

Titolo

Il problema della rimozione dei PFAS dalle acque per uso civile: trattamento mediante irraggiamento elettronico

Descrittori

Tipologia del documento: Programma di attività

Collocazione contrattuale:

 Argomenti trattati: Ingegneria Ambientale - Tecnologie Ambientali
 Chimica

Sommario

ENEA sintetizza lo stato della situazione italiana per quello che riguarda la normativa sulla presenza di PFAS nelle acque ad uso civile e mette in luce i punti critici nei quali sono necessarie indagini approfondite per identificare una nuova metodologia per l'abbattimento di queste sostanze.

Il metodo qui presentato ha la potenzialità per essere efficiente per i PFAS in quanto è in grado di degradarli in sostanze che possono essere più facilmente rimosse. Inoltre, questa metodica permetterebbe di trattare anche grandi volumi, può essere utile anche per altri possibili contaminanti ed ha effetti germicidi.

Note

Autori: *Alberto Ubaldini, Antonietta Rizzo, Chiara Telloli*

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	14/07/2020	NOME	A. Ubaldini	P. Meloni	P. Meloni
			FIRMA	<i>Alberto Ubaldini</i>	<i>Piero Meloni</i>	<i>Piero Meloni</i>
REV.	DESCRIZIONE	DATA		REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE

Sommario

Premessa	3
1. Introduzione.....	4
2. Inquadramento idrogeologico e diffusione dei PFAS nella regione Veneto	5
3. Evoluzione della normativa sui PFAS	6
4. Stato dell'arte sulla metodologia di abbattimento	7
4.1. Radiochimica dell'acqua sottoposta a electron-beam	8
4.2. Determinazione dei PFAS.....	11
<i>1.1.1 i) Determinazione cromatografica (LC).....</i>	<i>13</i>
<i>1.1.2 ii) Determinazione tramite spettrometria di massa (MS)</i>	<i>13</i>
<i>1.1.3 iii) Determinazione tramite processo electron-beam</i>	<i>14</i>
5. Il caso studio della ditta Tintess S.P.A.....	16
5.1. Realizzazione dell'idea progettuale.....	20
<i>1.1.4 i) Attività da laboratorio.....</i>	<i>20</i>
<i>1.1.5 ii) Attività (finali) sul plant</i>	<i>20</i>
5.2. Possibile procedura sperimentale	20
<i>1.1.6 Fase 1. Uso di un metodo di ozonizzazione delle acque</i>	<i>20</i>
<i>1.1.7 Fase 2. Uso di un metodo irraggiamento mediante electron-beam ..</i>	<i>22</i>
Conclusioni	23
Bibliografia	23

Premessa

La società industriale richiede una capacità di trattare acque reflue o in generale inquinate e farlo in modo proficuo è un importante sfida ambientale e tecnologica, che richiede una combinazione di più processi, di tipo chimico, fisico e biologico. Esistono diversi metodi di depurazione, a seconda della natura dei contaminanti presenti nelle acque, tuttavia spesso sono molto costosi e in molti casi portano alla produzione di fanghi di depurazione, i quali possono essere rifiuti speciali e a loro volta necessitano di ulteriori trattamenti specifici.

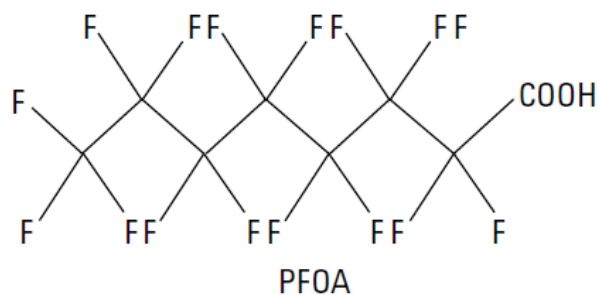
Fermo restando l'assoluta necessità di ridurre gli inquinanti prima della reintroduzione delle acque in ciclo, è evidente che la possibilità di abbattere i costi necessari per renderle sicure è un aspetto di sicuro interesse per le aziende che si occupano di procedure di bonifica e rappresenta un notevole risparmio di denaro pubblico. In molti casi, le tecnologie necessarie per la purificazione delle acque sono ben consolidate, ma nel caso delle sostanze perfluoroalchiliche (PFAS), le metodologie tradizionali non sono particolarmente valide a causa della loro natura e delle loro proprietà chimico – fisiche.

Il metodo qui presentato ha la potenzialità per essere efficiente per i PFAS in quanto è in grado di degradarli in sostanze che possono essere più facilmente rimosse. Inoltre, questa metodica permetterebbe di trattare anche grandi volumi, può essere utile anche per altri possibili contaminanti ed ha effetti germicidi.

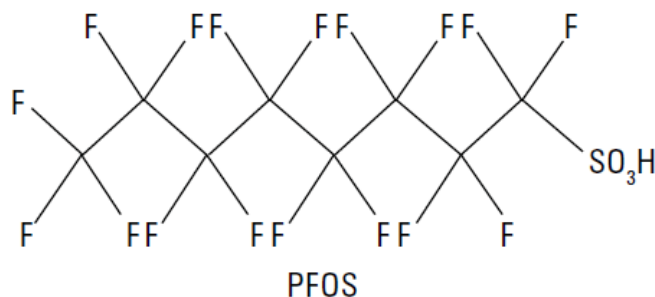
Il trattamento proposto ridurrebbe il rischio ambientale legato alla presenza di sostanze indesiderate e fortemente inquinanti. Si dovranno eseguire test specifici per dimostrare la fattibilità dell'idea, sia in laboratorio su campioni controllati e a concentrazione nota di PFAS, in modo da determinare i parametri più opportuni e gli effetti della matrice, sia su campioni reali raccolti mediante specifiche campagne di campionamento in siti noti per particolari livelli di inquinamento.

1. Introduzione

Le sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) sono una famiglia di composti organici formati da una catena alchilica di varia lunghezza totalmente fluorurata (ovvero dove sono presenti legami C – F, molto forti e stabili) e da un gruppo idrofilo, generalmente un gruppo acido, carbossilico o solfonico [1]. Sono sostanze sintetiche prodotte mediante processi di policondensazione del tetrafluoroetilene o fluorurazione elettrochimica di substrati organici [2]. Le molecole più comuni di questa famiglia sono l'acido perfluorooctanoico (PFOA – Fig. 1a) e quello perfluorooctansolfonico (PFOS – Fig. 1b).



a)



b)

Fig. 1. Struttura chimica dei due congeneri PFAS più conosciuti: a) acido perfluorooctanoico (PFOA); b) acido perfluorooctansolfonico (PFOS).

Questi composti hanno elevata stabilità chimica e termica, buone proprietà tensioattive e sono state di grande interesse per applicazioni industriali di vario tipo sin dagli anni '50, tra i quali: tensioattivi, prodotti per la protezione di tappeti, tessuti, pelli, pavimenti, shampoo, dentifrici, packaging alimentare, rivestimenti di pentole antiaderenti, pellicole fotografiche, ecc. [3-6].

A causa del loro utilizzo diffuso e della notevole persistenza nell'ambiente, sono sfortunatamente microinquinanti rinvenuti in diverse matrici ambientali (aria, oceani, mari, fiumi, laghi) [7-9], nocivi per la salute umana [10-11] e molto resistenti alla degradazione naturale, ovvero non facilmente biodegradabili da parte di batteri e altri microorganismi [12]. Possono causare tumori, alterazioni del sistema endocrino ed accrescere il tasso di mortalità neonatale [13-14]. Entrano facilmente nella catena del cibo, essendo stati rilevati anche in pesci, uova e prodotti simili e danno luogo facilmente a bio-accumulo. A causa di questi

possibili effetti avversi sulla salute, le autorità di molti Paesi hanno iniziato ad adottare provvedimenti volti a limitare ed in alcuni casi a bandire completamente l'uso di taluni PFAS [15].

Sfortunatamente, essendo comunque facilmente solubili, si trovano facilmente nei corsi d'acqua, sia in acque superficiali che sotterranee.

2. Inquadramento idrogeologico e diffusione dei PFAS nella regione Veneto

Lo smaltimento di prodotti contenenti PFAS, lo scarico di acque reflue industriali e urbane e l'uso di pellicole acquose che formano schiume nell'incendio antincendio hanno portato ad una diffusa contaminazione delle acque superficiali e sotterranee, comprese molte forniture di acqua potabile. In particolare, in Italia si rilevano alti livelli di queste sostanze, che sono state rilevate nei maggiori fiumi (Fig. 2), in Toscana [16] e nel Tevere, ma soprattutto nel Po che risulta il più inquinato tra i maggiori fiumi europei [17].



Fig. 2. Zone di alta concentrazione in acque superficiale in Italia [11].

