiore al 70%, evidenziando come le resine sperimentate siano in grado di rimuovere i PFAS abbassando la loro concentrazione totale.

Si osserva infatti come la media dei dodici PFAS in ingresso sia attorno al valore di 630 ng/L, mentre in uscita dai tre impianti abbiamo in ordine le seguenti concentrazioni medie: 84 ng/L per la PUROLITE® A532E, 132 ng/L per la PUROLITE® A520E e 162 ng/L per la PUROLITE® A600E. Questi dati comunque nulla dicono sulla diversa capacità delle resine di rimuovere composti a catena corta rispetto a quelli a catena lunga.

4.5 Efficienza di rimozione in funzione alla caratteristiche dei PFAS

I dati di letteratura evidenziano come critici per i processi di rimozione due parametri: la lunghezza della catena alchilica fluorurata e la natura del gruppo funzionale (carbossilico o solfonico). La seguente trattazione è dedicata all'analisi dell'influenza di questi parametri sulla capacità di rimozione da parte delle resine a scambio ionico per i quattro composti traccianti (PFOS, PFOA, PFBS, PFBA).

Nelle Figure 4.5, 4.6, 4.7, sono riportate le concentrazioni in uscita per i quattro PFAS considerati al variare della resina utilizzata.

Per le concentrazioni in ingresso si fa riferimento alla Figura 4.3.

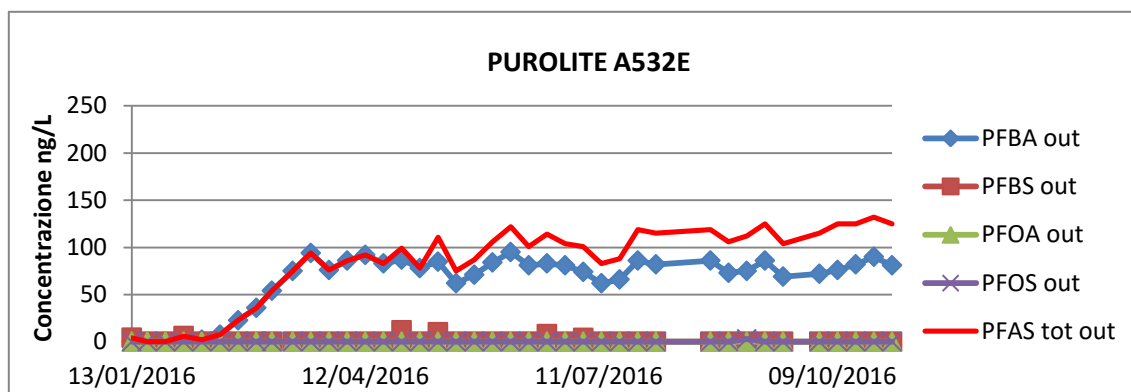


Figura 4.5: Concentrazione in uscita dei quattro composti traccianti e dei PFAS totali dalla A532E

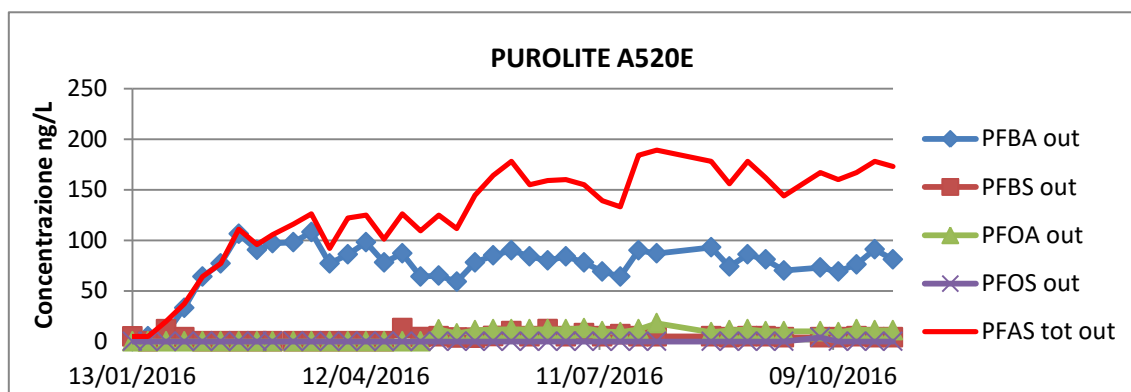


Figura 4.6: Concentrazione in uscita dei quattro composti traccianti e dei PFAS totali dalla A520E

