



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, CHIMICA,
AMBIENTALE E DEI MATERIALI

SOSTANZE PER- E POLIFLUOROALCHILICHE (PFAS): DALLA CARATTERIZZAZIONE AMBIENTALE ALLE TECNOLOGIE AVANZATE DI RIMOZIONE E DEGRADAZIONE

Tesi laurea magistrale in Ingegneria Chimica e di Processo

Relatore

Prof. Dario Frascari

Candidato

Antonietta Novità

Sessione III

Anno Accademico 2024/2025

1. Introduzione

2. I PFAS: Sostanze Per- e Polifluoroalchiliche

2.1 I PFAS: caratteristiche generali e struttura chimica

2.2 Utilizzi industriali e diffusione ambientale dei PFAS

2.3 Proprietà Chimico-Fisiche

2.4 Tossicologia e impatto sulla salute

2.5 Quadro normativo e regolamentazione

2.6 Livelli di contaminazione in acque superficiali e sotterranee

3. Mobilità e trasporto nelle falde acquifere

- **Adsorbimento in fase solida**
- **Adsorbimento all'interfaccia aria-acqua**
- **Ripartizione nell'atmosfera del suolo**
- **Adsorbimento all'interfaccia NAPL-acqua e ripartizione nel NAPL**

4. Tecnologie per la rimozione dei PFAS da acque reflue e sotterranee

4.1 Processi di adsorbimento

- **Carboni attivi**
- **Ossido di grafene**
- **Resine a scambio ionico**
- **Tecnologie alternative (PEI, CNT, MOF, COF)**

4.2 Processi a membrana

- **Nanofiltrazione**
- **Osmosi inversa**

- **Tecnologie alternative**

5. Processi di degradazione dei PFAS

- **AOP (Processi di Ossidazione Avanzata)**
 - **Ossidazione elettrochimica**
 - **Degradazione fotocatalitica**
 - **Degradazione chimica: processo radicali liberi e fotolisi diretta**
 - **Plasma**
 - **Degradazione sonochimica**
- **Degradazione termica**
 - **Termolisi in acqua: SCWO (ossidazione in acqua supercritica)**
 - **Termolisi nel suolo**
 - **Combustione lenta (smouldering)**
- **Frazionamento a schiuma (foam fractionation)**
- **Degradazione biologica**

6. Sottoprodotti di degradazione e tossicità

7. Conclusioni

1. Introduzione

Le sostanze per- e polifluoroalchiliche, note come PFAS, rappresentano oggi una delle sfide ambientali e tossicologiche più complesse. Sintetizzati per la prima volta negli anni '40, questi composti organici hanno rivoluzionato numerosi settori industriali grazie alle loro straordinarie proprietà chimico-fisiche: l'estrema stabilità termica, l'idrorepellenza e l'oleorepellenza. Tali caratteristiche derivano dalla presenza del legame Carbonio-Fluoro (C-F), uno dei legami chimici più forti e stabili esistenti in natura, che conferisce a queste molecole una resistenza pressoché totale ai processi di degradazione naturale. Tuttavia, proprio questa "invulnerabilità" chimica è alla base della loro pericolosità. Definiti comunemente "forever chemicals" (sostanze chimiche permanenti), i PFAS si sono diffusi in modo ubiquitario nel comparto ambientale. La loro presenza è stata rilevata non solo nei pressi dei siti industriali e delle discariche, ma anche nelle acque superficiali e sotterranee, nel suolo e nell'atmosfera. La versatilità d'uso che spazia dalle schiume antincendio (AFFF) ai rivestimenti per imballaggi alimentari, dalle vernici ai tessuti tecnici, ha reso i PFAS componenti invisibili ma costanti della vita quotidiana, portando a una contaminazione globale. L'esposizione umana, che avviene principalmente attraverso il consumo di acqua potabile e alimenti contaminati, ha sollevato gravi preoccupazioni nella comunità scientifica. Studi epidemiologici e tossicologici hanno associato l'accumulo di PFAS nell'organismo a una vasta gamma di effetti avversi sulla salute, tra cui disfunzioni tiroidee, danni epatici, ipertensione gestazionale, interferenze con il sistema endocrino e un aumento del rischio di patologie oncologiche. La consapevolezza di questi rischi ha spinto le autorità internazionali e nazionali verso una revisione dei quadri legislativi, rendendo necessaria l'imposizione di limiti sempre più stringenti per la loro concentrazione nelle matrici ambientali e nelle acque destinate al consumo umano. In questo scenario, la necessità di limitare la presenza dei PFAS nell'ambiente è diventata una priorità assoluta, richiedendo lo sviluppo di strategie di intervento efficaci. La presente tesi si propone di analizzare l'intero ciclo di vita di questi contaminanti,

partendo dalla loro genesi industriale fino alle moderne frontiere tecnologiche per il loro abbattimento. Particolare attenzione sarà dedicata alle tecnologie di rimozione dalle acque reflue come l'adsorbimento su carboni attivi o resine a scambio ionico e processi a membrane, ma soprattutto ai processi di degradazione avanzata (AOP). Poiché la semplice rimozione fisica non elimina il problema, ma lo trasferisce su un'altra matrice. Per cui la ricerca si sta oggi concentrando su metodi distruttivi come la fotocatalisi, l'ossidazione elettrochimica e il plasma, capaci di spezzare la catena fluorurata e tendere alla completa mineralizzazione di queste sostanze.

2.1 I PFAS: caratteristiche generali e struttura chimica

Le sostanze poli- e perfluoroalchiliche (PFAS) sono un ampio gruppo di composti organici persistenti nell'ambiente di origine industriale e rappresentano un gruppo eterogeneo che comprende più di 4000 composti. I PFAS presentano una struttura comune di carbonio alifatico in cui gli atomi di idrogeno sono completamente (perfluorurati) o parzialmente (polifluorurati) sostituiti dal fluoro. La caratteristica più costante all'interno della classe dei PFAS è che le loro parti perfluorocarboniche non si degradano, o lo fanno molto lentamente in condizioni naturali, motivo per cui i PFAS sono spesso definiti "sostanze chimiche eterne". Possiedono un'elevata polarità e legami carbonio-fluoro (C-F) forti e chimicamente inerti, che conferiscono loro attributi chimici unici, inclusa un'altissima stabilità termica e chimica (1). Questo legame fluoro-carbonio nei PFAS possiede una delle più grandi energie di dissociazione di legame in natura (536 kJ/mol), conferendo così una grande resistenza ai processi di degradazione [4]. Inoltre, sono caratterizzati da un gruppo funzionale solitamente carbossilico -COOH o solfonico -SO₃H, ottenendo in questo modo gli acidi perfluoroalchil carbossilici (PFCA) e acidi perfluoroalchil solfonici (PFSA) (2). Tutte le varianti di PFAS consistono di due componenti principali, vale a dire una catena perfluorurata (coda) e un gruppo funzionale (testa). La coda perfluorurata conferisce ai PFAS le loro proprietà fisiche e chimiche uniche che sono drasticamente diverse dalle loro controparti idrogenate (3). Il gruppo di testa, invece, è influenzato dal valore del pH che, se acido favorisce l'adsorbimento della molecola. I PFAS vengono categorizzati in: non polimeri e polimeri; nel primo gruppo si hanno i perfluoroalchilacidi (PFAAs) e i precursori dei PFAAs, maggiormente diffusi nelle acque reflue e superficiali, al secondo gruppo appartengono i fluoropolimeri e i perfluoropoleteri (PEPEs). I PFAAs sono molecole interamente fluorurate con struttura $C_nF_{2n+1}R$ dove R è il gruppo funzionale di testa (**Error! Reference source not found.**). I polifluoroalchili, invece, sono delle molecole parzialmente fluorurate, che hanno atomi di H o O attaccati ad almeno un atomo di carbonio (**Error! Reference source not found.**).

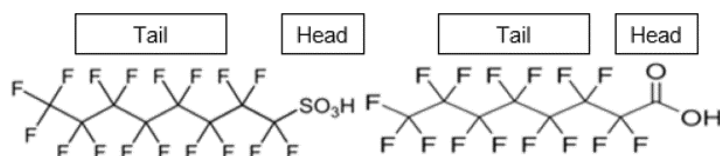


Figura 1: Struttura molecolare dei principali PFAS studiati PFOS e PFOA

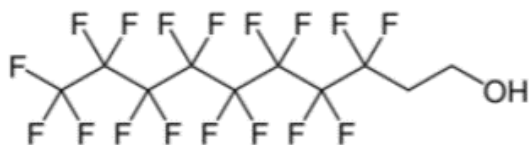


Figura 2: Struttura molecolare de FTOH (8:2 alcol fluorotelomero)

I PFAS, specialmente gli acidi perfluoroalchilici e i loro anioni, sono frequentemente definiti "a catena lunga" o "a catena corta". È necessario adottare la definizione fornita dall'Organizzazione per la Cooperazione e lo Sviluppo Economico (OCSE 2011), secondo cui "catena lunga" si riferisce a: acidi perfluoroalchil carbossilici con otto carboni e oltre (ovvero con 7 o più carboni perfluorurati); perfluoroalcan solfonati con sei carboni e oltre (ovvero con 6 o più carboni perfluorurati). Le definizioni di "catena lunga" per PFCA e PFSA sono diverse nel numero di atomi di C perché un PFSA (es. PFH_xS , $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{H}$) con un dato numero di carboni ha una maggiore tendenza a bioconcentrarsi e/o bioaccumularsi rispetto a un PFCA con lo stesso numero di atomi di C (es. PFH_xA , $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COOH}$). Ovviamente i PFAS a catena "corta" corrispondono alle molecole con il numero di carbonio minore di quelli appena menzionati. Molti PFAS esistono come famiglie di isomeri a causa della ramificazione della catena principale di C. Gli isomeri lineari sono composti da carboni legati a solo 1 o 2 altri atomi di C. Gli isomeri ramificati sono composti da atomi di C che possono essere legati a più di 2 atomi di C, con conseguente ramificazione della catena. Un esempio è il PFOS, abitualmente presente in molti campioni ambientali come una miscela dell'isomero lineare e di 10 isomeri ramificati (2).

La produzione industriale di PFAS è stata avviata nel 1930 dall'azienda 3M e ulteriormente sviluppata dall'azienda DuPont per produrre il politetrafluoroetilene (PTFE), venduto commercialmente come "Teflon". In generale, sono stati utilizzati due approcci principali per produrre PFAS e polimeri fluorurati a catena corta, ovvero la fluorurazione elettrochimica e la telomerizzazione.

La fluorurazione elettrochimica (ECF) è stata sviluppata dal chimico americano Joseph Simons, con il supporto dell'azienda 3M. Il processo prevede la dissoluzione

del composto organico in fluoruro di idrogeno anidro e il passaggio di corrente continua nella soluzione, con la conseguente sostituzione degli atomi di idrogeno con il fluoro in un composto organico. L'ECF produce una combinazione di lunghezze di catena di carbonio con numeri pari e dispari, con circa il 70% di sostanze lineari e il 30% di sostanze ramificate (4) per via della natura radicalica del processo.

La telomerizzazione è un altro importante processo industriale per la produzione di PFAA, che è più complesso e difficile da gestire rispetto all'ECF, ma produce rese più elevate del prodotto finale con una purezza superiore. Vengono prodotti PFAS a catena lineare con poca o nessuna ramificazione, e produce principalmente isomeri a catena di carbonio lineare con numero pari di atomi (4). È una tecnologia in cui uno ioduro di perfluoroalchile, $C_mF_{2m+1}I$ (PFAI), più comunemente lo ioduro di pentafluoroetile (o perfluoroetile), C_2F_5I (PFEI), viene fatto reagire con il tetrafluoroetilene, $CF_2=CF_2$ (TFE) per produrre una miscela di ioduri di perfluoroalchile con catene perfluorate più lunghe $C_mF_{2m+1}(CF_2CF_2)_nI$. Lo ioduro di partenza è indicato come "telogen" e il TFE come "taxogen". Quando nel processo di telomerizzazione vengono impiegati un telogen e un taxogen lineari, gli ioduri di perfluoroalchile risultanti hanno esclusivamente catene perfluoroalchiliche lineari. Se viene impiegato e fatto reagire con il TFE un telogen ramificato e/o con numero dispari di C, ad esempio $(CF_3)_2CFI$, la miscela di prodotti risultante sarà ramificata e/o conterrà un numero dispari di atomi di C, nonostante l'incorporazione di un numero pari di unità taxogen $-CF_2-$ dal TFE (2).

2.2 Utilizzi industriali e diffusione ambientale dei PFAS

Le sostanze perfluoroalchiliche e polifluoroalchiliche (PFAS), note come "sostanze chimiche eterne", hanno attirato l'attenzione mondiale per il loro ampio utilizzo nei prodotti di uso quotidiano. I PFAS, infatti, hanno trovato applicazioni già dal XX secolo in diversi prodotti industriali, che spaziano dagli imballaggi alimentari, alle pentole antiaderenti, ai rivestimenti, produzione di carta e pelli, indumenti impermeabili e prodotti di bellezza, fino alle applicazioni nell'elettronica, in agricoltura e nelle schiume antincendio. Infatti, è stato dimostrato che molti aeroporti

civili e aree militari sono stati contaminati dai PFAS contenuti nelle schiume filmanti acquose (AFFF), ampiamente utilizzate durante le attività di addestramento antincendio (5). Le AFFF contenenti PFAS storicamente contenevano PFAA a catena lunga, ma dal 2015 i produttori di schiume hanno eliminato i PFAA a catena lunga dai loro prodotti. Le attuali formulazioni AFFF a base di fluorotelomeri contengono tensioattivi fluorurati che possono trasformarsi in PFAA a catena corta nell'ambiente, che si ritiene siano meno bioaccumulabili e meno tossici dei loro predecessori. Tuttavia, i PFAA a catena corta sono estremamente persistenti e mobili (6).

Inoltre, i PFAS sono ingredienti comuni in cosmetici e prodotti per la cura personale, tra cui schermi solari, creme per la pelle, polveri e prodotti per capelli, dove agiscono come tensioattivi fluorurati o agenti filmanti, ma non necessari; infatti, facilmente sostituibili da alcune aziende dopo una recente campagna di una ONG svedese (7). Queste sostanze vengono rilasciate nell'ambiente acquatico durante tutto il loro ciclo di vita (ovvero durante la produzione, lungo le catene di fornitura, l'uso del prodotto e lo smaltimento di prodotti industriali e di consumo). Le fonti di emissione diretta dei PFAS sono definite come emissioni lungo tutto il ciclo del prodotto, mentre le fonti di emissione indiretta sono definite come emissioni derivanti dalla trasformazione dei loro precursori (7).