Nel bacino della Pianura Padana, sono state rilevate situazioni di forte criticità in Lombardia e soprattutto in Veneto, regione in cui si osserva una elevata concentrazione di PFAS ad Ovest dei Monti Berici (Fig. 3 [18]). Studi condotti dall'ARPAV ed il CNR, hanno evidenziato una vasta area di contaminazione che si estende per oltre 150 km² con più di 20 Comuni interessati, tra le provincie di Padova, Verona e Vicenza [8].

Più recentemente, con la Direttiva 2013/39/UE [21], l'Unione Europea ha inserito il PFOS (e i suoi derivati) tra le sostanze pericolose prioritarie che devono essere monitorate nei corpi idrici dell'Unione.

I composti PFAS, a causa della loro presenza diffusa e persistente nell'ambiente e per le loro proprietà tossiche, recentemente sono stati al centro di una severa attenzione normativa, sia internazionale che italiana, che ha lo scopo ultimo di stabilire limiti estremamente bassi della loro concentrazione in acque destinate all'uso umano [22].

I requisiti di idoneità di un'acqua per il consumo umano, incluso l'utilizzo potabile ed altri impieghi domestici, sono stabiliti dal D. Lgs. 31/2001 [23], recepimento della Direttiva 98/83/CE [24], in base al quale l'acqua, nei punti in cui è attinta per il consumo umano, deve essere conforme ad una serie di parametri chimici indicati nell'Allegato I dello stesso Decreto. I parametri, o valori guida, rappresentano requisiti minimi di sicurezza, relativi ad un numero limitato di sostanze chimiche di interesse prioritario per caratteristiche tossicologiche o per diffusione. Tuttavia la protezione della qualità delle acque destinate al consumo umano deve essere perseguita anche rispetto ad elementi o composti chimici non espressamente considerati nella Direttiva, che possono rappresentare potenziali fattori di rischio. Questo è proprio il caso dei composti PFAS non presenti nella lista dell'Allegato I.

Per questo motivo, il Ministero della Salute ha individuato i seguenti livelli per le sostanze PFAS [25]:

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

4. Stato dell'arte sulla metodologia di abbattimento

Proprio per la loro natura chimica e le loro proprietà chimico – fisiche, i PFAS sono difficili da rimuovere [26] e spesso le metodologie tradizionali, ad esempio basate su resine a scambio ionico [27-28] oppure su carboni attivi [28-30], non sono efficaci. Tali metodologie sono, inoltre, costose e spesso producono scarti che sono essi stessi rifiuti speciali, da trattare in seguito in impianti idonei con ulteriore aggravio di costi ed inevitabile impatto ambientale.

La ricerca scientifica si sta indirizzando verso lo studio di tecnologie alternative. Ad esempio, esistono studi sulla degradazione fotocatalitica di queste sostanze [31] e i primi risultati sono interessanti, ma inevitabilmente, esse sono lente, costose e non adatte a grandi impianti.

4.1. Radiochimica dell'acqua sottoposta a electron-beam

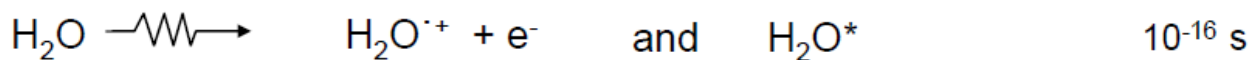
Il trattamento delle acque con plasma elettronici è una tecnologia che, utilizzando solo elettricità, converte l'acqua in una miscela di specie altamente reattive [32-34].

Nell'acqua irraggiata avvengono una serie di reazioni chimico – fisica che portano alla formazione di specie estremamente attive: ioni attivi, radicali idrossilici liberi, atomi di idrogeno liberi ed elettroni solvati tra cui OH^\cdot , O^\cdot , H^\cdot , HO_2^\cdot , O_2^\cdot , H_2 , O_2 , H_2O_2 , che svolgono una rapida azione di degradazione degli inquinanti.

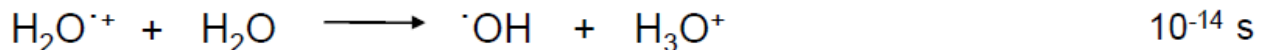
Tutte queste specie sono di breve vita, perciò non introducono alcuna possibilità di eventuale contaminazione secondaria, poiché alla fine del processo non possono sopravvivere nel sistema e nessuna radiazione residua rimane nel mezzo irradiato dopo il trattamento. Tutti i processi si basano, quindi, esclusivamente sulla loro elevata reattività e tutte le reazioni di degradazione dei contaminanti sono praticamente istantanee.

Di seguito vengono riportate alcune reazioni di degradazione dei contaminanti e la loro velocità (schematicamente espresse anche in Fig. 4) [31-37].

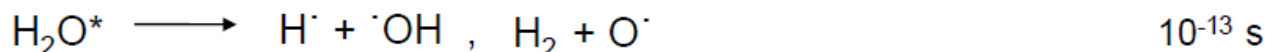
a) Ionizzazione e attivazione delle molecole d'acqua



b) Reazioni ioni – molecole



c) Dissociazione delle molecole eccitate



d) Solvatazione elettroni liberi



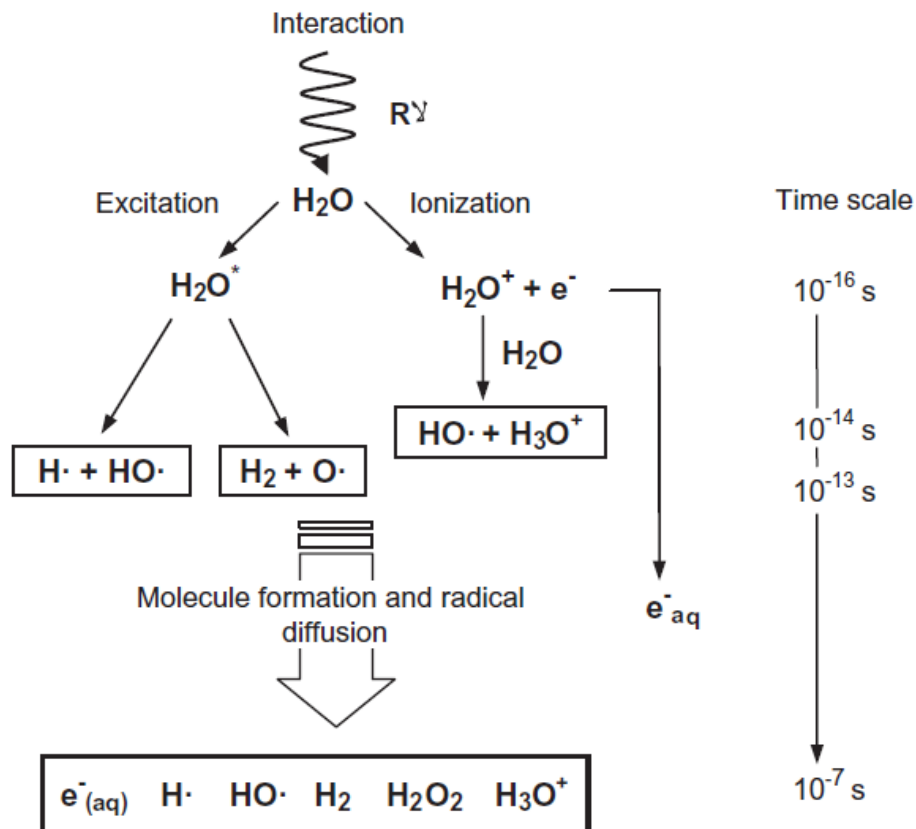


Fig. 4. Schema delle reazioni di degradazione dei contaminanti.

Tutte queste specie chimiche sono “aggressive” nei confronti di molteplici sostanze e sono in grado di degradarle. Infatti esistono studi riguardo al trattamento di inquinanti organici mediante questo metodo. Effettivamente, essi hanno potenziali di ossidazione molto maggiori rispetto all’ozono, all’acqua ossigenata o al cloro [38].