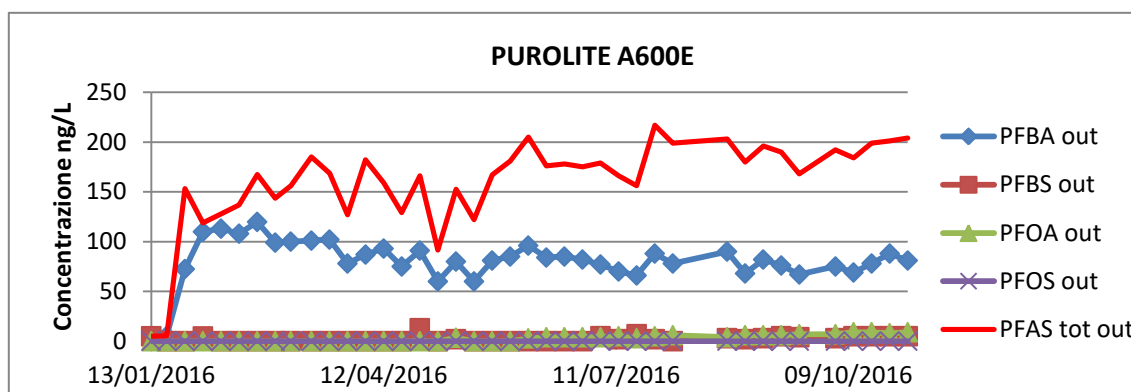


Figura 4.7: Concentrazione in uscita dei quattro composti traccianti e dei PFAS totali dalla A600E

Si osserva immediatamente come la lunghezza di catena ed i gruppi funzionali influiscano in modo significativo sulla capacità di rimozione del filtro.

Tutte e tre le resine mostrano un comportamento simile: alta efficienza per i composti perfluoroalchilici con catene lunghe e per composti con catena corta ma aventi gruppo funzionale solfonico, mentre bassa efficienza di rimozione per composti perfluoroalchilici corti aventi gruppo funzionale terminale carbossilico.

Dopo un breve periodo caratterizzato da efficienze di abbattimento superiori all'80% per tutti i PFAS si osserva un rapido e progressivo decadimento delle prestazioni del filtro nei confronti del PFBA, il quale non viene più trattenuto rilevando una concentrazione in uscita pari a quella di ingresso. Nel caso dei composti a catena lunga (PFOA e PFOS) e nel caso del PFBS invece, per tutte e tre le resine testate, non si sono evidenziati cali di efficienza avendo sempre valori di rendimento percentuale sopra il 95% per ognuno dei tre contaminanti.

Il PFBA è il composto che satura le resine più rapidamente e quindi lo si osserva per primo in uscita, poi in successione compaiono gli altri carbossilici a catena crescente.

In Figura 4.8 si evidenzia questo comportamento.

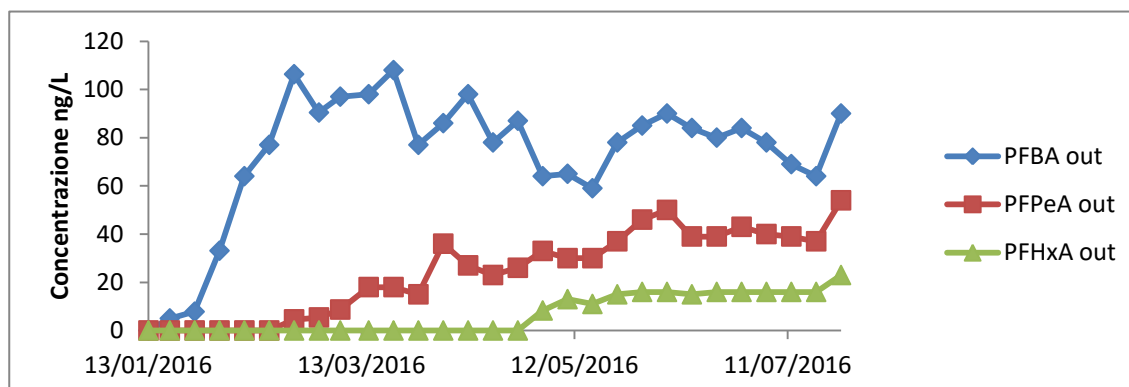


Figura 4.8: Concentrazioni di PFBA, PFPeA, PFHxA in uscita dalla resina PUROLITE A520E.

