



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali

Corso di laurea in Ingegneria Gestionale

Tesi di Laurea

*Analisi e valutazione delle tecnologie per la rimozione
e la bonifica dei PFAS*

Relatore

Dott.ssa Marta Disegna

Laureando

Riccardo Marton

Anno Accademico 2023-2024

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare per primo la mia relatrice professoressa Marta Disegna, che mi ha guidato nella scelta della metodologia dell'analisi dati e che mi ha supportato nella scelta della tematica da sviluppare, oltre ad avermi seguito nel percorso di realizzazione dell'elaborato.

Ringrazio l'azienda Depuracque.Servizi srl per avermi concesso il sopralluogo nella sede di Salzano (VE) ed a seguire un colloquio informativo sulle tecnologie di trattamento dei rifiuti liquidi da PFAS.

Ringrazio particolarmente la mia ragazza per avermi supportato in modo significativo nel mio percorso di studio e per il suo importante contributo nell'ultimazione dello stesso.

Ringrazio la mia famiglia per avermi dato l'opportunità di intraprendere al meglio i miei obiettivi.

Sommario

Il presente studio considera il problema emergente dell'inquinamento da PFAS, contaminanti organici fluorurati, concentrandosi sull'area d'interesse della regione Veneto. Lo scopo principale è quello di descrivere lo stato dell'inquinamento nel territorio e di identificare le principali soluzioni implementabili per far fronte alla problematica. La trattazione introduce le proprietà di queste sostanze da un punto di vista chimico-fisico per poi procedere nella descrizione delle interazioni con l'ambiente e gli effetti sull'uomo. Introduce le principali normative vigenti sulla gestione dell'emergenza. Evidenzia l'evoluzione della presenza degli inquinanti PFAS nel territorio veneto, al fine di identificare il livello di attenzione che ad oggi il problema richiede. Segue una panoramica sulle principali tecnologie implementabili ed industrializzate, per le quali vengono evidenziati pro e contro dal punto di vista tecnico ed economico. Dallo studio si evince che, seppur l'entità dell'inquinamento sia ad oggi ridimensionata, nelle provincie di Verona e Vicenza le concentrazioni di PFAS rilevate rimangono in un intervallo di valori di allerta, identificato da valori soglia definiti dalle principali direttive europee. Le tecnologie per la rimozione dei PFAS sono ad oggi diffuse ed efficaci. In Veneto sono inoltre attualmente recepite linee guida per il trattamento dei rifiuti industriali liquidi contaminati da PFAS, ma la maggior parte delle regioni italiane non ha regolamentato tali procedure. È necessario che venga intrapresa un'azione politica mirata alla risoluzione del problema, estesa a livello nazionale, al fine di ottenere dei risultati utili.

Sommario

1. Introduzione	1
2. Caratteristiche Chimico-Fisiche	5
2.1 Costituzione molecolare	5
2.2 Proprietà tensioattive	6
2.3 Classificazione	8
2.3.1 Classificazione catena lunga e catena corta	10
3. Interazioni di PFAS con l'ambiente	11
3.1 Rilascio in ambiente.....	11
3.1.1 Impianti industriali	11
3.1.2 Schiume antincendio	12
3.1.3 Strutture di Gestione Rifiuti ed Impianti di trattamento delle Acque Reflue	12
3.2 Trasporto in ambiente	13
3.2.1 Trasporto Atmosferico	13
3.2.2 Trasporto in Matrice Acquosa	14
3.2.3 Partizione Abiotica	14
3.2.4 Bioaccumulo e Biomagnificazione	14
3.3 Effetti sull'uomo	15
4. Normativa	17
4.1 Convenzione di Stoccolma e Regolamento POP.....	18
4.1.1 Regolamento POP-PFAS	19
5. Produzione e flussi di PFAS	21
6. Analisi della distribuzione territoriale dei composti PFAS .	23

6.1	Analisi dei dati	24
6.2	Andamento temporale della concentrazione di PFAS in Veneto.....	24
7.	Tecnologie di rimozione e decomposizione di PFAS	33
7.1	Adsorbimento	35
7.1.1	Adsorbimento su Carboni Attivi	36
7.1.1.1	Vantaggi e svantaggi, applicabilità	36
7.1.1.2	Descrizione del meccanismo di funzionamento	37
7.1.1.3	Rigenerazione del Carbone Attivo Granulare (GAC).....	39
7.1.1.3.1	Rigenerazione Tecnica	40
7.1.2	Adsorbimento su Biochar	41
7.1.3	Adsorbimento su Resine a scambio ionico.....	41
7.1.3.1	Vantaggi e svantaggi, applicabilità	41
7.1.3.2	Descrizione del meccanismo di funzionamento.....	42
7.1.3.3	Resine Monouso e Rigenerabili	45
7.1.3.4	Smaltimento	45
7.2	Filtri Membrana	46
7.2.1	Vantaggi e svantaggi, applicabilità	46
7.2.2	Esclusione Dimensionale per Filtri-Membrana	47
7.2.3	Rigetto e Recupero	48
7.2.4	Nanofiltrazione	48
7.2.4.1	Descrizione del meccanismo di funzionamento.....	49
7.2.5	Osmosi Inversa	49

7.2.5.1	Descrizione del meccanismo di funzionamento.....	50
7.3	Evaporazione Sottovuoto	51
7.3.1	Vantaggi e svantaggi, applicabilità	51
7.4	Principali tecnologie in fase di sviluppo per la decomposizione di PFAS	52
7.4.1	Advanced Oxidation Processes (AOP) e Processi di Riduzione Avanzata (ARP).....	52
7.4.2	Ossidazione Elettrochimica	53
8.	Conclusioni	55
	Bibliografia	57

1.Introduzione

Le sostanze per - e polifluoroalchiliche (PFAS) sono sostanze chimiche ampiamente utilizzate che presentano un'eccezionale stabilità chimica e termica. La loro struttura molecolare conferisce loro particolari proprietà vantaggiose, come durevole idrorepellenza ed oleorepellenza. La prima forma sintetizzata, il policlorotrifluoroetilene (PCTFE), fu scoperta nel 1934 presso IG Farben, importante industria chimica tedesca degli anni '30. Nel 1938, l'industria chimica DuPont stava intraprendendo degli studi sui refrigeranti fluorurati stabili. Venne scoperto per caso il Politetrafluoroetilene (PTFE), comunemente noto come Teflon. Grazie alla sua elevata stabilità, il Teflon venne impiegato nel Progetto Manhattan in componenti come guarnizioni e valvole per separare gli isotopi dell'UF6 (esafluoruro di uranio). Nel decennio seguente il 1945, l'industria chimica 3M acquisì i diritti sia sul PCTFE che sul PTFE. Negli anni '50 iniziò il processo di industrializzazione. Ulteriori studi portarono allo sviluppo dei fluorocarburi ed alla diffusione del loro utilizzo in molti ambiti industriali. Una recente catalogazione del *Chemical Abstracts Service (CAS)*, ha identificato infatti più di 4.700 tipologie di PFAS esistenti. [1] I PFAS compaiono in un'innumerabile varietà di prodotti finiti. Tra i principali settori troviamo: semiconduttori, medicale, automobilistico, edile, elettronico ed aviazione. Le numerose formulazioni del Teflon sono state utilizzate in applicazioni quali schiume antincendio, rivestimenti repellenti per pentole e veicoli, impermeabilizzanti e tensioattivi. La tabella 1.1 ripresa dall'*ITRC (Interstate Technology and Regulatory Council)* descrive l'andamento temporale della produzione di alcuni PFAS.

Tabella 1.1 Fasi di sviluppo ed industrializzazione di alcuni PFAS.

PFAS ¹	Development Time Period							
	1930s	1940s	1950s	1960s	1970s	1980s	1990s	2000s
PTFE	Invented	Non-Stick Coatings			Waterproof Fabrics			
PFOS		Initial Production	Stain & Water Resistant Products	Firefighting foam				U.S. Reduction of PFOS, PFOA, PFNA (and other select PFAS ²)
PFOA		Initial Production	Protective Coatings					
PFNA					Initial Production	Architectural Resins		
Fluoro-telomers					Initial Production	Firefighting Foams	Predominant form of firefighting foam	
Dominant Process ³		Electrochemical Fluorination (ECF)						Fluoro-telomerization (shorter chain ECF)
Pre-Invention of Chemistry /		Initial Chemical Synthesis / Production			Commercial Products Introduced and Used			

La tabella 1.2 ripresa dall'ITRC riporta alcuni esempi di ambiti industriali in cui vengono impiegate sostanze PFAS.

Tabella 1.2 Esempi di settori di utilizzo di PFAS

Sector	Example Uses	References
Textiles & Leather	Factory- or consumer-applied coating to repel water, oil, and stains. Applications include protective clothing and outerwear, umbrellas, tents, sails, architectural materials, carpets, and upholstery.	Rao and Baker 1994; Hekster, Laane, and de Voogt 2003; Brooke, Footitt, and Nwaogu 2004; Poulsen et al. 2005; Prevedouros et al. 2006; Walters and Santillo 2006; Trudel et al. 2008; Guo et al. 2009; USEPA 2009a; Ahrens 2011; Buck et al. 2011; UNEP 2011; Herzke, Olsson, and Posner 2012; Patagonia 2015; Kotthoff et al. 2015; ATSDR 2015
Paper Products	Surface coatings to repel grease and moisture. Uses include non-food paper packaging (for example, cardboard, carbonless forms, masking papers) and food-contact materials (for example, pizza boxes, fast food wrappers, microwave popcorn bags, baking papers, pet food bags).	Rao and Baker 1994; Kissa 2001; Hekster, Laane, and de Voogt 2003; Poulsen et al. 2005; Trudel et al. 2008; Buck et al. 2011; UNEP 2011; Kotthoff et al. 2015; Schaidler et al. 2017
Metal Plating & Etching	Corrosion prevention, mechanical wear reduction, aesthetic enhancement, surfactant, wetting agent/fume suppressant for chrome, copper, nickel and tin electroplating, and post-plating cleaner.	USEPA 1996; USEPA 1998; Kissa 2001; Prevedouros et al. 2006; USEPA 2009b; UNEP 2011; OSHA 2013; KEMI 2015; Danish EPA 2015
Wire Manufacturing	Coating and insulation.	Kissa 2001; van der Putte et al. 2010; ASTSWMO 2015
Industrial Surfactants, Resins, Molds, Plastics	Manufacture of plastics and fluoropolymers, rubber, and compression mold release coatings; plumbing fluxing agents; fluoroplastic coatings, composite resins, and flame retardant for polycarbonate.	Kissa 2001; Renner 2001; Poulsen et al. 2005; Fricke and Lahl 2005; Prevedouros et al. 2006; Skutlarek, Exner, and Farber 2006; van der Putte et al. 2010; Buck et al. 2011; Herzke, Olsson, and Posner 2012; Kotthoff et al. 2015; Miteni 2016; Chemours 2017
Photolithography, Semiconductor Industry	Photoresists, top anti-reflective coatings, bottom anti-reflective coatings, and etchants, with other uses including surfactants, wetting agents, and photo-acid generation.	SIA 2008; Choi et al. 2005; Rolland et al. 2004; Brooke, Footitt, and Nwaogu 2004; van der Putte et al. 2010; UNEP 2011; Herzke, Olsson, and Posner 2012

Il notevole successo commerciale e l'uso diffuso dei PFAS possono essere attribuiti alle loro proprietà fisiche e chimiche. Tuttavia, queste stesse caratteristiche rendono i PFAS sostanze altamente bioaccumulabili, persistenti nell'ambiente e resistenti a molti degli attuali metodi di trattamento delle acque. Questi composti sono ad oggi classificati e regolamentati come Sostanze Chimiche Persistenti.

Studi globali hanno identificato concentrazioni significative di PFAS in siti sia urbani che rurali. Molti rilevamenti ne hanno individuato la presenza a grande distanza da potenziali fonti. [2] Tracce di PFAS sono state rilevate nelle acque potabili trattate, nelle acque sotterranee, negli oceani, nei laghi, nei fiumi ed in altri corpi idrici superficiali, nonché nell'acqua piovana, nelle acque reflue e nei percolati di discarica. Questi inquinanti si accumulano nei tessuti organici di animali ed esseri umani, comportando conseguenze negative per il corpo. Nel dicembre 2023 *l'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC)* dell'*Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS)* ha completato le valutazioni circa la cancerogenicità di due molecole appartenenti al gruppo dei PFAS: l'acido perfluorooctanoico (PFOA) e l'acido perfluorooctanosolfonico (PFOS). Il PFOA è stato categorizzato come «cancerogeno per l'uomo» ed il PFOS come «possibile cancerogeno per l'uomo». Occorre di conseguenza sviluppare metodi di bonifica efficaci per mitigarne la presenza e prevenire un'ulteriore contaminazione. [3]

2. Caratteristiche Chimico-Fisiche

La conoscenza delle proprietà fisiche e chimiche dei PFAS è fondamentale per comprendere il trasporto di queste sostanze attraverso l'ambiente. Il legame C–F è il legame covalente più forte nella chimica organica, al quale è associata un'energia di legame di circa 485 kJ/mol. Questo legame conferisce elevata stabilità al composto. Inoltre, i PFAS mostrano proprietà idrofobiche e lipofobiche attribuite principalmente alla bassa polarizzabilità degli atomi di fluoro. I PFAS sono estremamente resistenti a variazioni sensibili di pH. Sono caratterizzati da una bassa tensione superficiale e da una bassa tensione di vapore. Hanno quindi superfici lisce ed idrorepellenti e possiedono una bassa tendenza di evaporazione a temperatura ambiente. Inoltre, sono molecole altamente resistenti ai processi di degradazione termica, biodegradazione, idrolisi e metabolizzazione biologica. I PFAS sono oltretutto sostanze altamente solubili in acqua grazie al caratteristico gruppo funzionale idrofilo. Vengono infatti trasportate a lungo raggio principalmente attraverso il corpo idrico. [4]

2.1 Costituzione molecolare

Le molecole dei composti per - e polifluoroalchilici sono costituite da una catena carboniosa **idrofobica** di lunghezza variabile che comprende da 4 a 16 atomi di carbonio (C4 – C16). La catena fluoro-alchilica lega ad un'estremità un **gruppo funzionale idrofilo**. [5] La porzione idrofobica può essere lineare o ramificata e parzialmente o totalmente fluorurata. Nelle molecole a catena carboniosa di composti non fluorurati, gli atomi di C legano atomi di idrogeno (H). Nei PFAS, però, almeno uno o tutti gli

atomi di idrogeno sono sostituiti da atomi di fluoro. Quando tale sostituzione coinvolge almeno un atomo di H, si parla di composti polifluoroalchilici. Quando la catena è completamente fluorurata, si parla di composti perfluoroalchilici (PFC). All'aumentare del grado di fluorurazione e della lunghezza della catena di carbonio, i PFAS diventano sempre più stabili e chimicamente inerti. Al contrario, la loro solubilità in acqua aumenta con la diminuzione della lunghezza della catena di carbonio. [5] Il gruppo funzionale terminale concorre a determinare la stabilità chimica della molecola e può conferire una carica positiva, negativa o neutra. Tra i terminali anionici più comuni, si individuano i gruppi funzionali carbossilico ($-\text{COO}^-$), come nel caso dell'Acido perfluorooctanoico (PFOA), solfonico ($-\text{SO}_3^-$), come nell' Acido perfluorooctansolfonico (PFOS), e idrossilico (OH^-).

