

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN SCIENZE E TECNOLOGIE PER L'AMBIENTE

***Metodi di decontaminazione da PFAS descritti nella letteratura del
2022***

Relatore: Prof. Valerio Di Marco

Laureando: Giuseppe Cavion
Matricola n. 1224940

Anno Accademico 2021/2022

*"Quando avranno inquinato l'ultimo fiume, abbattuto l'ultimo albero,
preso l'ultimo bisonte, pescato l'ultimo pesce, solo allora si accorgeranno di
non poter mangiare il denaro accumulato nelle loro banche "*

Toro Seduto

INDICE

RIASSUNTO	3
CAPITOLO 1	4
1.1 Classificazione e Nomenclatura	4
1.2 Proprietà chimiche e fisiche	5
1.3 Utilizzo	5
1.4 Impatto ambientale	5
1.5 Caso in Veneto	6
1.6 Scopo della tesi	7
CAPITOLO 2	8
2.1 Metodi fisici	9
2.1.1 Adsorbimento mediante carboni attivi granulari (CAG)	9
2.1.2 Adsorbimento tramite resine a scambio ionico	10
2.2 Metodi chimici	12
2.2.1 Degradazione termica	12
2.2.2 Sonolisi	13
2.2.3 Degradazione elettrochimica	14
2.3 Metodi biologici o biodegradazione	15
2.3.1 Degradazione batterica	15
2.3.2 Degradazione fungina	16
2.3.3 Fitodepurazione	17
2.3.4 Fitorisanamento	19
CONCLUSIONI	22
BIBLIOGRAFIA e SITOGRAFIA	23

RIASSUNTO

L'inquinamento è da considerarsi una delle peggiori avversità che affliggono il nostro pianeta e che, a partire dalla rivoluzione industriale inglese della seconda metà del XVII secolo, mostra sempre più i suoi effetti deleteri sulla natura. Spetta all'essere umano, avvalendosi di sempre nuove, più specifiche e sofisticate conoscenze, trovare soluzioni a questi problemi causati tra l'altro dalle sue stesse azioni.

Questo elaborato vuole soffermarsi su una classe degli innumerevoli inquinanti che, utilizzati in molti campi industriali (militare, aerospaziale, tessile e molti altri), si sono rilevati particolarmente dannosi per l'intero ecosistema manifestando anche effetti negativi non solo nell'ambiente circostante ma anche negli organismi viventi e nell'uomo: le sostanze poli- e per-fluoroalchiliche meglio note con l'acronimo PFAS.

Nella prima parte introduttiva sono illustrate le proprietà chimico-fisiche, le loro applicazioni e l'impatto ambientale che queste molecole producono. Viene anche analizzato un caso di contaminazione che ha visto tre province della regione Veneto come protagoniste, col successivo monitoraggio delle conseguenze tossicologiche che questi composti hanno evidenziato nella salute della popolazione esposta.

Nel secondo capitolo vengono invece esaminate alcune tecniche già in atto o in fase di sperimentazione per l'abbattimento dei PFAS, al fine di cercare di ridurre la presenza nell'ambiente e rendere così la loro concentrazione tollerabile ed in linea coi limiti legislativi.

CAPITOLO 1

PFAS (*Poly- and per-Fluoroalkyl Substances*) è il termine utilizzato per indicare una classe di circa 4700 differenti molecole sintetiche organofluorurate di origine industriale formate da una catena alchilica lineare o ramificata di lunghezza variabile, in genere da 4 a 14 atomi di carbonio, parzialmente (poli-) o completamente (per-) fluorurate e da un gruppo funzionale terminale. La loro ubiquitaria presenza nelle diverse matrici ambientali (aria, acqua, suolo) e la recente scoperta della loro tossicità hanno permesso di catalogare queste sostanze come inquinanti emergenti.

1.1 Classificazione e Nomenclatura

Queste sostanze possono essere divise principalmente in due categorie: polimeri e non polimeri (Figura 1). I primi sono suddivisi ulteriormente in fluoropolimeri (FP), polimeri fluorurati a catena laterale e perfluoropolietteri (PFPE), mentre i secondi sono rappresentati da perfluoroalcanfluoruri di solfonile (PASF $C_nF_{2n+1}SO_2F$), ioduri perfluoroalchili (PFPIA $C_nF_{2n+1}I$), per- e polifluoroalchileteri (PFPA) e acidi per/poli fluoroalchilici (PFAA $C_nF_{2n+1}R$).

Quest'ultima categoria, a seconda del gruppo terminale, comprende poi gli acidi perfluorosolfonici (PFSA) e gli acidi perfluorocarbossilici (PFCA). A queste due classi appartengono i PFAS più noti che sono rispettivamente l'acido perfluoroottansolfonico (PFOS) e l'acido perfluoroottanoico (PFOA), un tensioattivo utilizzato nella polimerizzazione del politetrafluoroetilene (PTFE) comunemente noto come Teflon[®] e del Gore-Tex[®], entrambi prodotti con eccellenti proprietà idrorepellenti e oleorepellenti.

I PFAS possono inoltre essere classificati sulla base del numero di atomi di carbonio che costituiscono la catena carboniosa distinguendoli in composti a catena corta e a catena lunga: nei primi il numero di atomi di carbonio è inferiore a sei, nei secondi è superiore.^[1]

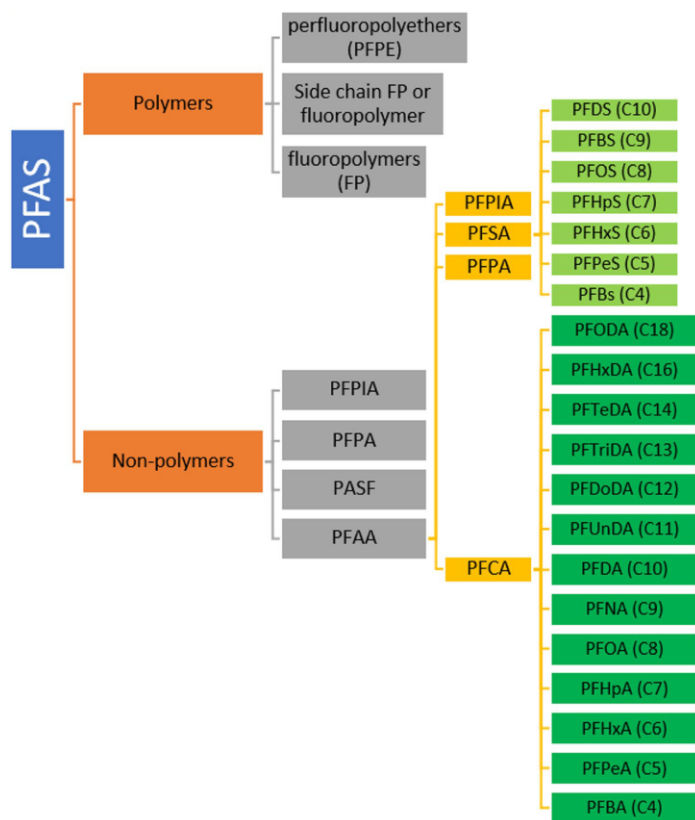


Fig 1: Classificazione dei PFAS. (Ambaye T.G. et al., 2022)

1.2 Proprietà chimiche e fisiche

Una delle caratteristiche più particolari che contraddistinguono le sostanze perfluoroalchiliche è la stabilità del forte legame C-F (energia di dissociazione $E = 480$ kJ/mole), attribuibile all'elevata elettronegatività e alle piccole dimensioni atomiche del fluoro. La conseguenza è che queste molecole sono chimicamente e termicamente stabili sotto i 300°C , tanto che la completa mineralizzazione si può registrare solo a temperature superiori ai 1000°C . Inoltre, l'elevata elettronegatività porta a legami polari con una parziale carica negativa verso F, per cui i gruppi funzionali acidi (come l'acido carbossilico o solfonico) presentano un basso valore di pK_a .