Questi risultati sono in linea con quelli ottenuti in laboratorio ^[11] e riflettono anche le prestazioni dei filtri a carboni attivi in uso da Acque del Chiampo ^[4].

Tuttavia i filtri a carbone attivo si differenziano per un aspetto fondamentale da quelli a resine: il carbone attivo, una volta raggiunta la saturazione del filtro per i composti a catena corta con gruppo funzionale carbossilico, tende a rilasciarli, ottenendo una concentrazione in uscita superiore a quella in ingresso dal filtro ^[4]; invece questo fenomeno per le resine a scambio ionico non si presenta: una volta raggiunta la saturazione del filtro, la concentrazione in uscita resta uguale a quella in ingresso.

4.6 Confronto tra le tre resine

Dai risultati precedentemente esposti, l'unico composto, dei quattro traccianti monitorati, grazie al quale è possibile eseguire una valutazione comparativa delle tre resine testate è il PFBA. Infatti solo di quest'ultimo si riesce a ricavare una curva completa di rendimento da 100% a 0% per le tre resine, che consente l'individuazione della resina con maggior efficienza di rimozione e permette così di identificare le proprietà che maggiormente influiscono sulla rimozione di composti perfluoroalchilici da acque destinate al consumo umano.

In Figura 4.9 si riporta in ordinata il rendimento percentuale contro il numero di letti trattati (BV) da ogni resina per il composto PFBA.

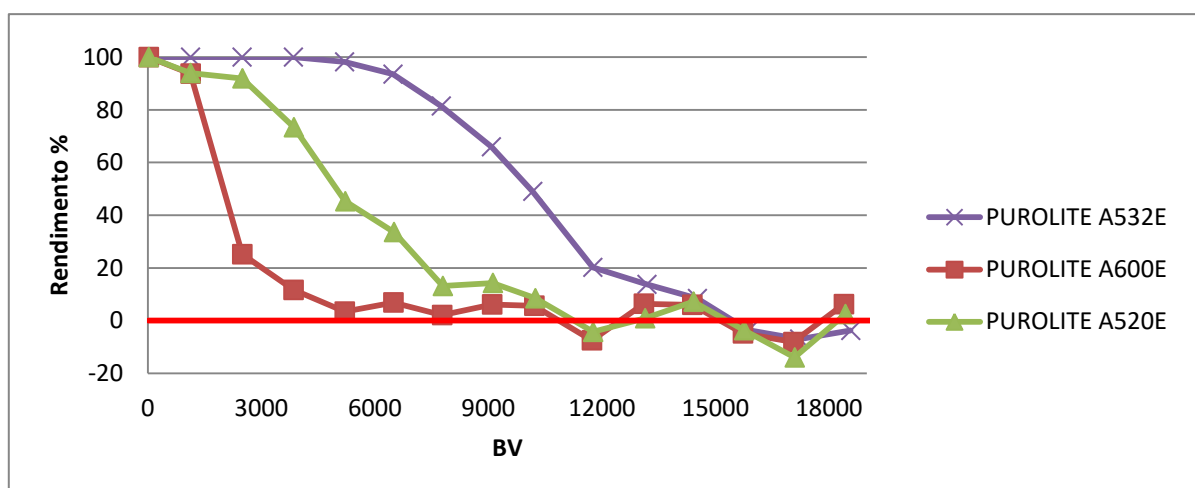


Figura 4.9: Andamento del rendimento percentuale delle tre resine testate per il composto PFBA in funzione del numero di letti trattati (BV)

I valori di rendimento negativi sono dovuti all'incertezza strumentale del metodo analitico. Dal grafico appare chiaramente come la capacità di rimozione di PFBA della resina PUROLITE[®] A532E sia notevolmente superiore rispetto alle altre due resine, in particolare si ha una capacità di abbattimento per le tre resine nell'ordine: A532E >> A520E > A600E.

La resina A600E raggiunge il valore di rendimento minimo circa pari a zero (concentrazione in ingresso uguale a quella in uscita) dopo 7800 BV, la A520E a 12000 BV, infine la A532E ha rendimento nullo rispetto al PFBA a 16000 BV.

Dalla tabella che riporta la proprietà delle resine si nota come la A532E e la A600E, seppure abbiano la stessa porosità (gelulari) rispetto alla A520E macroporosa, si trovano ai due estremi a livello di performance; quindi si deduce che i risultati ottenuti non sembrano mostrare un'influenza rilevante della porosità sull'efficienza di rimozione.