2.2 Proprietà tensioattive

I tensioattivi tradizionali sono costituiti da molecole anfifiliche a catena idrocarburica che manifestano una differenza di comportamento tra le porzioni testa e coda, come rappresentato in figura 2.1. Quando si trovano in acqua a determinate concentrazioni, tendono ad aggregarsi in micelle, ossia assumono configurazione sferica esponendo la porzione esterna idrofila ed orientando verso l'interno la porzione molecolare idrofobica. I tensioattivi possono anche formare altri gruppi molecolari, come le emi-micelle. L'emi-micella è una struttura formata da molecole anfifiliche simile alla micella, che non forma tuttavia un aggregato chiuso. L'emi-micella generalmente rappresenta una struttura intermedia nella formazione della micella. Tali configurazioni sono riportate in figura 2.2. I PFAA (acidi perfluoroalchilici) hanno struttura anfifilica con testa

idrofila e coda idrofobica. Si comportano come tensioattivi tradizionali, accumulandosi in corrispondenza delle interfacce aria-fluido ed orientandosi lungo il confine aria-acqua in modo che le code idrofobe siano rivolte esternamente mentre le teste idrofile siano a contatto con l'acqua. Sebbene siano state condotte numerose ricerche che confermano l'aggregazione superficiale, la struttura effettiva dei complessi molecolari dei PFAS non è stata ancora chiarita. [1] Le seguenti immagini sono riprese dall'ITRC.

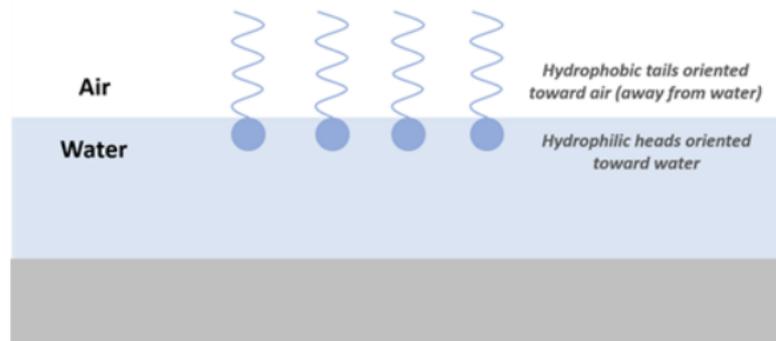


Fig. 2.1 *Interazione delle molecole anfifiliche con l'acqua*

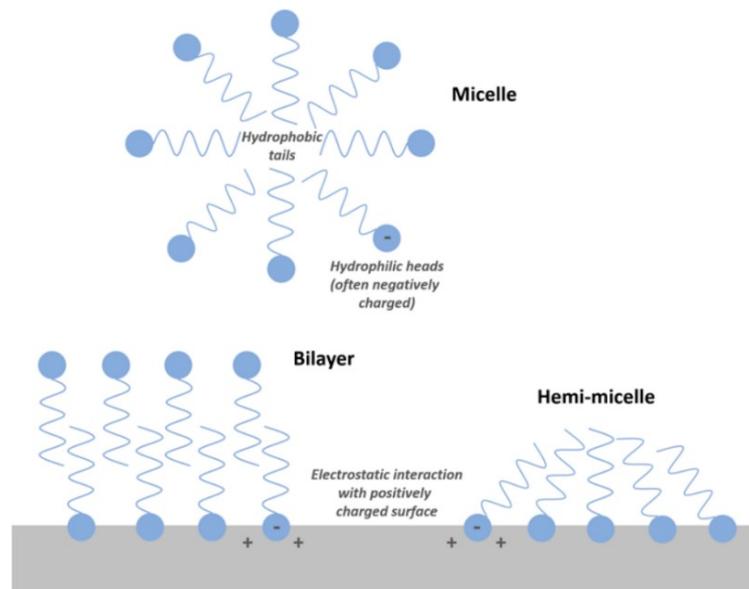


Fig. 2.2 *Rappresentazione di micelle ed emi-micelle*

2.3 Classificazione

I PFAS possono essere suddivisi in due classi principali: **polimeri** e **non-polimeri**. La classe dei polimeri contiene sostanze comunemente usate come il Politetrafluoroetilene (PTFE, nome commerciale Teflon) e l'etilene-tetrafluoroetilene (ETFE, nome commerciale Tefzel). Tuttavia, la maggior parte delle ricerche sui PFAS si concentra sui non polimeri, poiché sono più ampiamente rilevati in ambiente. La classe dei non polimeri è ulteriormente suddivisa in due sottogruppi precedentemente già citati: i **composti perfluoroalchilici** ed i composti **polifluoroalchilici**. Le sostanze perfluoroalchiliche contengono catene di carbonio completamente fluorurate in cui tutti i possibili siti di legame sugli atomi di carbonio sono stati sostituiti da fluoro, ad eccezione di un sito sul carbonio terminale, dove è legato un gruppo funzionale. Le sostanze polifluoroalchiliche sono costituite da molecole parzialmente fluorurate. I perfluoroalchili si distinguono in ulteriori sottoclassi. La più importante è quella degli **acidi perfluoroalchilici** (PFAA) tra cui l'acido perfluorooctanoico (PFOA) e l'acido perfluorooctansolfonico (PFOS). PFOS e il PFOA sono considerati i contaminanti più rappresentativi tra i PFAS e sono identificati come sostanze PBT (Persistenti Bioaccumulabili e Tossiche). [6] PFOA e PFOS sono per lo più acidi inerti e solubili in acqua che si presentano prevalentemente in forma anionica per un ampio intervallo di valori di pH. Due importanti sottogruppi di PFAA sono gli acidi perfluorocarbossilici (PFCA) e gli acidi perfluoroalcansolfonici (PFSA), contraddistinti rispettivamente dai gruppi funzionali carbossilico ($-\text{COO}^-$) e solfonico ($-\text{SO}_3^-$). [2] Le sostanze che possono reagire per formare PFAA sono chiamate precursori di PFAA ed includono ad esempio, ioduri di perfluoroalchile, fluoruri solfonilici di perfluoroalcano

e perfluoroalcheni. [7] La figura 2.3 riassume una classificazione preliminare dei composti PFAS.

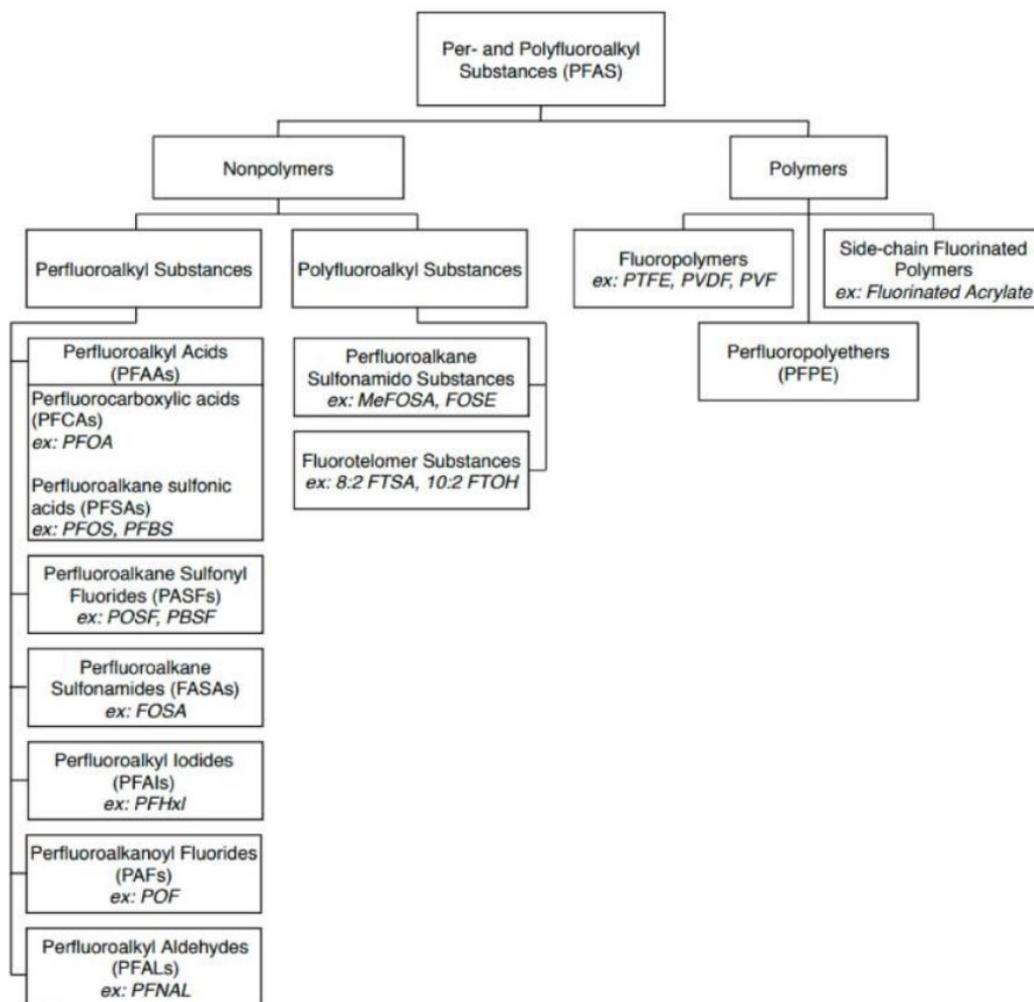


Fig. 2.3 Classificazione dei principali composti PFAS

2.3.1 Classificazione catena lunga e catena corta

Per catena lunga si intende:

- PFCA con ≥ 8 atomi di carbonio (sette o più atomi di carbonio sono perfluorurati)
- PFSA con ≥ 6 atomi di carbonio (sei o più atomi di carbonio sono perfluorurati)

Per catena corta si intende:

- PFCA con ≤ 7 atomi di carbonio (sei o meno atomi di carbonio sono perfluorurati)
- PFSA con ≤ 5 atomi di carbonio (cinque o meno atomi di carbonio sono perfluorurati)

La tabella 2.1 ripresa dall'ITRC riporta una classificazione delle diverse specie PFAS secondo lunghezza della catena carboniosa. [8]

Tabella 2.1 Lunghezza catena carboniosa delle diverse specie PFAS [1]

Numero di carboni	4	5	6	7	8	9	10	11	12
PFCA	PFCA a catena corta				PFCA a catena lunga				
	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA
PFSA	PFBS	PFPeS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFNS	PFDS	PFUnS	PFDoS
	PFSA a catena corta		PFSA a catena lunga						

3. Interazioni di PFAS con l'ambiente

I composti PFAS non sono naturalmente presenti in natura in quanto non derivano da processi di sintesi spontanea. La loro presenza è dovuta all'attività antropica. Vengono sintetizzati attraverso processi industriali chimici, per poi essere introdotti in un circolo di distribuzione e diffusione nel territorio come costituenti di prodotti finiti. Il loro rilascio in ambiente avviene mediante operazioni di smaltimento rifiuti e reflui industriali o dal trattamento non corretto degli innumerevoli prodotti finiti che li contengono.

3.1 Rilascio in ambiente

Il rilascio di PFAS nell'ambiente è ampiamente dovuto all'utilizzo diffuso di queste sostanze nei diversi settori industriali. I principali fenomeni di introduzione in ambiente possono essere suddivisi in quattro categorie: impianti industriali, utilizzo di schiume antincendio di classe B, impianti di gestione di rifiuti ed impianti di trattamento delle acque reflue e relative aree di scarico.

3.1.1 Impianti Industriali

Gli impianti industriali sono stati associati al rilascio di PFAS nell'ambiente, con conseguente contaminazione delle acque sotterranee e dei pozzi. Le industrie possono scaricare regolarmente rifiuti nelle acque superficiali e nell'aria. Le concentrazioni di PFAS provenienti da queste diverse fonti possono variare a seconda delle proprietà fisico-chimiche degli specifici inquinanti e della loro sensibilità alle diverse tecniche di

trattamento. Le acque di scarto provenienti da alcuni processi industriali sono classificate come fonti primarie di emissioni di sostanze per- e polifluoroalchiliche (PFAS) ed alternative fluorurate come gli eteri solfonati polifluorurati clorurati (Cl-PFESA). I rifiuti liquidi derivanti da scarichi di processo possono contenere concentrazioni di PFAS molto elevate, dell'ordine di >10000 [ng/l]. Il corretto trattamento degli scarti liquidi contaminati è fondamentale per prevenire la contaminazione delle acque immesse nel circuito refluo.

3.1.2 Schiume Antincendio

I PFAS rappresentano ottime soluzioni come base per miscele schiumogene, grazie alle loro proprietà tensioattive. Le schiume antincendio possono contenere una miscela complessa di PFAS in proporzioni variabili. La loro dispersione nell'ambiente avviene attraverso diverse pratiche come il rilascio durante operazioni di stoccaggio, test di apparati antincendio, operazioni ed addestramenti. Queste sostanze possono penetrare nei suoli e nelle acque circostanti attraverso lisciviazione e deflusso. Nonostante il progressivo abbandono dei PFAA a catena lunga per la composizione della miscela schiumogena, le schiume sono ancora parzialmente costituite da tali composti.