Dalle ricerche che sono state effettuate, con l'obiettivo di individuare gli ambienti in cui sono presenti i "Forever Chemicals", è possibile dire che l'esposizione a queste sostanze per l'uomo è riportata attraverso l'acqua potabile, l'ingestione di cibo contaminato, materiale per l'imballaggio alimentare e l'inalazione di aria contaminata, con la via orale che rappresenta oltre l'85% dell'esposizione [19]. Tuttavia, anche il contatto dermico con prodotti per la pulizia o per la cura personale [20] sono altre fonti di contaminazione. Da studi effettuati sulla popolazione degli Stati Uniti riguardo la salute e la nutrizione, nel periodo compreso tra 2011-2012, sono state ottenute concentrazioni sieriche di PFAS rilevabili praticamente in tutti gli individui (97%) [5]. I PFAS che vengono assorbiti dall'organismo umano non sono metabolizzati e vengono rilevati nei tessuti e nel siero umano a concentrazioni

tipiche di ng/ml. I PFAS a catena lunga vengono captati e immagazzinati preferibilmente nel fegato [10]. A causa della loro persistenza, i PFAS sono stati rilevati anche in vari campioni biologici (ad esempio, siero e latte umano) [21] ma, si trovano anche in una varietà di alimenti e i livelli più alti sono nei pesci e nei crostacei, ma anche carne, uova e latte possono contenere PFAS se gli animali hanno consumato mangimi o acqua contaminati.

È stato dimostrato che frutta e verdura contengono PFAS assorbiti dal suolo e dall'acqua utilizzati per coltivarli. Inoltre, è stato scoperto che il PFOS e il PFOA sono le sostanze chimiche più prevalenti nei campioni di sangue umano, legandosi alle proteine del siero e/o del plasma [4]. Un altro studio, utilizzando un modello di valutazione del rischio basato su scenari insieme a dati raccolti in Nord America, Europa e Giappone, ha stimato che l'acqua potabile contribuisce per il 10% all'esposizione al PFOA, e tra il 3% e il 10% per il PFOS [22]. Considerando sempre la stessa variabile geografica, per PFOA, PFO, PFNA, PFHxS, PFHxA, PFBA e PFBS, sono state rilevate concentrazioni più elevate di PFAS, nella polvere domestica di case in Nord America, in particolare negli Stati Uniti rispetto alle case in altre regioni del mondo [20]. Inoltre, le concentrazioni sieriche di PFAS sono influenzate da razza, etnia, sesso ed età. Sulla base dei dati di una coorte statunitense si può evincere che: sono generalmente più basse nelle donne rispetto agli uomini, sono più alte nelle popolazioni non ispaniche rispetto a quelle ispaniche e sono più alte nei partecipanti con uno stato socioeconomico elevato rispetto a quelli con uno stato inferiore [23].

Le caratteristiche idrofobiche e oleofobiche dei PFAS, la loro stabilità chimica e meccanica e la forte resistenza alla degradazione biologica, chimica e termica li rendono perfetti per diversi utilizzi ma, difficili da rimuovere dagli ambienti. A causa della mancanza di trattamenti nei decenni passati, i PFAS sono continuamente esposti in modo ubiquitario in diversi ambienti come acqua, aria, sedimenti e organismi (8). Nell'ambiente acquatico, i PFAS sono stati rilevati a basse concentrazioni, comprese tra pg/l e mg/l (9) e i composti a catena lunga, come l'acido perfluorottano solfonico (PFOS) e l'acido perfluorottanoico (PFOA), sono i PFAS

più comunemente misurati in tutto il mondo. La presenza diffusa di PFAS nel ciclo idrico urbano include le acque reflue (WW), le acque fluviali (RW), le acque lacustri (LW), l'acqua potabile (DW), le acque meteoriche e le acque sotterranee (GW) ed è stata dimostrata da diversi studi. La quantità di PFAS non rimossa negli impianti di trattamento delle acque reflue (WWTP) e, di conseguenza, rilasciata nell'ambiente ricevente è motivo di preoccupazione per la possibile presenza di questi composti nell'acqua utilizzata per la produzione di acqua potabile (10). Un aspetto spesso trascurato della gestione dei PFAS sono i composti precursori che possono trasformarsi in composti perfluorurati (ad esempio, PFOA e PFOS). Prove convincenti indicano che alcuni casi di contaminazione da PFOA e PFOS nell'acqua potabile possono derivare dalla trasformazione di composti precursori, o sostanze polifluoroalchiliche, nei processi di disinfezione dell'acqua potabile. Pertanto, gli organismi di regolamentazione e le aziende idriche dovrebbero prestare attenzione a questi precursori in quanto possono fungere da "fonti nascoste" che potrebbero eventualmente contribuire al carico di composti perfluorurati nelle forniture idriche (11). Sebbene l'uso di PFOS e PFOA sia stato ridotto a causa del loro impatto sulla salute, la quantità totale di PFAS introdotta nell'ambiente non è diminuita perché i composti a catena lunga sono stati sostituiti da PFAS a catena corta e ultracorta (12).

I PFAS hanno un'elevata affinità di legame con l'albumina sierica e le proteine leganti gli acidi grassi, il che si traduce in una distribuzione dipendente dal tessuto nel biota (13). Le concentrazioni massime di PFOS e PFOA negli invertebrati sono in un intervallo simile, mentre nei pesci, rettili, uccelli e mammiferi, la concentrazione massima di PFOS è fino a 3 ordini di grandezza superiore rispetto al PFOA (14). Poiché vengono introdotti permanentemente negli ecosistemi acquatici, si può avere un'esposizione continua a tali composti per gli organismi situati a valle degli scarichi e quindi si può parlare di un'esposizione a lungo termine cioè cronica. Sono da considerare negli ecosistemi acquatici anche le alghe e la loro biomassa generata per fotosintesi poiché sono la base delle reti alimentari autotrofe e i PFAS sembrano avere il potenziale per influenzare il funzionamento delle membrane cellulari degli organismi, questo meccanismo è più pronunciato con l'aumentare

della lunghezza della catena del PFAS e con una minore proporzione di componenti strutturali indigeribili, come la cellulosa (15). Come conseguenza si avranno implicazioni nella qualità del cibo per gli animali che consumano alghe, come gli invertebrati filtratori e pascolatori. I PFAS, che contaminano i corpi idrici dolci, entrano nelle catene/reti alimentari a vari livelli trofici, attraverso l'acqua di irrigazione contaminata e attraverso i fanghi trattati delle acque reflue municipali, utilizzati come fonte di nutrienti nelle aziende agricole.

I PFAS vengono assorbiti dalle piante in gradi variabili a seconda di parametri come il gruppo funzionale, la lunghezza della catena, la concentrazione, la specie vegetale, le condizioni di crescita e sviluppo e i tipi di suolo insieme alle proprietà dei biosolidi. Alcuni componenti e la consistenza del suolo possono aumentare l'assorbimento dei PFAS a causa delle interazioni suolo-materia organica; tuttavia, queste interazioni sono specifiche delle regioni geografiche (4). L'assorbimento di PFAS da parte di verdure, frutta e cereali avviene grazie alla loro solubilità in acqua che si traduce in una diffusione capillare. La mobilità dei PFAS a catena più corta, come risultato della natura idrofila, è molto più elevata rispetto ai PFAS a catena lunga. Essi possono anche essere assorbiti dalle foglie e dagli steli delle piante direttamente dall'atmosfera. In altri casi, la ricerca mostra che un'ampia gamma di specie vegetali ha la capacità di assorbire i PFAS dal suolo e dall'acqua utilizzando il sistema radicale (16).

Un'altra importante fonte non puntiforme per i PFAS è la deposizione atmosferica umida e secca, mentre le fonti originali sono quelle precedentemente menzionate. La maggior parte delle emissioni (>95%) viene rilasciata direttamente nell'ambiente acquatico, mentre le emissioni attraverso l'atmosfera sono considerate piuttosto esigue (<5%). I PFAS volatili (ad esempio, FTOH, FASA, FASE) sono stati rilevati in campioni di aria esterna, anche in regioni molto remote. Questi entrano nell'atmosfera, dove possono degradarsi, formare intermedi durante l'ossidazione atmosferica o trasformarsi in PFAS più persistenti come PFSA e PFCA, che possono infine finire nell'ambiente acquatico (7).

Anche il suolo è un serbatoio significativo e, pertanto, sia l'atmosfera che il suolo svolgono un ruolo cruciale nel destino e negli impatti ecologici dei PFAS negli

ambienti acquatici. La natura del suolo stesso può influenzare l'adsorbimento dei PFAS nel TSP (particolato sospeso totale). Il suolo con TOC (carbonio organico totale) più elevato aumenta l'adsorbimento dei PFAS attraverso interazioni elettrostatiche, mentre il suolo con pH più basso ne riduce l'adsorbimento.

Le condizioni meteorologiche (come temperatura, umidità relativa, velocità del vento e pressione atmosferica) sono generalmente considerate fattori importanti che influenzano il destino ambientale degli inquinanti atmosferici. È stato dimostrato che la pressione atmosferica e la temperatura influenzano la ripartizione gas-particolato dei PFAS nell'aria. Temperature ambiente più elevate possono facilitare la volatilizzazione dei loro precursori e dei PFAS neutri dai suoli verso l'atmosfera, la deposizione umida rappresenta la via principale per il loro trasferimento dall'atmosfera verso la superficie, mentre il vento facilita il trasporto e la dispersione delle particelle atmosferiche e la risospensione delle particelle del suolo. Di conseguenza, il trasporto delle masse d'aria può essere un percorso importante per i PFAS e le frequenti deposizioni umide in estate e in autunno possono aumentare il trasferimento di PFAS al suolo. Per cui le elevate concentrazioni di PFAS e le scarse precipitazioni in primavera possono tradursi nel più alto flusso di deposizione secca (17).

2.3 Proprietà Chimico-Fisiche

Le proprietà chimico-fisiche dei PFAS sono uniche e derivano direttamente dalla loro particolare struttura molecolare. Queste caratteristiche conferiscono loro una resistenza eccezionale e un comportamento specifico nell'ambiente.

→ Proprietà chimiche

I PFAS sono composti da una coda perfluorurata (idrofobica e lipofobica) e una testa funzionale (spesso acida e idrofila). Il fluoro è l'elemento più elettronegativo della tavola periodica e forma con il carbonio uno dei legami singoli più forti e inerti in chimica organica. Una catena perfluorurata (Rf) è essenzialmente una catena alchilica con tutti gli atomi di idrogeno sostituiti da

atomi di fluoro, e la testa può essere un gruppo solfonato, un carbossilato o un fosfato (Fig. 3). La coda perfluorurata conferisce ai PFAS le loro proprietà fisiche e chimiche uniche che sono drasticamente diverse dalle loro controparti idrogenate. Come suggerisce il termine "perfluorurato", l'elemento più abbondante nei PFAS è il fluoro; e la struttura atomica del fluoro è un fattore chiave. Il fluoro è caratterizzato da un'elevata elettronegatività, un elevato potenziale di ionizzazione e una bassa polarizzabilità.

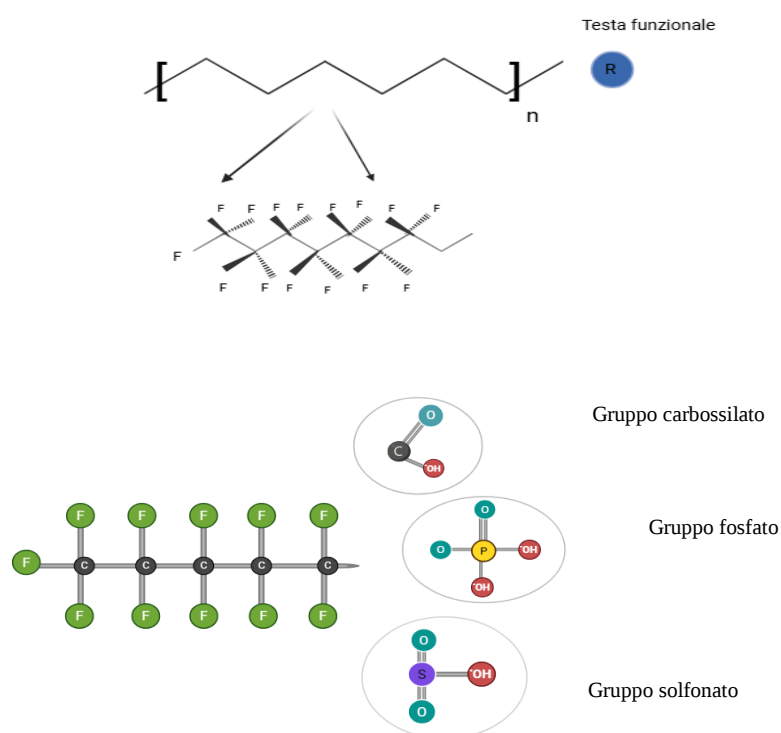


Figura 3: struttura molecolare generica dei PFAS

solitarie di atomi di fluoro e la carica parziale negativa creano uno scudo sterico e uno scudo elettrostatico. La stabilità cinetica è ottenuta attraverso la schermatura dell'atomo di carbonio centrale da parte del fluoro che salvaguarda i PFAS dall'attacco nucleofilo dell'atomo di carbonio centrale (18). Questa configurazione è uno dei principali fattori che contribuiscono all'inerzia chimica dei PFAS.

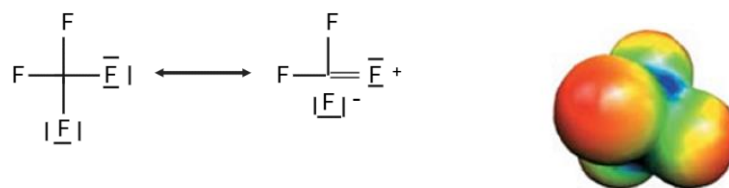


Figura 4: Struttura di risonanza dipolare del CF_4 , il rosso indica cariche parziali negative e il blu cariche parziali positive (Physicochemical properties and interactions of perfluoroalkyl substances (PFAS) - Challenges and opportunities in sensing and remediation, S. C.E. Leung et al., 2023, Science of the Total Environment, 905, pag. 3, Elsevier)

A causa del raggio di van der Waals più grande del fluoro ($1,47 \text{ \AA}$) rispetto all'idrogeno ($1,20 \text{ \AA}$), si verifica una congestione sterica quando tutti gli atomi di idrogeno nella R_f sono sostituiti da atomi di fluoro, portando a un cambiamento drammatico nella conformazione della molecola, (Fig. 5A) (3) ottenendo così un raggio covalente di $0,57 \text{ \AA}$ rispetto a $0,31 \text{ \AA}$ dell'idrogeno (18). La repulsione sterica si verifica tra gli atomi di fluoro legati allo scheletro di carbonio nelle posizioni relative 1,3 (Fig. 5B) e, combinata con l'aumentato raggio di van der Waals, lo scheletro di carbonio si allunga e si torce mediamente di 12 gradi, formando un'elica, diversamente dalla configurazione a zig-zag degli idrocarburi (19) (Fig. 5C). Le catene sono anche molto più rigide, hanno minore libertà conformazionale e presentano meno difetti. La conformazione elicoidale e il denso rivestimento elettronico forniscono anche una forma molecolare dinamica più liscia e snella che può facilitare il movimento della catena di fluoro lungo il suo asse, una caratteristica che si riflette macroscopicamente nelle proprietà lubrificanti (18).