Per quanto riguarda la natura dei gruppi funzionali presenti sulla resina, i dati di scambio mostrano come l'idrofobicità del gruppo funzionale sale di ammonio quaternario giochi un ruolo chiave nello spiegare le differenze riscontrate in termini di capacità di scambio.

La A600E, che ha un gruppo funzionale idrofilo trimetile, mostra la minor capacità di scambio per il PFBA.

La resina A520E, che invece porta un gruppo trietilico leggermente idrofobo, mostra una capacità di scambio intermedia.

Infine la A532E, avente un gruppo di n-alchilammina quaternaria bifunzionale altamente idrofobico (struttura chimica di dettaglio non nota in quanto proprietaria e non rivelata dal produttore), è di gran lunga la resina più efficiente nella rimozione di PFBA.

Da ciò si conferma quanto ottenuto dalle prove in laboratorio ^[11]: il gruppo funzionale altamente idrofobico ha una maggiore affinità per gli anioni PFAS a catena corta.

4.7 Capacità di rimozione

L'analisi seguente è rivolta alla quantificazione della capacità di rimozione delle sostanze perfluoroalchiliche da parte dei tre filtri pilota testati. I dati ottenuti verranno quindi confrontati sia con i risultati ottenuti nelle prove eseguite su scala di laboratorio ^[11], sia con i dati di rimozione del PFBA ottenuti per i filtri a carboni attivi in funzione presso il centro idrico Madonna dei Prati.

Si definisce *capacità massima di rimozione* la quantità, espressa in microgrammi (μg), di uno specifico contaminante trattenuta da un grammo di materiale filtrante al raggiungimento del punto di esaurimento, ovvero nella condizione in cui la concentrazione di inquinante (da rimuovere) in ingresso al filtro è uguale a quella in uscita.

Il calcolo consiste nell'integrare nel tempo la portata istantanea e la concentrazione dello specifico PFAS, calcolandone così la quantità totale rimossa. Da questo valore, diviso per la massa di resine o carbone contenuta nel filtro, si ottiene la capacità massima di rimozione.

Dopo 55.000 BV trattati durante l'intera sperimentazione, solo il PFBA ha raggiunto il punto di esaurimento, consentendo così di ricavare un valore preciso di capacità di rimozione. Per gli altri tre PFAS traccianti vengono riportati i valori di capacità di rimozione ottenuta fino ai

BV indicati, specificando tuttavia, come la capacità del filtro sia nettamente superiore non avendo mostrato cali di rendimento per PFBS, PFOA e PFOS (Tabella 4.4).

Tabella 4.4: Valori di capacità massima di rimozione in [$\mu\text{g/g}$], per ogni resina, dei quattro PFAS considerati

Resina	PFBA [$\mu\text{g/g}$]	PFBS [$\mu\text{g/g}$]	PFOA [$\mu\text{g/g}$]	PFOS [$\mu\text{g/g}$]
PUROLITE A532E	1.6	>13	>22	>0.9
PUROLITE A600E	0.3	>13	>22	>0.9
PUROLITE A520E	0.8	>13	>22	>0.9

I dati riportati in tabella indicano che la capacità di rimozione per le molecole a catena lunga (PFOA) sia nettamente superiore rispetto ai PFAS a catena corta (PFBA) con medesimo gruppo funzionale. Inoltre il gruppo funzionale solfonico presente nel PFBS incrementa notevolmente la capacità di rimozione delle resine a scambio anionico se confrontato con il PFBA.

L'anomalo dato del PFOS è da attribuire alla sua bassa concentrazione in ingresso.

La resina A532E ha una capacità di rimozione doppia rispetto alla A520E e cinque volte superiore alla A600E, considerando come riferimento il PFBA. Questo comportamento, pur essendo in linea con quanto ottenuto in laboratorio, mostra una differenza relativamente ai valori di capacità trovati ^[11]. La capacità di rimozione ricavata in questi impianti pilota (per il PFBA) è circa la metà di quella ottenuta negli esperimenti in laboratorio, sebbene i rapporti di capacità tra le tre differenti resine siano rimasti costanti (Tabella 4.5).