3.1.3 Strutture di Gestione Rifiuti ed Impianti di trattamento delle Acque Reflue

I PFAS sono materiali costituenti di molti prodotti di consumo trattati con rivestimenti idrorepellenti, oleorepellenti ed antimacchia, come tessuti per abbigliamento, involucri alimentari e pentole, che alla fine della loro vita

utile vengono smaltiti in discarica. È stato dimostrato che il percolato di alcune discariche di rifiuti solidi urbani è una fonte di rilascio di PFAS nell'ambiente. La composizione e la concentrazione di PFAS nei percolati variano a seconda dell'entità dei rifiuti, del clima e della loro composizione. Le tecniche di raccolta del percolato sono essenziali per garantire il trasporto sistematico verso centri specializzati o per il trattamento in situ. Gli impianti di trattamento delle acque reflue ricevono PFAS attraverso affluenti, tra cui scarichi di consumo ed industriali, percolati di discarica ed altre matrici liquide inquinate. Le tecnologie standard degli impianti di trattamento delle acque reflue sono inefficaci nella rimozione dei PFAS. Di conseguenza lo scarico trattato degli impianti di trattamento delle acque reflue rappresenta una fonte secondaria di rilascio di PFAS nell'ambiente.

3.2 Trasporto in ambiente

Una volta presenti in forma libera nell'ambiente, il trasporto dei PFAS avviene attraverso i vettori atmosferico ed acquatico. Queste sostanze sono soggette a bioaccumulo e biomagnificazione nelle piante, nell'uomo e nella fauna selvatica.

3.2.1 Trasporto Atmosferico

Alcuni PFAS possono essere emessi nell'aria durante processi come l'incenerimento o la combustione e vengono assorbiti dal particolato atmosferico. Il trasporto in matrice aria avviene principalmente attraverso composti volatili o semivolatili come alcuni tipi di alcoli, olefine ed acrilati. Questi composti possono essere rilevati nell'atmosfera in fase gassosa e possono essere trasportati a lungo raggio.

3.2.2 Trasporto in Matrice Acquosa

Il trasporto acquatico è facilitato dall'elevata solubilità e persistenza di alcuni PFAS, in particolare dei PFAA (Acidi Perfluoroalchilici). Le specie a catena corta hanno una mobilità maggiore nell'acqua rispetto alle molecole a catena lunga. Sono caratterizzate infatti da una minore idrofobicità, legata alla catena fluorurata, ed una maggiore solubilità in acqua, determinata dalle piccole dimensioni molecolari. Inoltre, i PFAS hanno la tendenza ad accumularsi alle interfacce aria-acqua, a causa del loro comportamento tensioattivo.

3.2.3 Partizione Abiotica

I processi abiotici che possono causare trasformazioni di precursori nel suolo e nell'acqua includono l'idrolisi, la fotolisi e l'ossidazione. Ad esempio, l'idrolisi di alcuni precursori può produrre PFSA (Acidi Perfluoroalchilsolfonici), come nel caso della trasformazione del perfluorottano-sulfonil-fluoruro (POSF) in PFOS. Altre reazioni di idrolisi possono generare PFCA (Acidi Perfluorocarbossilici). In alcuni casi, le trasformazioni abiotiche dei precursori potrebbero non produrre inizialmente PFAA, ma la loro formazione potrebbe comunque essere possibile in seguito. [1]

3.2.4) Bioaccumulo e Biomagnificazione

I PFAS presenti nell'ambiente possono essere assorbiti dalle piante ed ingeriti da animali attraverso la catena alimentare, biomagnificandosi negli organismi in cima ad essa. Negli esseri umani, l'ingestione di PFAS può

avvenire a seguito dell'utilizzo di prodotti industriali o per mezzo del consumo di alimenti contaminati. Queste sostanze si accumulano nell'organismo e sono molto persistenti. I composti a catena lunga possono non essere smaltiti per diversi anni. [2]

3.3 Effetti sull'uomo

La tossicocinetica riguarda l'assorbimento, la distribuzione, il metabolismo e l'espulsione delle sostanze tossiche. I PFAA, a differenza di molti altri inquinanti organici persistenti, non si accumulano nel tessuto adiposo, ma aderiscono principalmente alle proteine, distribuendosi nel fegato e nel sangue, con tracce rilevate anche in altri organi. Alcuni PFAS non vengono metabolizzati, mentre altri possono essere convertiti in sottoprodotti all'interno del corpo. I PFAS hanno la tendenza ad accumularsi in vari organi come i reni, il fegato, la milza ed il cervello, portando a una vasta gamma di effetti nell'organismo umano. Questi effetti possono includere problemi cardiovascolari come l'ipertensione e condizioni oncogene come tumori al seno, al fegato, ai testicoli ed ai reni; oltre a causare impatti negativi sul fegato attraverso alterazioni degli enzimi e del colesterolo. Possono causare danni agli apparati endocrino e riproduttivo e contrastare lo sviluppo. I tempi di eliminazione dei PFAS variano tra le specie. Le molecole a catena corta vengono smaltite più rapidamente rispetto a quelle a catena lunga. Negli esseri umani, l'emivita è variabile a seconda della singola sostanza. Studi tossicologici sugli animali hanno rilevato che molti PFAS causano un aumento del peso del fegato ed altri effetti tossici. Si è registrato che i PFAS a catena lunga sono generalmente più tossici rispetto alle specie a catena corta. Tuttavia, per la maggior parte dei PFAS emergenti, le prove tossicologiche sono ancora limitate. In uno studio

riportato dall'Interstate Technology and Regulatory Council, sono stati analizzati campioni di siero prelevati da 203 pazienti affetti da cancro al fegato e da 203 controlli nel periodo compreso tra il 2019 e il 2021. I livelli di 12 tipologie di PFAS nel siero di tutti i partecipanti sono stati misurati e la loro correlazione con l'incidenza di malattie epatiche e marcatori tumorali è stata valutata. Nel siero umano, sono stati riscontrati livelli medi di PFOS (9,8 ng/ml), PFOA (8,3 ng/ml) e 6:2 Cl-PFESA (3,9 ng/ml). [1][9] La crescente consapevolezza riguardo alla potenziale esposizione umana a PFAS diversi dai PFAA e dai PFECA, come rappresentato in figura 3.1, appartenente ad uno studio svolto dall'ITRC, ha portato ad un interesse crescente per gli effetti sulla salute di questi composti aggiuntivi.

[1]

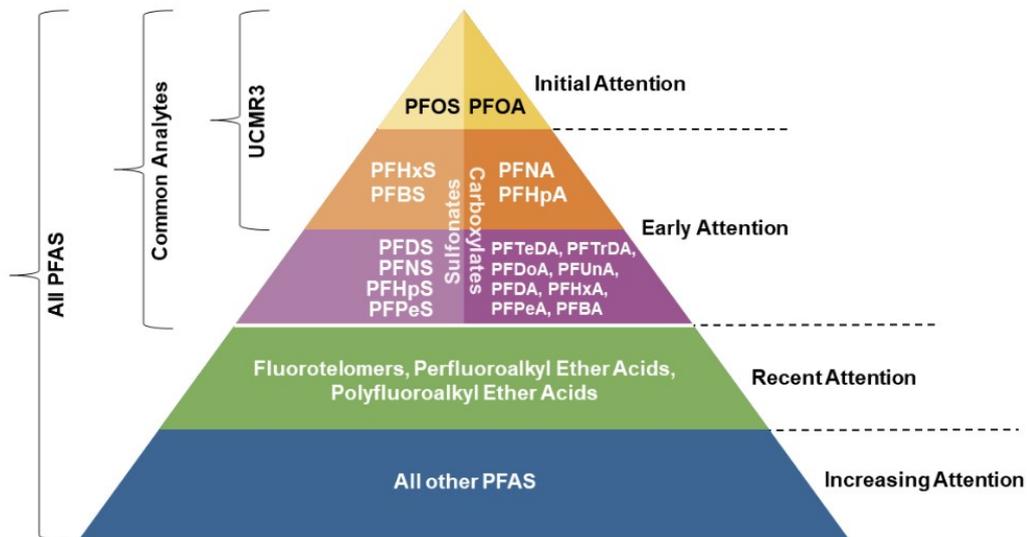


Fig. 3.1 Consapevolezza emergente ed enfasi sulla presenza di PFAS nell'ambiente

4. Normativa

La Direttiva (UE) 2020/2184 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2020, concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano, stabilisce le concentrazioni soglia da rispettare per i contaminanti della matrice idrica, tra cui i PFAS. Introduce due parametri per la valutazione della qualità delle acque destinate ad uso umano. I due parametri descritti sono PFAS Totale e Somma PFAS. Per «PFAS Totale» si intende la totalità delle sostanze per- e polifluoroalchiliche. Tale parametro si applica esclusivamente dopo l'elaborazione di orientamenti tecnici per il monitoraggio di tale parametro in conformità dell'articolo 13, paragrafo 7. La direttiva stabilisce il valore soglia di limite di concentrazione per il parametro PFAS Totale di 0,5[$\mu\text{g}/\text{l}$]. Per «somma di PFAS» si intende la somma di tutte le sostanze per- e polifluoroalchiliche ritenute preoccupanti per quanto riguarda le acque destinate al consumo umano. Si tratta di un sottoinsieme di sostanze «PFAS Totale» contenenti un gruppo perfluoroalchilico con tre o più atomi di carbonio. Gli Stati membri possono quindi decidere di utilizzare uno o entrambi i parametri «PFAS Totale» o «Somma di PFAS»¹⁰. La direttiva stabilisce il valore soglia di limite di concentrazione per il parametro Somma-PFAS di 0,1[$\mu\text{g}/\text{l}$].

[10]

Secondo ECHA (*European Chemical Agency*):

“Gli inquinanti organici persistenti (POP) sono sostanze organiche che persistono nell'ambiente, si accumulano negli organismi viventi e rappresentano un rischio per la nostra salute e l'ambiente. Possono essere trasportati dall'aria, dall'acqua e dalle specie migratorie attraverso le frontiere internazionali, raggiungendo regioni in cui non sono mai stati

prodotti o utilizzati. È necessaria una gestione internazionale dei rischi in quanto nessuna regione è in grado di gestire da sola i rischi presentati da queste sostanze.” [11]

4.1 Convenzione di Stoccolma e Regolamento POP

La convenzione di Stoccolma è stata adottata nel 2001 nell'ambito del Programma delle Nazioni Unite per l'ambiente ("UNEP") ed è entrata in vigore nel 2004. La convenzione promuove un'azione a livello mondiale nei confronti di un primo gruppo di dodici POP, con l'obiettivo generale di proteggere la salute umana e l'ambiente dai POP ed obbliga le parti ad adottare misure volte ad eliminarne o ridurne le emissioni nell'ambiente.

Secondo la Relazione della Commissione al Parlamento Europeo, al Consiglio, al Comitato Economico e Sociale Europeo e al Comitato delle Regioni, riguardante la riesaminazione del regolamento (UE) 2019/1021 relativo agli inquinanti organici persistenti, i POP sono disciplinati a livello mondiale dalla convenzione di Stoccolma e dalla convenzione di Aarhus. L'attuazione di tali atti legislativi nell'Unione europea avviene mediante il regolamento POP. Quest'ultimo mira a proteggere la salute umana e l'ambiente con specifiche misure di controllo che:

- vietano o limitano fortemente la produzione, l'immissione sul mercato e l'impiego di inquinanti organici persistenti;
- riducono al minimo l'emissione nell'ambiente di POP costituiti da sottoprodotti industriali;
- fanno sì che le scorte di inquinanti organici persistenti soggetti a restrizioni siano gestite in sicurezza; e

- garantiscono lo smaltimento ecologicamente corretto dei rifiuti costituiti o contaminati da POP.

Le sostanze chimiche identificate come POP comprendono:

- pesticidi (come il DDT);
- prodotti chimici industriali;
- sottoprodotti non intenzionali formati durante processi industriali, degradazione o combustione (come le diossine e i furani).

Le informazioni fornite dagli Stati membri che recepiscono il regolamento sono ricevute e trattate da ECHA ed infine raccolte in una sintesi sull'Unione. ECHA presta inoltre il proprio sostegno nell'individuazione delle necessarie azioni future dell'UE per il piano di attuazione sui POP dell'Unione. ECHA coordina inoltre una rete di autorità degli Stati membri responsabili anche dell'applicazione del regolamento.” [12]

4.1.1 Regolamento POP – PFAS

PFOA: dal 2019 l'acido perfluorooottanoico (PFOA), i suoi sali e i composti correlati al PFOA sono stati inseriti nella Convenzione di Stoccolma per eliminarne l'uso. Il PFOA è vietato dal 4 luglio 2020 a norma del regolamento POP.

PFHxS: dal 2022 l'acido perfluoroesano solfonico (PFHxS), i suoi sali e i composti correlati al PFHxS sono stati inclusi nella Convenzione di Stoccolma per eliminarne l'uso. Di conseguenza, il PFHxS sarà limitato nell'UE dal regolamento POP. L'inclusione formale è prevista nella prima metà del 2023.