La degradazione dei PFAS comporta la formazione di sostanze gassose, per esempio CF_4 e C_2F_6 , che raggiungono l'atmosfera e, avendo un elevato potenziale di riscaldamento globale e un'elevata emivita, sono considerati potenti gas serra e in alcuni casi responsabili della deplezione dello strato di ozono.

Oltre a ciò i PFAS presentano una bassa tensione superficiale, un'ottima resistenza chimica e una contemporanea idrofobicità e lipofobicità, proprietà che garantiscono ottime prestazioni in molti ambiti industriali.

Per quanto riguarda la solubilità in acqua, essa tende a diminuire all'aumentare del numero di atomi di C perfluorurati, mentre la volatilità dei PFAS varia fortemente a seconda dei PFAS stessi e delle condizioni ambientali. ^[2]

1.3 Utilizzo

I primi utilizzi di queste sostanze risalgono al secolo scorso, più precisamente nel 1930, quando la multinazionale americana 3M e la società connazionale DuPont iniziano a produrre il politetrafluoroetilene (PTFE), messo in commercio con il nome Teflon[®]. ^[3]

Da questo momento la produzione di tali sostanze ha avuto una crescita mondiale sostenuta, dettata dal fatto che le ottime proprietà chimiche permettono l'applicazione in molteplici settori: dalla produzione di pentole antiaderenti ad abbigliamento impermeabili ed ignifughi, vernici, materiali isolanti per gli imballaggi e l'elettronica.

1.4 Impatto ambientale

Nonostante queste sostanze siano state dapprima considerate inerti, recentemente si è verificato che lo sversamento di PFAS nel suolo con conseguente percolazione nelle acque rappresenta un rischio enorme in termini di esposizione per l'essere umano. La somministrazione di acque contaminate e cibi cresciuti a contatto con questi composti ha infatti mostrato come il trasferimento nei vari livelli trofici abbia portato al bioaccumulo e alla biomagnificazione lungo la catena alimentare.

Anche per queste ragioni, la maggior parte dei composti fluorurati sono stati identificati come sostanze PBT (Persistenti Bioaccumulabili e Tossiche) secondo il regolamento REACH.

1.5 Caso in Veneto

Nel maggio 2013, a seguito di uno studio commissionato nel 2011 al CNR-IRSA, il Ministero dell'Ambiente comunica alla regione Veneto la presenza di PFAS nelle acque potabili di alcuni comuni in concentrazioni allarmanti con valori totali, dati dalla somma delle singole componenti, superiori a 2000 ng/L. L'area interessata (Figura 2) si sviluppa per circa 180 km², un vasto territorio che comprende comuni di tre province (Verona, Vicenza e Padova) con una popolazione residente di circa 300 mila abitanti.

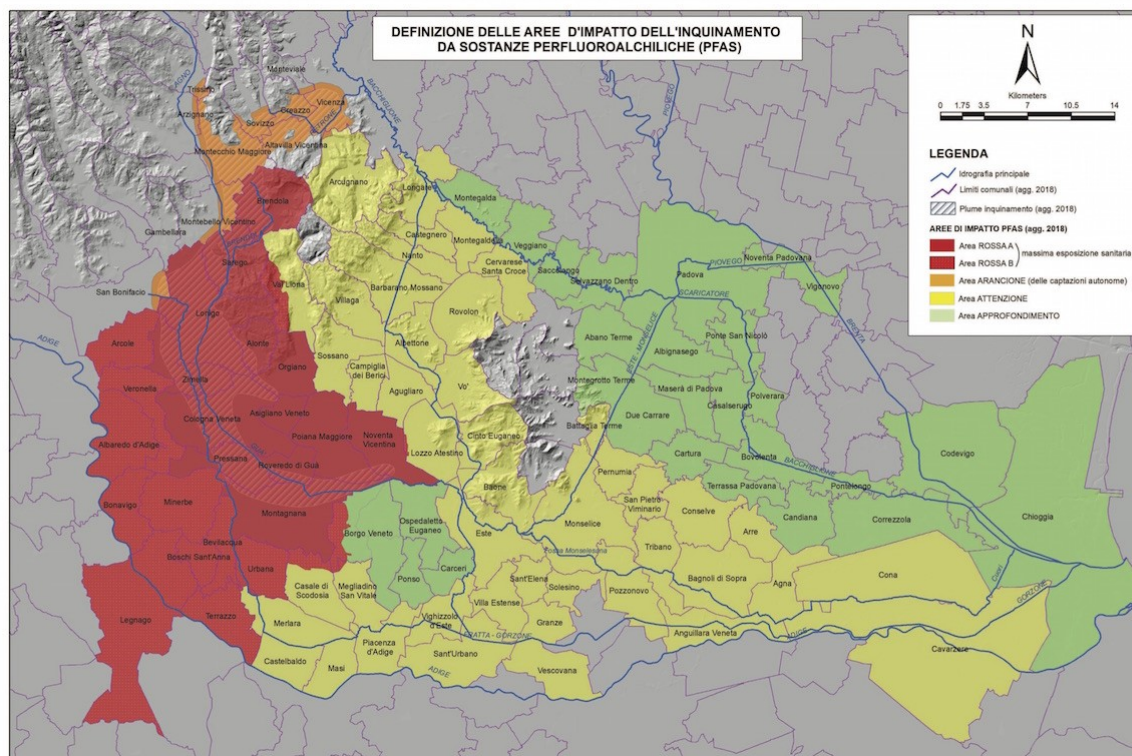


Fig 2: Area interessata dall'inquinamento in Veneto. (arpa.veneto.it)

Dell'intera famiglia vengono individuate le 12 sostanze seguenti:

- PFBA (acido perfluorobutanoico);
- PFBS (acido perfluorobutansolfonico);
- PFPeA (acido perfluoropentanoico);
- PFHxA (acido perfluoroesanoico);
- PFHxS (acido perfluoroesansolfonico);
- PFHpA (acido perfluoroeptanoico);
- PFOA;
- PFOS;
- PFNA (acido perfluorononanoico);
- PFDeA (acido perfluorodecanoico);
- PFUnA (acido perfluoroundecanoico);
- PFDoA (acido perfluorododecanoico);

A seguito di tale scoperta il Ministero dell’Ambiente su parere dell’ISS (*Istituto superiore della sanità*) decide di introdurre dei parametri di qualità (Tabella 1) per quanto concerne la potabilizzazione dell’acqua destinata al consumo umano secondo la nota prot. n.2565 del 29/01/14.