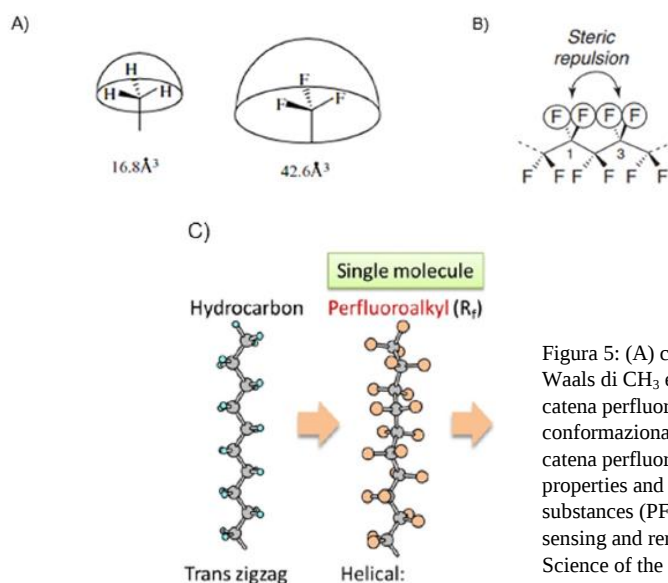


Figura 5: (A) confronto tra il raggio di Van de Waals di CH_3 e CF_3 , (B) Repulsione sterica nella catena perfluoroalchilica, (C) Differenze conformazionali tra la catena idrocarbureica e la catena perfluoroalchilica (Physicochemical properties and interactions of perfluoroalkyl substances (PFAS) - Challenges and opportunities in sensing and remediation, S. C.E. Leung et al., 2023, Science of the Total Environment, 905, pag. 4, Elsevier)

La forza repulsiva generata dalle cariche negative riduce comunque la capacità di adsorbimento e la velocità di sorbimento. D'altra parte, i PFAS sono descritti come aventi un nucleo carico positivamente e un guscio carico negativamente e l'attrazione elettrostatica è spesso citata come la principale forza motrice per l'attrazione dei PFAS (20) per cui, possono stabilire un'attrazione elettrostatica con materiali carichi positivamente allo stesso pH (3). È necessario però specificare che la forza dell'interazione elettrostatica indotta dalla catena Rf è debole (20) e che l'effetto idrofobico della catena Rf può spesso superare l'effetto elettrostatico, mentre la testa funzionale è ancora la fonte primaria di attrazione elettrostatica. Le interazioni elettrostatiche sono pesantemente influenzate dall'effetto del pH della soluzione a causa della protonazione e deprotonazione (21). All'aumentare del pH, le cariche superficiali della molecola di affinità diventeranno più cariche negativamente o meno cariche positivamente. Ciò porta alla repulsione o al calo dell'attrazione verso la testa funzionale carica negativamente del PFAS (3). Al contrario, in un altro studio è stato riportato che l'aumento del pH aumenta l'adsorbimento dei PFAS quando nella soluzione sono presenti cationi bivalenti (22). Altro fattore da considerare che influenza le proprietà è la lunghezza della catena. A causa della correlazione positiva tra idrofobicità, generata dalle forze di dispersione, e lunghezza della catena Rf, i PFAS a catena lunga dovrebbero essere più competitivi nello stabilire un'interazione con la molecola di affinità rispetto ai PFAS a catena corta perché con Rf sufficientemente lunga l'idrofobicità potrebbe superare le interazioni elettrostatiche. Il potenziale dei PFAS per la bioconcentrazione e il bioaccumulo è direttamente correlato alla lunghezza della catena di fluoro. I carbossilati con catena di fluoro più corta di sette sono stati considerati avere un BCF (fattore di bioconcentrazione) insignificante (18). Infatti, la capacità di adsorbimento dei PFAS a catena corta è sempre inferiore a quella dei PFAS a catena lunga, indipendentemente dall'adsorbente utilizzato (10).

È stato dimostrato che l'interazione $C-F \cdots F-C$ è effettivamente più forte delle interazioni idrofobiche, le quali coinvolgono interazioni $C-F \cdots C-H$, che si trovano nella maggior parte degli adsorbenti a base di carbonio (3). La coda perfluorurata

non partecipa ai legami a idrogeno, ma la testa funzionale sì, per cui studiare questa forza di legame permette di capire le interazioni delle molecole di PFAS. Infatti, avere una forza di legame più forte tra i PFAS e la molecola di affinità implica una minore competizione da parte di materiali estranei, il che è vantaggioso sia per le applicazioni di rilevamento che per quelle di cattura e, al contrario, ostacolerà il desorbimento. Come già detto il legame a idrogeno non si forma sulla coda Rf dei PFAS a causa della bassa polarizzazione dei suoi elettroni s e p, rendendo il fluoro sulla catena Rf un povero accettore di legame a idrogeno. Ciò nonostante, gli atomi di ossigeno nei gruppi funzionali sono buoni accettori nel legame a idrogeno quindi, il legame a idrogeno può essere stabilito sulla testa funzionale dei PFAS e mostra una buona stabilità. Questo però significa avere un sito limitato per poter stabilire questo tipo di legame.

→ **Proprietà Fisiche**

I PFAS mostrano interazioni intramolecolari e intermolecolari molto deboli a causa della bassa polarizzabilità del fluoro, che è caratterizzata da una volatilità molto più elevata e da punti di ebollizione più bassi rispetto alle loro controparti idrocarburiche di massa molecolare simile (3). Inoltre, le basse forze intermolecolari portano anche a una tensione superficiale eccezionalmente bassa dei PFAS, responsabile della loro eccellente bagnabilità superficiale. La mancanza di forze di van der Waals porta a un carattere oleofobico.

In combinazione con una struttura anfifilica, i PFAS risultano tensioattivi perfetti; riducendo la tensione superficiale dell'acqua da 72 dyn/cm a 15–20 dyn/cm rispetto ai 25–35 dyn/cm delle loro controparti idrocarburiche (3). I tensioattivi fluorurati hanno anche una forte tendenza a stabilizzare gli aerosol e ad adsorbirsi sui sedimenti (18). Nonostante il legame C–F sia altamente polarizzato, i momenti dipolari locali all'interno di una molecola di PFAS si annullano, conferendo alla molecola il suo carattere complessivo non polare e idrofobico. La bassa polarizzabilità delle catene di fluoro è ulteriormente riflessa da indici di rifrazione bassissimi, vicini o inferiori a quello dell'acqua.

L'attitudine della catena di fluoro all'impaccamento ordinato porta a punti di fusione più elevati e quindi a domini della fase liquida più ristretti (18). Il carattere anfifilico dei PFAS consente loro di segregarsi sia dai solventi polari che da quelli non polari e di formare la propria ripartizione. Per esempio, quando miscelati con acqua e solvente organico, i PFC formano una fase fluida unica, che si trova al di fuori degli strati acquoso o organico (Fig. 6)

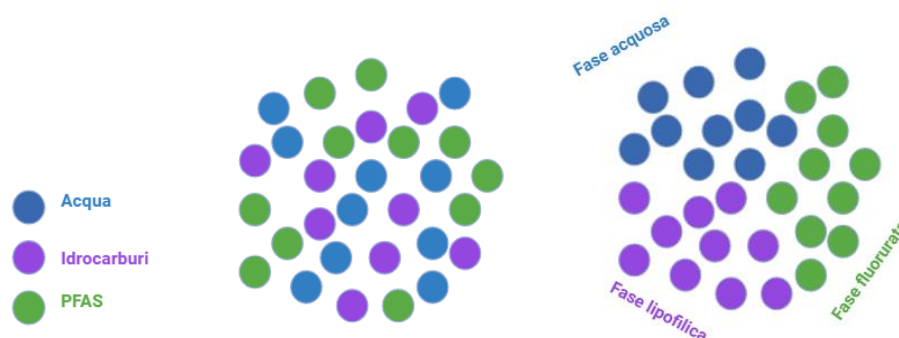


Figura 6: Diagramma schematico della formazione della fase fluorurata con la fase acquosa e la fase lipofila (Physicochemical properties and interactions of perfluoroalkyl substances (PFAS) - Challenges and opportunities in sensing and remediation, S. C.E. Leung et al., 2023, Science of the Total Environment, 905, pag. 5, Elsevier)

Uno dei parametri più importanti nei PFAS è la loro concentrazione micellare critica (CMC), che non solo influenza il loro trasporto nell'ambiente naturale, ma tale parametro può anche essere utilizzato per la rimozione dei PFAS dai mezzi acquosi. In generale, l'annullamento dei momenti dipolari nei PFAS porta a concentrazioni micellari critiche (CMC) inferiori dei PFAS rispetto agli idrocarburi poiché l'energia di micellizzazione del CF_2 in una catena fluorurata lineare è equivalente a 1,5 volte quella del CH_2 (18).

I tensioattivi con catena più lunga mostrano anche una solubilizzazione maggiore a bassa concentrazione rispetto ai tensioattivi a catena più corta. Inoltre, i tensioattivi fluorurati formano micelle sferiche più piccole rispetto alle loro controparti idrocarburiche. In particolare, però si può notare che la concentrazione di sale nella soluzione non influenzerà solo le dimensioni ma anche la forma delle micelle. Ad alta concentrazione di sale, i PFAS a catena corta formano micelle ellissoidali mentre i PFAS a catena lunga formano micelle a forma di bastoncino. Inoltre, la CMC dei

PFAS si abbassa all'aumentare della concentrazione di sale a causa della riduzione delle forze repulsive dei gruppi di testa anionici (23).

Desto grande preoccupazione per i PFAS nell'ambiente la loro natura bioaccumulabile, regolata da tre importanti parametri fisico-chimici; ovvero solubilità in acqua, tensione di vapore e CMC. È stato, quindi, sviluppato un modello di relazione quantitativa struttura-proprietà (QSPR) che mette in relazione la solubilità acquosa (AqS), la tensione di vapore (VP) e la CMC su vari PFAS sulla base di dati previsti e sperimentali. Si è scoperto che il punto di ebollizione (BP) è correlato positivamente ad AqS e CMC ed è inversamente correlato a VP (Fig. 7), si è quindi ottenuto che i PFAS a catena più lunga sono più bioaccumulabili (24).

L'interazione non covalente inter/intramolecolare (dispersione di London) in una materia condensata è guidata dalle interazioni di Coulomb (~250 kJ/mol), legame a idrogeno (HB; ~25 kJ/mol) e van der Waals (~2 kJ/mol) in ordine decrescente. Tuttavia, come accennato in precedenza, la parte della coda dei PFAS non è polare e manca della capacità di formare legami a idrogeno a causa dell'annullamento dei momenti dipolari; la debole interazione di van der Waals è la principale forza motrice per l'aggregazione molecolare rendendo i composti approssimativamente volatili

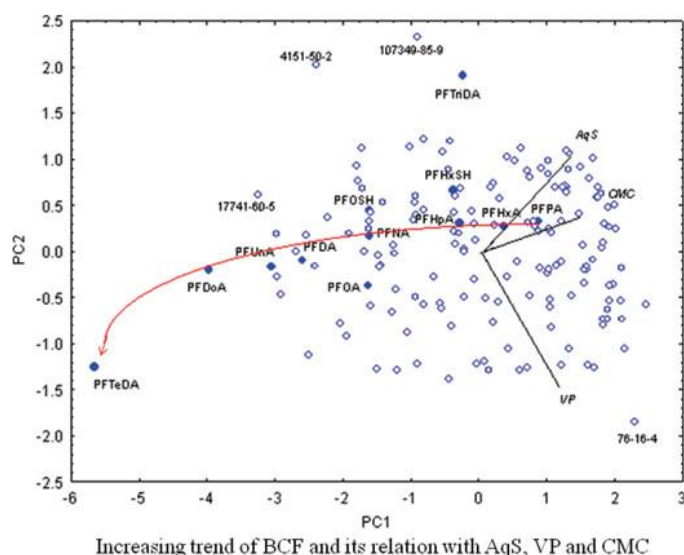


Figura 7: Grafico PCA relativo alla solubilità in acqua, alla tensione di vapore e alla CMC di 174 PFC (composti perfluorurati) all'interno del dominio di applicabilità strutturale di tutti questi modelli; la linea rossa rappresenta la tendenza crescente dei BCF (fattori di bioconcentrazione) basata sui valori sperimentali disponibili. (Physicochemical properties and interactions of perfluoroalkyl substances (PFAS) - Challenges and opportunities in sensing and remediation, S. C.E. Leung et al., 2023, Science of the Total Environment, 905, pag. 5, Elsevier)

quanto o più volatili degli analoghi idrocarburici, nonostante pesi molecolari (MW) oltre due volte superiori (18). È necessario considerare tre fattori delle forze di Van der Waals sulla meccanica quantistica proposti da London, ovvero forze di orientamento, induzione e dispersione.

$$u_{\text{orientamento}} = -\frac{1}{3R^6} \frac{\mu^4}{K_B T} (1 + 3 \cos^2 \Theta)$$

$$u_{\text{induzione}} = -\frac{2}{R^6} \mu^2$$

$$u_{\text{dispersion}} = -\frac{3}{4R^6} h \nu_0 \alpha^2$$

$$p = \alpha E$$

Il segno negativo nell'equazione suggerisce che le forze sono attrattive. R si riferisce alla distanza tra due molecole, mentre μ e α sono rispettivamente il momento dipolare e la polarizzabilità molecolare. $u_{\text{orientamento}}$ è la forza interattiva tra due molecole aventi momenti dipolari permanenti a seconda dell'angolo di orientamento relativo. $u_{\text{induzione}}$ è la forza di induzione, che è l'interazione tra una molecola avente un momento dipolare permanente e un'altra molecola che non ne ha alcuno. Nell'ultima equazione p si riferisce a un momento dipolare indotto in cui il momento dipolare della prima molecola cambierà la distribuzione di carica della seconda molecola. p è indotto dal campo elettrico esterno, E, tramite la polarizzabilità molecolare, α , la forza di induzione coinvolge sia α che μ nella seconda equazione. Infine, $u_{\text{dispersione}}$ è la forza di dispersione che non coinvolge dipoli permanenti, poiché è una forza guidata dalla meccanica quantistica e coinvolge solo la polarizzabilità α . $h \nu_0$ è l'energia di assorbimento, che può essere sostituita dall'energia di ionizzazione. I risultati mostrano che i composti Rf sono tenuti insieme principalmente da forze di orientazione, il che significa che le forze intermolecolari tra i PFAS sono dominate dall'attrazione dipolo-dipolo. D'altra parte, le interazioni tra frammenti basati su Rf (interazioni idrofobiche) sono attratte l'una dall'altra principalmente dalla forza di dispersione (3). Quindi quando si parla di interazioni "idrofobiche" sono solo la forza di dispersione di London, che è guidata

dalla disparità della densità di energia coesiva delle diverse molecole che segregano in fasi diverse.