LC-PFCA: nel 2021 il Canada ha proposto di prendere in considerazione gli acidi perfluorocarbossilici a catena lunga (PFCA C9-C21) per l'inclusione nella Convenzione di Stoccolma.” [12]

5. Produzione e flussi di PFAS

Sulla base del rapporto ECHA di marzo 2023, secondo dati riportati da rapporti dell'EEA, registrazioni REACH, dati forniti dagli stakeholder, si stima che il volume di PFAA e precursori dei PFAA prodotti si aggiri tra 10.000 e più di 100.000 tonnellate l'anno. Le emissioni di gas fluorurati nell'UE/SEE ammontano a circa 92.000 tonnellate all'anno, principalmente utilizzate nell'applicazione HVACR (Heating, Ventilation, Air Conditioning, and Refrigeration). Alcuni gas fluorurati non registrati nell'elenco dell'OCSE sono stati inclusi, portando la produzione e l'importazione totali a circa 175.000 tonnellate all'anno. Tuttavia, le cifre riportate possono essere sottostimate, con stime alternative che suggeriscono una gamma di produzione più ampia, tra 15.000 e 176.000 tonnellate all'anno. La produzione di fluoropolimeri nell'EEA è stimata di circa 49.000 tonnellate all'anno, escludendo gli ausili di lavorazione. Si stima che i volumi totali siano compresi tra 49.458 e 101.763 tonnellate. Per PTFE, i volumi nell'EEA sono stimati intorno a 34.000 tonnellate annue, mentre per il PVDF si parla di produzioni tra 15.000 e 20.000 tonnellate annue. A livello globale, la capacità di produzione di fluoropolimeri dei sei principali produttori nel 2018 era di 468.000 tonnellate annue, con PTFE e PVDF che costituivano circa l'80% della produzione totale. Le stime indicano che la capacità di produzione attuale di PVDF a livello mondiale è di circa 80.000 tonnellate annue, con una tendenza in aumento. Le fonti includono rapporti di Wood del 2022, dati forniti da AGC Chemicals Europe, K-profi, Sympatex Technologies GmbH, oltre a studi e stime di Glüge et al. e AGC Chemicals Europe. Secondo Echa gli stakeholder hanno fornito informazioni sui volumi di PFAS importati nell'EEA (escludendo quelli contenuti in articoli). I dati sugli importi specifici di PFAS nell'UE sono stati recuperati dal database

Eurostat International Trade in Goods e dalla letteratura. Si stima che il volume annuale di importazione di gas fluorurati sia di 84.250 tonnellate. Si stima che l'export di PFAS dall'EEA ammonti a 170 955 tonnellate all'anno [7]

6. Analisi della distribuzione territoriale dei composti PFAS

Nel 2013 i risultati di una ricerca sperimentale su potenziali inquinanti “emergenti”, effettuata nel bacino del Po e nei principali bacini fluviali italiani dal Consiglio Nazionale delle Ricerche e dal Ministero dell’Ambiente, indicarono la presenza di sostanze perfluoroalchiliche in acque sotterranee, acque superficiali ed acque potabili. In Veneto, a partire dallo stesso anno è stato individuato un sito critico di contaminazione nella provincia di Vicenza. La contaminazione delle acque superficiali, di falda e dei circuiti idrici finalizzati all’utilizzo pubblico, ha come fonte principale il sito industriale di Miteni spa, un’industria chimica situata nel comune di Trissino (VI). Lo stabilimento produceva composti fluorurati, e gli scarichi industriali prodotti non venivano smaltiti correttamente. La principale causa di contaminazione in Veneto è quindi riconducibile alle pratiche inquinanti del singolo complesso aziendale. Essendo i PFAS sostanze altamente persistenti, la condizione di inquinamento persiste ancora oggi e necessita provvedimenti di bonifica importanti. L’area interessata dall’inquinamento da PFAS si estende per circa 180 km² comprendendo diversi comuni nelle province di Vicenza, Verona e Padova. Molti Comuni hanno dovuto far fronte all’inquinamento dell’acqua potabile, in quanto il bacino di falda acquifera risulta fortemente inquinato.

6.1 Analisi dei dati

A partire dal 2013, ARPAV (Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto) ha intrapreso un'intensa attività di rilevamento ambientale sulle diverse matrici di trasporto per valutare i percorsi di diffusione dei PFAS. Le principali sostanze ricercate dal Dipartimento Regionale Laboratori di ARPAV sono: PFOA, PFOS, PFBA, PFBS, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFHxS, PFNA, PFDeA, PFUnA, PFDoA, PFHpS. Dal 2018 si sono ricercate anche HFPO-DA e C6O4. A seguito di un'indagine sulla matrice idrica, svolta su X comuni nella regione Veneto, ARPAV ha reso disponibile un dataset contenente informazioni su 17501 rilevazioni effettuate tra il 2 Luglio 2013 ed il 30 Gennaio 2024. I dati sono organizzati per provincia, comune, data della rilevazione, coordinate geografiche, tipologia delle acque campionata e tipologie di sostanze rilevate. Nella seguente analisi verranno considerati i dati relativi ai campionamenti delle acque superficiali, in quanto rappresentano il gruppo maggiormente numeroso dell'intero campionamento ARPAV. I rilevamenti sono stati effettuati con frequenza mensile, tuttavia i dati sono eterogenei per le singole stazioni. Le considerazioni riportate in seguito sono di conseguenza da interpretare come scenario di screening.

6.1.1 Andamento temporale della concentrazione di PFAS in Veneto

Dalla Direttiva UE 2020/2184 del Parlamento Europeo e del consiglio del 16 Dicembre 2020, concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano, secondo le prescrizioni minime relative ai valori di parametro

utilizzati per valutare la qualità delle acque destinate al consumo umano, sono emersi i valori soglia da rispettare per i parametri PFAS_Totale e Somma_PFAS. Secondo direttiva, per PFAS_Totale si intende l'insieme delle sostanze per- e polifluoro alchiliche, espresso come concentrazione in ng/l o µg/l. Per Somma_PFAS si intende la somma di tutte le sostanze per- e polifluoro alchiliche ritenute preoccupanti per quanto riguarda le acque destinate al consumo umano, espressa come concentrazione in ng/l o µg/l. Viene inoltre sottolineata la possibilità di decidere di utilizzare uno o entrambi i parametri per intraprendere valutazioni. I valori soglia indicati nella direttiva sono di 0,5µg/l, e 0,1µg/l, rispettivamente per i parametri PFAS_Totale e Somma_PFAS. In questa trattazione verrà considerato l'indice PFAS_Totale come somma delle concentrazioni di tutte le tipologie di PFAS registrati per ogni rilevazione, e l'intervallo 0,1µg/l - 0,5µg/l come il range di valori entro il quale il parametro influenza la qualità dell'acqua analizzata. [10]

Si consideri come stazione un punto indentificato da una generica coppia latitudine-longitudine. Si consideri come rilevazione lo specifico campionamento identificato nel tempo attraverso una data, al quale è associata una precisa combinazione di provincia, comune, stazione, tipologia acque, tipologie inquinanti registrati. Partendo dalle informazioni presenti nel dataset è stato possibile ricostruire l'andamento temporale del parametro PFAS_Totale, per le diverse provincie della regione Veneto. Per ogni rilevazione il dataset ARPAV riporta concentrazioni dell'ordine dei 50 ng/l e superiori come numeri decimali, mentre concentrazioni di ordine inferiore secondo intervalli del tipo "<5ng/l". È stata quindi condotta un'analisi secondo due scenari. Viene valutato uno scenario ottimistico per cui concentrazioni di basso ordine quali "<5ng/l", sono state considerate nulle, mentre sono stati mantenuti i valori precisi delle

concentrazioni riportate come numero decimale. Viene poi valutato uno scenario pessimistico nel quale concentrazioni di basso ordine vengono considerate come numero decimale di valore pari al limite superiore indicato nella rilevazione. Ad esempio, per la concentrazione “<5ng/l”, è stato considerato il valore numerico di 5ng/l. I risultati derivanti dall’analisi dei due scenari sono poi stati confrontati per valutare l’incidenza dell’incertezza relativa alle concentrazioni di basso ordine sul risultato totale. I dati sono stati organizzati per province, in 43 trimestri a partire dal terzo trimestre del 2013 al primo trimestre del 2024. Le singole rilevazioni sono state classificate considerando l’ultimo giorno del mese come limite superiore ed il primo giorno del mese come limite inferiore. La divisione in trimestri è stata funzionale a creare dei gruppi di rilevazioni adeguatamente numerosi, per i quali è stata calcolata la media del parametro PFAS_Totale. Per ogni trimestre il numero di rilevamenti per ogni stazione è risultato eterogeneo. Di conseguenza, per le diverse stazioni sono state calcolate le medie del parametro PFAS_Totale nei trimestri. Su questa base è stata calcolata la media dell’indice per provincia e per trimestre. L’analisi dati è stata eseguita attraverso il software Minitab. Gli andamenti del parametro PFAS_Totale, nei due scenari, sono descritti dai due grafici riportati in seguito, nelle figure 6.1 e 6.2. Le date indicate in ascissa nei grafici si riferiscono al primo giorno del trimestre.

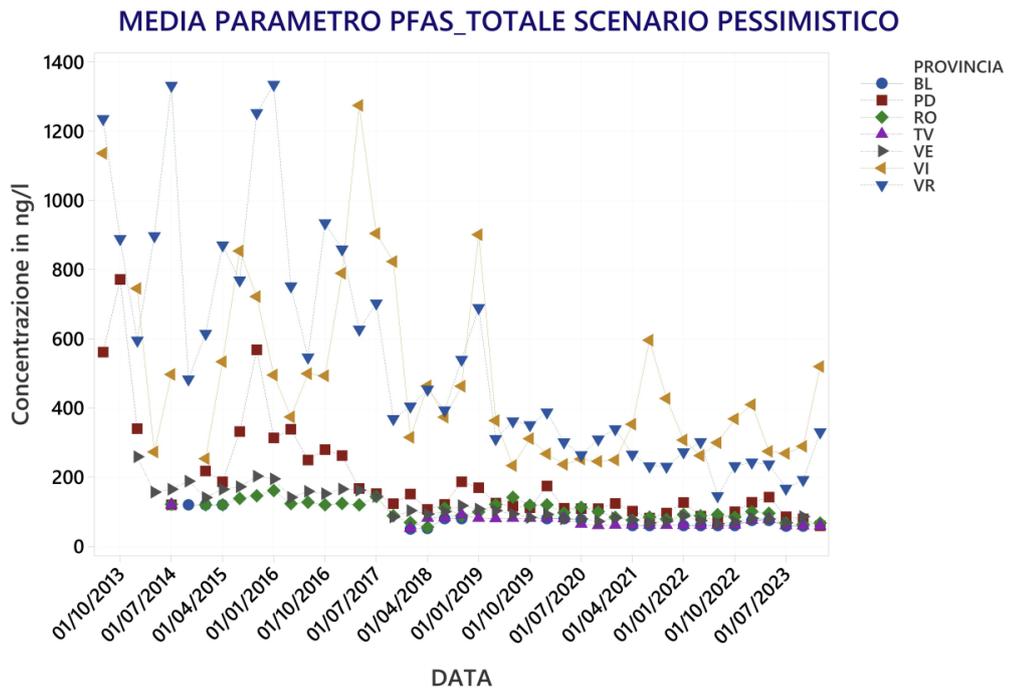


Fig. 6.1 *Andamento temporale del parametro PFAS_Totale nelle provincie della regione Veneto secondo scenario pessimistico*

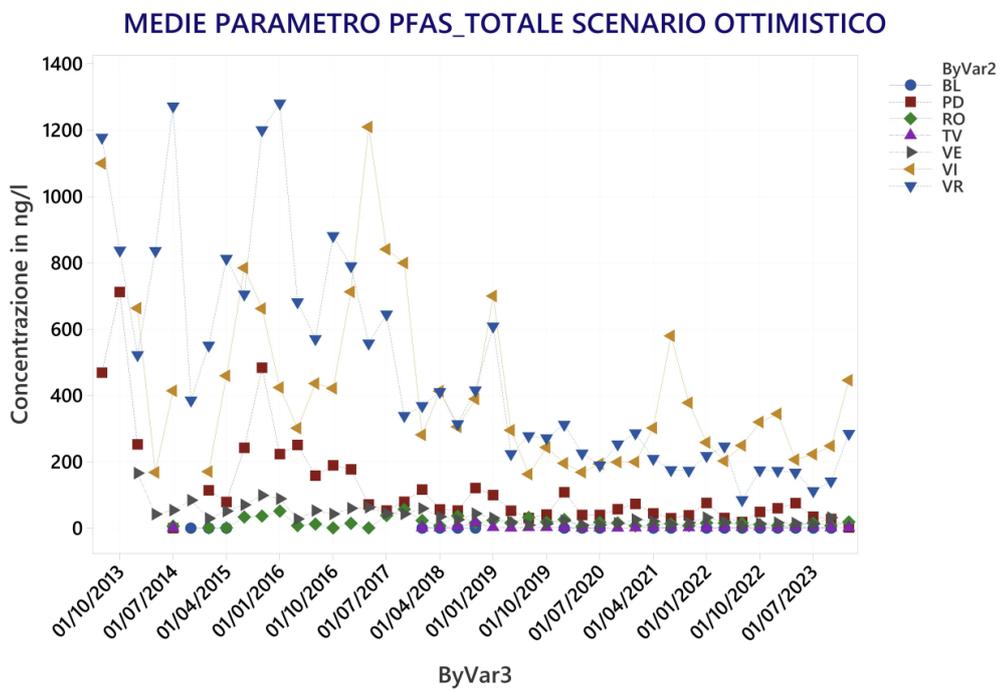


Fig. 6.2 *Andamento temporale del parametro PFAS_Totale nelle provincie della regione Veneto secondo scenario ottimistico*

Dal confronto dei risultati ottenuti emerge che l'approssimazione delle concentrazioni di basso ordine non è rilevante nel calcolo della media del parametro PFAS_Totale, comportando solo variazioni non sensibili. Lo studio qualitativo del fenomeno può quindi essere condotto adeguatamente considerando qualsiasi dei due scenari. Le ampie oscillazioni nel grafico vanno ricondotte al metodo di campionamento. Gli intervalli di rilevazione sono diversi per ogni stazione, di conseguenza nei diversi trimestri potrebbero non comparire valori di concentrazione significativi per il calcolo. Dal grafico, tuttavia, si osserva come per le provincie di Verona e Vicenza il parametro PFAS_Totale assuma andamento decrescente nel tempo, portandosi entro la fascia 200 ng/ - 600 ng/l, nell'intervallo di tempo tra il primo trimestre del 2019 ed il primo trimestre del 2024. È da notare come, sebbene si sia verificato un sensibile decremento di concentrazioni negli ultimi periodi, i livelli di PFAS_Totale rimangono in un range di allerta da non sottovalutare. Per ottenere risultati verosimili per i singoli siti, è necessario considerare le singole rilevazioni fornite da ARPAV, in quanto la media delle concentrazioni studiata per provincia potrebbe scostarsi sensibilmente dalle concentrazioni effettive della specifica rilevazione. Si noti come le provincie di Venezia, Treviso, Rovigo e Belluno non siano interessate da una condizione di inquinamento da PFAS rilevante. In provincia di Padova si è registrato un andamento decrescente del parametro PFAS_Totale fino a stabilizzarsi al di fuori del range di allerta dal terzo trimestre del 2020.

Partendo dalle informazioni disponibili nel dataset, è possibile ricostruire la distribuzione territoriale delle stazioni di rilevazione alle quali possono essere associate le relative concentrazioni di inquinanti in termini di PFAS_Totale o di singole specie PFAS, secondo mappe interattive, attraverso il software Tableau. Ogni punto nella mappa rappresenta una

rilevazione contraddistinta da un'etichetta identificativa. In questo studio è stata approfondita la distribuzione degli inquinanti nella regione Veneto, in tre anni, nel 2014, nel 2023, nel 2024. Le mappe interattive mostrano la distribuzione delle stazioni di rilevazione. La dimensione degli indicatori è proporzionale alla concentrazione di PFAS registrata. Per lo studio del parametro PFAS_Totale, il colore degli indicatori varia nel range $0,1\mu\text{g}/\text{l}$ - $0,5\mu\text{g}/\text{l}$. Le mappe evidenziano come la principale fonte di inquinamento sia localizzata tra le provincie di Vicenza e Verona, nei comuni di Trissino, Lonigo, Montecchio Maggiore, Brendola, Zimella, Cologna Veneta, Creazzo, ed altri comuni limitrofi. Di seguito sono riportati alcuni esempi raffiguranti le concentrazioni di PFAS nelle diverse stazioni in territorio Veneto.