Tab 1: *Valori di qualità adottati dall’ISS.*

Sostanza	Limite adottato
PFOA	≤ 500 ng/L
PFOS	≤ 30 ng/L
Altri PFAS (∑ dei restanti componenti)	≤ 500 ng/L

La regione Veneto, recepiti i parametri dal dicastero, stabilisce nuovi valori più restrittivi (Tabella 2) tenendo comunque fermi i livelli fissati dall’Istituto Superiore di Sanità per l’acqua ad uso zootecnico secondo il DGR n. 1590/2017 del 3 ottobre.

Tab 2: *Valori di qualità adottati dalla Giunta Regionale del Veneto.*

Sostanza	Limite adottato
PFOA + PFOS	≤ 90 ng/L
PFOS	≤ 30 ng/L
Altri PFAS (∑ dei restanti componenti)	≤ 300 ng/L

La decisione di adottare misure di restrizione più restrittive da parte della regione Veneto rispetto al livello nazionale è frutto anche della scelta di tutelare la difesa della salute umana. Recenti studi hanno evidenziato infatti che un aumento all’esposizione può portare a numerosi effetti collaterali avversi, in particolare considerando la capacità di queste sostanze di accumularsi nell’organismo. I PFAS sono responsabili dell’alterazione dei processi che coinvolgono gli ormoni e per questo sono detti anche interferenti endocrini. Tra le patologie maggiormente riscontrate si evidenziano tumori ai reni e testicoli, ritardo della fertilità principalmente nel sesso maschile, ipercolesterolemia e malattie della tiroide. Infatti, PFOA, PFOS e altri composti simili hanno mostrato di poter interferire con la comunicazione intercellulare, fondamentale per la crescita della cellula, aumentando così la probabilità di crescita cellulari anomale con conseguente formazione di tumori, specie in caso di esposizione cronica.^{[4][5]}

1.6 Scopo della tesi

Alla luce di quanto visto in precedenza appare necessario mettere a punto dei metodi che siano in grado di eliminare i PFAS presenti nelle matrici ambientali, tenuto anche conto che i metodi attualmente utilizzati per la potabilizzazione delle acque non sono risultati efficaci per tali composti.

In questo lavoro di tesi è stata condotta una ricerca bibliografica volta ad elencare e discutere i metodi di decontaminazione dei PFAS proposti nella letteratura scientifica, anche se non ancora attuati su larga scala. Data la gran mole di pubblicazioni presenti sull’argomento, la ricerca bibliografica è stata rivolta soprattutto (anche se non solo) agli articoli pubblicati nel 2022.

CAPITOLO 2

A seguito dell'impronta negativa che questi composti hanno lasciato e continuano a produrre tutt'oggi la comunità scientifica si è messa fin da subito alla ricerca di soluzioni per cercare di delimitare l'accrescersi di tale fenomeno.

Per operare la riduzione o rimozione di queste sostanze la letteratura scientifica mette a disposizione, attraverso studi sperimentali, possibili tecnologie che permettono di ridurre la concentrazione dei PFAS nell'ambiente, in particolare nella componente suolo e acqua.

I trattamenti di decontaminazione possono essere suddivisi in tre categorie (Figura 3):

- *processi fisici*: generalmente questi trattamenti portano alla rimozione delle catene fluorurate dalla matrice;
- *processi chimici*: in questa categoria rientrano i metodi che producono una degradazione dei PFAS con conseguente diminuzione della lunghezza della catena carboniosa;
- *processi biologici*: in questo caso la degradazione ha luogo attraverso l'impiego di microorganismi e piante;

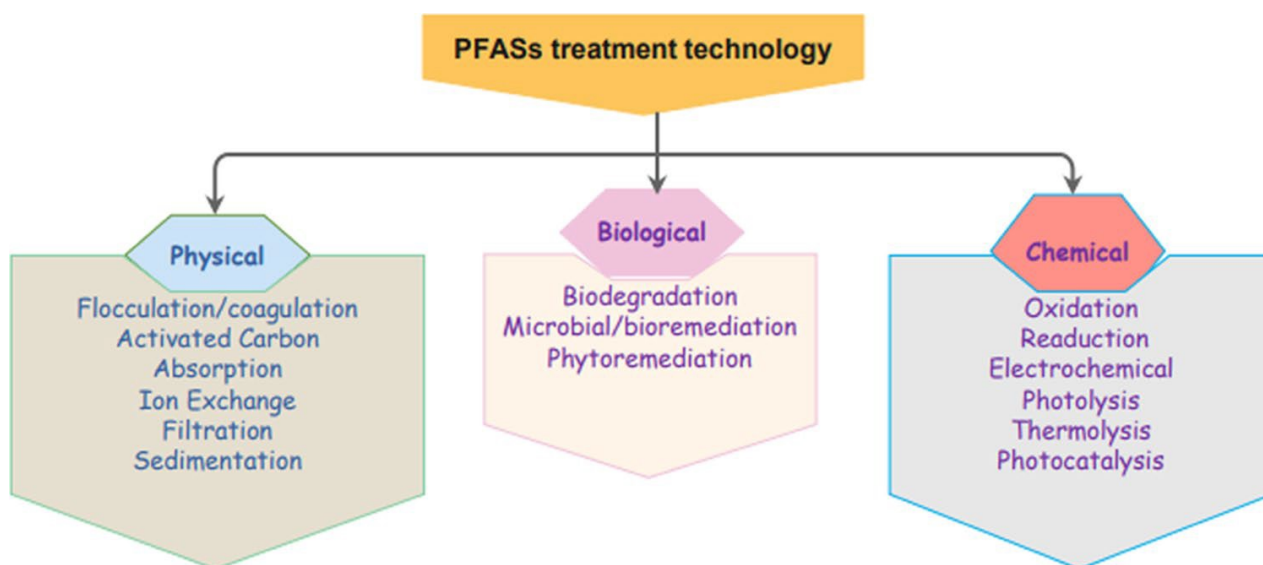


Fig 3: Classificazione dei metodi di decontaminazione proposti per i PFAS. (Ambaye T.G. et al.,2022)

Inoltre le tecniche di rimozione possono essere suddivise in due gruppi: una separazione non distruttiva oppure una tecnologia distruttiva dell'inquinante.

Nei prossimi paragrafi vengono illustrati alcuni metodi di rimozione o degradazione.

2.1 Metodi fisici

2.1.1 Adsorbimento mediante carboni attivi granulari (CAG)

Uno dei metodi più usati, ed applicati anche su grande scala per la potabilizzazione delle acque inquinate da PFAS, è la filtrazione tramite carboni attivi granulari che agisce adsorbendo tali molecole tramite adesione su filtri di diverse porosità.