L'idrofobicità e la lipofobicità simultanee sono una caratteristica unica che si trova solo nei composti Rf. Normalmente in una situazione a 2 fasi (acquosa e organica), le due proprietà si oppongono l'una all'altra. Gli adsorbenti, specialmente quelli a base di carbonio, hanno proprietà anfifiliche, ma possono comunque adsorbire i PFAS oleofobici. L'idrofobicità è una caratteristica vantaggiosa per la cattura dei PFAS poiché può verificarsi un sorbimento multistrato in cui possono formarsi emimicelle e micelle negli spazi stretti all'interno delle strutture porose degli adsorbenti ad alta concentrazione di PFAS (25). La struttura rigida e a "bastoncino" delle catene facilita l'auto-assemblaggio in film superficiali ordinati e robusti, essenziali per schiume antincendio, rivestimenti di tessuti e processi di galvanostegia (18).

Per cui si può dire che queste sostanze sono caratterizzate da tensioni superficiali, indici di rifrazione e costanti dielettriche più bassi di tutti i liquidi. Hanno densità, fluidità, compressibilità, solubilità dei gas e temperature critiche più elevate rispetto agli idrocarburi di lunghezza simile. I perfluorotensioattivi resistono a temperature fino a 400 °C e all'attacco di acidi forti, basi e agenti ossidanti. Ad esempio, il PFOS resiste all'acido nitrico concentrato a 160 °C per 8 ore. Questa inerzia è dovuta alla schermatura dello scheletro di carbonio da parte degli atomi di fluoro, che agiscono come una protezione a livello molecolare (18). Altre proprietà, come la resistenza alla degradazione biologica e chimica e la stabilità redox, conferiscono ai PFAS caratteristiche uniche, rendendoli adatti a diverse applicazioni industriali (10) e persistenti nei tessuti degli esseri umani e di altri animali.

Sost.	MW (g/mol)	Lunghezza catena	Densità (g/cm ³)	Solubilità (mg/l)	Log Kow	Log Koc	Kaw (cm ³ /cm ²)	P. di vapore (Pa)	pKa
PFOA	414.07	C8	~1.8	9500	1.92	~2.5	8.2	2.2	0.5-2.8
PFBA	214.04	C4	~1.6	Molto elevata	~0.5	~1.3	Trascurabile	115	~0.5
PFOS	500.13	C8	~1.8	570	2.45	~3.1	24.3	0.002	-3.3 (molto acido)
PFHxS	400.11	C6	~1.7	2300	~1.8	~2.3	~15	0.005	~0.5
FTOH	464.12	C10 (8 fluorurati)	~1.7	< 1 molto bassa	> 4	~3.5	1.2 (basso)	254	~12-14

Tabella1: Proprietà fisiche dei principali PFAS: peso molecolare, lunghezza della catena, densità, solubilità, Log del coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua (Kow), Log del coefficiente di sorbimento del carbonio organico (Koc), Coefficiente di adsorbimento Interfacciale Aria-Acqua (Kaw), Pressione di vapore e pKa

2.4 Tossicologia e impatto sulla salute

Le sostanze per- e polifluoroalchiliche (PFAS) rappresentano una delle sfide tossicologiche più complesse della chimica moderna. Spesso definiti "forever chemicals", questi composti sono caratterizzati da una eccezionale stabilità chimica. Questa inerzia, se da un lato ne ha decretato il successo industriale, dall'altro ha determinato una onnipresenza ambientale e una capacità di bioaccumulo senza precedenti negli organismi viventi.

La tossicità dei PFAS nell'uomo non è riconducibile a un singolo meccanismo, ma si manifesta come una tossicità sistemica multiorgano. Una volta assunti tramite l'acqua, il cibo o l'aria, i PFAS mostrano un comportamento farmacocinetico peculiare: a differenza di molti altri inquinanti organici persistenti che si accumulano nei tessuti adiposi, i PFAS presentano una forte affinità per le proteine plasmatiche (come l'albumina) e i trasportatori di acidi grassi. Queste sostanze chimiche non vengono digerite o escrete ma si accumulano nel corpo (4) determinando emivite che

nell'essere umano possono estendersi per diversi anni, rendendo il corpo un serbatoio di accumulo cronico.

L'interazione dei PFAS con la fisiologia umana avviene principalmente attraverso la perturbazione di vie metaboliche e regolatrici fondamentali. Agendo come interferenti endocrini, queste molecole possono mimare o bloccare l'azione degli ormoni naturali, colpendo in particolare l'asse tiroideo e la funzione pancreatica, con conseguenti ricadute sul metabolismo glicidico e lipidico e sulla salute cardiovascolare. Inoltre, il fegato e il rene, essendo i principali organi deputati rispettivamente al metabolismo e alla filtrazione, diventano bersagli primari di accumulo e danno tissutale. La preoccupazione scientifica si estende poi alla capacità dei PFAS di modulare la risposta del sistema immunitario, e di interferire con i processi di riproduzione e sviluppo, con effetti che possono manifestarsi fin dalla vita intrauterina. Infine, la potenziale attività cancerogena di alcuni PFAS legacy, come il PFOA e il PFOS, dopo la conferma da parte dell'EPA statunitense e i Centri per il Controllo e la Prevenzione delle Malattie (CDC), ha portato a classificarli come agenti prioritari per la tutela della salute pubblica. I PFAS, quindi, sono potenzialmente in grado di produrre un'ampia gamma di effetti avversi sulla salute a seconda delle circostanze di esposizione (entità, durata e via di esposizione, ecc.) e dei fattori associati agli individui esposti (ad es. età, sesso, etnia, stato di salute e predisposizione genetica) (26).

- **Metabolismo e problemi cardiovascolari**

Indagini trasversali e longitudinali indicano che i PFAS aumentano il colesterolo totale e le lipoproteine a bassa densità (LDL) nel siero negli adulti e nei bambini. Infatti, eseguendo analisi su ampie popolazioni, caratterizzati da ampi intervalli di esposizione, si è dimostrato che i lipidi sierici aumentano rapidamente a partire dalla concentrazione sierica di fondo (1–10 ng/ml) e sono poi seguiti da misurazioni del colesterolo in attenuazione ("plateau") con l'aumento delle esposizioni ai PFAS a catena lunga.

In particolare, un modello farmacocinetico prevede che circa la metà della popolazione esposta al PFOS sperimenterebbe un aumento >20% del colesterolo

sierico. Ottenendo così un aumento del colesterolo a basse dosi di PFAS. Da una revisione dei dati sulla popolazione e sulla tossicità si è concluso che la dislipidemia è il più forte esito metabolico dell'esposizione ai PFAS (26).

Un altro studio si è occupato della relazione di alcune sostanze nello specifico come PFOS, PFOA e PFNA con LDL, lipoproteine ad alta densità (HDL) e colesterolo totale. Solo PFUnDA e PFOA sono stati associati positivamente al LDL-C plasmatico, mentre PFOS, PFNA e PFDA sono stati associati positivamente al livello plasmatico di HDL-C. Il raddoppio della concentrazione plasmatica di PFOA è stato correlato all'aumento del colesterolo, dei TG, delle LDL e delle lipoproteine a densità molto bassa.

Il potenziale legame tra l'esposizione ai PFAS e la salute cardiovascolare è stato studiato tramite un'analisi trasversale di adulti prediabetici senza ipertensione, la quale ha rivelato che la concentrazione sierica di PFAS era associata positivamente all'aumento della pressione arteriosa sistolica (SBP). Per esempio, un raddoppio dei livelli di PFOA è stato associato ad un aumento della SBP di 1,49 mmHg. Per cui l'aumento dei livelli sierici di n-PFOS e PFOS è stato associato ad una maggiore incidenza di calcificazione dell'arteria coronaria e dell'arteria toracica ascendente (27).

- **Fegato e rene**

Il fegato è stato suggerito come il principale organo bersaglio per la tossicità dei PFAS, principalmente a causa del suo ruolo centrale nell'elaborazione e nell'escrezione di questi composti. Gli studi hanno costantemente riportato concentrazioni più elevate di PFOS nel fegato rispetto ad altri organi, come polmoni, reni, cervello e sangue (27). Gli studi sulla popolazione dimostrano associazioni significative tra l'esposizione ai PFAS a catena lunga (>6 carboni fluorurati) mentre i PFAS a catena più corta, come PFOA e PFHxS, sono distribuiti prevalentemente nel sangue.

Sulla base dei dati sperimentali, la steatoepatite non alcolica (NAFLD) è stata studiata come esito clinico dell'esposizione ai PFAS mediando i risultati coerenti degli enzimi epatici alterati dai PFAS nella popolazione. In uno studio clinico,

bambini di età compresa tra 7 e 19 anni, per lo più obesi (85%), con NAFLD comprovata da biopsia presentavano una malattia più avanzata associata all'esposizione a PFOS e PFHxS, nonché associazioni con le vie dei lipidi e degli aminoacidi collegate alla patogenesi della NAFLD (26). I dati emergenti di tossicologia e istologia animale e i dati sulla popolazione umana forniscono indizi meccanicistici sul fatto che i PFAS interrompano il metabolismo epatico, portando a un aumento del riassorbimento degli acidi biliari e all'accumulo di lipidi nel fegato. Se si considera il ruolo dei reni nel filtrare il sangue e nel ricevere il 25% della gittata cardiaca, essi possono essere particolarmente vulnerabili alla tossicità dei PFAS. I PFAS legacy come PFOA e PFOS sono, infatti, individuati nei tessuti renali, e studi istopatologici, molecolari, di stress ossidativo ed epigenetici forniscono prove di potenziale nefrotossicità.

Quando il rene sta fallendo espelle i PFAS a catena lunga ma trattiene l'acido urico un biomarcatore di aumentato rischio di malattia renale e si avrà come conseguenza anche un'escrezione alterata (27). La bassa clearance renale dei PFAS può essere spiegata dalla loro elevata affinità di legame con le proteine. È stato suggerito che gli LC-PFCA, che hanno catene di carbonio più lunghe del PFOA, possano avere una clearance urinaria inferiore ed emivite più lunghe del PFOA negli esseri umani. Pertanto, per stimare la clearance dei PFCA da C8 a C14, sono stati analizzati campioni biologici umani (sangue, urina e bile). È stata mostrata una tendenza alla diminuzione con l'aumentare della lunghezza della catena per la clearance renale (escrezione urinaria). Al contrario, l'escrezione biliare ha mostrato una tendenza all'aumento con l'aumentare della lunghezza della catena (28). Di conseguenza, la clearance renale era più elevata per i PFCA C₈-C₁₀, mentre la clearance fecale era più elevata per i PFCA C₁₁-C₁₄. Le clearance renali e fecali sono state sommate per calcolare la clearance totale, quella più elevata (0,45 ml/giorno/kg) è stata osservata per il PFCA C₁₄, seguito dai PFCA C₁₃ e C₈, mentre il PFCA C₁₁ ha avuto il tasso di clearance totale più basso (0,017 mL/giorno/kg). I PFCA a catena corta (C₆ e C₇) sono stati in gran parte escreti nelle urine.

- **Sistema endocrino**

Il sistema endocrino è composto da molte ghiandole e organi funzionali codipendenti che regolano l'equilibrio ormonale. A causa della loro persistenza nel sangue e delle loro proprietà biochimiche, i PFAS possono accedere facilmente ai tessuti endocrini, come la ghiandola tiroidea, il pancreas e le ghiandole surrenali, disturbando potenzialmente i normali processi ormonali e fisiologici. Esiste un "legame probabile" tra l'esposizione al PFOA e la malattia della tiroide, con esiti specifici per sesso, nelle donne (per la malattia ipertiroidica) rispetto agli uomini (malattia ipotiroidica).

La malattia tiroidea umana è per lo più il risultato di una risposta autoimmune ed è da 5 a 10 volte più prevalente nelle donne rispetto agli uomini. Gli studi del C₈ Science Panel hanno riscontrato un hazard ratio per la malattia tiroidea di 1,00, 1,24, 1,27, 1,36 e 1,37 nelle donne con risultati ipotiroidici paralleli nei bambini di età compresa tra 1 e 17 anni. Gli studi sulla popolazione umana si focalizzano su dati sperimentali secondo cui i PFAS interagiscono con le proteine di legame degli ormoni tiroidei, uno dei diversi meccanismi attraverso i quali i PFAS possono perturbare i rapporti di feedback tra l'ormone tiroideo libero e l'asse ipotalamo-ipofisi-tiroide (26). Inoltre, l'esposizione ai PFAS negli esseri umani è stata associata a ipertiroidismo, cancro alla tiroide e disturbi dello sviluppo dipendenti dalla tiroide.

- **Sistema immunitario**

Il sistema immunitario svolge un ruolo cruciale nella difesa contro le malattie ed è composto da cellule immunitarie (cellule natural killer, macrofagi, cellule B e cellule T), organi immunitari (midollo osseo, ghiandola del timo e ghiandola linfatica) e sostanze immunitarie attive (lisozimi, citochine e anticorpi).

Gli studi tossicologici hanno dimostrato che i PFAA a catena lunga alterano la proliferazione delle cellule immunitarie, la produzione di lisozimi, citochine e anticorpi, sebbene i risultati varino a seconda della specie in esame, del sesso, della dose di esposizione e dell'endpoint misurato (29). L'immunotossicità associata ai PFAS è classificata sia con l'immunosoppressione che con l'immuno-potenziamento. Gli adolescenti e gli adulti (12-49 anni) esposti a PFOA e PFOS hanno mostrato una maggiore suscettibilità alle infezioni persistenti, con gli adolescenti che sono

particolarmente vulnerabili a causa di risposte immunitarie innate immature (27). Mentre un raddoppio della concentrazione di PFOS nel siero materno è stato associato a una riduzione del 39% della concentrazione di anticorpi contro la difterite nei bambini (all'età di 5 anni), con maggiori probabilità di scendere al di sotto dei valori clinicamente protettivi contro la difterite e il tetano all'età di 7 anni (26). Le conseguenze dell'esposizione ai PFAS sono diverse, infatti, il carattere immunosoppressivo può manifestarsi anche attraverso dermatite atopica e infezioni del tratto respiratorio inferiore. Per cui si può concludere che in generale, i dati disponibili forniscono una forte evidenza che l'esposizione ai PFAS può sopprimere la risposta immunitaria umana.