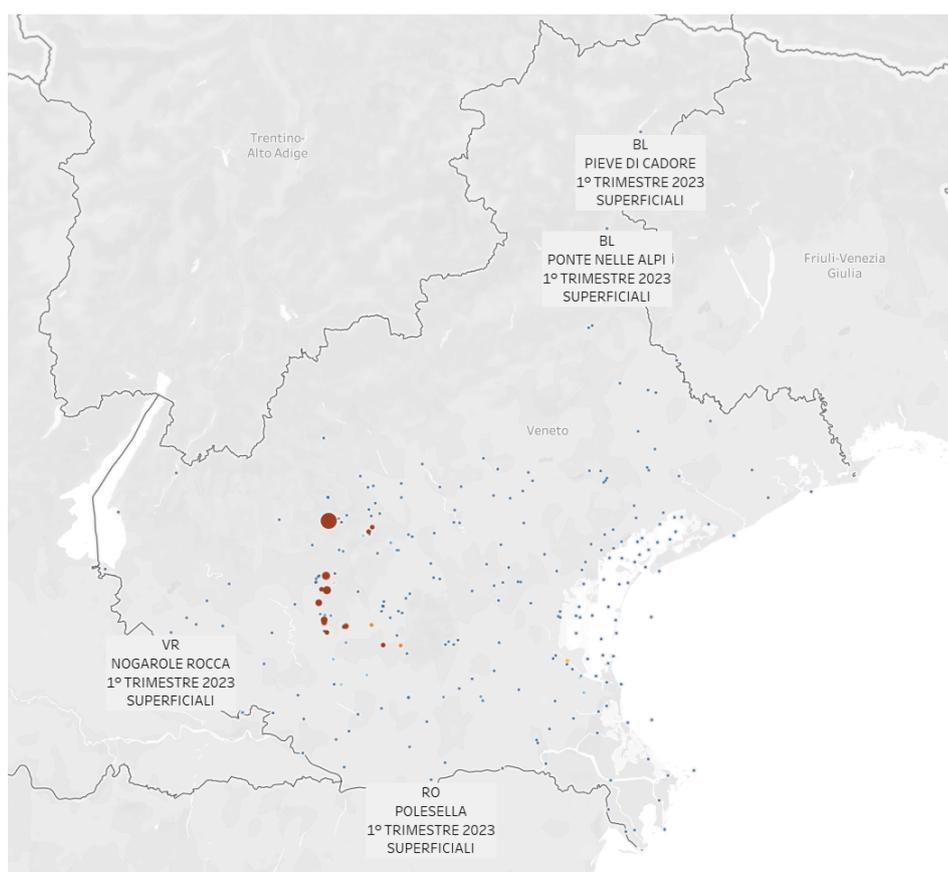


Fig. 6.3 Mappa del parametro "Media PFAS_Totale" nel 1° trimestre del 2023 scenario ottimistico

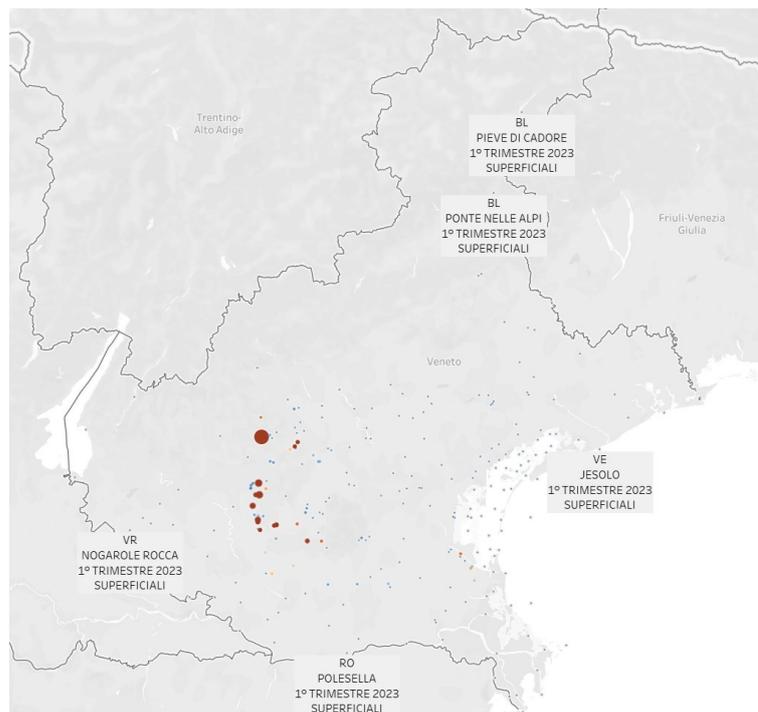


Fig. 6.4 Mappa del parametro “Media PFAS_Totale” nel 1° trimestre del 2023 scenario pessimistico

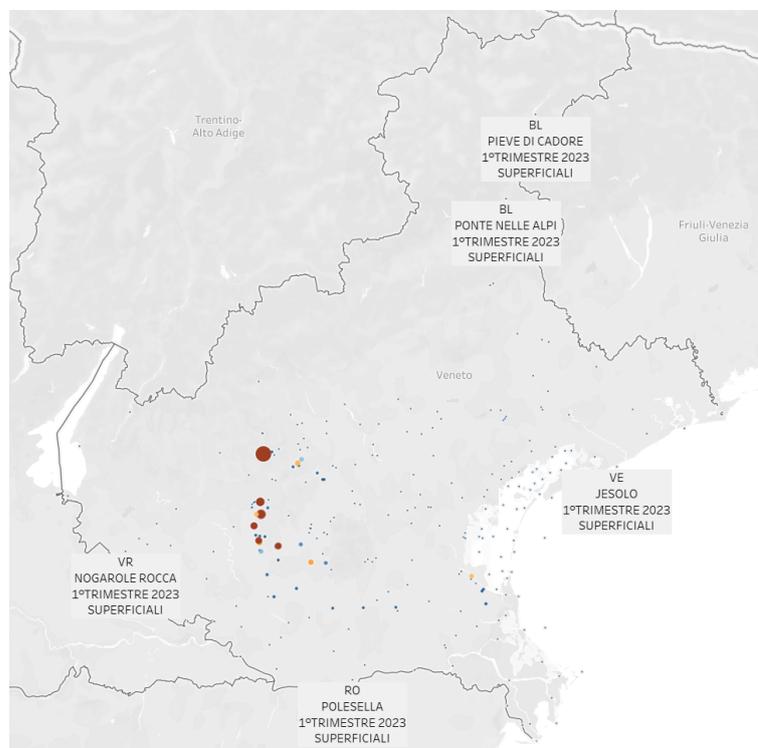
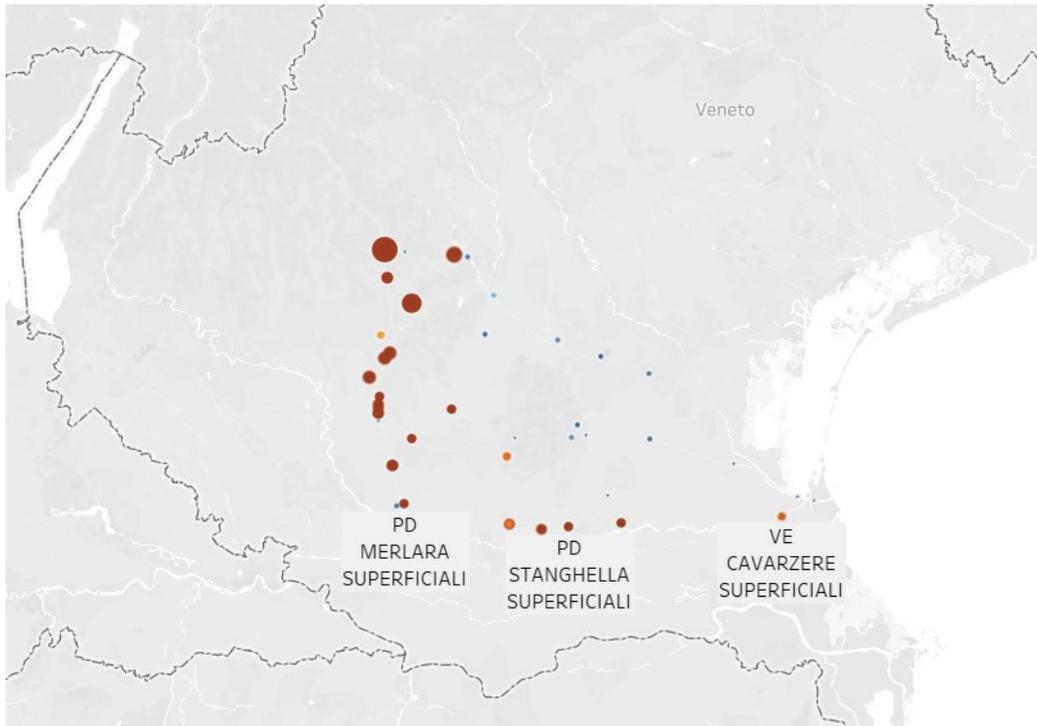
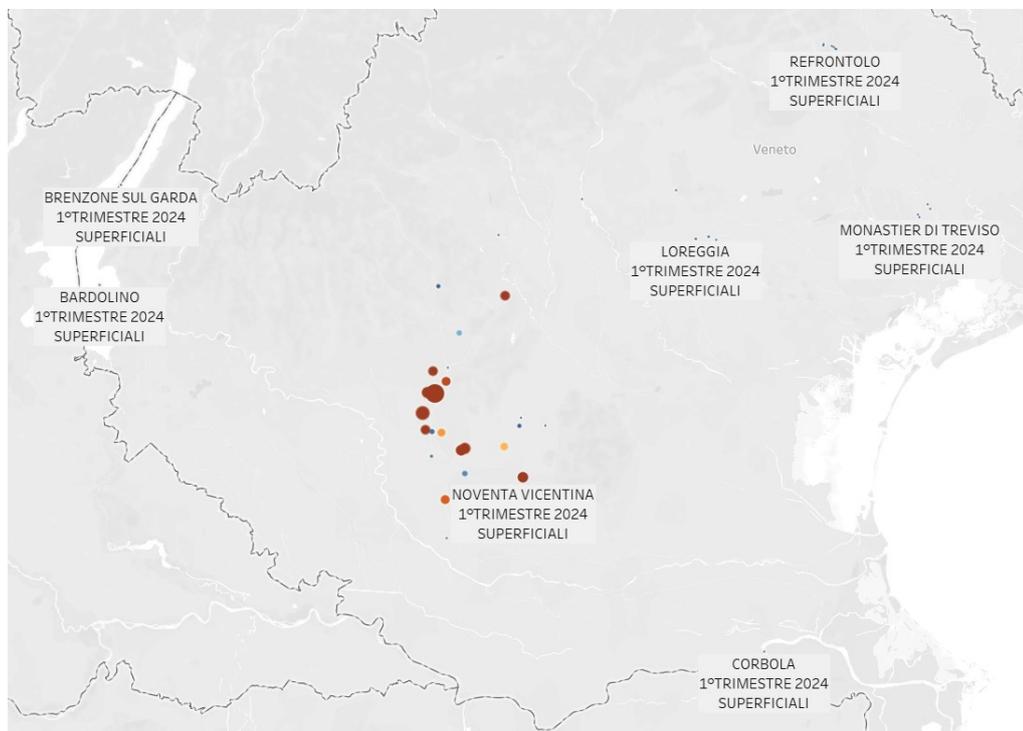


Fig. 6.5 Mappa della specie PFAS a catena lunga “PFOA-somma isomeri totali” nel 1° trimestre del 2023 scenario ottimistico



*Fig. 6.6 Mappa del parametro “Media PFAS_Totale” nel 1° trimestre del 2014
scenario ottimistico*



*Fig. 6.6 Mappa del parametro “Media PFAS_Totale” nel 1° trimestre del 2024
scenario ottimistico*

ad ogni punto rappresentato sulle mappe è associata un'etichetta che riporta le informazioni identificative della stazione. Sulle etichette sono riportate la provincia di appartenenza della stazione, il comune, la tipologia delle acque, il trimestre di riferimento, le coordinate della stazione, la concentrazione del parametro rappresentato. Le medie per stazione sono state calcolate su base trimestrale. Le mappe interattive sono state in maniera tale da rendere possibile il confronto dinamico tra scenari nei diversi periodi in esame. Permettono di focalizzarsi sulla concentrazione media calcolata sulle registrazioni per stazione e per trimestre. Consentono di approfondire in maniera più dettagliata i livelli di PFAS_Totale descritti dai grafici nell'analisi di andamento temporale della concentrazione di PFAS in Veneto.