Questa tecnologia è stata ad esempio utilizzata nella decontaminazione delle acque che servivano i comuni della cosiddetta “area rossa” della regione Veneto, in quanto è stata individuata come la migliore tecnologia disponibile (*Best Available Technology*, BAT), per la rimozione di tali inquinanti dalle acque.

Due impianti di potabilizzazione sono stati installati nei comuni vicentini di Brendola e Lonigo (Figura 4).

Descrizione

Questo processo consiste dapprima in una filtrazione rapida a sabbia con lo scopo di rimuovere dall’acqua in entrata i solidi sospesi ed eventuali altre impurità grossolane. Tale processo preliminare evita che la successiva rimozione dei PFAS possa essere influenzata dalla presenza di altri soluti presenti nella matrice liquida: un esempio è la sostanza organica disciolta che, entrando in competizione con i siti di adsorbimento, genera una più veloce saturazione e degradazione dei filtri nel processo successivo.

A seguire avviene la vera e propria filtrazione in pressione con carbone attivo granulare, nei cui pori vengono adsorbite le molecole perfluoroalchiliche.

Infine, prima di essere messa nuovamente in distribuzione, l'acqua subisce un processo di disinfezione tramite ipoclorito di sodio (NaClO).^[6]



Fig 4: *Impianto di filtrazione a carboni attivi granulari a Lonigo. (acquedelchiampospa.it)*

Osservazioni e risultati

Alcuni esperimenti condotti in laboratorio hanno comparato la rimozione dei PFAS dopo quattro ore a contatto con filtri a carboni attivi di diverse granulometrie (10-75 μm , 125-212 μm , 425-850 μm , 1000-1700 μm). I risultati mostrano che i filtri di dimensioni minori sono più efficienti, passando da un adsorbimento compreso tra 0 e 45 % per i filtri più grandi, fino ad una percentuale di rimozione maggiore del 90 % per i filtri 10-75 μm e 125-212 μm . Tali risultati sono dovuti al fatto che i filtri con GAC di più piccole porosità velocizzano la cattura perché hanno una maggiore superficie specifica e aumentano così le interazioni elettrostatiche e idrofobiche. Aumenta quindi anche l'affinità per le molecole a catena lunga rispetto quelle a catena corta.^[7] L'adsorbimento sui filtri inoltre ha dimostrato un'efficienza di rimozione maggiore verso i PFAS solfonati rispetto a quelli con gruppo funzionale carbossilico.

Relativamente alla sostenibilità economica i GAC hanno in media costi sostenibili ma la loro durata dipende dalla qualità e quantità d'acqua che ogni giorno viene depurata e dal grado di purezza che si vuole ottenere.^[8]

2.1.2 Adsorbimento tramite resine a scambio ionico

Un altro metodo di decontaminazione è lo scambio ionico, un processo utilizzato anche nella demineralizzazione e addolcimento delle acque con rimozione ad esempio di ioni bivalenti quali Ca^{2+} e Mg^{2+} caratterizzanti del parametro della durezza.

La funzionalità dell'impianto è molto simile all'adsorbimento precedentemente descritto ma con la differenza che si utilizzano resine ioniche anziché granuli di carbone attivo.

Una resina a scambio ionico è composta da una fase solida che può essere di origine naturale (zeoliti) o di origine sintetica (resina polimerica) e che è costituita da una matrice recante sulla superficie gruppi funzionali carichi ai quali sono associati ioni di carica opposta. Questi ultimi sono legati a ciascun gruppo funzionale mediante forze di attrazione elettrostatica e consentono di mantenere l'elettroneutralità del sistema.

Una volta che la soluzione in esame entra a contatto con la resina le cariche presenti in soluzione, se di uguale natura rispetto ai controioni presenti nella fase solida, possono sottostare allo scambio ionico.

Le resine possono essere suddivise in due categorie: quelle anioniche caratterizzate da gruppi funzionali di carica positiva in grado di scambiare anioni e quelle resine cationiche responsabili dello scambio di cationi e costituite da gruppi funzionali di carica negativa. Durante il tempo di contatto tra l'acqua contaminata e le resine avviene lo scambio con il sequestro dei contaminanti e il rilascio di sodio e idrogeno nelle resine cationiche oppure cloruro e idrossido in presenza di resine anioniche.^[9]

Osservazioni e risultati

I dati disponibili hanno dimostrato che le resine di origine polimerica, sia quelle a matrice polistirenica sia quelle a matrice poliacrilica, si sono rivelate molto efficaci nella rimozione di PFOA e PFOS. Queste resine presentano inoltre un'elevata selettività con una durata che va da sei mesi fino a raggiungere i diciotto mesi dipendendo dalla portata, dal grado di concentrazione di PFAS e dalla presenza di ioni competitivi quali solfati e nitrati.

A differenza dei GAC lo scambio ionico rivela un miglior adsorbimento anche dei composti a catena corta e offre il vantaggio di poter rigenerare le resine *in situ* mediante soluzioni saline diluite.

Alcuni enti veneti a cui è affidata la gestione del servizio idrico integrato hanno sperimentato l'applicazione di tre resine a scambio anionico a matrice polistirenica (Purolite® A520E, Purolite® A600E e Purolite® A532E) per la rimozione di PFBS, PFBA, PFOA e PFOS. I risultati ottenuti hanno mostrato un'efficienza iniziale di rimozione superiore al 90%. I composti a catena corta si sono poi rivelati essere le molecole più rapide a saturare le resine e a far diminuire l'efficienza del sistema. ^[10]

2.2 Metodi chimici

2.2.1 Degradazione termica

Un potenziale metodo di smaltimento per i PFAS prevede la decomposizione chimica operando ad alta temperatura o mediante incenerimento.

Come accennato precedentemente le sostanze perfluoroalchiliche sono termicamente stabili alle condizioni ambientali standard e per questo motivo, al fine di osservare una degradazione significativa, è necessario operare con temperature relativamente molto elevate per giungere così alla “mineralizzazione” della molecola.

L'incenerimento dei composti organici alogenati può decorrere per decomposizione unimolecolare o per reazione radicalica. Nel primo caso i composti organo fluorurati richiedono temperature molto elevate per raggiungere il 99.99% di decomposizione in tempo ridotto (un secondo); molto probabilmente la decomposizione delle sostanze organiche altamente fluorurate presenti avviene per rottura dei legami C-C o C-F (Tsang et al., 1998). Ne consegue che tra i composti organo fluorurati quello di più difficile decomposizione è il tetrafluoruro di carbonio o tetrafluorometano CF₄: esso richiede temperature oltre 1400°C.

I composti organo fluorurati potrebbero anche essere degradati mediante incenerimento per innesco di radicali liberi. Sebbene la reazione tra il radicale idrossile ·OH con gli idrocarburi sia un meccanismo comune di combustione con la propagazione della fiamma, la forza del legame C-F rende difficile questo percorso. In effetti le reazioni radicaliche sono più probabili per i cloroalcani piuttosto che per i fluoroalcani a causa della minore energia di legame C-Cl. Inoltre, qualora si formasse un radicale fluoro, la sua elevata elettronegatività si tradurrebbe in una rapida combinazione con altre specie radicaliche.