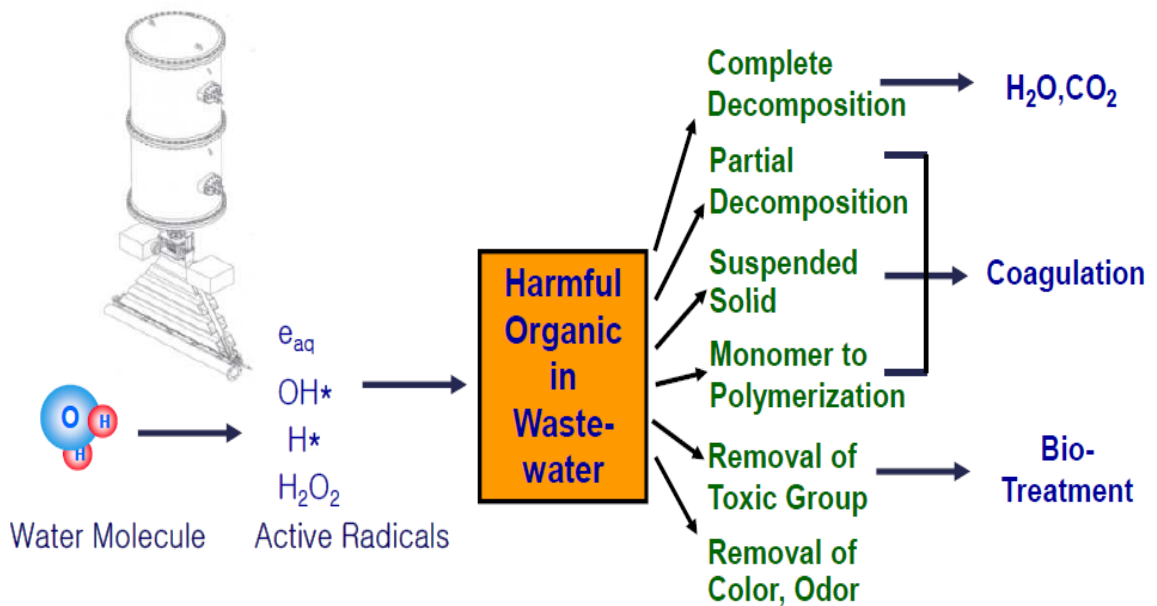



Fig. 5. Schema dei meccanismi di azione di un fascio elettronico applicato ad un mezzo acquoso e percorsi di degradazione di diversi tipi di inquinanti.

Le reazioni che si verificano con irraggiamento sono abbastanza simili a quelle che si verificano nei classici processi ossidativi, dove l'ossidazione è in gran parte causata dai radicali idrossilici, ma è estremamente più intensa e rapida a causa della maggiore densità di diverse specie di radicali [30, 38-39].

Le reazioni di degradazione dei contaminanti presenti nell'acqua sono praticamente istantanee (che si verificano nell'ordine dei millisecondi o meno), con intensità e punto finale controllati dalla dose di irradiazione data, quindi non richiedono grandi volumi di reazione per sostenere tempi di esposizione prolungati, come per i processi tradizionali, dove i tempi di contatto del processo devono essere programmati nell'ordine delle ore. Le specie radicali generate torneranno molto rapidamente (nell'ordine di pochi millisecondi) al loro stato originale di acqua, se non reagiscono immediatamente con molecole inquinanti. Ciò permette di poter trattare un grande volume di liquidi in un tempo limitato o eventualmente perfino in continuo.

Quando applicati per il trattamento delle acque, i plasmi sono generalmente prodotti mediante una scarica elettrica tra due elettrodi, uno ad alta tensione e uno collegato a terra o a contatto con l'acqua contaminata, sebbene sia possibile utilizzare generatori a radiofrequenze.

Ad oggi, una varietà di tipi di reattori al plasma a scarica elettrica con diverse disposizioni di elettrodi sono stati usati per trattare una vasta gamma di contaminanti organici e inorganici, tra cui prodotti farmaceutici e composti

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	SICNUC – P000 - 033	0	L	11	26

organici volatili (COV) tra gli altri composti. Inoltre, la generazione di un fascio di elettroni con alta tensione è molto vantaggiosa e converte la potenza in ingresso in potenza del fascio con efficienze fino al 95%, rispetto all'efficienza approssimativa del 30% della trasformazione equivalente ottenuta nelle lampade UV. In questo modo si possono abbattere fortemente i costi di esercizio [38-39]. I residui chimici ancora presenti dopo il processo possono essere facilmente eliminati mediante metodiche classiche, come precipitazione o coagulazione mediante reattivi chimici semplici aggiunti al termine del processo, tutte tecnologie molto consolidate.

4.2. Determinazione dei PFAS

Una serie di metodi sono stati sviluppati per determinare il livello di PFAS nelle acque, con particolare attenzione all'ambiente [40]. È tuttavia necessario sviluppare un metodo di riferimento rapido, con elevata sensibilità e accuratezza, per monitorare i livelli di PFOS e PFOA. In genere la spettroscopia di massa, eventualmente accoppiata con gascromatografia è una eccellente tecnica di indagine.

Una campagna di analisi dovrà comprendere sostanzialmente le seguenti fasi:

- i) campionamento,
- ii) estrazione e pulizia,
- iii) analisi strumentale e quantificazione.

L'estrazione e la pre-concentrazione dei PFAS sono un passaggio cruciale nella procedura, poiché le concentrazioni attese nell'acqua sono spesso basse. L'estrazione e l'arricchimento sono generalmente condotti attraverso l'estrazione in fase solida (SPE).

La determinazione viene solitamente eseguita mediante separazione con cromatografia liquida (LC) e rilevamento avanzato della spettrometria di massa (MS).


Oltre alle sostanze più abbondanti, esistono numerose altre molecole appartenenti alla famiglia (Tabella 1) e, sebbene meno abbondanti, anche il loro contributo non dovrebbe essere trascurato.

Tabella 1. Elenco di possibili sostanze perfluoroalchiliche da monitorare in acqua e loro standard interni, anche marcati isotopicamente.

ANALYTE	ACRONYM	FORMULA	CAS-NUMBER
Perfluorobutanate	PFBA	$C_4F_7COO^-$	375-22-4
Perfluoropentenate	PFPA	$C_5F_9COO^-$	2706-90-3
Perfluorohexanate	PFHxA	$C_6F_{11}COO^-$	307-24-4
Perfluoroheptanate	PFHpA	$C_7F_{13}COO^-$	375-85-9
Perfluorooctanate	PFOA	$C_8F_{15}COO^-$	335-67-1
Perfluorononate	PFNA	$C_9F_{17}COO^-$	375-95-1
Perfluorodecanate	PFDA	$C_{10}F_{19}COO^-$	335-76-2
Perfluorobutane sulfonate	PFBS	$C_4F_9SO_2O^-$	29420-49-3
Perfluorohexane sulfonate	PFHxS	$C_6F_{13}SO_2O^-$	3871-99-6 (potassium salt)
Perfluorooctane sulfonate	PFOS	$C_8F_{17}SO_2O^-$	2795-39-3 (potassium salt)
6:2 fluorotelomer sulfonate	6:2 FTSA (THPFOS)	$C_6F_{13}C_2H_4SO_3^-$	27619-97-2
Perfluorooctane sulfonamide	FOSA	$C_8F_{17}O_2NH_2$	754-91-6
N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamidoacetic acid	N-EtFOSAA	$C_8F_{17}SO_2N(C_2)CH_2CO_2H$	2991-50-6
INTERNAL STANDARDS			
Perfluoro-n-(1,2,3,4- $^{13}C_4$)butanate	[$^{13}C_4$]-PFBA	$(2,3,4-^{13}C_3)F_7^{13}COO^-$	n.a.
Perfluoro-n-(1,2- $^{13}C_2$)hexanate	[$^{13}C_2$]-PFHxA	$C_6F_9(2-^{13}C)F_2^{13}COO^-$	n.a.
Perfluoro-n-(1,2,3,4- $^{13}C_4$)octanate	[$^{13}C_4$]-PFOA	$C_8F_{15}(2,3,4-^{13}C_3)F_6^{13}COO^-$	n.a.
Perfluoro-n-(1,2,3,4,5,6,7,8- $^{13}C_8$)octanate	[$^{13}C_8$]-PFOA	$(2,3,4,5,6,7,8-^{13}C_7)F_{15}^{13}COO^-$	n.a.
Perfluoro-n-(1,2,3,4,5- $^{13}C_5$)nonanate	[$^{13}C_5$]-PFNA	$C_9F_{17}(2,3,4,5-^{13}C_4)F_8^{13}COO^-$	n.a.
Perfluoro-n-(1,2- $^{13}C_2$)decanate	[$^{13}C_2$]-PFDA	$C_{10}F_{19}^{13}CF_2^{13}COO^-$	n.a.
Perfluoro-1-hexane($^{18}O_2$)sulfonate	[$^{18}O_2$]-PFHxS	$C_6F_{13}S(^{18}O_2)O^-$	n.a.
Perfluoro-1-(1,2,3,4- $^{13}C_4$)octanesulfonate	[$^{13}C_4$]-PFOS	$C_8F_{17}(1,2,3,4-^{13}C_4)F_8SO_2O^-$	n.a.
Perfluoro-1-(1,2,3,4,5,6,7,8- $^{13}C_8$)octanesulfonate	[$^{13}C_8$]-PFOS	$(1,2,3,4,5,6,7,8-^{13}C_8)F_{17}SO_2O$	n.a.
6:2 fluorotelomer sulfonate (1,2- $^{13}C_2$)	[$^{13}C_2$]-6:2 FTSA	$(1,2-^{13}C_2)C_6H_4F_{13}SO_3^-$	n.a.
Perfluoro-1-(1,2,3,4,5,6,7,8- $^{13}C_8$)octanesulfonamide	[$^{13}C_8$]-FOSA	$(1,2,3,4,5,6,7,8-^{13}C_8)F_{17}SO_2NH_2$	n.a.