7. Tecnologie di rimozione e decomposizione di PFAS

I processi di trattamento convenzionali sono inefficaci per la degradazione dei PFAS. Le tecnologie utilizzate negli impianti di trattamento dell'acqua, come la disinfezione mediante cloro libero o irradiazione UV non sono utilizzabili. Inoltre, i PFAS sono molto più resistenti rispetto ad altri microcontaminanti al trattamento per ozono. La loro resistenza è causata dall'elevata stabilità del legame covalente C–F, dalla bassa concentrazione di particelle in soluzione acquosa e dall'elevata idrofilicità delle molecole. I trattamenti biologici, aerobici ed anaerobici, sono in grado di rompere esclusivamente il legame C–C, portando alla formazione di PFAS con lunghezza di catena inferiore. I PFAS a catena lunga, come i PFOS, tendono ad accumularsi nei fanghi, negli effluenti degli impianti di depurazione e negli impianti di trattamento dell'acqua potabile. [5] Il trasporto dei PFAS è strettamente legato alla matrice acquosa. Di conseguenza risulta importante analizzare i sistemi di bonifica delle acque. È importante distinguere le tecniche di rimozione da quelle di decomposizione. Le prime hanno lo scopo di catturare l'inquinante per trasferirlo dalla matrice acquosa ad una seconda matrice più facile da gestire. Le tecnologie di decomposizione invece, mirano alla distruzione integrale della struttura molecolare dell'inquinante. Le tecnologie di rimozione di PFAS in ambiente acquoso comprendono processi fisico-chimici, come l'adsorbimento attraverso carbone attivo (AC) e resine a scambio ionico. Altri trattamenti fisico-chimici impiegati comprendono i sistemi a *Filtro-Membrana* e *l'Evaporazione Sottovuoto*. La scelta della tecnica da impiegare per il trattamento di un rifiuto liquido dipende dalla tipologia specifica di PFAS considerata, dalle caratteristiche della matrice liquida da

trattare e da altri fattori come la concentrazione di PFAS in soluzione e la presenza di contaminanti competitivi. Altri parametri da considerare sono la portata volumetrica da trattare ed i costi di trasporto e smaltimento. I processi industriali di rimozione PFAS vengono sempre associati in un treno di trattamenti per combinare e massimizzare i rendimenti dei singoli stadi. Questi sistemi, ad eccezione dell'evaporazione sottovuoto, risentono della presenza di sostanze concorrenti in ingresso. Spesso, quindi, viene anteposto uno stadio di pretrattamento per rimuovere materia organica e non organica. I processi comunemente impiegati sono precipitazione, coagulazione e flocculazione. I coagulanti, di natura chimica, possono essere aggiunti direttamente all'acqua o generati tramite reazioni anodo-catodo mediante piastre metalliche immerse in acqua secondo il processo di elettrocoagulazione. Queste sostanze facilitano la formazione di precipitati solidi. La flocculazione viene generalmente attivata aggiungendo un polimero solubile in soluzione, in modo tale da stimolare l'aggregazione delle particelle. Nella formazione degli agglomerati solidi, i PFAS possono essere incorporati o assorbiti fisicamente nel materiale flocculato, operazione nota come co-precipitazione. Gli agglomerati precipitati vengono quindi separati dall'acqua mediante processi di sedimentazione e/o filtrazione. Per quanto riguarda le tecnologie di decomposizione, attualmente i PFAS sequestrati dall'ambiente vengono distrutti mediante incenerimento. Altre tecnologie in fase di studio sono:

1. Fotolisi
2. Degradazione Fotocatalitica
3. Processi di Ossidazione Avanzata (AOP)
4. Processi di Riduzione Avanzata (ARP)
5. Ossidazione Elettrochimica
6. Degradazione Sono-chimica

I principali punti critici legati ai processi di rimozione e decomposizione sono la rigenerazione degli adsorbenti, la mineralizzazione incompleta dei PFAS, il consumo energetico intensivo per il trattamento, legato ai costi operativi, e l'elevato costo di investimento.

7.1 Adsorbimento

L'adsorbimento è una tecnologia consolidata per la rimozione dei PFAS. Si basa su un processo fisico/chimico di accumulo di una sostanza all'interfaccia tra una soluzione acquosa ed un substrato solido. Lo scopo è quello di intrappolare le molecole di inquinante sulla matrice del materiale adsorbente. Le interazioni elettrostatiche ed idrofobiche rappresentano le forze predominanti che governano l'adsorbimento dei PFAS su diverse matrici, a seconda del singolo sistema [5]. Tra i vari adsorbenti commerciali, il carbone attivo granulare (GAC) e la resina a scambio ionico (IX) sono stati ampiamente impiegati per la rimozione dei PFAS a catena lunga. Per quanto riguarda i PFAS a catena corta, l'efficacia dei singoli apparati richiede una valutazione specifica in ogni casistica. Il GAC ha dimostrato di essere un'opzione vantaggiosa dal punto di vista economico. Tuttavia, non può essere definito a priori un sistema più adatto per il trattamento, in quanto l'efficacia e l'efficienza di ogni tecnologia dipende da diversi fattori per ogni singolo caso studio, come la natura della matrice da trattare. [13] Il tasso di assorbimento da parte dell'adsorbente, infatti, dipende principalmente dal tipo di PFAS, ma anche dalla natura del substrato e da altri fattori fisico-chimici. Nelle tecnologie avanzate di adsorbimento, la superficie dell'adsorbente può essere trattata tramite l'aggiunta di vari gruppi chimici per migliorare l'affinità con specifiche molecole. In generale i PFAS sono carichi

negativamente e possono legarsi facilmente con adsorbenti carichi positivamente. [14] si consideri per i sistemi filtranti adsorbenti come Bed Volume il quantitativo di massa filtrante presente nell'apparato. Un parametro che invece caratterizza le singole tecnologie di rimozione è il costo di installazione associato ai costi operativi. Viene quindi studiata la convenienza in funzione dell'efficienza dei sistemi nei singoli casi.

7.1.1 Adsorbimento su Carboni Attivi

Attualmente, il carbone attivo (AC) viene utilizzato nel trattamento dell'acqua per la rimozione dei PFAS. L'adsorbimento su AC è inoltre studiato per la rimozione di altri PFAA dall'acqua. Si tratta di una tecnologia che può essere implementata su larga scala, come tecnologia autonoma o come fase di trattamento. Viene comunemente utilizzato per adsorbire composti organici naturali, chimici e sostanze sintetiche nel trattamento dell'acqua potabile. Il carbone attivo è un adsorbente efficace in quanto materiale altamente poroso ed offre un'ampia superficie di contatto. [15]

7.1.1.1 Vantaggi, svantaggi ed applicabilità

Il carbone attivo è adatto per il trattamento di acque potabili ed acque reflue.

Tra i vantaggi troviamo:

- Elevate prestazioni di rimozione di PFAS;
- Efficacia per composti a catena corta;

- Bassi costi di investimento;

Tra gli svantaggi troviamo:

- Sensibilità a contaminanti competitivi;
- Necessaria sostituzione periodica e smaltimento delle masse filtranti esauste;

7.1.1.2 Descrizione del meccanismo di funzionamento

I due principali tipi di carbone attivo utilizzati nelle applicazioni di trattamento delle acque sono il carbone attivo granulare (GAC) e il carbone attivo in polvere (PAC). L'AC è ricavato da materiali organici ad alto contenuto di carbonio, come legno, lignite e carbone. La caratteristica principale che differenzia il GAC dal PAC è la dimensione delle particelle. Non è necessariamente preferibile in assoluto una soluzione specifica tra le due. Tuttavia, il PAC viene generalmente impiegato nei reattori di trattamento chimico, mentre il GAC viene utilizzato come letto costituente di unità filtranti. Come illustrato in figura 7.1, il GAC lega le molecole PFAS principalmente secondo interazioni idrofobiche con le code delle molecole PFAS. Le principali interazioni si suddividono in elettrostatiche (C) e fisiche. L'adsorbimento fisico consiste nella cattura di molecole all'interno delle porosità del GAC (A). È tuttavia possibile che le molecole PFAS stabiliscano dei legami con materiale organico in soluzione, il quale può compromettere il corretto funzionamento del filtro. Tali legami possono essere a loro volta elettrostatici (C), o possono interessare la catena idrofobica (B)

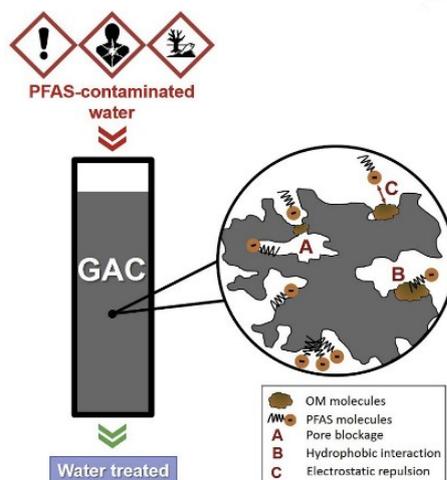


Fig. 7.1 Meccanismo di adsorbimento di GAC [5]

Le due opzioni più comuni per la collocazione di un'unità di trattamento GAC negli impianti di filtrazione delle acque sono:

- (1) **Adsorbimento post-filtrazione**, in cui l'unità GAC è collocata successivamente ad un processo di filtrazione convenzionale, ad esempio filtrazione in sabbia. Queste unità prendono il nome di contattori o adsorbitori post-filtrazione;
- (2) **Filtrazione-adsorbimento**, in cui alcuni o tutti componenti filtranti di un filtro granulare sono sostituiti da GAC.

Le applicazioni di post-filtrazione garantiscono la massima efficienza del GAC nell'azione specifica verso un particolare tipo di inquinante. Permettono quindi la progettazione di condizioni di adsorbimento specifiche, a differenza delle alternative di filtrazione diretta. [16]

Generalmente viene sempre applicato un pretrattamento al liquido da rigenerare, prima di convogliarlo attraverso l'unità di filtraggio GAC. Comunemente, gli impianti di trattamento di rifiuti liquidi eseguono degli step preliminari e standardizzati di trattamento chimico-fisico, biologico, e di stripping in caso di presenza di Ammoniaca (NH_3).

Successivamente, se contaminato da PFAS, il flusso liquido depurato viene indirizzato verso i filtri selettivi. Si è verificata un'efficienza di oltre il 90% per il GAC nel rimuovere i PFAS a catena lunga. Dopo l'utilizzo, la capacità adsorbente del GAC può essere ripristinata attraverso trattamento termico. Tuttavia, questa pratica può essere impiegata per un numero limitato di volte, successivamente il GAC deve essere sostituito. [17]

7.1.1.3 Rigenerazione del Carbone Attivo Granulare (GAC)

Il processo di filtraggio satura la matrice dell'AC riducendone sensibilmente la capacità adsorbente. È necessario attuare misure per il ripristino delle proprietà filtranti. Per **rigenerazione** si intende l'insieme dei processi volti a ripristinare la capacità adsorbente della matrice AC. Lo scopo principale è quello di rimuovere gli inquinanti adsorbiti dalla matrice per recuperare la capacità originale dell'AC. L'attuazione di tecnologie di rigenerazione è necessaria per garantire la sostenibilità dell'intera azione di bonifica.[16]

Le azioni rigenerative si dividono in:

- (1) **DESORBIMENTO** dei composti intrappolati nell' AC. Il **desorbimento** richiede solo il passaggio di inquinante dalla superficie dell'AC ad un'altra matrice;
- (2) **DECOMPOSIZIONE** completa degli inquinanti adsorbiti. La **decomposizione** consiste in un processo che mira alla completa mineralizzazione degli inquinanti. [18]

Il carbone attivo esausto può essere rigenerato oppure scartato e sostituito con carbone nuovo. Il GAC esaurito deve essere smaltito correttamente,

considerando che i contaminanti possono essere veicolati in ambiente attraverso i percolati, contaminando il suolo e le falde acquifere. Ad oggi la rigenerazione termica dei carboni attivi è l'unica tecnologia applicata a livello industriale per la degradazione dei PFAS. [16]

7.1.1.3.1 Rigenerazione Termica

La rigenerazione termica è un processo finalizzato al ripristino delle proprietà adsorbenti del carbone attivo. Consiste nell'ossidazione avanzata degli inquinanti adsorbiti secondo trattamento del substrato ad elevate temperature. La degradazione termica dei PFAS avviene in un intervallo di temperatura compreso tra i 500°C ed i 1000°C, con la formazione di composti a catena carboniosa più corta e sottoprodotti volatili. Le temperature di trattamento dipendono dalla specifica sostanza trattata, dallo specifico GAC utilizzato e da altre condizioni al contorno. Questi processi avvengono in presenza di gas inerti, come vapore o azoto, o comburenti in quantità limitate. [18][19] Nelle applicazioni reali la Capacità Adsorbente del carbone attivo non risulta mai integralmente ripristinata. In pochi cicli di riattivazione il substrato esausto deve essere sostituito con materiale vergine.

7.1.2 Adsorbimento su Biochar

Il biochar è un materiale solido poroso ricco di carbonio, ottenuto dalla pirolisi di biomassa come legno o materia organica in un ambiente a basso contenuto di ossigeno. Questo materiale, caratterizzato da una struttura porosa mostra un'elevata affinità per i contaminanti organici. Tuttavia, le sue proprietà, come la dimensione dei pori e l'idrofobicità, sono

influenzate dalla temperatura di pirolisi e dalla materia prima. Sebbene simile al GAC per l'assorbimento, la variabilità del biochar ed il controllo della qualità rendono complessa la sua implementazione su larga scala. La produzione di grandi volumi di materiale conforme alle specifiche di progettazione è la principale barriera per l'industrializzazione.

7.1.3 Adsorbimento su Resine a scambio ionico

Le resine a scambio ionico sono efficaci adsorbenti per contaminanti in soluzione acquosa. Sono tecnologie di filtraggio ampiamente utilizzate per la rimozione di sostanze chimiche quali nitrati, perclorati ed arsenico.

7.1.3.1 Vantaggi, svantaggi ed applicabilità

Come per le applicazioni a GAC, le resine a scambio ionico sono adatte per il trattamento di acque potabili ed acque reflue.

Tra i vantaggi troviamo:

- Elevate prestazioni di rimozione di PFAS;
- Efficacia per composti a catena corta;
- Bassi costi di investimento;

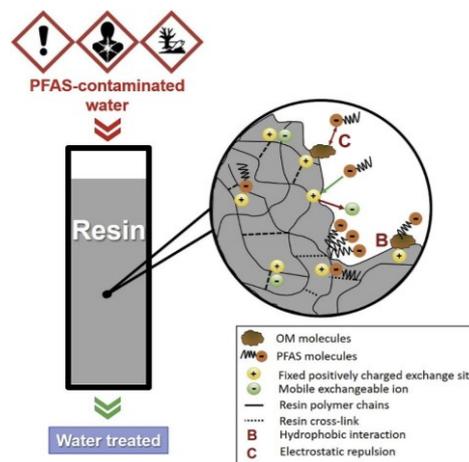
Tra gli svantaggi troviamo:

- Sensibilità a contaminanti competitivi;
- Necessaria sostituzione periodica e smaltimento delle masse filtranti esauste;

7.1.3.2 Descrizione del meccanismo di funzionamento

Lo scambio ionico consiste nello scambio di ioni aventi la stessa carica. Queste interazioni di scambio avvengono tra resina e soluzione filtrata. Le due principali tipologie di resine utilizzate sono resine a scambio anionico e resine a scambio cationico, in base al tipo di carica superficiale. Le prime sono in grado di interagire con particelle cariche negativamente nella soluzione trattata, effettuando propriamente uno scambio di ioni negativi tra resina e soluzione. Le resine a scambio cationico agiscono analogamente interagendo con gli ioni positivi. Le estremità idrofobiche delle strutture PFAS possono adsorbirsi sulle superfici delle resine a supporto idrofobico, portando ad un maggiore rendimento del trattamento. La figura 7.2 illustra le principali interazioni di IX con PFAS e materia organica. In figura 7.3 vengono approfondite le tipologie di interazioni tra agglomerati di molecole PFAS e substrato di resina IX. I filtri a resina sono costituiti da un letto di materiale sintetico, quale il polistirene, con elevata capacità di scambio ionico. Sfruttano interazioni elettrostatiche ed idrofobiche con le molecole in sospensione nel liquido filtrato. Nel trattamento di inquinanti PFAS la resina lega l'estremità idrofila ionizzata (gruppo funzionale) della molecola, rilasciando una quantità equivalente di uno ione innocuo, generalmente cloruro, nell'acqua trattata. Questa tecnologia è conveniente nel trattamento di elevati volumi di liquido a bassa concentrazione di inquinanti. [1] L'applicazione della resina IX (Ion Exchange) ha ricevuto notevole attenzione per la sua efficacia, facilità di funzionamento, grandi capacità di scambio, ingombro ridotto e capacità rigenerative. Le resine IX possono essere in grado di ridurre le concentrazioni di inquinante fino a centinaia di parti per miliardo (ppb). I PFAS generalmente possiedono gruppo funzionale idrofilo che tende a caricarsi negativamente, ciò favorisce le applicazioni di resine

anioniche. Le resine a scambio ionico sono molto sensibili alla presenza di inquinanti competitivi in soluzione. Oltre a rimuovere i PFAS, intercettano efficacemente materia organica naturale e sostanze inorganiche. Nelle applicazioni di trattamento specifico di PFAS queste sostanze sono definite co-contaminanti. Possono infatti ridurre significativamente la capacità di rimozione per resine IX, sebbene ciò dipenda dalle caratteristiche specifiche della resina. I solfati sono gli ioni inorganici più competitivi, seguiti da fosfati e nitrati, in base alla loro carica elettrica. La frazione di materia organica, chiamata "umica", che ha un peso molecolare più elevato, può limitare la capacità delle resine a scambio ionico di rimuovere i PFAS, bloccando i pori delle resine microporose.