- **Riproduzione e sviluppo**

La tossicità delle sostanze per- e polifluoroalchiliche sui sistemi riproduttivi maschili e femminili è stata ampiamente riportata, principalmente attraverso alterazioni degli ormoni sessuali.

- Per quanto riguarda la salute maschile, l'esposizione al PFOA compromette la motilità spermatica e la penetrazione dello sperma in mezzi viscosi (26); più in generale, l'esposizione ai PFAS ha influenzato negativamente la salute riproduttiva maschile, con ridotta vitalità delle cellule spermatiche, diminuzione del numero di spermatozoi e compromissione della spermatogenesi. La causa è riconducibile al fenomeno in cui il recettore degli androgeni (AR) è stato segnalato come il bersaglio chiave in entrambi i sessi, con 29 PFAS identificati come aventi un'elevata affinità di legame con l'AR (27).
- Sul fronte femminile, il PFOA è stato implicato nell'accelerazione dell'invecchiamento ovarico, causando irregolarità mestruali, menopausa precoce, ridotta fertilità e compromissione della funzione ovarica. Le donne in età fertile esposte ai PFAS hanno mostrato un tasso di fertilità inferiore del 15%-25%, con meccanismi sottostanti che hanno interferito con gli ormoni riproduttivi e lo sviluppo degli ovociti (27). Nello specifico,

l'esposizione a PFOA, PFOS, PFNA e PFHxS era associata a un rischio più elevato di cicli mestruali irregolari e prolungati, nonché a un rischio inferiore di menorragia nelle donne che pianificano un concepimento.

In questo contesto, l'acido perfluoroesano solfonico è stato associato a un rischio più elevato di sindrome dell'ovaio policistico, una condizione nota per causare infertilità (27). È interessante notare che le associazioni con il menarca e la menopausa possono essere sostanzialmente dovute a causalità inversa perché la mestruazione è una via attraverso la quale le donne eliminano i PFAS, spiegando parzialmente perché gli uomini hanno livelli di PFAS più elevati rispetto alle donne nelle stesse comunità (26). Per quanto concerne la gravidanza, i PFAS possono attraversare la placenta attraverso la diffusione passiva o il trasporto attivo legandosi alle proteine attraverso il passaggio paracellulare, consentendo il loro ingresso nella circolazione sanguigna fetale. Un rischio maggiore di aborto spontaneo tra le 12 e le 22 settimane gestazionali è stato associato all'esposizione al PFOA e all'acido perfluoroesanoico, specialmente nelle donne pluripare (27). Una volta avvenuta la nascita, i PFAS entrano nel latte materno e i livelli sierici di PFAS nei bambini piccoli generalmente superano le concentrazioni sieriche materne. Infine, gli studi sulla popolazione forniscono prove del fatto che la durata dell'allattamento e la quantità di latte sono influenzate negativamente dall'esposizione ai PFAS, mentre una revisione sistematica ha riportato che l'esposizione al PFOA era associata a una piccola diminuzione del peso alla nascita del neonato, in particolare è stato stimato che un aumento di 1 ng/ml di PFOA era associato a una riduzione di circa 19 g del peso alla nascita (26).

- **Cancro**

L'esposizione umana ai PFAS è stata collegata al cancro, al colesterolo elevato, all'obesità, alla soppressione immunitaria e alla perturbazione endocrina (5). Nello specifico, studi epidemiologici hanno dimostrato che la presenza di PFOA e PFOS

nell'uomo è probabilmente collegata a un'elevata incidenza di malattie della tiroide, colesterolo alto, colite ulcerosa, cancro ai reni e cancro ai testicoli (10).

Per quanto concerne l'ambito oncologico e le patologie d'organo, le diagnosi di cancro al rene sono in aumento dal 1975; in questo contesto, gli studi del C₈ Health hanno notato aumenti longitudinali del cancro al rene (hazard ratio = 1,10, 95% CI 0,98–1,24) e della mortalità per cancro al rene. Parallelamente, le diagnosi di cancro ai testicoli sono in costante aumento e il C₈ Science Panel ha rilevato prove longitudinali di un aumento del rischio di cancro ai testicoli (1,35; 95% CI 1,00–1,79) per l'esposizione cumulativa al PFOA (26). E' stato inoltre riportato un aumento del rischio di cancro alla prostata del 36% per le comunità esposte ai PFAS, un dato che può essere attribuito alla maggiore proliferazione cellulare delle cellule maligne con un aumento di 3,1 volte e 5 volte della vitalità cellulare in seguito all'esposizione a PFOS e PFBS (27).

Anche la salute del fegato risulta gravemente compromessa: uno studio su lavoratori pesantemente esposti ha rilevato un aumento significativo della mortalità incidente per cirrosi (rischio relativo = 3,87) e cancro al fegato (rischio relativo = 6,69,) (26). Tali evidenze sono confermate da uno studio retrospettivo sui dipendenti maschi presso la più grande fabbrica di produzione di perfluorocarburi (2000-2013), dove un'elevata esposizione al PFOA era associata a una maggiore mortalità per cancro al fegato, cirrosi epatica, neoplasie linfatiche ed ematopoietiche e diabete (27). L'elevata esposizione ai PFAS in questi lavoratori ha promosso lo stress ossidativo, che è stato associato a esiti avversi per la salute come infezioni, infiammazioni, diabete, malattie epatiche, virus dell'immunodeficienza umana e cancro. Infine, l'impatto sul sistema endocrino mostra complessità specifiche: dagli studi disponibili, i PFAS alterano definitivamente gli ormoni tiroidei umani e potenzialmente contribuiscono all'autoimmunità tiroidea, ma finora non sembrano essere una causa di cancro alla tiroide (26). Tuttavia, altre ricerche indicano che l'esposizione ai PFAS negli esseri umani e nei gatti è stata associata a cancro alla tiroide, segnalando che le comunità esposte ai PFAS nell'acqua potabile contaminata hanno avuto un rischio aumentato del 69% rispetto alle popolazioni non esposte (27).

Sost.	LD ₅₀ mg/kg	LC ₅₀ mg/m ³	Slope Factor (SF) (mg/kg-giorno) ⁻¹	Classificazione Cancerogenicità (IARC/EPA)
PFOA	430-680	~520-1000	0.07	Gruppo 1
PFOS	250	~5.2 (4h)	0.0007	Gruppo 2B
PFBA	>2000	>5000	N. D	Evidenza inadeguata
PFHxS	175-500	N. D	N. D	Gruppo 2B
FTOH 8:2	>2000	~250 (4h)	N. D	Sotto studio (precursore PFOA)

Tabella 2: Parametri di tossicità per i principali PFAS. LD₅₀: dose che uccide il 50% delle specie reattive ed indica la tossicità acuta (effetto immediato). LC₅₀: concentrazione letale per il 50% delle specie che hanno respirato aria contaminata o nuotato in acqua contaminata. SF: indica la probabilità di ammalarsi di cancro per ogni mg di PFAS che si ingerisce al giorno. Classe: Gruppo 1 causa con certezza cancro nell'uomo, Gruppo 2B possibile cancerogeno IARC: Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro, EPA: Environmental Protection Agency

• Tossicocinetica ed emivite dei PFAS nell'uomo

La comprensione della tossicità e della persistenza dei PFAS è stata profondamente influenzata dal lavoro del C₈ Science Panel, un comitato indipendente di epidemiologi incaricato di studiare gli effetti sulla salute del PFOA (noto come C₈) su una popolazione di circa 69.000 persone nel Mid-Ohio Valley. Il Panel ha stabilito l'esistenza di un "legame probabile" tra l'esposizione al PFOA e diverse patologie, tra cui il cancro al rene e l'iperuricemia. Tali evidenze cliniche trovano riscontro nei meccanismi di trasporto renale; infatti, le prolungate emivite umane dei PFAS a catena lunga sono attribuite al riassorbimento tubulare renale attivo (26). Di preoccupazione, i PFAS legacy come PFOA e PFOS sono stati individuati nei tessuti renali, e studi istopatologici, molecolari, di stress ossidativo ed epigenetici forniscono prove di potenziale nefrotossicità. Inoltre, la forte influenza del riassorbimento renale sulle lunghe emivite dei PFAS a catena lunga è coerente sia con il legame proteico umano che con i dati sperimentali sull'escrezione dei PFAS. Questo processo è guidato da proteine trasportatrici situate nel tubulo prossimale, come OAT4 e URAT1, che ne impediscono l'eliminazione. Di conseguenza, si osserva che il PFOS e il PFOA vengono escreti principalmente dai reni nelle urine

(clearance renale), ma la clearance renale di PFOS e PFOA è estremamente bassa negli esseri umani (28). Per quanto riguarda l'escrezione biliare, invece, l'assorbimento nel tratto intestinale è elevato e può verificarsi una circolazione enteroepatica. In conclusione, uno dei motivi per cui le emivite di PFOA e PFOS sono lunghe negli esseri umani è che la loro clearance renale è bassa. È stato dimostrato che gli LC-PFCA (Acidi Perfluoroalchil Carbossilici a Catena Lunga), i quali hanno catene di carbonio più lunghe del PFOA, possano avere una clearance urinaria inferiore ed emivite più lunghe del PFOA negli esseri umani. A livello di modellazione farmacocinetica, i parametri quantitativi riflettono questa efficienza di riassorbimento ottenendo un'emivita sierica di 3,8 anni e che il C₈ può essere escreto solo nelle urine e nelle feci attraverso la bile, il tasso di riassorbimento del C₈ escreto con la bile è stato calcolato come 0,9819 (28). Nella Tabella 1 sono riportate le emivite negli esseri umani dei principali composti.

Composto (sangue/serum)	Emivita media stimata
PFOA (C ₈ , carbossilato)	1,5 - 5,1 anni
PFOS (C ₈ , sulfonato)	3,4 – 5,7 anni
PFHxS (C ₆ , sulfonato)	2,8 – 8,5 anni
PFBS (C ₄ , sulfonato)	0,1 anni – 44 giorni

Tabella 3: Emivita media di alcuni PFAS nel siero

2.5 Quadro normativo e regolamentazione

La valutazione e la gestione del rischio delle sostanze per- e polifluoroalchiliche rappresentano una grande sfida per le nostre società. Dopo 80 anni di utilizzo di queste sostanze chimiche persistenti, l'eredità ambientale dei PFAS è enorme e rappresenta una minaccia per gli ecosistemi.

Data la complessità dell'uso e delle emissioni di sostanze chimiche, le Direttive si concentrano in larga misura sulle cosiddette sostanze prioritarie. Queste sono

attualmente definite nell'Art. 2(30) della WFD (Direttiva Quadro sulle Acque), facendo riferimento a Regolamenti e Direttive abrogati che disciplinavano l'uso di biocidi, pesticidi e sostanze chimiche industriali nei decenni precedenti.

La proposta della Commissione fornisce ora una definizione più semplice e generica di sostanze prioritarie come sostanze chimiche che "presentano un rischio significativo per o attraverso l'ambiente acquatico in un'alta percentuale di Stati membri", lasciando aperto quanti corpi idrici e Stati membri si qualificano come "un'alta percentuale". Le "sostanze pericolose prioritarie" sono sostanze prioritarie che sono anche "contrassegnate come 'pericolose' sulla base del fatto che sono riconosciute in rapporti scientifici, nella legislazione pertinente dell'Unione o in accordi internazionali pertinenti, come tossiche, persistenti e soggette a bioaccumulo o come tali da dare origine a un livello di preoccupazione equivalente, laddove tale preoccupazione sia pertinente per l'ambiente acquatico". L'obiettivo finale della WFD è eliminare le sostanze pericolose prioritarie (30).

Nell'UE, la Direttiva Quadro sulle Acque (WFD; EC (2000)) fornisce il quadro giuridico per la gestione idrica dei bacini fluviali. Il suo obiettivo generale è raggiungere un buono stato ambientale. Per garantire la protezione della salute umana (prevenzione dell'assunzione di pesce contaminato come cibo) e della fauna selvatica (prevenzione dell'avvelenamento secondario dei predatori mediante l'assunzione di prede contaminate), la direttiva figlia della WFD (EC, 2008; EU, 2013) richiede il rispetto di specifici standard di qualità ambientale (EQS) per i carichi ittici di determinate sostanze prioritarie (PS) accumulabili (31). Il progressivo accumulo di evidenze scientifiche circa la persistenza ambientale e la tossicità dei PFAS ha innescato una crescente preoccupazione a livello globale, fungendo da catalizzatore per l'adozione di rigorosi quadri normativi volti a limitarne l'uso e la diffusione.

→ Nel 2009, la Conferenza delle Parti ha inserito il PFOS, i suoi sali e il perfluorottano sulfonil fluoruro (PFOSF) nell'Allegato B della Convenzione di Stoccolma.

- Nel 2019, la Conferenza delle Parti ha modificato l'Allegato B e ha proposto l'inserimento nell'elenco del PFOA, i suoi sali e i composti correlati nell'Allegato A della Convenzione di Stoccolma (decisione SC-9/12).

Altri PFAS, ad esempio il PFHxS e l'acido perfluorobutano sulfonico (PFBS), sono stati identificati come sostanze estremamente preoccupanti (SVHC) nell'Unione Europea (UE).

- Nel 2022, la Conferenza delle Parti ha inserito il PFHxS, i suoi sali e i composti correlati nell'Allegato A della Convenzione di Stoccolma (decisione SC-10/13).
- Nel 2023 il regolamento UE, 2021a ha ufficializzato il divieto dell'uso degli acidi perfluoroalchil carbossilici contenenti da 9 a 14 atomi di carbonio nella catena (C₉-C₁₄-PFCA) (31).

Data la vasta varietà di diversi PFAS che possono potenzialmente essere emessi nell'ambiente, sembra importante coprire un set più ampio di PFAS rilevanti nelle valutazioni future.

- UE, 2021b richiede revisione ed estensione dell'EQS per il PFOS nell'UE in modo tale da garantire coerenza con i regolamenti per gli alimenti (EFSA, 2020) e l'acqua potabile (UE, 2020), che coprono rispettivamente quattro e 20 PFAS.

Inoltre, i nuovi limiti (più bassi) per i PFAS negli alimenti stabiliti dall'Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare (EFSA) si rispecchiano ora nella derivazione della bozza di EQS-WFD per i PFAS (UE, 2021b).