Tabella 4.5: Rapporto di capacità di rimozione del PFBA in funzione delle caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua trattata

Filtri	PFBA laboratorio [$\mu\text{g/g}$]	PFBA pilota [$\mu\text{g/g}$]	Rapporto
PUROLITE A532E	3.3	1.6	≈ 2
PUROLITE A600E	0.6	0.3	≈ 2
PUROLITE A520E	1.5	0.8	≈ 2
CARBONE	2.3	1.1	≈ 2

Lo stesso risultato è stato riscontrato sul carbone attivo in utilizzo nei filtri di Acque del Chiampo, durante il periodo della sperimentazione: carbone attivo vegetale rigenerato, avente mesh 12x40 e superficie specifica maggiore di $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Per quest'ultimo, in riferimento al composto PFBA, è stata ricavata una capacità di rimozione di $1.1 \mu\text{g/L}$, rispetto ai $2.3 \mu\text{g/L}$ ottenuti dallo stesso carbone (sebbene nuovo) impiegato due anni prima della presente prova. Tuttavia il rapporto delle capacità tra il carbone e le tre resine è rimasto anche in questo caso costante.

È necessario specificare che la capacità del carbone attivo, rispetto al PFBA, è calcolata fino al momento in cui la concentrazione in uscita uguaglia quella d'ingresso; tuttavia si deve

considerare che il carbone tende poi a rilasciare parte del PFBA adsorbito durante l'utilizzo successivo.

Le differenze, ottenute tra le prove in laboratorio e quelle dell'impianto, sono probabilmente imputabili alle differenti caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua trattata e non ad un diverso funzionamento delle matrici filtranti per la costanza riscontrata nel rapporto tra le capacità di rimozione.

Considerando che le concentrazioni di PFAS nelle acque in ingresso delle prove in laboratorio e quelle in ingresso agli impianti di Acque del Chiampo negli anni 2014-2015 presentavano una concentrazione media di PFAS totali pari a 1100 ng/L e nello specifico 215 ng/L di PFBA contro, invece, una concentrazione media dell'acqua in ingresso nelle tre sperimentazioni in impianto pilota di 650 ng/L per i PFAS totali e di 87 ng/L per il PFBA. Tutto ciò conferma la teoria della formazione di micelle ipotizzata dagli esperimenti in laboratorio ^[11], in cui la maggior capacità di rimozione di queste sostanze è attribuita alla formazione di strutture molecolari quali micelle, emi-celle o addirittura aggregati di micelle, i quali si formano a determinate concentrazioni di PFAS. Se la soluzione è diluita, minori sono le probabilità di formazione di queste strutture micellari. Infine si calcoli che le prove di laboratorio sono state eseguite su una matrice acquosa diversa: si tratta di una matrice con un contenuto di sostanza organica e possibili contaminanti, diversa rispetto alle prove effettuate. In conclusione si evidenzia l'elevata differenza di capacità di rimozione della A532E (per il PFBA) rispetto alle resine A520E, A600E ed al carbone attivo. Tuttavia si sottolinea che le resine, nei test in laboratorio ^[11], hanno mostrato il vantaggio di poter essere facilmente rigenerate *in situ*, con soluzioni diluite di cloruro di ammonio e cloruro di sodio, riacquistando nuovamente capacità di rimozione di PFBA.

4.8 Test di rigenerazione

Le resine A520E e A600E sono state sottoposte a rigenerazione, utilizzando soluzioni costituite da miscele acquose di sali inorganici quali NaCl, NH₄OH/NH₄Cl o da miscele con solvente (miscela di etanolo 60% e isopropanolo 40%).

Inizialmente si è utilizzata la soluzione che, nei test di laboratorio, ha mostrato risultati promettenti, ovvero quella acquosa con i sali inorganici ^[11].

Oltre all'efficienza di rigenerazione, il suo utilizzo risulterebbe favorevole, in quanto la soluzione rigenerante è molto diluita e non tossica, quindi di possibile applicazione su scala industriale per acque destinate al consumo umano.

Dopo questo primo test, si è voluto sperimentare l'effetto su scala pilota di una rigenerazione con solvente.

4.8.1 Prima prova di rigenerazione

La prima prova di rigenerazione è stata effettuata a 20000 BV dove le resine interessate avevano già raggiunto saturazione per il PFBA.

Sono state utilizzate due diverse soluzioni rigeneranti nel seguente ordine:

- Soluzione acquosa al 10% di NaCl;
- Soluzione acquosa al 0.5% di NH₄OH + 0.5% di NH₄Cl.

Le soluzioni preparate, vengono dosate nel flusso in ingresso tramite pompe dosatrici.