7.2 Interazioni di IX con molecole PFAS e materia organica [5]

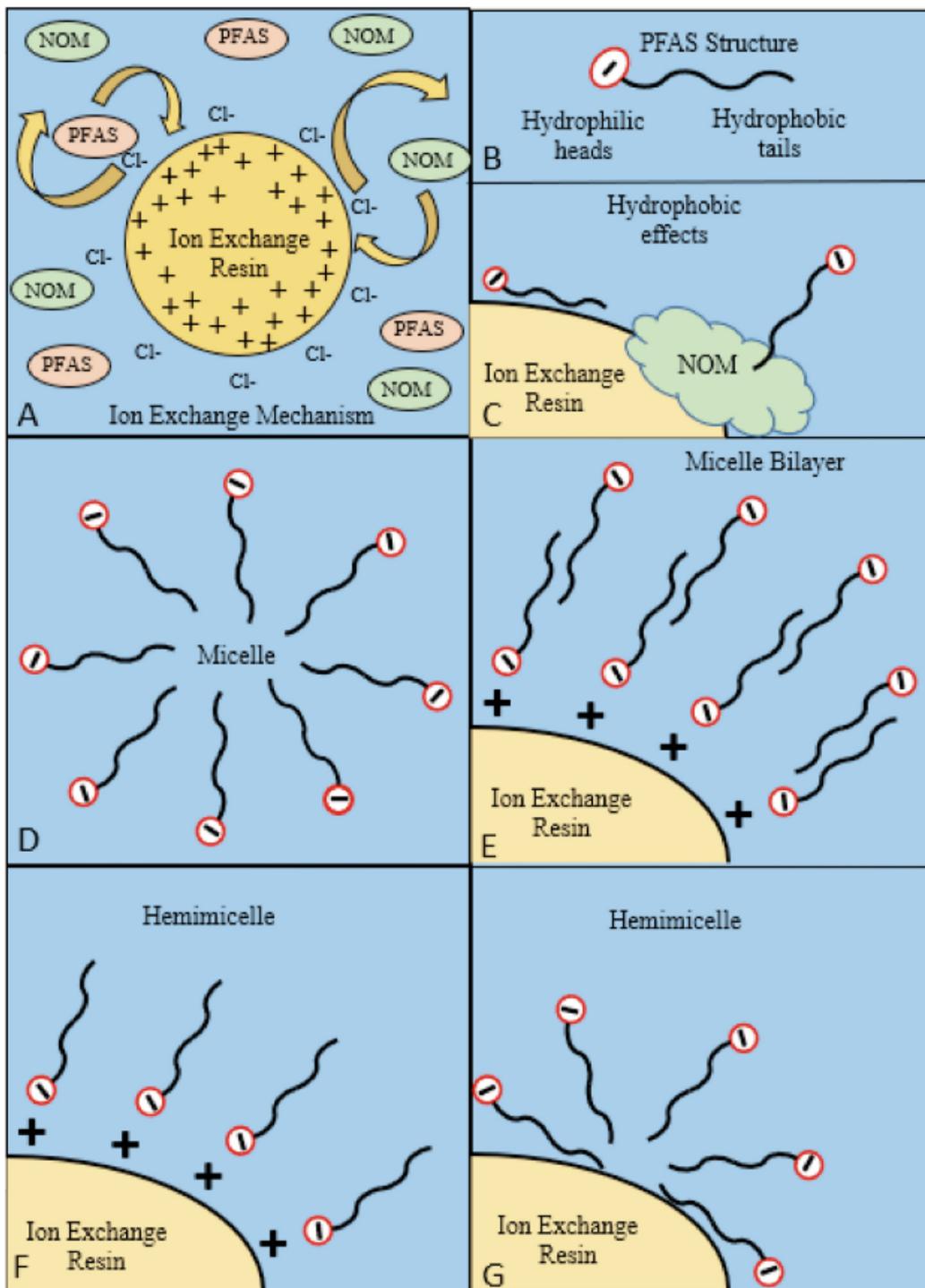


Fig. 7.3 Interazioni tra molecole di PFAS ed agglomerati di molecole PFAS con resine a scambio ionico [20]

7.1.3.3 Resine Monouso e Rigenerabili

Le resine utilizzate per la rimozione dei PFAS includono alternative monouso e rigenerabili. Le resine a scambio anionico monouso vengono utilizzate fino al raggiungimento di una soglia prestabilita. Vengono successivamente rimosse e smaltite. Attualmente lo smaltimento viene effettuato principalmente mediante incenerimento ad alta temperatura. Le resine rigenerabili vengono utilizzate fino saturazione, successivamente vengono ripristinate. La soluzione rigenerante è in grado di restituire alla resina solo una frazione ridotta della capacità adsorbente. Le resine sature possono essere riattivate usando diversi tipi di sostanze, quali solventi organici, basi o sali inorganici. L'efficienza dei rigeneranti dipende fortemente dalle proprietà della resina e dalle interazioni della resina con gli specifici PFAS. [1]

7.1.3.4 Smaltimento

Lo smaltimento è un altro fattore importante da considerare. La distruzione termica delle resine sature è una procedura poco sostenibile su larga scala. Miglioramenti nella rigenerazione delle resine e nella gestione dei rifiuti sono essenziali per ridurre l'impatto ambientale ed i costi. Per le resine a scambio ionico irreversibilmente sature, l'incenerimento o l'ossidazione mediante solfati rappresentano le principali opzioni. Le principali considerazioni sulla sostenibilità per i sistemi a scambio ionico sono associate a:

- Materie prime, generalmente sintetiche, derivati del petrolio;
- Produzione e trasporto della resina;
- Smaltimento o distruzione dei residui della rigenerazione;

- Trasporto a lunga distanza dei mezzi esauriti verso punti di smaltimento disponibili limitati;
- Metodi di distruzione ad alta intensità energetica per i mezzi esauriti;

7.2 Filtri Membrana

Le tecnologie a membrana possono trattare più inquinanti contemporaneamente, soprattutto se combinate con altri processi. Queste tecnologie sono generalmente considerate efficienti per il trattamento grandi volumi di liquido a bassa concentrazione di inquinante da rimuovere. Le membrane a nanofiltrazione (NF) e ad osmosi inversa (RO) sono tecnologie cruciali nella purificazione di acque non potabili e nel riciclo delle risorse idriche in svariati settori industriali. NF e RO si sono rivelate tecnologie efficienti per la rimozione dei PFAS, che possono raggiungere rigetti superiori al 90%. Tuttavia, secondo un confronto economico, le applicazioni a membrana ad alta pressione comportano in genere costi di investimento e costi operativi più elevati rispetto ai sistemi GAC o IX progettati per la rimozione di PFAS. [21]

7.2.1 Vantaggi, svantaggi ed applicabilità

I filtri-membrana sono adatti per il trattamento di acque reflue, acque di processo e percolati.

Tra i vantaggi troviamo:

- Contemporanea eliminazione di altri inquinanti;

- Elevata rimozione di PFAS anche in matrici complesse;
- Possibilità di più trattamenti in serie: NF/RO + carboni/resine;

Tra gli svantaggi troviamo:

- Elevata produzione di concentrato;
- Elevati costi di smaltimento;

7.2.2 Esclusione Dimensionale per Filtri-Membrana

Le membrane intercettano le molecole in sospensione attraverso un meccanismo di esclusione sia dimensionale che elettrostatico. L'esclusione dimensionale, basata sul MWCO, è predominante. Definiamo come cut-off del peso molecolare (MWCO), il parametro che definisce la dimensione massima delle molecole che possono passare attraverso una membrana semipermeabile in un processo di filtrazione. Rappresenta la soglia al di sopra della quale le molecole non riescono più ad attraversare la membrana e vengono trattenute. I filtri membrana, in particolare nei sistemi ad osmosi inversa, sono caratterizzati da un basso MWCO. La presenza di cationi come Mg^{2+} , Fe^{2+} e Ca^{2+} può aumentare il rifiuto dei PFAS grazie all'interazione elettrostatica con le molecole cariche. Gli ioni si combinano le molecole di PFAS, comportando la formazione di molecole più grandi, maggiormente sensibili all'esclusione dimensionale.[22]

7.2.3 Rigetto e Recupero

Si definisce **rigetto** o **rifiuto**, la capacità del filtro-membrana di intercettare le particelle. La capacità di rigetto dei PFAS e la rimozione di altri microinquinanti organici sono notevolmente influenzate da vari fattori, tra cui le dimensioni delle molecole di PFAS, le loro proprietà fisico-chimiche e le caratteristiche di membrana. Definiamo **permeato** la frazione di effluente trattata. La frazione filtrata, separata dal permeato costituisce lo scarto (o concentrato). Il **recupero** è definito come il rapporto tra la frazione di permeato e la frazione di acqua di alimentazione. I sistemi a membrana ad alta pressione possono raggiungere recuperi compresi tra il 70% e l'85%, con alcune applicazioni ad alto recupero in grado di raggiungere percentuali superiori al 95%. Nei sistemi convenzionali, il concentrato rappresenta il 15%–30% del flusso di alimentazione. Può raggiungere incidenze minori del 5% del flusso di alimentazione per applicazioni ad alto recupero.

7.2.4 Nanofiltrazione

La Nanofiltrazione (NF) è una tecnologia di filtrazione a membrana, attuata in condizioni di elevato flusso d'acqua e bassa pressione operativa. Il filtro è costituito da una membrana di porosità nanometrica, che permette il passaggio selettivo di particelle in base alle loro dimensioni ed alle loro proprietà di carica. La soluzione da filtrare viene messa in pressione attraverso la membrana nanofiltrante. Le particelle più piccole, come ioni e molecole d'acqua, riescono ad attraversare la membrana, mentre le particelle più grandi vengono trattenute. Tipicamente, le membrane NF hanno un buon rigetto degli ioni polivalenti, ma sono suscettibili alla permeazione di molecole più piccole come ioni sodio e

cloruro. Le membrane sono composte da più elementi, chiamati moduli, vai o pilastri a seconda del tipo di sistema e delle sue applicazioni. La struttura dell'apparato può essere realizzata secondo diverse geometrie, come fogli piatti, fibre capillari, fibre vuote, tubi o configurazioni a spirale. [23]

7.2.4.1 Descrizione del meccanismo di funzionamento

La soluzione da trattare viene fatta fluire all'interno dell'impianto di nanofiltrazione. In alcuni casi può essere sottoposta ad un pretrattamento per rimuovere particelle in sospensione. Il pretrattamento può includere processi di filtrazione preliminare, sedimentazione o coagulazione. La soluzione viene quindi convogliata nel sistema di filtri-membrana. La pressione applicata forza la soluzione attraverso le porosità. In questo passaggio avviene l'intercettazione degli elementi in soluzione. Le impurità trattenute dalle membrane vengono raccolte come "concentrato" liquido. Questo deve essere smaltito o trattato in modo appropriato. Il fluido purificato ottenuto viene raccolto e può essere sottoposto ad ulteriori processi di trattamento, scartato o riutilizzato, a seconda dell'applicazione specifica. Le membrane possono richiedere manutenzione periodica, secondo operazioni di pulizia o sostituzione, per garantire prestazioni ottimali nel tempo.

7.2.5 Osmosi Inversa

L'Osmosi Inversa (RO) è una tecnologia utilizzata per rimuovere contaminanti dall'acqua forzando la soluzione in pressione, attraverso una membrana.

Un tipico sistema RO è costituito da tre flussi:

- Acqua non trattata → alimentazione;
- Acqua trattata → permeato;
- Acqua di scarto → residua concentrato;

Come la maggior parte delle tecnologie di trattamento, i massimi livelli di efficienza per RO si raggiungono applicando una fase di pretrattamento all'acqua di alimentazione. Gli effluenti, ovvero il permeato, possono richiedere trattamenti supplementari.

7.2.5.1 Descrizione del meccanismo di funzionamento

Il termine “osmosi” indica un fenomeno di diffusione tra due liquidi miscibili attraverso una membrana di separazione. Due soluzioni sono separate da una membrana semipermeabile. Il liquido attraversa la membrana dal compartimento a minore concentrazione di soluto verso il compartimento a maggior concentrazione di soluto. Nel processo di osmosi inversa viene applicata una pressione alla soluzione più concentrata, tale da vincere la naturale pressione osmotica, ottenendo così un'inversione del flusso spontaneo. Questo permette di ottenere un permeato purificato, completamente separato dalla frazione di alimentazione. Il concentrato viene successivamente raccolto per lo smaltimento. La pressione di guida del sistema richiesta dipende da molteplici fattori, tra cui la pressione osmotica dell'acqua di alimentazione, il tipo di membrana e la configurazione del sistema. Tipicamente, nei sistemi a membrana RO, l'intercettazione dimensionale è il meccanismo prevalente per la rimozione dei contaminanti.