- La direttiva (UE) 2020/2184 ha stabilito due tipologie di limiti: PFAS Totale 0,50 µg/l e Somma di PFAS 0,10 µg/l, dove per «PFAS totale» si intende la totalità delle sostanze per- e polifluoro alchiliche.

Tale valore di parametro si applica esclusivamente dopo l'elaborazione di orientamenti tecnici per il monitoraggio di tale parametro in conformità dell'articolo 13, paragrafo 7. Gli Stati membri possono quindi decidere di utilizzare uno o entrambi i parametri «PFAS totale» o «Somma di PFAS»; mentre per «somma di PFAS» si intende la somma di tutte le sostanze per- e polifluoro alchiliche 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 (vale a dire $-C_nF_{2n}-$, $n \geq 3$) o un gruppo perfluoroalchil etero con due o più atomi di carbonio (vale a dire $C_nF_{2n}OC_mF_{2m}$, n e $m \geq 1$). Attualmente si discute quindi se i PFAS debbano essere regolamentati come un'unica classe chimica invece di trattare molte singole sostanze (31) perché l'uso di valori di somma generici penalizza ingiustamente anche i composti con una bassa (eco)tossicità che potrebbero presentarsi in concentrazioni ambientali più elevate (30).

Nel tentativo di ridurre la loro presenza negli ecosistemi ci si sta dirigendo verso una normativa sempre più specifica.

- Direttiva 2013/39/CE, la Commissione Europea ha recentemente incluso il PFOS nell'elenco delle sostanze prioritarie, stabilendo uno Standard di Qualità Ambientale (EQS) di 0,65 ng/l per le acque dolci e 9,1 ng/g.

Dall'altra parte, per il PFOA, non sono stati stabiliti limiti nell'ambiente acquatico, ma è stata proposta solo una soglia provvisoria per le acque potabili dall'Agenzia statunitense per la protezione dell'ambiente (EPA) di 0,4 $\mu\text{g/l}$ (EPA, 2009). Le direttive sui PFAS definiscono un perimetro di sicurezza uniforme; tuttavia, i singoli legislatori nazionali conservano la sovranità necessaria per implementare standard di qualità ambientale più severi. Tale approccio è stato adottato, ad esempio, in contesti di emergenza locale dove la particolare vulnerabilità dei corpi idrici ha richiesto limiti inferiori rispetto ai parametri standard. Per esempio, nel Nord Italia sono presenti fonti significative di PFAA e le acque superficiali e sotterranee sono significativamente impattate, questo ha indotto il governo italiano a istituire un Gruppo di Lavoro sullo Standard di Qualità Ambientale (EQS) per i PFAA al fine di includerne alcuni nell'elenco degli inquinanti specifici nazionali per il monitoraggio delle acque superficiali e definire i loro EQS.

- Direttiva Quadro sulle Acque (2000/60/CE) ha stabilito gli EQS per la valutazione della qualità dell'acqua.

Gli EQS dovrebbero proteggere gli ecosistemi d'acqua dolce e marini dai possibili effetti avversi a breve e lungo termine delle sostanze chimiche, nonché la salute

umana attraverso l'acqua potabile o l'ingestione di alimenti provenienti da ambienti acquatici.

Poiché l'efficienza di rimozione dei PFAS nei trattamenti convenzionali è bassa, gli standard per l'acqua potabile sono considerati standard ambientali: il PFOA presenta un valore limite di 0,5 µg /l proposto dall'Istituto Superiore di Sanità italiano come obiettivo di qualità a lungo termine, il PFBA di 7 µg /l, PFPeA di 3 µg /l, il PFHxA di 1 µg /l e il PFBS di 3 µg /l (32). Recentemente, la Giunta Regionale del Veneto, nell'ottica del principio di precauzione e della massima tutela della popolazione, ha introdotto nuovi livelli di riferimento più restrittivi [DGRV n. 1590 del 03/10/2017], resi perseguibili anche dal progressivo miglioramento delle tecnologie di filtrazione dell'acqua (33). Dal 12 gennaio 2026 in Unione Europea sono entrati in vigore nuovi limiti per i PFAS nelle acque potabili, ma non Italia. Il governo italiano infatti ha rinviato di sei mesi l'applicazione di uno dei nuovi parametri introdotti dalla normativa europea con un emendamento alla Legge di bilancio decidendo di posticipare l'applicazione del parametro "somma di PFAS" e i relativi controlli per dare tempo ai gestori di adeguarsi ai requisiti previsti dal decreto legislativo, i quali in passato si sono spesso dichiarati pronti a fare controlli efficaci e a rispettare il nuovo obbligo.

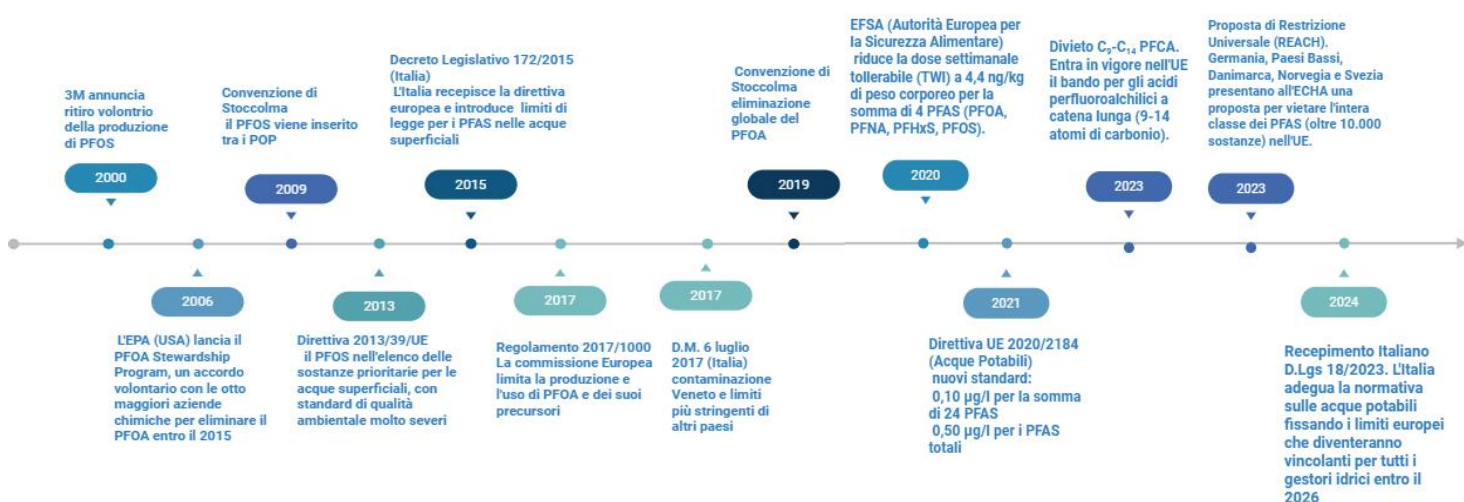


Figura 8: Timeline delle principali regolamentazioni sui PFAS

2.6 Livelli di contaminazione in acque superficiali e sotterranee

Il rilevamento dei PFAS nelle acque e la valutazione delle loro concentrazioni rivestono un'importanza fondamentale per la salvaguardia della salute umana e degli ecosistemi. La maggior parte degli studi in Italia sono stati condotti nel Nord della penisola in particolare in Veneto, Lombardia e Piemonte; questo perché la presenza dei PFAS è direttamente correlata alle zone industrializzate.

- Piemonte: Da dati raccolti da ARPA Piemonte durante una campagna di monitoraggio lunga tre anni (dal 2021 al 2023), è stata indagata la presenza di un totale di 19 differenti PFAS nelle acque sotterranee e nelle acque superficiali nella altamente urbanizzata area metropolitana di Torino. Le analisi sono state effettuate su:
 - 127 pozzi campionati su periodi semestrali, di cui 72 erano nell'acquifero non confinato (superficiale) e 55 erano negli acquiferi (semi-) confinati (profondi). I pozzi studiati sono stati distribuiti in 11 corpi idrici sotterranei (GWB) principali, come definito dalla Direttiva Quadro sulle Acque (Direttiva Quadro sulle Acque UE, 2003).
 - 29 siti campionati su periodi mensili, situati lungo le sezioni del fiume Po, affluenti selezionati del Po e in un lago.

Come risultato di queste analisi sono state individuate un totale di 16 diverse specie di PFAS nel periodo 2021–2022, ovvero PFBA, PFBS, PFDS, PFHxA, PFHxS, PFDA, PFDoDA, PFHpA, PFNA, PFUndA, PFOA, PFOS, PFPeA, ADV-N₂, cC₆O₄ e HFPO-DA. Dal 2023, tre nuove specie di PFAS (PFPS, PFNS, PFHpS) sono state aggiunte all'elenco analitico (34).

Per i GWB superficiali e profondi indagati almeno un PFAS è stato trovato in ciascuno di essi, indicando una diffusione areale diffusa dei PFAS sia negli acquiferi non confinati che in quelli (semi-) confinati.

I campioni contenenti PFAS provenienti dai GWB profondi hanno mostrato valori della Σ PFAS compresi tra 0,01 e 0,05 µg/l. Mentre i campioni contenenti PFAS provenienti dai GWB superficiali hanno mostrato

valori superiori rispetto a quello dei GWB profondi della Σ PFAS da 0,01 a 0,71 $\mu\text{g/l}$. Tale discrepanza non sorprende: gli input antropogenici influenzano i GWB superficiali in misura maggiore. Per quanto riguarda i GWB superficiali, il PFDODA ad alta tossicità era il PFAS più diffuso poiché ha applicazioni industriali come nell'industria tessile dove viene utilizzato come componente dei coloranti (34).

Sostanze	Acquiferi superficiali ($\mu\text{g/l}$)	Acquiferi profondi ($\mu\text{g/l}$)	Acque superficiali ($\mu\text{g/l}$)
Σ PFAS	0.01-0.71	0.01-0.05	0.0002-0.47
PFBA	0.07		
HFPO-DA (Gen X)	0.03-0.04	0.13	
PFOA	0.07		0.47
PFOS	0.056		0.0002-0.01
PFHxS	0.04		
PFPeA	0.15		
PFHxA	0.09		
PFHpA	0.05		
PFBS	0.26		
PFDA e PFDODA		0.01-0.02	

Tabella 4: Concentrazioni massime rilevate ($\mu\text{g/l}$) nei diversi siti di campionamento dell'area metropolitana di Torino tra il 2021 e 2023. I valori estremi dei range di concentrazione indicano il limite superiore dell'intervallo. (Perfluoroalkyl substances (PFASs) in groundwater and surface water in the Turin metropolitan area (Italy): An attempt to unravel potential point sources and compliance with environmental/drinking water quality standards, A. Randazzo et al., 2025, Science of the Total Environment, 958, Elsevier)

- Veneto: gli studi si sono concentrati sulla Valle del Chiampo, situata vicino a Vicenza, poiché è uno dei distretti tessili e di concia della pelle più importanti d'Italia. La presenza di diverse attività industriali in quest'area è stata associata alla contaminazione da PFAS nell'ultimo decennio.

Sono stati analizzati un totale di 15 PFAS, vale a dire PFBA, acido perfluoropentanoico (PFPeA), PFBS, acido perfluoroesanoico (PFHxA), acido perfluoroetptanoico (PFHpA), acido perfluoroetptanesolfonico (PFHpS), acido perfluoroesanesolfonico (PFHxS), PFOA (sia isomeri lineari che ramificati), PFOS (sia isomeri lineari che ramificati), acido perfluorononanoico (PFNA), acido perfluorodecanoico (PFDeA), acido perfluoroundecanoico (PFUnA), acido perfluorododecanoico (PFDoA).

Sono stati determinati anche gli isomeri dell'acido perfluorooottano solfonico (PFOS) e dell'acido perfluorooottanoico (PFOA) (35).

La prima campagna di misurazione per le falde sotterranee includeva 205 punti di campionamento per un totale di 2460 misure di concentrazione. Il limite di quantificazione (LOQ) era di 10 ng/l. I campioni con almeno un composto PFAS > LOQ sono stati 71 su 205 (35%), con i livelli più alti associati a PFOA (1173 ng/l) e PFUnA (640 ng/l). La seconda campagna includeva 226 punti di campionamento e 2712 misure, con 40 campioni aventi almeno una concentrazione di PFAS > LOQ (18%), con i livelli più alti associati al PFOA (1009 ng/l) (36). Per le acque superficiali gli studi concordano che gli ordini di grandezza misurati sono analoghi o leggermente superiori a quelli della falda.

- Lombardia: dai prelievi effettuati le concentrazioni di PFAS erano, nella maggior parte dei casi, inferiori ai limiti di quantificazione e, nei casi in cui i limiti di quantificazione sono stati superati, i valori riscontrati erano inferiori alla Direttiva Italiana n. 172/2015 (da 100 a 3000 ng/l). Il PFOS rappresenta un'eccezione e infatti questo composto è stato rilevato nel 76% dei campioni analizzati (acque superficiali e sotterranee). Questi dati evidenziano l'uso diretto o indiretto (attraverso l'uso di prodotti di consumo) di PFOS nella Regione Lombardia. In numero minore sono stati riscontrati anche il PFOA e il PFBS. In dettaglio, il PFOS è stato

rilevato nel 51% dei campioni a livelli superiori a 0,65 ng/L, sebbene sempre a concentrazioni inferiori al valore limite pari a 30 ng/l.

Nelle acque superficiali i PFAS sono stati rilevati nel: 44% per PFOA, 41% per PFBA e circa 30% per PFBS, PFPeA e PFHxA. Per quanto riguarda l'acido perfluorooctansolfonico (PFOS), il 90% dei campioni quantificati ha mostrato il superamento.

Per i composti PFOA e PFBS, sono stati riscontrati rispettivamente 2 e 3 superamenti. Questi numeri equivalgono all'1,5% dei riscontri di PFOA e al 3% dei riscontri di PFBS. In dettaglio, il PFOA è stato trovato a Legnano (401 ng/l) e Rho (315 ng/L), mentre il PFBS è stato trovato a Legnano (16.000 ng/l), Rho (15.000 ng/l) e Pero (3.400 ng/l) (37).

3. Mobilità e trasporto nelle falde acquifere

A causa delle emissioni nell'aria e della successiva deposizione atmosferica sul terreno, i PFAS vengono poi trasportati tramite acqua piovana verso le acque sotterranee e scaricati nelle acque superficiali. L'acqua piovana infiltrante trasporta i PFAS attraverso la zona insatura fino a una tavola freatica sospesa sopra uno strato di argilla superficiale o, nelle aree in cui l'argilla superficiale non è presente, alla tavola freatica regionale più profonda. L'acqua sotterranea al di sotto della tavola freatica regionale fluisce poi verso i corsi d'acqua formando dei pennacchi.