Una tipica procedura per la determinazione dei campioni potrebbe essere la seguente.

- a) Inizialmente, 5.00 g (± 0.01 g) di campioni miscelati con 1.00 ng di PFOA e 5.00 ng PFOS come standard interni per calibrazione;
- b) I campioni vengono estratti con 10 mL di metanolo e lo strato di metanolo viene raccolto. Il residuo viene estratto con 10 mL di metanolo altre due volte e tutti gli strati di metanolo vengono miscelati insieme. L'estratto di metanolo combinato viene fatto evaporare fino a quando il volume finale è di 1 mL. L'estratto viene, quindi, aggiustato con 5 mL di metanolo al 2%

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	SICNUC – P000 - 033	0	L	13	26

seguito da sonicazione per 15 minuti prima della pulizia. Infine utilizzato per l'analisi cromatografica e per la spettroscopia di massa.

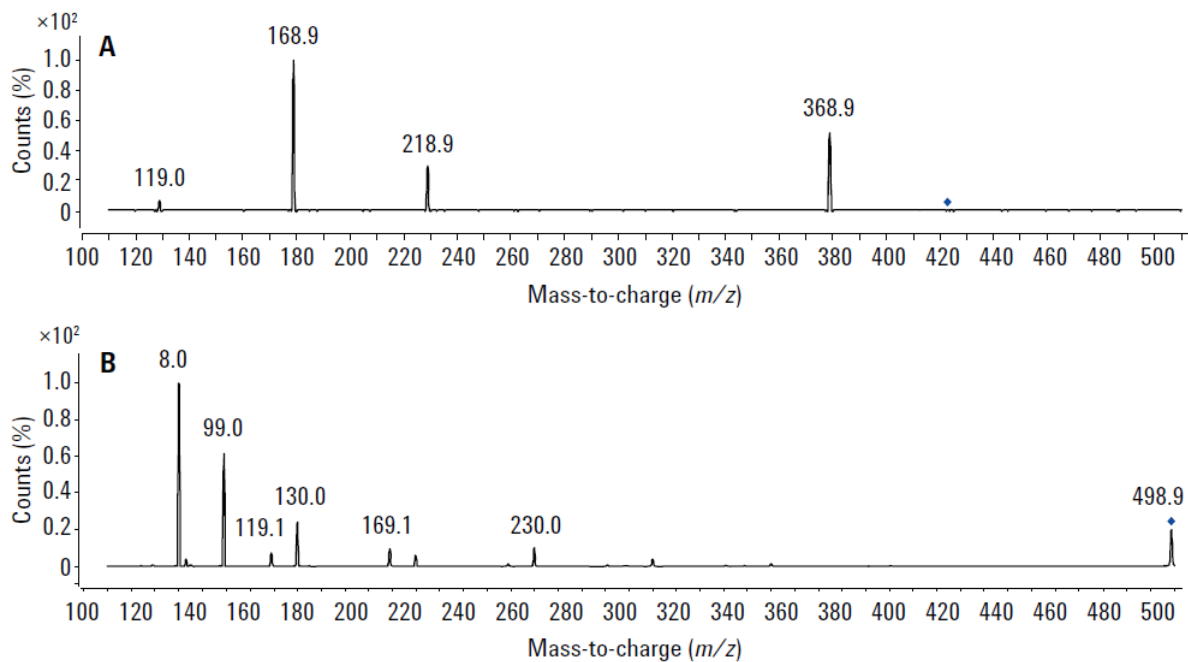
1.1.1 i) Determinazione cromatografica (LC)

Le colonne in fase inversa possono essere utilizzate per la separazione LC di PFAS. Per superare i problemi di separazione (ad esempio i composti della matrice ad eluizione), può essere utile servirsi di colonne a fase inversa con gruppi polari. Miscele di acqua e metanolo o acetonitrile possono essere utilizzate come fase mobile, in ogni caso con 2 - 10 mM di acetato di ammonio come ausilio di ionizzazione. Gradienti che vanno dal 10% al 100% di metanolo o acetonitrile sono necessari per la separazione dei composti elencati nella Tabella 1. Per garantire la stabilità dei tempi di ritenzione, è utile l'uso di un forno a colonna a temperatura controllata [40].

1.1.2 ii) Determinazione tramite spettrometria di massa (MS)

La tecnica più utilizzata per il rilevamento di PFAS in MS è la modalità di monitoraggio a reazione multipla (MRM). I parametri della spettrometria di massa, come l'energia di collisione, il potenziale di raggruppamento e la tensione del cono, devono essere ottimizzati per ogni singolo composto e ogni strumento. La sensibilità del triplo quadrupolo MS è generalmente di circa un ordine di grandezza superiore a quella di QTOF-MS o QTOF MS/MS [41].

I vari PFAS sono facilmente distinguibili e quantificabili in un'analisi MS, in base al rapporto massa-carica (Fig. 6).



Product spectra for PFOA (A) and PFOS (B).

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

Per dimostrare l'efficacia del processo proposto sarà necessario verificare la concentrazione di queste sostanze prima e al termine del trattamento.

1.1.3 iii) Determinazione tramite processo electron-beam

L'electron-beam (EB) è un processo che prevede l'uso di elettroni accelerati con alta energia per trattare un oggetto, o mezzo, per una varietà di scopi. I componenti di base di un tipico dispositivo a fascio di elettroni sono schematizzati nella figura 7.

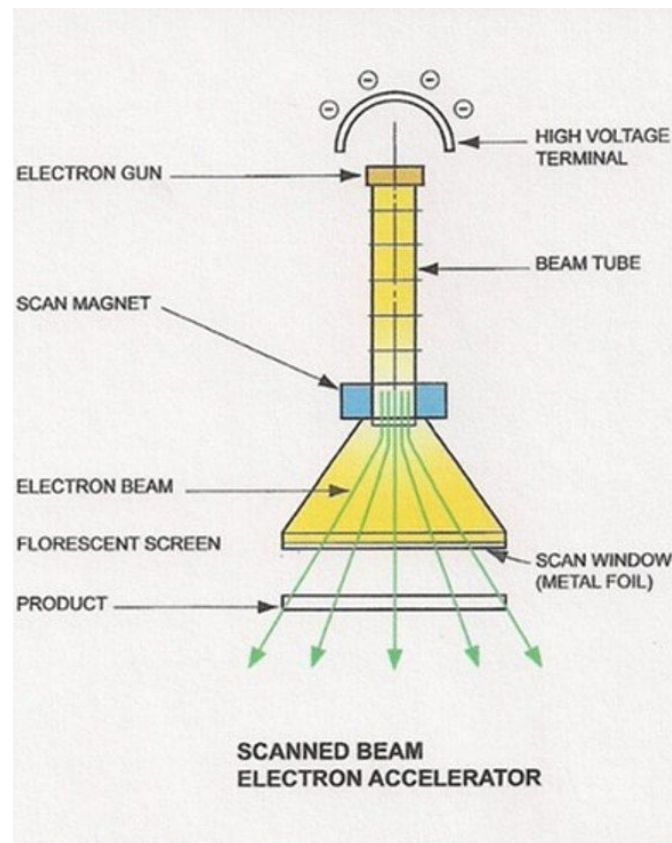


Fig. 7. Tipico dispositivo electron-beam.

In un dispositivo sigillato tenuto sotto vuoto elevato, un emettitore (catodo) rilascia elettroni che vengono poi accelerati da una griglia. I campi elettrostatici e/o magnetici controllano la propagazione del raggio (messa a fuoco e deflessione) verso la finestra di uscita. Gli elettroni emergono dalla finestra con un'energia proporzionale alla tensione applicata all'anodo ed in quantità a seconda della corrente catodica. Regolando questi parametri, è possibile controllare, rispettivamente, la penetrazione del fascio (proporzionale all'energia) ed il rateo di dose (proporzionale alla corrente).

Le macchine EB utilizzate nel campo del trattamento delle acque e delle acque reflue sono generalmente classificate energeticamente tra 600 keV e 1.5 MeV [39]. Come termine di riferimento, una dose da 1 kGy, come quelle comunemente impiegate per ottenere la disinfezione delle acque reflue, ha un valore relativamente basso, comparabile a quelli più bassi comunemente usati, ad esempio, nelle applicazioni dell'industria della distribuzione alimentare (irradiazione di verdure fresche per controllo di funghi e batteri, ad esempio).