Ciononostante, alcuni studi dimostrano una elevata mineralizzazione dei PFAS in queste condizioni, ad esempio pari al 90% per l'acido perfluoroottanoico a una temperatura di 700°C (Takemine et al., 2013). Watanabe ed altri autori hanno evidenziato una rimozione del 30% di PFOA, del 46% di PFHxA e del 72% di PFOS. ^[11] Wang ed altri autori hanno inoltre rilevato un'efficienza di trasformazione dell'80% di una miscela di PFAS durante il trattamento termico a 600 °C. ^[12]

In un altro studio la degradazione del 99% di PFAS è stata ottenuta attraverso un ossidante termico con un sistema di lavaggio a quattro stadi (Focus Environmental Inc. 2020).

Un aspetto molto importante che deve essere valutato "a valle" di questi processi riguarda i prodotti ottenuti in seguito alle reazioni di degradazione. Questi, infatti, possono risultare a loro volta tossici e quindi essere inquinanti ambientali. I processi degradativi possono provocare la formazione di prodotti PFAS più piccoli di quelli originari oppure prodotti di incompleta combustione (PIC), di cui ancora non si conosce esattamente la natura. La produzione di sostanze potenzialmente pericolose a seguito della degradazione costituisce di fatto un punto debole di questa metodica. ^[13]

2.2.2 Sonolisi

Un'altra tecnologia studiata è la sonolisi, ossia la degradazione dei PFAS attraverso la generazione di un campo acustico. Le onde sonore emesse, tra 20 e 1100 kHz, formano delle microbolle all'interno della soluzione a causa di zone con pressione negativa. Con il passare del tempo esse aumentano sempre più le loro dimensioni arrivando ad un punto critico dove l'elevata pressione e temperatura interna causano il loro collasso.

L'iterazione del meccanismo appena descritto prende il nome di cavitazione (Figura 5) e può essere diviso in due fasi: un ciclo di rarefazione nel quale si generano le microbolle e un ciclo di compressione nel quale esse collassano rilasciando inoltre una notevole energia termica con temperature fino a 5000 K, utili per l'iniziazione della decomposizione dei PFAS.

L'adesione dei composti fluorurati sull'interfaccia delle bolle avviene poco prima del ciclo di compressione in modo che l'energia termica rilasciata durante il collasso delle bolle pirolizzi sia le molecole d'acqua producendo radicali idrossilici sia le molecole inquinanti.

Per quanto riguarda i passaggi intermedi coinvolti nella pirolisi dei PFAS ad oggi sono valide numerose ipotesi ma tutti gli autori concordano nell'affermare che la pirolisi avviene sull'interfaccia della bolla o al suo interno e che il gruppo funzionale idrofilo carbossilico ($-\text{COOH}$) o solfonico ($-\text{SO}_3\text{H}$) viene rilasciato nella fase liquida mentre le catene di carbonio perfluorate vengono attratte dalla fase gassosa.

Gli studi svolti recentemente sul metodo della sonolisi sono principalmente in combinazione con altri metodi di trattamento quali l'aggiunta diretta di specie reattive radicaliche come il persolfato o l'uso di specie catalitiche per accelerare la formazione di radicali liberi.

Tra i risultati disponibili uno studio ha mostrato come combinando doppie frequenze con persolfato si ottiene una degradazione prossima al 100% per l'acido perfluorottanoico ma limitata al 46.5% per l'acido perfluorottansolfonico (Lei et al., 2020). Un'altra ricerca ha evidenziato come le frequenze diverse si adattavano a diverse lunghezze di catena, ma che comunque le frequenze più alte sono più favorevoli alla degradazione dei PFAS. ^[14]

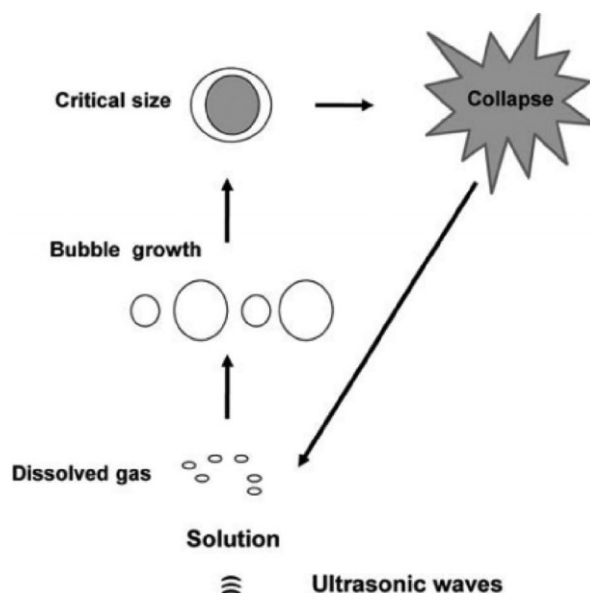


Fig 5: Schema della cavitazione durante il processo di sonolisi. (Elsevier, 2018)

2.2.3 Degradazione elettrochimica

Un altro metodo chimico che è stato considerato per l'eliminazione dei PFAS è l'impiego di reazioni elettrochimiche, dalle quali si ottiene una degradazione ossidativa o riduttiva dei contaminanti.

Un sistema elettrochimico per la degradazione riduttiva di PFOA è già stato positivamente sperimentato utilizzando un catodo di rutenio/nichel. Il rutenio (che costituisce il catodo) presenta degli orbitali d vuoti e ha una forte affinità per gli alogeni; per tale motivo, interagendo efficacemente con gli atomi di fluoro, indebolisce il legame C-F delle catene fluorurate, e ne favorisce la riduzione mediante ioni idrogeno.

Queste trasformazioni consentono la degradazione dei PFOA mediante lo scambio iniziale di ioni idrogeno-fluoro seguita poi dalla decomposizione della molecola con formazione di una catena carbossilica più corta che può andare incontro ad ulteriore decomposizione. Il catodo è in grado di defluorurare e degradare il PFOA applicando un potenziale di 1.25 V. Lo studio citato, tuttavia, non fornisce la percentuale di efficacia ottenuta. ^[15]

2.3 Metodi biologici o biodegradazione

Il biorisanamento corrisponde ad una tecnologia di bonifica ambientale che, attraverso l'utilizzo di organismi viventi, rende possibile eliminare o ridurre la presenza di inquinanti in una determinata zona contaminata. Questo metodo è stato e continua ad essere argomento di sperimentazioni in laboratorio e su aree inquinate per la decontaminazione da PFAS. Gli esseri viventi che vengono utilizzati sono microorganismi come batteri e funghi, oppure organismi più complessi come le piante, che siano in grado di assorbire e degradare queste sostanze senza subirne gli effetti tossici.

2.3.1 Degradazione batterica

I batteri svolgono un ruolo fondamentale in molti ambiti e tra questi vi è la rimozione di sostanze considerate dannose per l'ambiente attraverso reazioni metaboliche ossidoriduttive.