Ciascuna rigenerazione è costituita dalle seguenti quattro fasi:

1. Controlavaggio: 10 minuti a 200 L/h di acqua, velocità superficiale: 4 m/h;
2. Rigenerazione: 40 minuti a 320 L/h, 215 litri di eluato prodotto, velocità superficiale: 6.5 m/h;
3. Risciacquo lento: 30 minuti a 200 L/h di acqua, velocità superficiale: 4 m/h;
4. Lavaggio finale: 10 minuti a 400 L/h di acqua, velocità superficiale: 8 m/h.

I risultati della rigenerazione di entrambe le resine sono riportati nella Tabella 4.6, in termini di percentuale di quantità di PFBA rimossa rispetto a quella trattenuta durante l'esercizio.

Tabella 4.6: Risultati della prima prova di rigenerazione delle resine A520E e A600E

Resina	PFBA trattenuto	PFBA rimosso	% di resina rigenerata
PUROLITE A600E	11125 µg	172 µg	1.5 %
PUROLITE A520E	28594 µg	650 µg	2.3 %

Appare evidente come la rigenerazione non abbia prodotto i risultati aspettati: la resina A600E è stata rigenerata solamente dell'1.5% mentre la A520E del 2.3%.

Questo risultato non è in accordo con i risultati ottenuti con le prove eseguite in laboratorio ^[11], dove la soluzione 0.5% di NH₄OH con 0.5% di NH₄Cl si era mostrata come la più efficiente per la rigenerazione delle due resine considerate.

4.8.2 Seconda prova di rigenerazione

Visti i risultati ottenuti dalla prima prova di rigenerazione e prima di ritenere questa operazione non applicabile su scala industriale si è deciso di ripetere il test con soluzioni acquose di sali inorganici e di sperimentare anche la rigenerazione con solvente.

Va sottolineato che la rigenerazione a solvente è una pratica difficilmente attuabile su scala reale, visti i problemi di sicurezza (rischio di incendio e di esplosione) e di salute (possibile contaminazione delle acque potabili con residui di solvente).

La rigenerazione è stata eseguita a 57000 BV, quindi ad un valore più alto di volumi trattati.

Le soluzioni utilizzate, nella sequenza riportata, sono:

- Soluzione acquosa al 10% di NaCl;
- Soluzione acquosa al 1% di NH_4OH + 1% di NH_4Cl .
- Soluzione: 30% di miscela 60% etanolo, 40% isopropanolo + 1% di NaOH in acqua.

Anche in questo caso le soluzioni preparate, vengono dosate nel flusso in ingresso alle concentrazioni desiderate tramite le pompe dosatrici.

Le fasi delle rigenerazioni sono le seguenti:

1. Controlavaggio: 10 minuti a 300 L/h con acqua, velocità superficiale: 6 m/h;
2. Rigenerazione: 30 minuti a 160 L/h, 80 litri di eluato prodotto, velocità superficiale: 3 m/h;
3. Risciacquo lento: 30 minuti a 160 L/h con acqua, velocità superficiale: 3 m/h;
4. Lavaggio finale: 10 minuti a 400 L/h con acqua, velocità superficiale: 8 m/h.

Per la rigenerazione a solvente sono state impostate diverse condizioni di rigenerazione:

1. Controlavaggio: 10 minuti a 300 L/h con acqua, velocità superficiale: 6 m/h;
2. Rigenerazione: 60 minuti a 83 L/h, 83 litri di eluato prodotto, velocità superficiale: 1.7 m/h;
3. Fuori servizio: 60 minuti con valvole chiuse, velocità superficiale: 0 m/h;
4. Risciacquo lento: 30 minuti a 83 L/h con acqua, velocità superficiale: 1.7 m/h;
5. Lavaggio finale: 20 minuti a 400 L/h con acqua, velocità superficiale: 8 m/h.

I risultati della rigenerazione di entrambe le resine sono riportati in Tabella 4.7.

Tabella 4.7: Risultati della seconda prova di rigenerazione delle resine A520E e A600E

Resina	PFBA trattenuto	PFBA rimosso	% di resina rigenerata
PUROLITE A600E	11125 μg	18 μg	0.16 %
PUROLITE A520E	28594 μg	23 μg	0.08 %

Dopo questi risultati, si può concludere che l'operazione di rigenerazione delle resine anioniche forti da composti perfluoroalchilici non sia applicabile su scala pilota, o almeno con le soluzioni sperimentate, poiché nemmeno l'impiego di un solvente ha dato risultati soddisfacenti.