La generazione di un fascio di elettroni con alta tensione diretta consente di ottenere la conversione della potenza in ingresso in potenza del fascio con efficienze superiori al 95%, rispetto all'efficienza approssimativa del 30% della trasformazione equivalente ottenuta nelle lampade UV, rendendo così l'irradiazione EB un processo ad alta efficienza energetica [39].

Inoltre, gli acceleratori EB sono generalmente progettati e forniti con schermatura integrata per evitare la fuga di particelle ad alta energia, e come tali sono comunemente utilizzati in impianti industriali a bassa sicurezza dedicati ai processi di produzione standard, con rischi per la sicurezza sul lavoro molto inferiori rispetto ai processi che comportano alta reattività liquido o gas.

L'unica vera limitazione pratica da superare per l'uso di processi radiolitici basati su EB è la penetrazione limitata degli elettroni in acqua che di pochi cm [42]. Ciò crea la necessità di progettare dispositivi speciali per consentire l'irradiazione di soluzioni a flusso continuo.

Alcuni esempi di possibili camere di irradiazione sono mostrati nella figura 8.

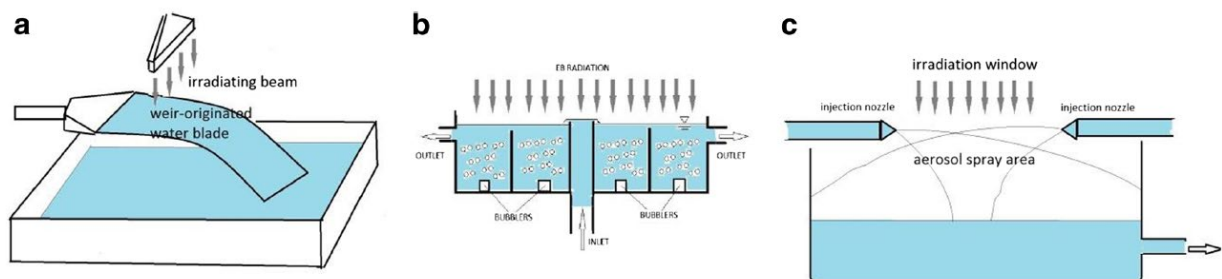


Fig. 8. Camere di irradiazione: a) struttura di ricerca di Miami; b) irradiazione del flusso verso l'alto mostrata sviluppata; c) iniettore di tipo a ugello.

Questi sistemi includono il sistema a cascata, impiegato per primo nella struttura di ricerca di Miami [43], l'irradiazione del flusso verso l'alto mostrata sviluppata e l'iniettore di tipo a ugello.

5. Il caso studio della ditta Tintess S.P.A.

La ditta Tintess S.P.A. ha un eccellente impianto di depurazione di acque reflue (Fig. 9), con due vasche di trattamento biologico a valle di un sistema di trattamento chimico-fisico.

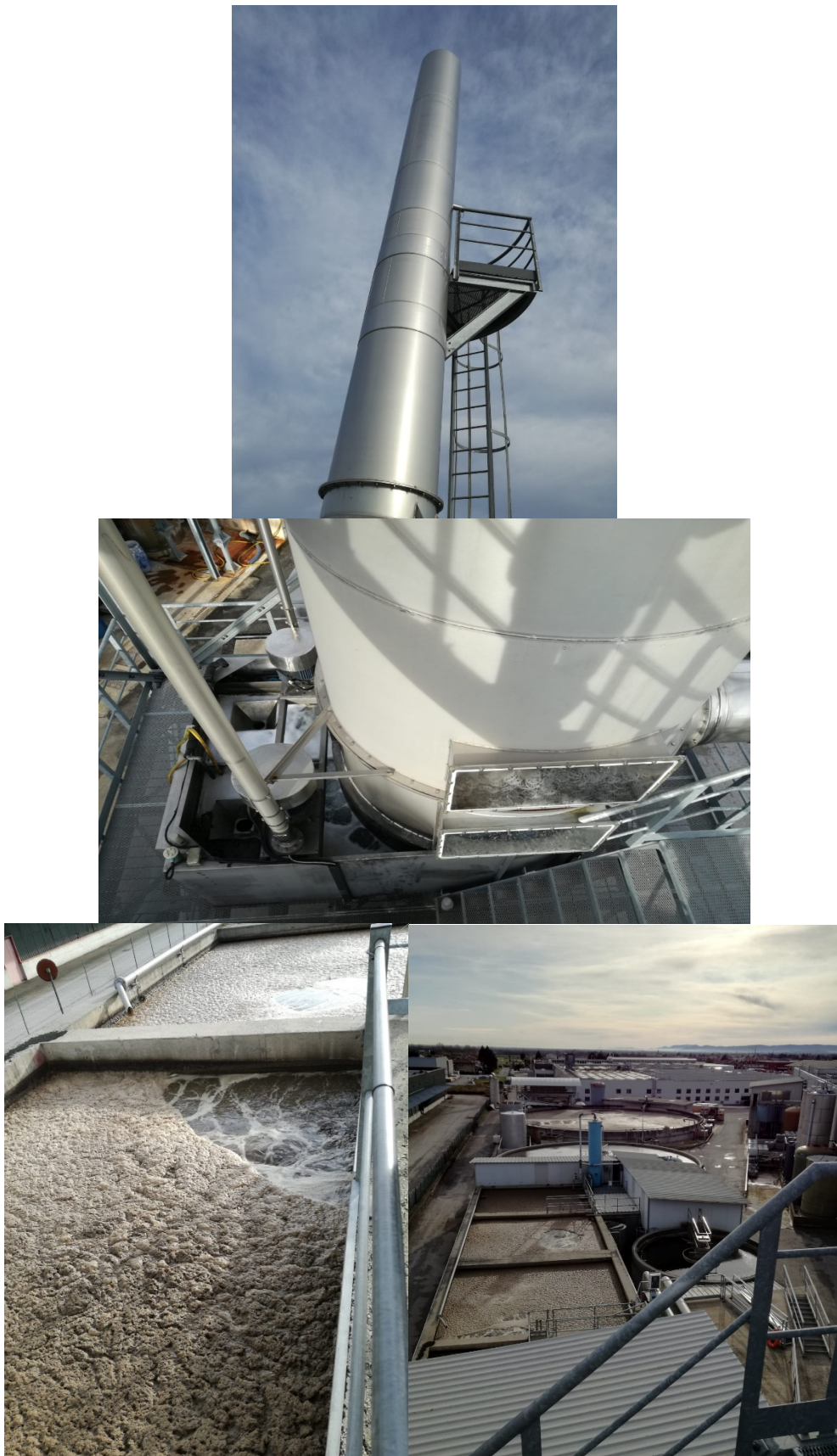


Fig. 9. Foto dell'impianto di depurazione di acque reflue della ditta Tintess S.P.A.

In generale al termine del processo, la maggior parte degli inquinanti vengono abbattuti. I PFAS però sono difficili da eliminare, a causa della stabilità chimica dei PFAS stessi dovuta alla forza del legame C – F.

In pratica queste sostanze sono inerti ai normali processi chimici, tipici di un impianto di trattamento di acque reflue, e non vengono aggrediti dai batteri usati durante i trattamenti biologici. D'altro canto, l'idea di usare carboni attivi specifici e colonne di separazione non è industrialmente sostenibile per i costi troppo elevati.

L'idea proposta è di utilizzare un metodo drastico per distruggerli. L'azione chimico – fisica dell'electron beam può essere in grado di spezzare il legame e a quel punto si dovrebbero formare in soluzione fluoruri, i quali sono comunque inquinanti ma decisamente più facili da trattare ed abbattere.

In generale, questi ioni possono essere – ulteriormente – rimossi mediante metodi standard: precipitazione in ambiente basico mediante aggiunta di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e flocculazione mediante aggiunta di idrossido di alluminio. Esistono, inoltre, metodi di assorbimento selettivo su materiali filtranti specifici. La scelta può essere dettata da considerazioni di natura industriale sul rapporto costi – benefici. Va tenuto conto che in ogni caso la concentrazione totale degli ioni fluoruro derivati dai PFAS è al di sotto dei limiti di legge.

Tuttavia, si potrebbe pensare di modificare l'impianto attuale, schematicamente mostrato in figura 10, aggiungendo un ulteriore fase di trattamento.