Per questa proprietà alcuni ricercatori hanno testato l'impiego di specie batteriche differenti per degradare i PFAS ottenendo diversi risultati a seconda della sostanza iniziale da degradare, del tipo di specie microbica applicata e delle condizioni con cui è stato condotto l'esperimento, come temperatura, pH, condizioni aerobiche o anaerobiche. La maggior parte degli esperimenti condotti non ha dato risultati promettenti soprattutto per quanto riguarda la degradazione di PFOA e PFOS, in quanto i loro legami C-F sono fortemente resistenti alla biodegradazione.

Nonostante ciò si è scoperto che il genere *Pseudomonas sp.* sembra essere un buon candidato per la biodegradazione di PFOA e PFOS in quanto in condizioni aerobiche ha restituito buone percentuali di degradazione. I risultati ottenuti (Chetverikov et al., 2017) sono elencati in Tabella 3. ^[16]

Tab 3: Degradazione aerobica da parte di *Pseudomonas sp.* (tabella ottenuta da Chetverikov et al., 2017 e riadattata)

Sostanza	Conc. (mg/L)	Specie batterica	Prodotto finale	% degradazione	Durata (giorni)
PFOA	500	<i>Pseudomonas parafulva</i> strain YAB1	n.d	48	5
PFOS	1,8	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> strain HJ4	PFBS; PFHxS	67	2
PFOS	1000	<i>Pseudomonas plecoglossicida</i> 2.4-D	n.d	75	90
PFOS	1000	<i>Pseudomonas plecoglossicida</i> 2.4-D	PFHpA	100	6

Anche la specie *Acidimicrobium sp. strain A6* è si è rivelata in grado di dimezzare (47-50%) la concentrazione iniziale degli acidi perfluorootanoico e perfluoroottansolfonico.^[17]
In questi casi, PFOA e PFOS agiscono come accettori di elettroni nel processo denominato Feammox (ossidazione anaerobica dell'ammonio in condizioni di riduzione del ferro) e degradandosi portano alla formazione di PFPeA, PFHxA, PFHpA, HFBA e PFBS.^[18]

2.3.2 Degradazione fungina

Il micorisanamento è una tecnica biologica che prevede l'utilizzo di funghi come decompositori di sostanze inquinanti in quanto, svolgendo ruoli chiave nell'ecosistema come riduttori, sono in grado di trasformare composti complessi in sostanze più semplici utili al loro metabolismo o di cederle, tramite simbiosi, ad altri organismi. In effetti i funghi costituiscono parte attiva nei cicli geochimici degli elementi.

Il loro impiego è stato segnalato per esempio per la rimozione di policlorobifenili (PCB), antibiotici e insetticidi come il para-diclorodifeniltricloroetano (DDT) (Zhao et al., 2019).

Come i batteri, anche i funghi sono stati impiegati nella sperimentazione della degradazione dei composti perfluorurati, ma rispetto ai primi gli studi condotti sui miceti sono del tutto sporadici.

Uno studio americano ha fornito alcune informazioni sulla biodegradazione di un particolare PFAS, il FTOH 6:2, che è un fluorotelomero alcolico precursore degli acidi carbossilici fluorurati come il PFOA. I risultati mostrano che il fungo lignivoro *Phanerochaete chrysosporium*, attraverso la somministrazione anche di altri nutrienti, è stato in grado di trasformare il 6:2 FTOH principalmente in acido 5:3 (efficienza del 32-43%) e in altri sottoprodotti quali PFHxA, 6:2 FTCA, 5:2 Ketone e PFBA. Lo stesso esperimento è stato condotto con altre tipologie di funghi quali *Gloeophyllum trabeum* e *Trametes versicolor*, ma in questi casi la percentuale di biodegradazione in acido 5:3 e nei medesimi sottoprodotti è stata decisamente inferiore, con un'efficienza rispettivamente del 23% e del 6%. Per quanto riguarda invece la trasformazione dei prodotti ottenuti come l'acido perfluoroesanoico o perfluorobutanoico ad oggi la letteratura scientifica non offre risultati che permettano un'attenzione approfondita su questo metodo.^[19]

2.3.3 Fitodepurazione

La fitodepurazione è un metodo naturale che prevede l'impiego di piante (*phyto*) per depurare le acque reflue spesso caratterizzate dalla presenza di inquinanti. In realtà le piante svolgono un ruolo secondario, ossia hanno la funzione di creare un habitat idoneo alla crescita di microrganismi (i veri protagonisti della depurazione) ad esse associate, generalmente nella rizosfera.

Per affrontare la problematica dei composti perfluorurati nelle acque irrigue della regione Veneto, sperimentando metodi a basso impatto e a basso costo, un progetto di ricerca ha visto l'impiego di una pianta acquatica come la *Phragmites australis* chiamata comunemente fragmite o cannuccia di palude (Figura 6).

Testata inizialmente in un impianto pilota di Lonigo (VI) essa è stata successivamente studiata in tre aree umide del Veneto con diverso rischio di contaminazione da PFAS: Ca' di Mezzo (PD) considerata a basso rischio, Monselice (PD) considerata a medio rischio e Monastiero (VR) che si trova in zona rossa.

Le tre aree di transizione sono accomunate da un punto di ingresso, dove entra l'acqua di irrigazione nel sistema, circola in una serie di piccoli canali o stagni per diminuire la velocità del flusso, raggiungendo poi un punto di deflusso. Tale sistema consente di massimizzare la capacità di fitodepurazione e assorbimento delle piante.

Sia nel punto d'ingresso che all'uscita del sistema sono state registrate le concentrazioni delle 12 molecole trovate nelle falde della regione. La Tabella 4 riassume i risultati ottenuti.



Fig 6: *Phragmites australis*

Tab 4: Concentrazione media di PFAS in ng/L misurata nell'acqua in entrata e in uscita dalle tre aree considerate. (PROGETTO LIFE PHOENIX)

AREE UMIDE	Ca' di Mezzo		Monselice		Monastiero	
	Ingresso	Uscita	Ingresso	Uscita	Ingresso	Uscita
PFAS						
PFBA	38	9	14	13	59	9
PFPeA	20	<LOD	7	8	7	5
PFHxA	40	3	14	13	7	6
PFHpA	20	<LOD	4	4	3	2
PFOA	31	10	17	17	116	10
PFNA	9	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PFDA	3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PFUnA	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PFDODA	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PFBS	13	6	7	7	74	50
PFHxS	<LOD	<LOD	3	3	<LOD	<LOD
PFOS	5	0	0	0	58	0
TOTALE	179	28	66	65	324	82

Poiché sono stati misurati i volumi di acqua entrante e uscente è stato possibile calcolare l'abbattimento delle sostanze fluorurate utilizzando il valore dei loro flussi di massa. I risultati sono elencati in Tabella 5.