La contaminazione da PFAS delle acque sotterranee è particolarmente importante perché il lungo tempo di residenza delle acque sotterranee può portare alla presenza di PFAS a lungo termine e al rischio di esposizione.

La ricerca ha dimostrato che il sorbimento dei PFAS da parte dei mezzi del sottosuolo è fortemente influenzato dalle proprietà geochimiche del solido, particolarmente rispetto ai componenti specifici presenti. I fattori critici indagati per i PFAS includono l'entità e la natura del carbonio organico, l'entità e il tipo di ossidi metallici e la mineralogia delle argille. Inoltre, è ben noto che l'adsorbimento dei tensioattivi è sensibile alla chimica dell'acqua. Ciò è stato dimostrato per i PFAS, in cui la ricerca ha mostrato che fattori come la forza ionica, la composizione salina, il pH e la presenza di co-contaminanti influenzano l'adsorbimento (38).

Essendo che i PFAS durante questo percorso subiscono diverse interazioni che ne limitano il trasporto è stato proposto un modello concettuale per la ritenzione e il ritardo dei PFAS che include:

- I. Adsorbimento in fase solida
- II. Adsorbimento all'interfaccia aria-acqua
- III. Ripartizione nell'atmosfera del suolo
- IV. Adsorbimento all'interfaccia NAPL-acqua e ripartizione nel NAPL.

Il fattore di ritardo per il trasporto in fase acquosa di un soluto sottoposto a ritenzione da parte di tutti i suddetti processi è dato da:

$$R = 1 + \frac{K_d \rho_b}{\theta_w} + \frac{K_{ai} A_{ai}}{\theta_w} + \frac{H \theta_a}{\theta_w} + \frac{K_{ni} A_{ni}}{\theta_w} + \frac{K_{nw} \theta_n}{\theta_w}$$

Dove: K_d è il coefficiente di adsorbimento in fase solida, ρ_b densità apparente del mezzo poroso, K_{ai} è il coefficiente di adsorbimento all'interfaccia aria-acqua, A_{ai} è l'area interfacciale specifica di aria-acqua, θ_w è il contenuto volumetrico di acqua, H è il coefficiente di ripartizione aria-acqua (di Henry), θ_a è il contenuto volumetrico di aria, K_{ni} è il coefficiente di adsorbimento all'interfaccia NAPL-acqua, A_{ni} è l'area interfacciale specifica NAPL-acqua, K_{nw} coefficiente di ripartizione NAPL-acqua e θ_n è il contenuto volumetrico di NAPL.

L'approccio concettuale impiegato è focalizzato esclusivamente sulla ritenzione e sul ritardo, non sul trasporto. L'applicazione dell'approccio considera implicitamente il sistema in condizioni di pseudo-equilibrio.

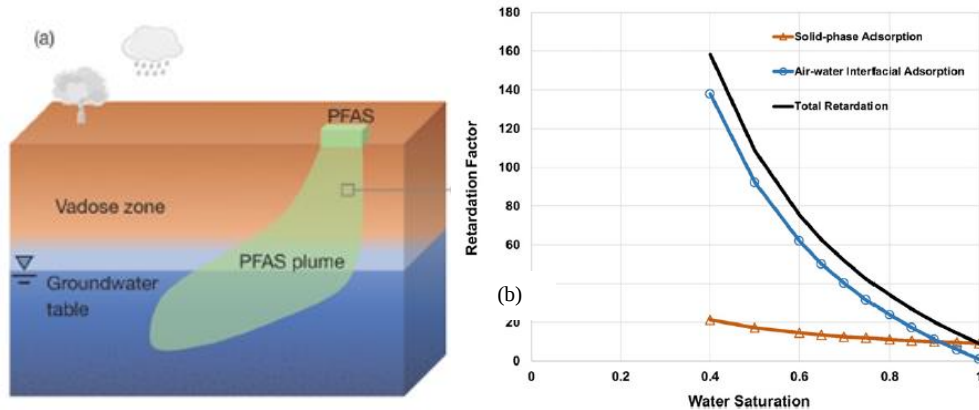


Figura 9: (a) schematizzazione del trasporto e della contaminazione da PFAS nel sottosuolo. Zona Vadosa: strato di suolo insaturo che si trova tra la superficie e la tavola freatica. È il settore dove avviene l'adsorbimento alle interfacce aria-acqua. Tavola Freatica: Indica il limite superiore della zona satura. I PFAS percolano attraverso la zona vadosa, raggiungono questo livello per entrare nelle acque sotterranee. Plume: ha origine da una sorgente superficiale, attraversa verticalmente la zona vadosa (dove viene parzialmente ritardato) e si espande orizzontalmente una volta raggiunta la falda acquifera, seguendo il flusso dell'acqua. (b) Impatto della saturazione in acqua sui fattori di ritardo del PFOS per l'adsorbimento in fase solida, l'adsorbimento all'interfaccia aria-acqua e la somma dei due (totale). (Assessing the potential contributions of additional retention processes to PFAS retardation in the subsurface, con autorizzazione di M. L. Brusseau, 2018, Science of the Total Environment, 613-614, pag. 183, Elsevier)

I. Adsorbimento in fase solida

La persistenza dei PFAS è strettamente legata alle proprietà del suolo, tra cui tessitura, contenuto di sostanza organica, composizione minerale, capacità di

scambio cationico e pH, tutti fattori che regolano la ritenzione o la mobilità dei PFAS. Ad esempio, i suoli a grana fine con un alto contenuto di sostanza organica possono assorbire e trattenere i PFAS in modo più efficace, mentre i suoli sabbiosi con un basso contenuto organico facilitano il trasporto rapido a causa di spazi porosi più ampi e di una ridotta capacità di adsorbimento solido. Inoltre, il pH del suolo può influenzare gli stati di ionizzazione dei PFAS, influenzando le interazioni con le superfici del suolo, mentre i minerali, come gli ossidi di ferro e alluminio, forniscono siti di adsorbimento carichi positivamente che legano i composti PFAS anionici. Queste interazioni variano con la lunghezza della catena e i gruppi funzionali dei PFAS, poiché i PFAS a catena lunga tendono ad adsorbirsi più fortemente ai suoli, mentre i PFAS a catena corta sono più mobili (39). Le interazioni in gioco per un possibile meccanismo di adsorbimento sono sia elettrostatiche che coinvolgono le teste delle molecole e sia idrofobiche che coinvolgono, invece, le code fluorurate dei PFAS e la sostanza organica non polare.

L'adsorbimento in fase solida può essere descritto utilizzando il coefficiente di ripartizione K_d dato dal rapporto tra la concentrazione del composto adsorbito sui solidi e la concentrazione nella soluzione (acquosa):

$$K_d = \frac{C_s}{C_{aq}}$$

Per esempio, i suoli sabbiosi mostrano tipicamente valori di K_d inferiori (0,01–1 l/kg) a causa della loro limitata sostanza organica e della minore area superficiale, mentre i suoli ricchi di sostanza organica, come la torba, possono mostrare valori di K_d molto più elevati (oltre 200 l/kg), riflettendo la loro maggiore capacità di trattenere composti idrofobici come i PFAS (39). Il fattore di ritardo per suoli sabbiosi saturi è stato valutato in particolare per il PFOA pari a 1.3 e 1.8 per il PFOS (40).

Un altro fattore da considerare è il pH la cui dipendenza è maggiore per i PFAS a catena lunga rispetto ai PFAS a catena corta. Un pH basso ostacola il trasporto dei PFAS attraverso molteplici processi di interazione, tra cui l'aumento dell'attrazione elettrostatica, la formazione di legami idrogeno e la complessazione superficiale. Inoltre, la dipendenza dal pH del trasporto di PFAS diminuisce con l'aumento della

forza ionica, poiché l'effetto del pH sul trasporto di PFAS è contrastato da una forza ionica più elevata. Per cui i valori di K_d dei PFAS diminuiscono con l'aumento del pH della soluzione (41).

Infine, è necessaria un'attenzione sulla composizione minerale ambientale la quale si presenta varia, per esempio si possono avere i minerali argillosi (es. caolinite e montmorillonite), i minerali metallici (es. ossido di ferro e ossido di alluminio), ecc. È stato dimostrato che l'attrazione elettrostatica può verificarsi tra i minerali metallici e i PFAS, aumentando la ritenzione dei PFAS e ritardandone quindi il trasporto. Le argille alluminosilicatiche portano cariche superficiali negative permanenti, presentando potenziali siti di sorbimento per i PFAS cationici e zwitterionici. Gli (ossi)idrossidi ferrici e di alluminio portano cariche superficiali positive dipendenti dal pH al di sotto del loro punto di carica zero a un pH di circa 8, quindi questi minerali possono sorbire elettrostaticamente i PFAS anionici (42). Mentre altri studi hanno analizzato la ritenzione dei PFAS nella silice e hanno osservato una ritenzione minima per i PFAS a catena corta (PFHxA, PFPeA, PFBA, PFBS), confermando che l'interazione idrofobica dominava la ritenzione dei PFAS nella silice. Inoltre, è stato ottenuto che anche la caolinite inibisce il trasporto dei PFAS nel sistema sotterraneo, specialmente per i PFAS a catena lunga (es. PFOA, PFDA, PFNA, PFUnDA, PFOS), perché la caolinite poteva trattenere i PFAS tramite interazione idrofobica. Tali osservazioni hanno ulteriormente suggerito che l'interazione idrofobica ha un ruolo significativo nell'effetto dei minerali sulla ritenzione e sul trasporto dei PFAS, specialmente per i PFAS a catena lunga (43).

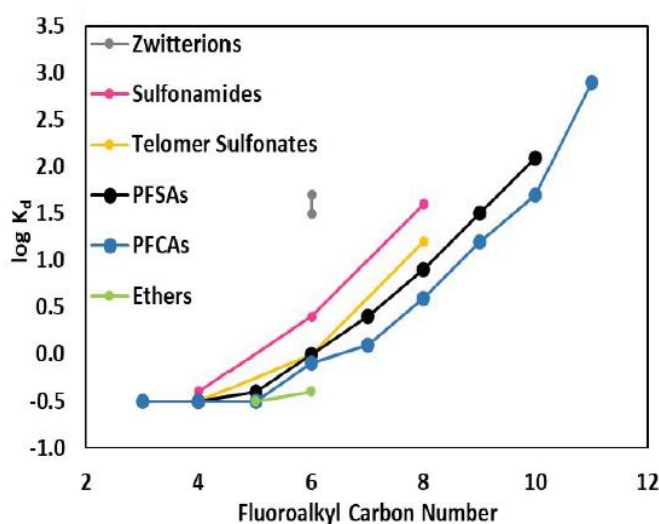


Figura 10: Il log K_d varia in funzione del numero di fluoroalchili. I PFCAs a catena lunga risultano avere una fortissima affinità per la fase solida.

Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment, M. G. Evich et al., Science 375, pag. 7, 2022.

II. Adsorbimento all'interfaccia aria-acqua

Un altro processo che influenza significativamente il destino e il trasporto dei PFAS all'interno delle zone insature (zona vadosa) è l'adsorbimento alle interfacce aria-acqua (AWI) in cui l'interfaccia è immobile o si muove a una velocità inferiore a quella della fase acquosa massiva. L'adsorbimento accade perché il PFAS agisce come un tensioattivo a causa della sua struttura molecolare ritardandone la migrazione. Inizialmente veniva fatta una distinzione tra le interfacce aria-acqua capillari di massa e quelle a film d'acqua sottile però i due tipi di interfacce aria-acqua non sono differenziati nella maggior parte delle concettualizzazioni dei modelli di trasporto per la ritenzione e il trasporto di contaminanti.

L'adsorbimento dei PFAS alle interfacce aria-acqua a film sottile può deviare fortemente da quello a un'interfaccia aria-acqua capillare di massa a causa di complesse forze superficiali dalla superficie solida (ovvero, forze elettrostatiche e di Van der Waals). I film d'acqua sottili rappresentano la maggior parte delle interfacce aria-acqua nella zona vadosa, non rappresentare i suddetti processi fondamentali mediati dai film sottili può portare a predire una migrazione dei PFAS significativamente diversa. Oltre ad accumularsi alle interfacce aria-acqua, è stato anche ipotizzato che i PFAS possano formare strutture sopramolecolari come strutture aggregate, micelle e vescicole (44).

L'adsorbimento alle AWI può anche essere descritto utilizzando un coefficiente di ripartizione, K_{aw} :

$$A_{aw}K_{aw} = \frac{C_{aw}}{C_{aq}}$$

dove C_{aw} è la concentrazione adsorbita sulle interfacce aria-acqua e C_{aq} è la concentrazione nella soluzione. L'adsorbimento alle interfacce aria-acqua, C_{aw} , ha la seguente forma:

$$C_{aw} = A_{aw}K_{aw}C_{aq}$$

dove A_{aw} è l'area interfacciale aria-acqua e K_{aw} è il coefficiente di adsorbimento interfacciale aria-acqua (39).

La ripartizione all'interfaccia aria-acqua, secondo recenti ricerche, può avere implicazioni significative per il ritardo del PFOS. In particolare, per il trasporto di PFOS nella sabbia, il fattore di ritardo è 7 per una saturazione di 0,66 (rispetto a 1,8 in condizioni sature). Per il PFOA, il fattore di ritardo è 1,8 per una saturazione di 0,78 (rispetto a 1,3). È possibile, quindi, dire che i sistemi con minore saturazione d'acqua mostrano un ritardo molto maggiore sul trasporto dei PFAS (es. PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA) a causa dell'adsorbimento interfacciale (43). Ad esempio, la precipitazione porta a una maggiore umidità del suolo, che può diminuire la ritenzione dei PFAS a causa della minore area interfacciale aria-acqua disponibile (45). L'adsorbimento interfacciale aria-acqua è una fonte significativa di ritenzione, contribuendo rispettivamente per l'83% e il 53% alla ritenzione totale di PFOS e PFOA nella sabbia, e per il 32% per il PFOS nel suolo. Questi dati sono basati sui valori di K_{aw} determinati dai fattori di ritardo misurati sono 0,016 cm per il PFOS e 0,0026 cm per il PFOA nella sabbia (40). Il contributo dell'adsorbimento AWI all'efficienza di ritenzione dei PFAS a catena lunga (PFDA, PFNA, PFOA) risulta essere superiore al 63%, mentre è solo del 4% - 40% per i PFAS a catena corta (PFHpA, PFHxA, PFBA, PFPeA) (43).