Una volta dimostrata l'efficacia del trattamento mediante electron-beam, si potrebbe aggiungere una prima vasca in cui le acque entrano a cascata. In questa fase esse verrebbero irradiate dal fascio elettronico (o meglio, dai fasci elettronici). Successivamente le acque dovrebbero passare in due cisterne di trattamento entrando dal basso e uscendo dall'alto, in cui nella prima viene aggiunto idrossido di calcio e nella seconda idrossido di alluminio. Solo a questo punto, potrà riprendere il precedente ciclo di depurazione con le acque così trattate, che potranno passare alla prima vasca biologica.

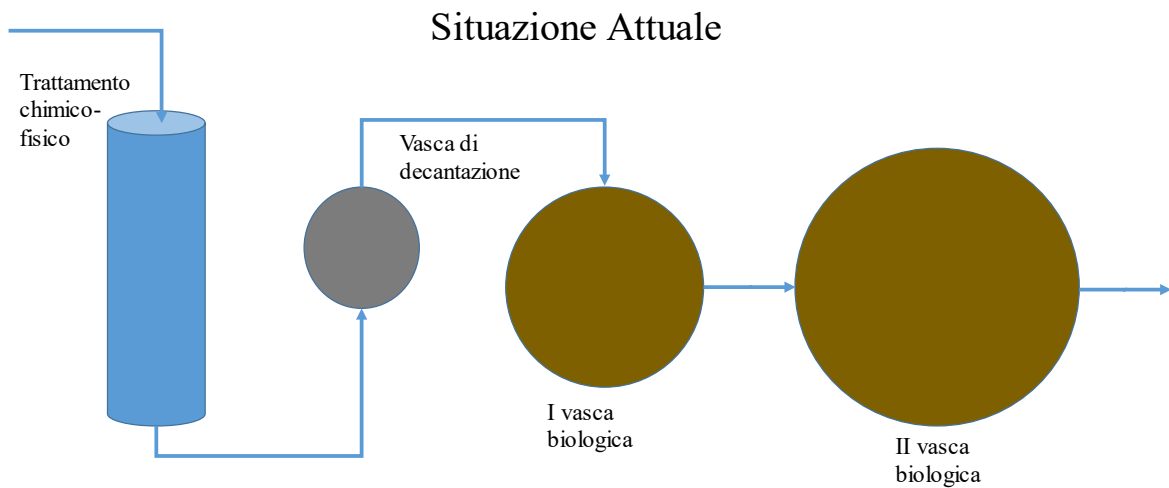
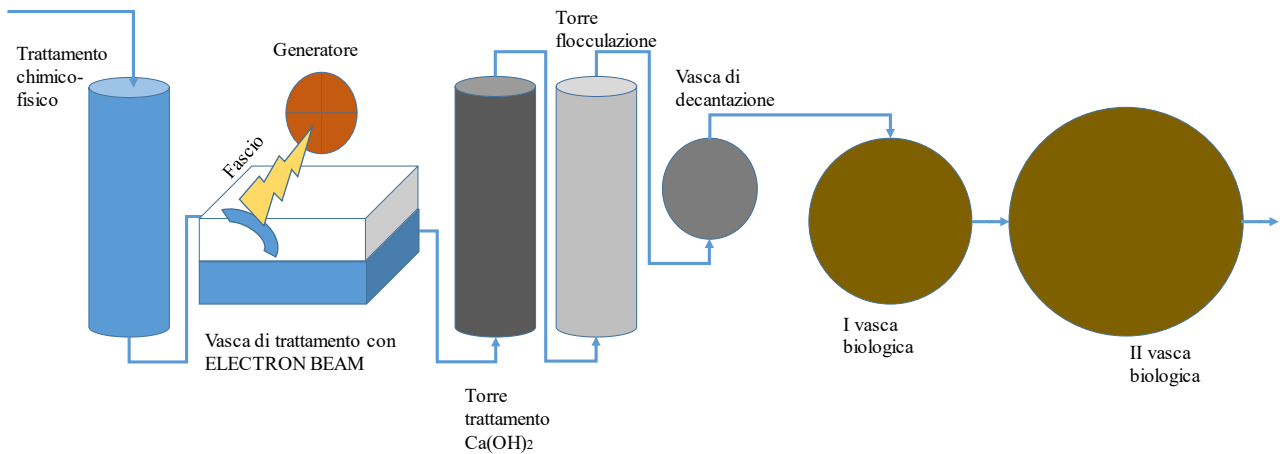


Fig. 10. Illustrazione schematica della situazione attuale del sistema di depurazione delle acque reflue della ditta Tintess S.P.A.

Possibile modifica all'impianto: A)



Possibile modifica all'impianto: B)

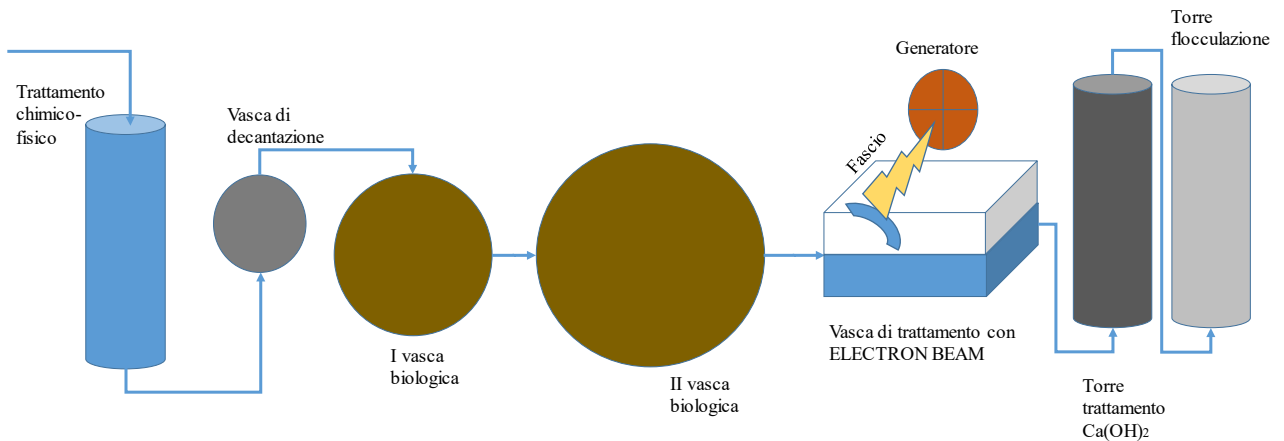



Fig. 11. Ipotesi di modifica dell'impianto del sistema di depurazione delle acque reflue della ditta Tintess S.P.A. a) prima ipotesi; b) seconda ipotesi.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	SICNUC – P000 - 033	0	L	20	26

5.1. Realizzazione dell'idea progettuale

1.1.4 *i) Attività da laboratorio*

- a) Studio approfondito delle condizioni attuali del sistema di depurazione;
- b) Prelievi di acque dalla situazione attuale a valle del trattamento chimico – fisico e prima del trattamento biologico;
- c) Analisi con spettrometria di massa (MS) per determinare il contenuto di fluoro;
- d) Prelievi di acque dalla situazione attuale al termine del processo, dopo il secondo trattamento biologico;
- e) Ulteriori analisi per studiare il contenuto di fluoro finale;
- f) Studio degli effetti di invecchiamento dei campioni e possibili inquinamenti ex-situ (misure sugli stessi lotti, ma a tempi diversi);
- g) Progettazione della macchina per il trattamento con electron-beam;
- h) Irraggiamento dei campioni dopo l'attuale trattamento chimico – fisico;
- i) Studio dell'abbattimento finale dei fluoruri con metodi chimico – fisici;
- j) Analisi in spettrometria di massa (MS) sui campioni trattati.

1.1.5 *ii) Attività (finali) sul plant*

- a) Progettazione delle eventuali modifiche all'impianto;
- b) Installazione di ulteriori vasche di trattamento;
- c) Verifica dell'efficacia del metodo su scala reale.

5.2. Possibile procedura sperimentale

1.1.6 *Fase 1. Uso di un metodo di ozonizzazione delle acque*

A scala di laboratorio si può pensare di aggiungere uno stadio di depurazione aggiuntiva mediante ozonizzazione, esso non è strettamente necessario a scala di un impianto industriale, perché il vantaggio che può portare non giustifica l'investimento economico. Tuttavia può essere interessante investigare gli effetti chimici di questo processo.

Principio: l'ozono è un gas reattivo perché è in grado di generare in situ ossigeno atomico estremamente aggressivo. La sua decomposizione può essere indotta da radiazione ultravioletta, in particolare di lunghezza d'onda intorno a 290 nm, che corrisponde al picco.

Si può fare gorgogliare dell'ozono in una soluzione che, contemporaneamente, verrà irradiata con luce ultravioletta (Fig. 12). Il pH della soluzione dovrebbe essere superiore a 7 in modo da indurre la formazione preferenziale di fluoruro di sodio.