Tab 5: Rese di depurazione nelle tre aree considerate. (PROGETTO LIFE PHOENIX)

Area Umida	V _{in} (m ³)	V _{out} (m ³)	PFAS _{in} (ng/l)	PFAS _{out} (ng/l)	PFAS _{in} (g)	PFAS _{out} (g)	Abbattimento %
Ca' di Mezzo	3888000	3110400	179.0	28.0	696.0	87.1	87.5
Monselice	1000944	846834	66.0	65.0	66.1	55.0	16.7
Monastiero	194400	174960	324.0	82.0	63.0	14.3	77.3

La tabella 5 mostra che l'abbattimento dei PFAS dalle acque irrigue con *Phragmites australis* è stato promettente, in quanto le efficienze percentuali sono state superiori al 77% nelle aree umide a basso rischio di Ca' di Mezzo e in quella ad alto rischio di Monastiero. Per quanto riguarda l'area collocata nel comune di Monselice, il valore si discosta di molto in quanto l'acqua presente risente di un'importante gestione da parte del Consorzio di Bonifica Adige Euganeo che utilizza l'area come cassa di espansione o bacino di accumulo in funzione delle diverse condizioni climatiche e stagionali. Nel caso trattato, l'aver fatto convogliare l'acqua verso aree campestri locali ha comportato significative riduzioni delle portate alterando così i risultati finali. ^[20]

2.3.4 Fitorisanamento

Il fitorisanamento prevede l'uso di idonee specie vegetali dotate di elevata capacità di rimozione in grado di assorbire (*fitoestrazione*), sequestrare (*fitostabilizzazione*) e degradare (*fitodegradazione*) contaminanti organici ed inorganici dal suolo, rappresentando una delle tecnologie ecocompatibili più innovative per la tutela dell'ambiente.

Gli studi in questo campo hanno analizzato il comportamento di alcune specie calcolando il fattore di bioaccumulo (*bioaccumulation factor*, BAF) ossia il rapporto tra la concentrazione di PFAS nella pianta e la concentrazione iniziale presente nel suolo, secondo la formula:

$$\text{BAF} = \frac{\text{concentrazione di PFAS nella pianta (ng g}^{-1} \text{ d.w)}}{\text{concentrazione di PFAS nel suolo (ng g}^{-1} \text{ d.w)}}$$

Inoltre è stata approfondita la ripartizione degli inquinanti nei vari tessuti o organi che formano l'organismo, potendo calcolare così i coefficienti di traslocazione (TC). La determinazione dei TC è un dato molto importante, perché non solo permette di capire dove l'inquinante ha una maggiore tendenza ad accumularsi, ma soprattutto, qualora la pianta venga sfruttata per interesse nutrizionale, può evidenziare come la commercializzazione della parte interessata con elevata presenza di PFAS possa far aumentare la probabilità di entrata nella catena trofica.

Tra le ricerche condotte i primi risultati sono stati ottenuti su alcuni cereali e piante orticole, vegetali di modeste dimensioni e in tutte le loro parti è stata determinata la concentrazione di PFOA, PFOS, PFBA, PFBS. ^[21] I dati sono riassunti in Tabella 6.

Tab 6: Fattori di bioaccumulo in alcune specie vegetali. (Xu B. et al.,2019)

Plant species		Plant parts	Compounds	Initial soil concentrations (mg/kg soil)	Concentrations in plants (µg/kg d.w.)	Bioaccumulation factor (BAF)	
Cereals	Oat	Straw	PFOA	0.25, 1	220, 690	0.88,0.69	
			PFOS	0.25, 1	56, 150	0.224, 0.15	
		Grains	PFOA	1	54	0.054	
			PFOS	1	17	0.017	
	Wheat	Straw	PFBA	0.014	22.2	1.64	
			PFBS	0.031	21.8	0.64	
			PFOA	0.026, 0.25,1	22.1, 800, 1900	0.85, 3.2, 1.90	
			PFOS	0.041, 1	11, 470	0.27, 0.47	
		Grains	PFBA	0.013	6.4	0.48	
			PFBS	0.0312, 0.01	<MDL, <MDL	-	
			PFOA	0.026, 0.25, 1, 83.16	2.9, 24, 9, 6.68	0.11, 0.096, 0.009, 0.08	
			PFOS	0.041, 1, 0.14	2.53, <MDL, 0.18	0.062, -, 1.29	
			Husks	PFBA	0.014, 4.76	5.77, 1768.13	0.43, 371.46
				PFBS	0.01, 0.031	0.4, <MDL	40, -
		PFOA	0.026, 83.16	4.19, 244.47	0.16, 2.94		
		PFOS	0.041, 0.14	2.2, 2	0.054, 14.26		

Vegetables	Carrot	Carrots (peeled)	PFOA	0.68, 0.68, 0.53, 0.49	333, 328, 148, 144	0.49, 0.49, 0.28, 0.3	
			PFOS	0.01, 0.46, 0.45, 0.34	5.3, 196, 240, 162	0.53, 0.43, 0.55, 0.49	
			Root	PFBA	7.19	2552.74	355.04
				PFBS	0.03	1.1	36.67
		PFOA		91.26	1468.08	16.09	
		PFOS		<MDL	1.31	-	
		Leaf blade	PFBA	7.19	279.75	38.91	
			PFBS	0.03	0.09	3	
			PFOA	91.26	51.64	0.57	
			PFOS	<MDL	0.79	-	
		Welsh onion	Pseudostem	PFBA	8.47	40.5	4.78
				PFBS	<MDL	<MDL	-
				PFOA	119.37	16.97	0.14
				PFOS	0.06	0.09	1.5
			Leaf blade	PFBA	8.47	270.39	31.92
				PFBS	<MDL	0.07	-
	PFOA			119.37	360.58	3.02	
	PFOS			0.06	0.1	1.67	
	Celery	Root	PFBA	3.88	517.84	133.46	
			PFBS	<MDL	0.07	-	
			PFOA	81.81	218.15	2.67	
			PFOS	0.06	0.11	1.83	
			Leaf petiole	PFBA	3.88	433.2	111.65
				PFBS	<MDL	0.05	-
				PFOA	81.81	75.44	0.92
				PFOS	0.06	0.07	1.17
		Leaf blade	PFBA	3.88	1049.61	270.52	
			PFBS	<MDL	<MDL	-	
			PFOA	81.81	1119.41	13.68	
			PFOS	0.06	1.62	27	
		Radish	Root	PFBA	5.55, 0.0047, 0.0009	84.13, 13.67, <MDL	15.16, 2.92, -
				PFBS	<MDL, 0.049, 0.00021	0.06, 61.89, 23.88	-, 1.27, 114
PFOA				68.9, 0.07852, 0.01491	95.34, 66.89, 8.11	1.38, 0.85, 0.54	
PFOS				0.07, 0.050, 0.32	0.06, 34.86, 21.03	0.86, 0.7, 0.066	
Shoot	PFBA		5.55	1167.52	210.36		
	PFBS		<MDL	<MDL	-		
	PFOA		68.9	1879.76	27.28		
	PFOS		0.07	1.85	26.43		

"MDL" means the method detection limit; "-" means not detected.