Tuttavia andando ad analizzare gli anioni inorganici presenti nell'acqua, in competizione con i PFAS per i siti di scambio della resina, sono state rilevate quantità elevate nei reflui di rigenerazione. Si può quindi affermare che le rigenerazioni siano state efficaci per gli anioni come nitrati (NO_3^-), solfati (SO_4^{2-}), cromati (CrO_4^{2-}) trattenuti dalla resina, ma non altrettanto per gli acidi perfluoroalchilici.

Conclusioni

Lo scopo di questo lavoro è stata la sperimentazione, su un impianto pilota, di resine anioniche forti per la rimozione di PFAS da acqua destinata al consumo umano.

Sono state analizzate tre resine utilizzando in ogni esperimento 50 Litri di resina, si è operato in continuo ad una portata oraria di 400 L/h e monitorato l'impianto settimanalmente per undici mesi. Le tre resine hanno mostrato un'elevata efficienza di abbattimento dei PFAS totali, mantenendo per l'intero periodo di prova (57000 BV trattati) una capacità di rimozione superiore al 70%. Tuttavia l'efficacia di rimozione dei PFAS risulta fortemente influenzata da:

- lunghezza della catena perfluoroalchilica;
- gruppo funzionale del PFAS;
- gruppo funzionale della resina.

La maggiore efficienza di rimozione si è riscontrata per i composti perfluoroalchilici a catena lunga. Per essi, la natura del gruppo funzionale (carbossilico e solfonico) non si è rivelato determinante ed entrambi sono stati trattenuti quantitativamente.

Nel caso invece dei PFAS a catena corta l'efficienza di rimozione è stata soddisfacente per i composti con gruppo funzionale solfonico (PFBS) e significativamente ridotta per quelli con gruppo funzionale carbossilico (PFBA). Dopo pochi mesi i filtri hanno mostrato un rapido e progressivo decadimento delle prestazioni nei confronti del PFBA; invece per i composti lunghi (PFOA e PFOS) e per il PFBS non si sono evidenziati cali di efficienza: si mantiene per l'intera sperimentazione un valore di rendimento percentuale sempre sopra il 95%. L'adsorbimento su carbone attivo presenta un comportamento simile, indicando quindi l'esistenza di analogie nel meccanismo di rimozione con le resine a scambio ionico.

Tuttavia una differenza rilevante tra i due è stata riscontrata: il carbone attivo, una volta raggiunta la saturazione del filtro dal PFBA, tende a rilasciare in soluzione parte di quello precedentemente adsorbito (efficienza di rimozione negativa), provocando una concentrazione in uscita superiore di quella in ingresso al filtro; invece questo fenomeno per le resine a scambio ionico non si presenta: anche dopo aver raggiunto la saturazione non si evidenziano mai fenomeni di efficienza negativa.

L'idrofobicità dei sostituenti del gruppo funzionale delle resine gioca un ruolo chiave sulla capacità di scambio. Si nota infatti che la resina A532E, che reca un gruppo funzionale fortemente idrofobico del tipo n-alchilammina quaternaria bifunzionale, ha la massima efficienza di rimozione rispetto al composto più critico ovvero il PFBA.

La capacità di assorbimento per il PFBA quindi è direttamente proporzionale all'idrofobicità dei gruppi funzionali delle tre resine: A532E >> A520E > A600E.

Diversamente la porosità della matrice non influisce sull'efficienza di rimozione: le resine A532E e A600E, pur avendo la stessa porosità (gelulari) rispetto alla A520E macroporosa, si trovano ai due estremi a livello di performance. Poiché infatti la A520 è una resina macroporosa, essa presenta una superficie specifica molto superiore rispetto alle resine gelulari. Ne deriva che se i fenomeni di adsorbimento avessero un'incidenza significativa nei meccanismi di rimozione, la resina A520 dovrebbe presentare la massima efficienza di rimozione.

Tutti questi risultati rispecchiano quelli ottenuti dalle prove sperimentali eseguite in laboratorio. Va tuttavia sottolineato che i test su scala pilota hanno rivelato significative discrepanze rispetto ai test di laboratorio sia in termini di capacità totali di rimozione che in termini di possibilità di rigenerazione. Nell'impianto pilota la quantità complessiva di PFBA trattenuto dalle singole resine è circa il 50% inferiore rispetto ai test di laboratorio.