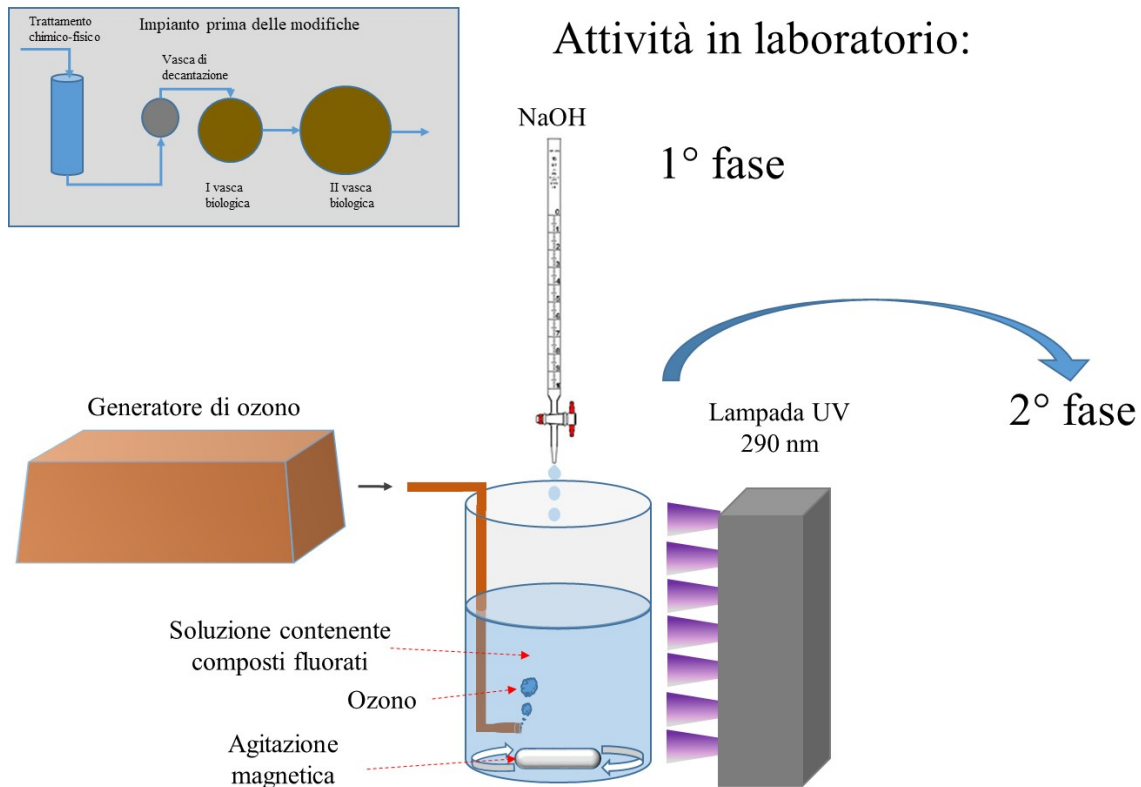


Fig. 12. Schema rappresentativo della Fase 1.

Gli steps necessari dovrebbero essere la preparazione di soluzioni di riferimento per effettuare i test in laboratorio:

- a) soluzioni a diverse concentrazioni di un singolo PFAS (PFOA e PFOS, quest'ultimo potrebbe avere ulteriori problemi a causa della presenza di zolfo, che potrebbe essere più reattivo del fluoro) in acqua pura;
- b) studio dei fattori sperimentali: pressione e quantità di ozono gorgogliante, durata, potenza dell'illuminazione ultravioletta, concentrazione NaOH e pH, temperatura;
- c) soluzioni a diverse concentrazioni di miscele di due PFAS;
- d) effetto della matrice: ovvero lo studio delle interazioni con altri ioni presenti nelle acque trattate;
- e) test su campioni reali.

Materiale e strumenti da acquistare:

- soluzioni di acidi PFAS;
- lampada UV (~ 450 euro);
- generatore di ozono (~ 300 euro);
- contenitore, non trasparente, per alloggiare il tutto.

Data la stabilità chimica dei PFAS è improbabile che il trattamento della fase 1 sia risolutivo al 100%, occorrerà fare un ulteriore processo mediante irraggiamento con elettroni.

1.1.7 Fase 2. Uso di un metodo irraggiamento mediante electron-beam

Come studio preliminare, si potrà usare il fascio elettronico generato dal microscopio elettronico, su piccoli volumi (ml) (Fig. 13).

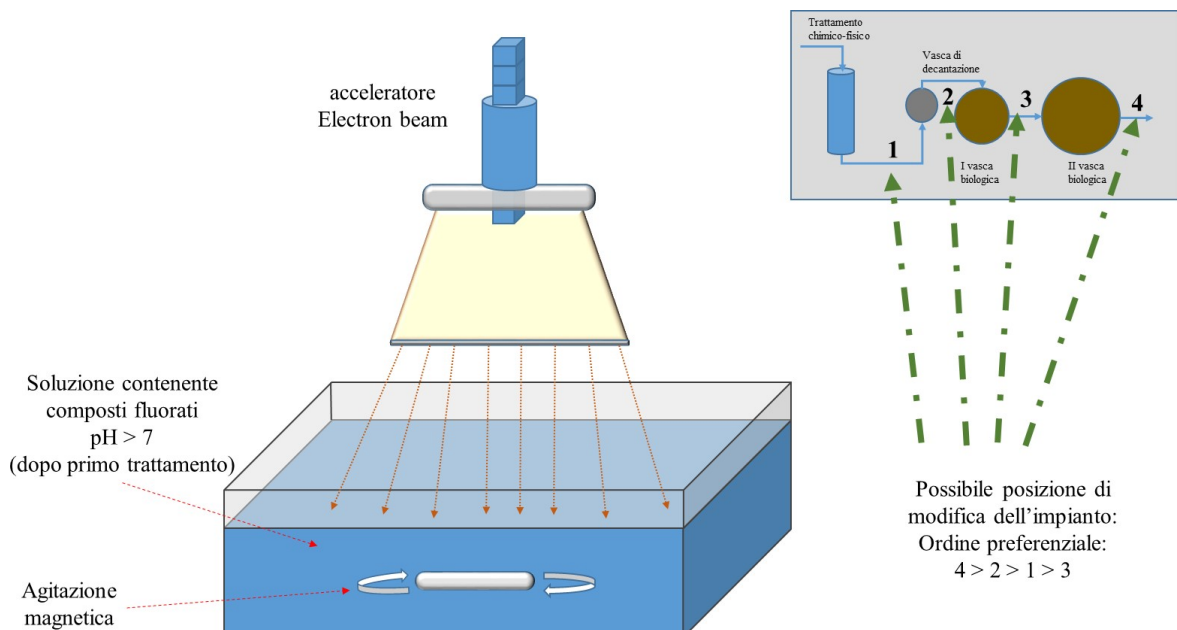


Fig. 13. Schema rappresentativo della Fase 2.

Le fasi operative potrebbero essere gli stessi di quelli della fase 1, ovvero indipendentemente dall'uso di ozono, si può procedere in maniera analoga. Quindi, gli steps necessari sono la preparazione di soluzioni di riferimento per effettuare i test in laboratorio:

- a) soluzioni a diverse concentrazioni di un singolo PFAS in acqua pura;
- b) studio dei fattori sperimentali: tensione di accelerazione, energia del fascio elettronico, intensità della corrente, concentrazione NaOH e pH, temperatura;
- c) soluzioni a diverse concentrazioni di miscele di due PFAS;
- d) effetto della matrice: ovvero lo studio delle interazioni con altri ioni presenti nelle acque trattate;
- e) test su campioni reali.

Al termine di questa prima parte si dovrà scalare a volumi maggiori (litri) ripetendo gli stessi passi, perché è necessario fare uno stadio intermedio prima di passare alla scala di un impianto industriale.

Al termine di questo processo e una volta individuate le condizioni migliori per lo scopo prefisso, sarà necessario studiare le condizioni del impianto progettare e le modifiche da apportare, in termini di volume e portata.

La soluzione più percorribile sembra essere quella di creare una caduta a cascata tra una vasca superiore e una inferiore con l'irraggiamento che investe la massa d'acqua durante la caduta.

Se infine si dovesse rilevare utile si potrebbe pensare alla aggiunta una vasca terminale in cui si potranno fare decantare le acque dopo l'aggiunta di un agente flocculante in grado di abbattere definitivamente la presenza di microinquinati.

La combinazione delle due tecniche dovrebbe essere efficace nell'affrontare il problema. Ovvero si dovrà ottimizzare la fase 1 ed i campioni così trattati potranno essere ulteriormente sottoposti al trattamento della fase 2.