La tabella 6 mostra che la tendenza di bioaccumulo è maggiore nelle radici mentre si riduce allontanandosi dalla parte ipogea. Inoltre le concentrazioni assorbite in tutte le parti della pianta diminuiscono esponenzialmente con l'aumentare della lunghezza della catena dei PFAS.

Questa tecnologia della fitogestione può rappresentare dunque un'ottima base di partenza per ridurre la mobilità delle sostanze perfluoroalchiliche a catena corta nel suolo in quanto, nonostante siano più innocue e meno persistenti a livello tossicologico, i metodi convenzionali ad oggi usati presentano limitazioni proprio nel sequestro dei PFAS a catena corta. L'ideale sarebbe selezionare specie perenni escluse dal ciclo economico/reddituale con elevati BAC, così da evitare fenomeni di bioaccumulo o peggio di biomagnificazione nella catena alimentare umana.

Un altro aspetto da considerare riguarda la possibile distribuzione degli inquinanti nell'ambiente. La fitogestione nei suoli caratterizzati da tessitura prevalentemente sabbiosa permetterebbe di ridurre la percolazione di questi inquinanti verso possibili falde sottostanti, in quanto la lisciviazione è più favorita qui che non nei terreni argillosi.

Infine, essendo organismi autotrofi, le piante presentano l'ulteriore vantaggio di poter "organicare" il carbonio: prima attraverso il sequestro della CO₂, gas che negli ultimi anni registra un continuo aumento delle emissioni con problematiche conseguenze, e successivamente secretando nella rizosfera essudati radicalici in grado di rappresentare possibili siti di adsorbimento delle sostanze perfluoroalchiliche.

CONCLUSIONI

Le tecnologie di decontaminazione dei PFAS illustrate in questo lavoro di tesi sono solo alcune tra quelle descritte negli innumerevoli articoli scientifici apparsi in questi ultimi anni sull'argomento.

Il fatto che non si sia ancora giunti ad un metodo unanimemente approvato per la decontaminazione di queste sostanze perfluoroalchiliche, dato anche che l'argomento è in continuo divenire attraverso nuove conoscenze, porta a dedurre che si sia solo all'inizio di un lungo percorso.

Negli ultimi anni sono aumentati gli studi rivolti alla degradazione dei PFAS per via biologica. Questo tipo di degradazione non solo rappresenta un metodo puramente naturale ma offre anche il vantaggio significativo dell'economicità, in quanto l'investimento in materiali (es. membrane per filtrazione fisica) e l'impiego di prodotti chimici e di energia sono particolarmente contenuti. La regione Veneto attualmente ospita oltre 300 aree umide di vario tipo e, almeno la metà, potrebbero essere utilizzate fin d'ora nell'applicazione della fitodepurazione per le acque irrigue.

Tuttavia i metodi biologici hanno come principale svantaggio il tempo richiesto per svolgere l'intero processo che può essere dell'ordine dei giorni o delle settimane; per i metodi chimico-fisici, ad esempio, ci si può limitare a pochi nanosecondi, richiesti per decomporre il PFOA quando si usa un metodo a plasma.

La rapidità dei metodi chimico-fisici è stata uno dei motivi per cui la regione Veneto e altri governi territoriali, in molte aree del pianeta affette da questa problematica, hanno deciso di investire in queste tecnologie. Infatti la captazione di acqua resa potabile da falde inquinate deve essere fruita dalla popolazione nel minor tempo possibile e ovviamente con il minore livello di concentrazione di PFAS.

L'ideale sarebbe combinare diversi approcci per il degrado e disporre così di processi di decontaminazione più efficienti, in grado di trattare una gamma il più possibile ampia di concentrazioni e classi di PFAS. La sinergia di più metodi permetterebbe di ridurre sia i costi da sostenere in relazione ai metodi chimico-fisici sia il tempo per quelli biologici.

BIBLIOGRAFIA e SITOGRAFIA

- [1] [3] Raveena D.; Ganti S. Murthy, *Per/polyfluoroalkyl substances production, applications and environmental impacts*, 2022, 2-3
- [2] Michael W. H. Evangelou; Brett H. Robinson, *The Phytomanagement of PFAS-Contaminated Land*, 2022, 2-3
- [4] <https://www.legambiente.it>; accesso in rete Ottobre 2022
- [5] <https://www.arpa.veneto.it/arpav/pagine-generiche/sostanze-perfluoro-alchiliche-pfas>; accesso in rete Ottobre 2022
- [6] Sorlini S.; Collivignarelli C., *Nuovi inquinanti nelle acque ad uso umano tecnologie di rimozione ed esperienze gestionali*; Maggioli Editore (2021)
- [7] Kancharla S.; Alexandridis P.; Tsianou M., *Sequestration of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) by adsorption: Surfactant and surface aspects*, 2022, 7
- [8] [9] Brown D.; LeBlanc A., *Navigating PFAS treatment with GAC and ion exchange*, 2022
- [10] Sorlini S.; Riganti V., *Inquinanti emergenti nelle acque ad uso umano*; Maggioli Editore (2019)
- [11] Watanabe N.; Takata M.; Takemine S.; Yamamoto K., *Thermal mineralization behavior of PFOA, PFHxA, and PFOS during reactivation of granular activated carbon (GAC) in nitrogen Atmosphere*, 2018, 7200-7205
- [12] Wang F.; Lu X.; Li XY.; Shih K., *Effectiveness and mechanisms of defluorination of perfluorinated alkyl substances by calcium compounds during waste thermal treatment*; Environ Sci Technol (2015), 5672-5680
- [13] Ambaye T. G.; Vaccari M.; Prasad S.; Rtimi S., *Recent progress and challenges on the removal of perandpoly-fluoroalkyl substances (PFAS) from contaminated soil and water*, 2022, 12
- [14] Shui Cheung Edgar Leung; Pradeep Shukla; Dechao Chen; Ehsan Eftekhari; Hongjie An; Firuz Zare; Negareh Ghasemi; Dongke Zhang; Nam-Trung Nguyen; Qin Li, *Emerging technologies for PFOS/PFOA degradation and removal: A review*, 2022, 14
- [15] Dickman R. A.; Aga D. S., *A review of recent studies on toxicity, sequestration, and degradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)*, 2022, 8-9
- [16] Chetverikov, S.P., Sharipov, D.A., Korshunova, T.Y., Loginov, O.N., *Degradation of perfluorooctanyl sulfonate by strain Pseudomonas plecoglossicida 2.4-D.*, 2017, 533-538
- [17] Huang, S., Jaffe, P.R., *Defluorination of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) by Acidimicrobium sp. strain A6*, 2019, 11410-11419
- [18] [19] Zhiming Zhang; Dibyendu Sarkar; Jayanta Kumar Biswas; Rupali Datta, *Biodegradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A review*, 2021, 2-5

^[20] AA. VV., *Strumenti innovativi per la governance integrata della contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche PROGETTO LIFE PHOENIX*, 2021

^[21] Xu B.; Qiu W.; Du J.; Wan Z.; Zhou J.L.; Chen H.; Liu R.; Magnuson J.T; Zheng C., *Translocation, bioaccumulation, and distribution of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in plants*, 2022