7.3 Evaporazione Sottovuoto

L'evaporazione sottovuoto è una tecnica di trattamento utilizzata per la rimozione di inquinanti da percolati di discarica o scarti industriali liquidi ad elevate concentrazioni di inquinanti. La temperatura di ebollizione di un liquido è influenzata dalla pressione esterna al quale esso è sottoposto. In un sistema sottovuoto, la pressione è ridotta rispetto alla pressione atmosferica, abbassando così il punto di ebollizione dell'acqua. Il sistema di trattamento abbassa quindi la pressione all'interno di una camera di evaporazione. Questo fa sì che in tali condizioni l'acqua possa a bollire a temperature di circa 60°C. Il liquido da trattare viene riscaldato all'interno della camera. I composti PFAS a temperatura ambiente compaiono sottoforma di sali e sono altobollenti, hanno infatti punti di ebollizione più alti rispetto all'acqua e tendono a rimanere in fase liquida. Il vapore acqueo prodotto viene separato dal concentrato di PFAS e di altri contaminanti. Il vapore può quindi essere condensato nuovamente in acqua liquida. Il residuo concentrato deve essere gestito e smaltito adeguatamente, poiché contiene alti livelli di PFAS. Il meccanismo di evaporazione sottovuoto garantisce una resa integrale nel processo di rimozione di inquinanti dal liquido trattato. L'evaporazione sottovuoto può essere applicata in stadi successivi multipli, è possibile ottenere la separazione per distillazione dell'acqua in concentratori in cascata con recupero dei calori latenti.

7.3.1 Vantaggi e svantaggi, applicabilità

L'evaporazione sottovuoto è adatta per il trattamento di acque di processo e percolati.

Tra i vantaggi troviamo:

- Contemporanea eliminazione di altri inquinanti;
- Recupero idrico spinto e ridotta produzione di concentrati;

Tra gli svantaggi troviamo:

- Costi di investimento elevati;
- Trattamento energivoro;
- Possibili trascinamenti di PFAS a basso peso molecolare in funzione della concentrazione.

7.4 Principali tecnologie in fase di sviluppo per la decomposizione di PFAS

La ricerca di nuovi sistemi di trattamento di sostanze PFAS in soluzione acquosa è in continuo sviluppo. Tra i principali metodi studiati, soluzioni ampiamente discusse sono AOP, ARP ed Ossidazione elettrochimica.

7.4.1 Advanced Oxidation Processes (AOP) e Processi di Riduzione Avanzata (ARP)

Gli Advanced Oxidation Processes (AOP) sono processi di trattamento dell'acqua che hanno lo scopo di degradare le molecole di PFAS in soluzione, ed avvengono a temperature e pressioni relativamente basse. Questi processi coinvolgono una serie di reazioni alimentate da una fonte di energia esterna come calore, raggi UV, ultrasuoni o radiazioni ionizzanti, o da un catalizzatore per abbassare la temperatura di reazione. I Processi di Riduzione Avanzata (ARP), coinvolgono reazioni di riduzione per la degradazione degli inquinanti. Questi processi sono attivati da fonti di energia esterna, analogamente agli AOP. La manipolazione redox coinvolge tecnologie di ossidazione e riduzione

chimica. L'ossidazione chimica per i PFAS comporta l'utilizzo di ossidanti liquidi o gassosi per manipolare la struttura molecolare dei PFAS. I gruppi funzionali di queste molecole sono più suscettibili alla trasformazione redox. Tuttavia, i meccanismi che coinvolgono la trasformazione dei radicali liberi non sono ancora ben compresi. Sono inoltre scarsi i dati riferiti alla defluorurazione tramite ossidazione chimica. Ulteriori studi sono necessari per sviluppare l'ossidazione chimica come approccio alla bonifica dei PFAS e per valutare i fattori che possono promuovere o limitare questa tecnologia.

7.4.2 Ossidazione Elettrochimica

Il trattamento elettrochimico si realizza attraverso l'ossidazione anodica. L'efficacia del trattamento su PFAS può variare notevolmente a seconda dell'anodo utilizzato. Nella rimozione di PFOS e PFOA, vengono generalmente utilizzati elettrodi in diamante drogato con boro (BDD). Altri elettrodi come biossido di piombo (PbO_2), ed ossido di stagno (SnO_2) hanno dimostrato capacità nel trattare acque contaminate da PFAS. Condizioni operative e parametri come pH, densità di corrente, tipo di elettrolita, distanza degli elettrodi, concentrazione iniziale di PFAS e temperatura influenzano l'ossidazione elettrochimica dei PFAS. Il trattamento elettrochimico procede attraverso ossidazione anodica diretta ed indiretta. Nell'elettrolisi diretta, i contaminanti vengono adsorbiti e degradati direttamente sull'elettrodo, mentre nell'elettrolisi indiretta, i contaminanti reagiscono con agenti ossidanti nel liquido sfuso (radicali idrossilici) formati sull'elettrodo. Il trattamento elettrochimico è stato testato sia come tecnologia autonoma per concentrazioni di PFAS a livelli di ppb (parti per miliardo), sia come tecnologia di distruzione associata ad

una sequenza di trattamenti. Studi di laboratorio e reattori su scala pilota hanno dimostrato l'efficacia della tecnologia nel trattare i PFAA e i precursori dei PFAA, presenti in diversi flussi di rifiuti e sistemi idrici. [24]

8. Conclusioni

I sistemi per il trattamento delle acque e dei rifiuti liquidi sono già industrializzati e disponibili sebbene la ricerca sia in continua evoluzione. Per quanto riguarda i costi di investimento delle diverse tecnologie, i filtri GAC rappresentano la soluzione più economica. Seguono per costi crescenti le resine a scambio ionico, i filtri membrana e l'evaporazione sottovuoto. Considerando, invece la capacità di concentrazione della frazione liquida in ingresso, le diverse tecnologie rispettano lo stesso ordine in termini di prestazioni. Per il trattamento di acque destinate ad uso umano, prive di co-contaminanti, concorrenti a PFAS nel processo di filtrazione, il GAC può mediamente garantire un rapporto di filtrazione di 5000-10000 bed volume. Nelle stesse condizioni, le resine a scambio ionico sono in grado di garantire mediamente un rapporto di filtrazione di circa 100000 bed volume. Le resine sono più costose delle applicazioni GAC, tuttavia garantiscono una prestazione molto più elevata rispetto agli adsorbenti classici. Di conseguenza per trattamenti di acque destinate all'uso umano è sicuramente conveniente utilizzare apparati filtranti a resine a scambio ionico. I parametri di filtrazione del singolo sistema sono inoltre definiti dal singolo fornitore. L'efficienza filtrante assoluta dei sistemi di adsorbimento rimane costante per il singolo apparato a prescindere dalla tipologia di acqua trattata. Tuttavia, nell'azione selettiva contro inquinanti PFAS la tipologia di acqua influenza la prestazione del sistema a causa della presenza di co-contaminanti. Ossia, rimane costante il volume complessivo che il filtro riesce a trattare fino ad arrivare a saturazione, ma l'azione specifica contro PFAS rende prestazioni inferiori in termini di concentrazioni in uscita tanto maggiore è la concentrazione di co-contaminanti in ingresso. Per acque mediamente inquinate, è preferibile utilizzare filtri GAC. Rispetto alle resine hanno rendimenti

inferiori, ma sono meno sensibili alla presenza di co-contaminanti. Diventa quindi predominante il fattore di costo. L'evaporazione sottovuoto, invece, garantisce una prestazione integrale nella rimozione dei PFAS, viene utilizzata per rifiuti liquidi altamente inquinati, per i quali risulterebbe complesso il trattamento secondo tecnologie tradizionali.

La problematica PFAS rimane un tema attuale ed internazionale. La gestione non corretta dello smaltimento si ripercuote a livello economico in maniera significativa in diversi settori, dal sanitario all'industriale. Una normativa puntuale per specifiche regioni, pertanto non estesa all'intero territorio nazionale, seppur corretta, penalizza l'azienda che si vede costretta ad affrontare maggiori costi. È da sottolineare che quanto evidenziato in questo studio non evidenzia semplicemente una problematica economica per le attività produttive, ma un problema di inquinamento ambientale che provoca importanti ripercussioni sulla salute. In conclusione, la principale azione risolutiva si dovrebbe sviluppare a livello politico. È necessaria un'azione normativa più chiara ed incisiva che regoli omogeneamente l'intero territorio.

Bibliografia

1. ITRC, PFAS: *Per-and Polyfluoroalkyl Substances*, Settembre 2023 [1].
2. Jay N. Meegoda, Jitendra A. Kewalramani, Brian Li, and Richard W. Marsh, "*A Review of the Applications, Environmental Release and Remediation Technologies of Per-and Polyfluoroalkyl Substances*," *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Novembre 2020 [2].
3. Bruno Bezerra de Souza, Jay Meegoda, "*Insights into PFAS environmental fate through computational chemistry: A review*," New Jersey Institute of Technology, Marzo 2024 [3].
4. ISPRA (Istituto Superiore per la protezione e la ricerca ambientale), "*Indirizzi per la progettazione delle reti di monitoraggio delle sostanze perfluoroalchiliche – PFAS nei corpi idrici superficiali e sotterranei*" Dicembre 2018 [4].
5. Erica Gagliano, Massimiliano Sgroi, Pietro P. Falciglia, Federico G.A. Vagliasindi, Paolo Roccaro, "*Removal of Poly-and Perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration*" Catania, 10 Dicembre 2019 [5].
6. Allegato XVII del Regolamento 1907/2006 (REACH): Rapporto ISPRA [6].
7. ECHA, European Chemical Agency, "*ANNEX XV RESTRICTION REPORT – Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)*" 22 Marzo 2023 [7].
8. Mario Negri, "*Studio finalizzato all'individuazione di potenziali sostituti delle sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) catena lunga di minore impatto ambientale e sanitario*" Milano, 2013.

9. Y. Manojkumar, Sridhar Pilli, P. Venkateswara Rao, Rajeshwar Dayal Tyagi, "*Sources, occurrence and toxic effects of emerging per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS)*" Department of Civil Engineering, National Institute of Technology, India, BOSK Bioproducts, Canada, marzo 2023 [9].
10. Direttiva (UE) 2020/2184 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 16 dicembre 2020 concernente *La qualità delle acque destinate al consumo umano*, Parlamento e Consiglio dell'Unione Europea [10].
11. ECHA, "*Elenco delle sostanze soggette al regolamento POP*" [11].
12. Relazione della commissione al parlamento europeo, al consiglio, al comitato economico e sociale europeo e al comitato delle regioni, "*Riguardante il riesame e l'aggiornamento del terzo piano di attuazione dell'unione europea a norma dell'articolo 9, paragrafo 4, del regolamento (UE) 2019/1021 relativo a: Inquinanti organici persistenti*" Bruxelles, 22 Luglio 2021 [12].
13. Erica Gagliano, Pietro P. Falciglia, Yeakub Zaker, Nazmiye C. Birben, Tanju Karanfil, Paolo Roccaro, "*State of the research on regeneration and reactivation techniques for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)-laden granular activated carbons (GACs)*" Dipartimento di Ingegneria civile ed Architettura, Università di Catania, Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica ed Ambientale, Università di Genova, Italia, Department of Environmental Engineering and Earth Science, Clemson University, United States, 9 Dicembre 2023 [13].
14. Neha Sharma, Vinay Kumar, Vimal Sugumar, Mridul Umesh, Sondhi, Pritha Chakraborty, Komalpreet Kaur, Jithin Thomas, Chinnaperumal Kamaraj, Subhrangsu Sundar Maitra, "*A comprehensive review on the need for integrated strategies and process*

- modifications for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) removal: Current insights and future prospects*" India, Gennaio 2024 [14].
15. Ian Ross, Jeffrey McDonough, Jonathan Miles, Peter Storch, Parvathy Thelakkat Kochunarayanan, Erica Kalve, Jake Hurst, Soumitri S. Dasgupta, Jeff Burdick, "*A review of emerging technologies for remediation of PFASs*" 12 Marzo 2018 [15].
 16. Environmental Protection Agency (EPA), "*Granular activated carbon, treatment process navigation*" United States [16].
 17. Dinusha P. Siriwardena, Ryan James, Kavitha Dasu, Jonathan Thorn, Ramona Darlington Iery, Franco Pala, Denise Schumitz, Stephanie Eastwood, Nathan Burkitt, "*Regeneration of per- and polyfluoroalkyl substance-laden granular activated carbon using a solvent based technology*" USA, Aprile 2021 [17].
 18. Odivan Zanella, Isabel Cristina Tessaro, Liliana Amaral Féris, "*Desorption-and Decomposition-based Techniques for the Regeneration of Activated Carbon*" Brasile, Settembre 2014 [18].
 19. Busra Sonmez Baghirzade, Yi Zhang, James F. Reuther, Navid B. Saleh, Arjun K. Venkatesan, Onur G. Apul, "*Thermal Regeneration of Spent Granular Activated Carbon Presents an opportunity to break the forever PFAS Cycle*" Washington DC, Aprile 2021, [19].
 20. Fuhar Dixit, Rahul Dutta, Benoit Barbeau, Pierre Berube, Madjid Mohseni, "*PFAS Removal by ion exchange resins: A Review*" Canada, Febbraio 2021 [20].
 21. Caihong Liu, Xiaoqing Zhao, Andreia F. Faria, Katherine Y. Deliz Quiñones, Chuhui Zhang, Qiang He, Jun Ma, Ye Shen, Yue Zhi, "*Evaluating the efficiency of nanofiltration and reverse osmosis membrane processes for the removal of per-and polyfluoroalkyl substances from water: A critical review*" China, USA, Settembre 2022 [21].

22. Mustafa N. Taher, Sama A. Al-Mutwalli, Sibel Barisci, Derya Y. Koseoglu-Imer, Ludovic F. Dumée, Mohammad Maida A. Shirazi, "*Progress on remediation of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from water and wastewater using membrane technologies: A review*" Turkey, 2024 [22].
23. Lau Woei Jye, Ahmad Fauzi Ismail, "*Nanofiltration Membranes Synthesis, Characterization, and Applications*" 2017 [23].
24. Jean Noel Uwayezu, Ivan Carabante, Tore Lejon, Patrick van Hees, Patrik Karlsson, Patrik Hollman, Jurate Kumpiene, "*Electrochemical degradation of per- and poly-fluoroalkyl substances using boron-doped diamond electrodes*" Svezia, Aprile 2021 [24].