E' significativo notare che anche il carbone attivo in utilizzo presso la centrale idrica durante lo stesso periodo della sperimentazione, ha mostrato un dimezzamento della capacità rispetto allo stesso carbone testato due anni prima. Indagando sulle possibili cause di tale comportamento, è stata riscontrata una differenza di concentrazione di PFAS nell'acqua alimentata ai filtri. I test pilota sono stati infatti eseguiti con concentrazioni di PFAS pari a circa la metà di quelle utilizzate durante i test di laboratorio e nell'esercizio dei carboni testati due anni prima. Tutto questo sembra poter confermare la teoria della formazione di micelle, ipotizzata durante le prove di laboratorio, attribuendo alla formazione di queste strutture una maggior capacità di rimozione dei PFAS in soluzione. Infatti minori concentrazioni di PFAS comportano minore formazione di micelle con conseguente minore efficienza del sistema di rimozione.

Infine contrariamente alle prove di laboratorio, su scala pilota le operazioni di rigenerazione con soluzione diluite di sali inorganici non tossici non si sono dimostrate efficaci, nemmeno con l'ausilio di un solvente. Le resine sono state efficacemente rigenerate solo rispetto agli anioni tradizionali quali nitrati, solfati e cromati. Incidentalmente si fa notare che le resine si sono dimostrate particolarmente efficaci nell'abbattere anche le tracce di cromo esavalente presente nelle acque (sostanza particolarmente pericolosa per le sue spiccate proprietà cancerogene).

Concludendo, visto la buona efficienza di rimozione mostrata, è possibile ritenere applicabile l'utilizzo di resine a scambio anionico in impianti reali per la rimozione di PFAS da acque potabili. Si può ipotizzare un'applicazione sinergica del carbone attivo e delle resine ricorrendo a soluzioni ibride. Un primo stadio a carbone attivo è dedicato alla rimozione di macro-inquinanti e PFAS a catena lunga, un secondo stadio di affinamento a resine è dedicato alla sola rimozione dei PFAS a catena corta. Va tuttavia sottolineata l'impossibilità di rigenerazione in situ (analogamente al carbone attivo).

Riferimenti Bibliografici

- 1- A. Zaggia, *Sintesi e caratterizzazione di molecole e di polimeri fluorurati per il trattamento di superfici*, Padova 2006
- 2- A.Ostlund, *Removal Efficiency of Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in Drinking Water*, Uppsala 2015
- 3- Regione del Veneto, *Contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nelle acque ad uso umano. Documento di sintesi*, Venezia 2014
- 4- D.Meneghello, *Studio della tecnica di rimozione mediante carboni attivi di sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) da acque contaminate*, Padova 2014-2015
- 5- A.Pellizzaro, *Sviluppo di un metodo UPLC-MS/MS per la determinazione di acidi perfluoroalchilici: controlli e monitoraggio di una contaminazione di acque sotterranee destinate al consumo umano*, Venezia 2014-2015
- 6- A.Ceconato, A. Chiorboli, *Contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche (PFAS): interventi per il contenimento della diffusione dei contaminanti nell'acqua potabile*, in occasione di Ecomondo, Rimini 2016
- 7- D. Cracco, M. Fant, A. Pellizzaro, *Sviluppo e messa a punto di una metodica di determinazione di sostanze perfluoroalchiliche*, in Lab: Il Mondo del Laboratorio, Milano 2015
- 8- L.Conte, L.Falletti, M.Fant, A.Pellizzaro, A.Zaggia, *Identification and quantification of linear and branched isomers of perfluorooctanoic and perfluorooctane sulfonic acids in contaminated groundwater in the veneto region*, in Journal of Chromatography A, 2017
- 9- L.A.M.B Dudley, *Removal of Perfluorinated Compounds by Powered Activated Carbon, Superfine Powered Activated Carbon, and Anion Exchange Resins*, Raleigh 2012
- 10- A.A. V.V., *MWH's Water Treatment. Principles and Design*, John Wiley & Sons Editore, Hoboken 2012
- 11- A.Chiorboli, L.Conte, L.Falletti, M.Fant, A.Pellizzaro, A.Zaggia, *Use of strong anion Exchange resins for the removal of perfluoroalkylated substances from contaminated drinking water in batch and continuous pilot plants*, in Water Research, 2015

Siti Web

<http://www.arpa.veneto.it> (20/12/2018)

<https://www.acquedelchiampospa.it/> (03/07/2017)

<https://www.cillit.it/> (05/01/2016)

<https://www.purolite.com/> (20/11/2016)