Conclusioni


La presenza dei PFAS nelle acque superficiali italiane è un problema che si sta presentando attualmente con assoluta gravità. Le soluzioni tecnologiche attualmente esistenti non sono sufficienti per mitigare il problema.

L'irraggiamento con un fascio elettronico può presentare interessanti potenzialità per la progettazione di un sistema innovativo di trattamento di acque reflue.


Il Laboratorio Tracciabilità (FSN-SICNUC-TNMT) dell'ENEA di Bologna ha avviato una collaborazione con la ditta Tintess della regione Veneto, per studiare nuovi metodi per la rimozione di microinquinanti (PFAS) in campioni di provenienza da un impianto industriale di trattamento di acque reflue.

Bibliografia

- [1] Prevedouros K., et al. (2006). Sources, fates and trasport of perfluorocarboxylates. Environ. Sci. Technol. 40, 32-40.
- [2] Siegemund G., et al. (2000). Chapter: Fluorine compounds, organic, in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany.
- [3] OECD (2013). OECD/UNEP Global PFC Group, Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCs), Environment, Health and Safety, Environment Directorate, OECD.
- [4] Kleiner E., et al. (2009)- Recent developments in 6:2 fluorotelomer surfactants and foam stabilizers. In; 4th Reebok Foam Seminar, 6-7 July 2009, Bolton, UK.
- [5] Houtz et al., (2013). Persistence of perfluoroalkyl acid precursors in AFFF-impacted groundwater and soil. Environ. Sci. Technol. 47, 8187-8195.
- [6] Kotthoff M., et al. (2015). Environ. Sci. Pollut. Res. 22, 14546-14559.


 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	SICNUC – P000 - 033	0	L	24	26

- [7] Regione Veneto (2014). Contaminazione da sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nelle acque ad uso umano. Documento di sintesi. Venezia.
- [8] Nakayama S.F., et al. (2019). Worldwide trends in tracing poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 121, 115410.
- [9] Mahinroosta R., Senevirathna L. (2020). A review of the emerging treatment technologies for PFAS contaminated soils. *J. Environ. Manage.* 255, 109896.
- [10] Pelch K.E., et al. (2019). PFAS health effects database: Protocol for a systematic evidence map. *Environ. Int.* 130, 104851.
- [11] Domingo J.L., Nadal M. (2019). Human exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) through drinking water: A review of the recent scientific literature. *Environ. Res.* 177, 108648.
- [12] Buck R.C., et al (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integr. Environ. Assess. Manag.* 7, 513-541.
- [13] Vuong A.M., Yolton K., Xie C., Dietrich K.N., Braun J.M., Webster G.M., Calafat A.M., Lanphear B.P., Chen A. (2019). Prenatal and childhood exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) and cognitive development in children at age 8 years. *Environ. Res.* 172, 242-248.
- [14] Anderko L., Pennea E. (2020). Exposures to per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS): Potential risks to reproductive and children's health. *Current Problems in Pediatric and Adolescent Health Care*, 100760. *Environ. Res.* 172, 242-248.
- [15] Ministero della Salute (2016). Acque potabili – parametri. Le sostanze perfluoroalchiliche: PFOS e PFOA.
- [16] ARPAT (2018). Percentuale delle stazioni di monitoraggio delle acque e del biota con residui di PFAS - anno 2018. <http://www.arpat.toscana.it/datiemappe/dati/percentuale-stazioni-monitoraggio-acque-con-residui-di-pfas-2018?searchterm=None>
- [17] Polesello S. (2011). Distribuzione dei PFAS nelle acque italiane: i risultati del progetto. Ministero dell’Ambiente.
- [18] ARPAV (2018). Monitoraggio delle sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) nella rete di sorveglianza delle acque sotterranee. Anno 2017. Dipartimento Regionale per la Sicurezza del Territorio, Regione del Veneto.
- [19] PTCP Vicenza. (s.d.). Approfondimento tematico: aspetti geologici. Provincia di Vicenza.
- [20] Direttiva 2006/122/CE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 12 dicembre 2006, che modifica, per la trentesima volta, la direttiva 76/769/CEE del Consiglio concernente il

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	SICNUC – P000 - 033	0	L	25	26

ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari e amministrative degli Stati membri relative alle restrizioni in materia di immissione sul mercato e di uso di talune sostanze e preparati pericolosi (perfluorooctano sulfonati).

- [21] Direttiva 2013/39/UE del Parlamento europeo e del Consiglio, del 12 agosto 2013, che modifica le direttive 2000/60/CE e 2008/105/CE per quanto riguarda le sostanze prioritarie nel settore della politica delle acque.
- [22] Regione Veneto (2017). Da oggi ufficiali limiti più restrittivi del mondo. Comunicato stampa n.1287 del 25.09.2017. Tratto da <https://www.regione.veneto.it/web/guest>
- [23] Decreto Legislativo 2 febbraio 2001, n. 31. Attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano. Gazzetta Ufficiale n. 52 del 3 marzo 2001 - Supplemento Ordinario n. 41.
- [24] Direttiva 98/83/CE del Consiglio del 3 novembre 1998, concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano. Gazzetta Ufficiale 330 del 5.12.1998, 32.
- [25] Ministero della Salute con nota prot. 2565 del 29/01/2014 recependo il parere dell'Istituto Superiore di Sanità prot. 16/01/2014 – 0001584 su “Acqua della destinata al consumo umano contenente sostanze perfluoro-alchiliche (PFAS) nelle acque della Provincia di Vicenza e Comuni limitrofi” ad integrazione di quanto già rappresentato con nota ISS prot. 0022264 – 07.06.2013 ha ribadito la raccomandazione di assicurare adeguate misure di prevenzione della contaminazione delle acque di origine e a livello impiantistico l'implementazione di tecniche di adsorbimento e/o filtrazione.
- [26] Kucharzyk K. H., et al. (2017). Novel treatment technologies for PFAS compounds: A critical review. *J. Environ. Manage.* 204, 757-764.
- [27] Merino N. (2016). Degradation and removal methods for perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in water. *Environ. Eng. Sci.* 9, 615-649.
- [28] Schuricht F., et al. (2014). Elimination of perfluorinated surfactants–adsorbent evaluation applying surface tension measurements. *Chem. Eng. Technol.* 37, 1121-1128.
- [29] Lee Y.C., et al. (2013). Promoted degradation of perfluorooctanoic acid by persulfate when adding activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 261, 463-469.
- [30] Dai Y., et al. (2013). Enhanced sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on carbon nanotube-filled electrospun nanofibrous membranes. *Chemosphere* 93, 1593.
- [31] Xu B., et al. (2017). Photocatalytic removal of perfluoroalkyl substances from water and wastewater: Mechanism, kinetics and controlling factors. *Chemosphere* 189, 717-729.
- [32] Singh R.K., et al. (2019). Breakdown Products from Perfluorinated Alkyl Substances (PFAS) Degradation in a Plasma-Based Water Treatment Process. *Environ. Sci. Technol.* 53, 2731-2738.

 Ricerca Sistema Elettrico	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	SICNUC – P000 - 033	0	L	26	26

- [33] Sunka P., et al. (2019). Generation of chemically active species by electrical discharges in water. *Plasma Sources Sci. Technol.* 1999, 258-265.
- [34] Thagard S.M., et al. (2009). Chemistry of the Positive and Negative Electrical Discharges Formed in Liquid Water and Above a Gas-Liquid Surface. *Plasma Chem. Plasma Process.* 29, 455-473.
- [35] Andreozzi R., et al. (1999). Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today* 53, 51-59.
- [36] Das S., et al. (1999). Free radical induced oxidation of the azo dye Acid Yellow 9. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1219-1224.
- [37] Yang Y., et al. (1998). Decolorization of dyes using UV/H₂O₂ photochemical oxidation. *Text. Chem. Color* 30, 27-35.
- [38] Gu J.E., et al. (2017). *Desalination and Water Treatment.* 64 118–126
- [39] Trojanowicz M., et al. (2017). Can radiation chemistry supply a highly efficient AO(R)P process for organics removal from drinking and waste water? A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 20187-20208.
- [40] Stone P.K.W., et al. (2010). AGILENT App. Note. 5990.
- [41] Berger U., et al. (2004). Comparison of three types of mass spectrometer for high-performance liquid chromatography/mass spectrometry analysis of perfluoroalkylated substances and fluorotelomer alcohols. *Eur. J. Mass Spectrom.* 10, 579-588.
- [42] Getoff N., et al. (2002). Factors influencing the efficiency of radiationinduced degradation of water pollutants. *Radiat. Phys. Chem.* 65, 437-446.
- [43] Kurucz CN., et al. (1995). The Miami electron beam research facility: a large scale wastewater treatment application. *Radiat. Phys. Chem.* 45, 299-308.