Infatti, PFCA e PFSA a catena corta sono presenti in concentrazioni più elevate rispetto a quelli a catena lunga nelle acque superficiali, mentre i composti a catena lunga sono più prevalenti nelle acque sotterranee. Ciò suggerisce che i PFAS a catena corta possano attraversare l'interfaccia acqua sotterranea-acqua superficiale (GSI) più facilmente delle loro controparti a catena lunga. Questo comportamento può essere correlato al fatto che i PFAS a catena più lunga sono preferenzialmente ritardati mentre si muovono nel sottosuolo (46).

III. Ripartizione del gas interstiziale del suolo

I PFAS si muovono velocemente attraverso un suolo saturo, d'altra parte, è stato dimostrato che occorre molto più tempo se i PFAS si devono muovere attraverso l'aria presente nel suolo (39). Il fattore di ritardo (R) per il trasporto in fase acquosa del soluto sottoposto a ripartizione nell'atmosfera del suolo è dato da:

$$R = 1 + H \frac{\theta_a}{\theta_w}$$

dove H è il coefficiente di ripartizione aria-acqua (di Henry), θ_a è il contenuto volumetrico d'aria e θ_w è il contenuto volumetrico d'acqua.

I PFAS che è possibile individuare nel gas interstiziale del suolo sono quelli maggiormente volatili come gli FTOH. Da alcune ricerche sulla stabilità di queste sostanze nei suoli aerobici è stato scoperto che le loro emivite corrispondono a poche settimane; tuttavia, l'emivita dell'FTOH 8:2 sotto condizioni di riduzione di solfati e ferro durava circa 400 giorni. In generale, le concentrazioni di FTOH nel gas del suolo erano più elevate nelle posizioni subslab rispetto a quasi tutte le altre posizioni e profondità; tuttavia, esse diminuivano all'aumentare della distanza dalla sorgente. Altri composti individuati nell'atmosfera sono i PFCA in particolare PFBA, PFHxA e PFOA sempre nella zona del subslab (47). La presenza di PFAS volatili nel suolo può fungere da "deposito" temporaneo che rallenta il trasporto advezionale attraverso l'acqua, ma allo stesso modo si può avere una diffusione rapida in fase gassosa dove le fasi volatili possono "saltare" le barriere liquide e muoversi molto più velocemente dell'acqua visto che i coefficienti di diffusione dei PFAS nella fase vapore sono maggiori di quelli nella fase liquida. I PFAS volatili non sono solo passeggeri ma modificano attivamente l'ambiente in cui si muovono, infatti, modificano la tensione superficiale e la bagnabilità del suolo e possono essere precursori di alcune specie come il PFOA poiché subiscono cicli di ossidazione e riduzione. I coefficienti di ripartizione aria-acqua (H) possono essere calcolati tramite la seguente correlazione:

$$H = K_{aw} R T$$

Dove:

$$K_{aw} = \frac{c_{aria}}{c_{aq}}$$

R è la costante dei gas (J/mol K) e T è la temperatura (K). Il coefficiente di ripartizione viene riportato come coefficiente K_{aw} perché essendo un numero adimensionale permette di individuare facilmente in quale compartimento (aria o acqua) la sostanza tende a stare. Infatti, se $K_{aw} > 1$, la sostanza preferisce l'aria mentre se $K_{aw} < 1$ la sostanza preferisce l'acqua.

Sostanze	K_{aw}
4:2 FTOH	1.75×10^{-2}
6:2 FTOH	1.97×10^{-2}
8:2 FTOH	2.21×10^{-2}
10:2 FTOH	2.48×10^{-2}
PFBA	1.44×10^{-5}
PFHxA	1.71×10^{-5}
PFOA	2.02×10^{-5}
PFOS	1.96×10^{-4}

Tabella 5: Predizione dei valori di K_{aw} ottenuti ad una temperatura di 25°C per i principali PFAS individuati nel gas interstiziale del suolo. (Physicochemical properties and aquatic toxicity of poly- and perfluorinated compounds, G. Ding et al., 2013, Critical reviews in environmental science and technology, 43, 598-678)

IV. Adsorbimento all'interfaccia NAPL-acqua e ripartizione nel NAPL

Un altro insieme di processi di ritenzione che possono essere rilevanti per il trasporto dei PFAS nelle zone sorgente è la ripartizione verso le fasi massive di liquidi organici immiscibili (NAPL) e verso le interfacce tra NAPL e soluzione acquosa. È stato dimostrato che i PFAS possono coesistere con i NAPL in certi tipi di siti, come le aree di addestramento antincendio. Pertanto, si prevede che la ripartizione NAPL-acqua e l'adsorbimento interfacciale NAPL-acqua possano influenzare il trasporto e il ritardo dei PFAS in tali contesti (40). Per questo motivo è stato sviluppato un modello che tiene conto esplicitamente anche della ripartizione nel NAPL. Il ritardo per il trasporto in fase acquosa di un soluto sottoposto a ripartizione in una fase NAPL immobile è dato come:

$$R = 1 + \frac{K_{nw}\theta_n}{\theta_w}$$

dove K_{nw} è il coefficiente di ripartizione NAPL-acqua, θ_n è il contenuto volumetrico di NAPL e θ_w è il contenuto volumetrico d'acqua. Trattare il NAPL come una fase di ritenzione per il trasporto del soluto si basa sulla condizione che il NAPL sia immobile.

Da alcuni studi è stato mostrato che il fattore di ritardo per un soluto simile al TCE aumentava da 2, per il caso del solo adsorbimento in fase solida, a 17 per un caso che includeva la ripartizione nel NAPL, con una saturazione di NAPL dell'1%. Il ritardo aumentava a 152 quando la saturazione del NAPL veniva portata al 10% (38).

I PFAS di tipo tensioattivo si accumulano alle interfacce fluido-fluido, incluse le interfacce NAPL-acqua. L'adsorbimento dei costituenti all'interfaccia NAPL-acqua è simile all'adsorbimento all'interfaccia aria-acqua, ed è governato dai medesimi fattori. Il ritardo per il trasporto in fase acquosa di un soluto sottoposto ad adsorbimento all'interfaccia NAPL-acqua è dato come:

$$R = 1 + K_{ni} \frac{A_{ni}}{\theta_w}$$

Dove K_{ni} è il coefficiente di adsorbimento all'interfaccia NAPL-acqua, A_{ni} è l'area interfacciale specifica NAPL-acqua e θ_w è il contenuto volumetrico d'acqua.

Va inoltre notato che i contaminanti presenti nella fase vapore possono adsorbirsi alle interfacce aria-NAPL.

Un altro fattore che influenza il destino dei PFAS è la lunghezza della catena, infatti, i PFAS a catena corta (es. PFBS, PFHpA, PFHxS) erano altamente mobili con la presenza di NAPL, tuttavia, i PFAS a catena lunga (es. PFOS e PFNA) possono essere influenzati dai NAPL attraverso l'assorbimento interfacciale (43).

Processo di ritenzione	PFOA	PFOS	FTOH
Assorbimento	3,0	11,4	157
Ripartizione aria-acqua	1,0	1,0	2,0
Adsorbimento interfacciale aria-acqua	8,2	24,3	1,2
Ripartizione NAPL-acqua	3,1	8,2	9749
Adsorbimento interfacciale NAPL-acqua	2,8	6,9	1,0
Fattore di ritardo totale	14,1	47,9	9906
R _{totale} /R _{sorbimento}	4,7	4,2	63

Tabella 6: Fattori di ritardo totali e specifici per il processo. I fattori di ritardo per i singoli processi di ritenzione sono calcolati utilizzando le relative equazioni specifiche per ogni processo. Un valore di R pari a 1 indica assenza

di ritenzione. Il confronto dei risultati tra PFOA/PFOS e FTOH serve a illustrare le significative differenze nel comportamento di ritenzione che possono essere previste per i vari PFAS in funzione delle loro specifiche proprietà fisico-chimiche. (Assessing the potential contributions of additional retention processes to PFAS retardation in the subsurface, M. L. Brusseau, 2018, Science of the Total Environment, 613-614, pag. 182, Elsevier)

4. Tecnologie per la rimozione dei PFAS da acque reflue e sotterranee

I trattamenti convenzionali utilizzati negli impianti di potabilizzazione e di depurazione (WWTP) come la coagulazione, flocculazione, sedimentazione e filtrazione a sabbia sono stati progettati per rimuovere solidi sospesi, batteri e materia organica naturale, ma falliscono quasi completamente con i PFAS per tre motivi principali:

1. La forza del legame C-F: Il legame carbonio-fluoro è uno dei più forti in chimica organica. I processi di ossidazione chimica standard (come la clorazione o l'ozonizzazione semplice) e la degradazione biologica non possiedono l'energia necessaria per spezzare questa catena.
2. Idrofilia vs Idrofobicità: la coda fluorurata è idrofobica, la testa funzionale è altamente idrofila. Questo rende i PFAS molto solubili in acqua e resistenti alla sedimentazione naturale.
3. Basse concentrazioni e interferenze: Negli impianti tradizionali, la presenza di Materia Organica Naturale (NOM) compete con i PFAS. I processi tradizionali rimuovono prioritariamente la NOM, lasciando i PFAS pressoché intatti nell'acqua trattata.

Inoltre, le tecniche di bonifica biologica (es. digestione aerobica/anaerobica, filtrazione biologica) applicate durante il trattamento delle acque reflue influenzano la trasformazione dei precursori dei PFAS nei WWTP, il che alla fine influisce sulle concentrazioni negli effluenti. I PFAS risultano essere sostanze difficili da eliminare direttamente infatti, la prima strategia consiste nel catturarli e concentrarli in un volume ridotto. Per questo motivo la ricerca si è focalizzata su altre tipologie di trattamento con l'obiettivo di affrontare come sfide la rigenerazione degli adsorbenti,

la produzione di grandi volumi di fanghi contaminati ricchi di PFAS, la mineralizzazione incompleta, la scalabilità e l'elevato consumo energetico.

4.1 Adsorbimento

Le interazioni elettrostatiche e idrofobiche sono considerate le forze predominanti che governano l'adsorbimento dei PFAS su diversi materiali adsorbenti. Altri meccanismi meno importanti di adsorbimento dei PFAS sono i legami a idrogeno e i legami covalenti.

Le interazioni elettrostatiche si verificano tra i PFAS anionici e il materiale adsorbente caricato positivamente. Di conseguenza, qualsiasi variazione nella forza ionica (ad esempio, la coesistenza di anioni inorganici e la variazione del pH della soluzione) potrebbe influire sull'efficienza di adsorbimento, a causa delle repulsioni elettrostatiche.

Un altro fattore importante per l'adsorbimento dei PFAS è la distribuzione della dimensione dei pori. La dimensione dei pori più efficace è nell'intervallo 1–2 nm che correla con l'efficienza di adsorbimento dei PFAS. A sua volta, una dimensione dei pori inferiore a 1 nm non mostra una correlazione.

Altre interferenze per l'adsorbimento dei PFAS sono state individuate in materia organica dissolta, acido umico e minerali. Queste competono con l'adsorbimento dei PFAS dominando i siti di adsorbimento. Sulla superficie dell'adsorbente, le interferenze creano una carica negativa e avviano la repulsione elettrostatica tra i PFAS e l'adsorbente. Per cui, in una matrice acquosa sofisticata, la capacità di adsorbimento dei PFAS è ridotta. Inoltre, il gruppo solfonato è adsorbito meno del gruppo carbossilico. L'ingombro sterico del gruppo solfonato (diametro 3,748 Å) è oltre il valore del gruppo carbossilico (2,165 Å) risultando in un adsorbimento più lento. La capacità di adsorbimento della miscela diminuisce rispetto al sorbimento singolo. L'ordine dell'equilibrio è il seguente: PFOS > PFBS > PFOA > PFBA. Questo significa che il gruppo carbossilico viene adsorbito prima del gruppo solfonammidico (48).

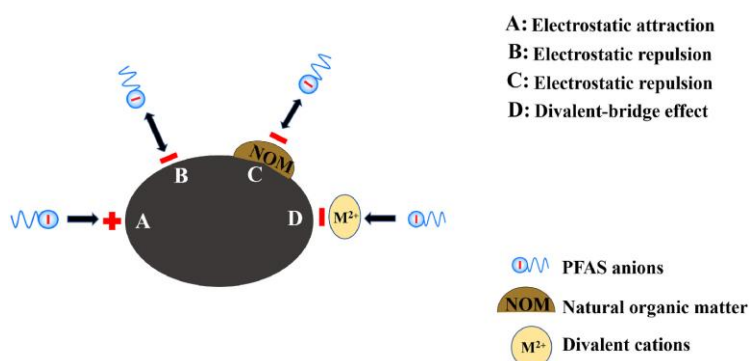
È possibile individuare due tipologie di meccanismi per l'adsorbimento: fisico e chimico.

- Adsorbimento fisico

Nelle tipiche acque reflue, i PFAS esistono spesso come specie anioniche cariche negativamente attratte dagli adsorbenti carichi positivamente.

I gruppi funzionali superficiali degli adsorbenti, inclusi -NH-, -OH, -COOH, C-OH e M-OH, sono stati segnalati come i siti attivi critici per l'adsorbimento dei PFAS. In condizioni di pH basso, questi gruppi possono essere protonati e convertiti in ioni carichi positivamente (-NH_2^+ / -COOH_2^+ / COH_2^+ / OH_2^+ / M-OH_2^+), che sono più suscettibili a livelli di adsorbimento più elevati di PFAS attraverso l'attrazione elettrostatica (Fig. 1A).

Con l'aumentare del pH della soluzione, i gruppi funzionali possono essere deprotonati e tendere a essere meno carichi positivamente, o persino carichi negativamente. Questo significa che poi respingerebbero gli anioni PFAS tramite repulsione elettrostatica (Fig. 11B). È stato riportato che le molecole di PFAS adsorbite sulla superficie degli adsorbenti possono anche produrre una forza repulsiva verso gli anioni PFAS nella soluzione sfusa, risultando quindi in una ridotta capacità di adsorbimento. Allo stesso modo, le molecole di NOM (materia organica naturale) cariche negativamente sono facilmente adsorbite su adsorbenti carichi positivamente e diminuiscono il pH_{pzc} degli adsorbenti, portando a una minore capacità di adsorbimento per i PFAS (Fig. 11C). Altri studi hanno dimostrato che i cationi bivalenti, inclusi Ca^{2+} e Mg^{2+} , possono spostare i siti negativi (-OH e -COOH) delle superfici degli adsorbenti in siti positivi tramite un effetto di ponte cationico (Fig. 11D), risultando nel cambiamento di un adsorbente carico negativamente in uno carico positivamente e aumentando l'adsorbimento dei PFAS (8).



Un altro aspetto necessario da considerare durante l'adsorbimento dei PFAS è l'interazione idrofobica.

È stato riportato che gli anioni PFAS possono essere adsorbiti su adsorbenti carichi negativamente, come i carboni attivi (AC) e i minerali, suggerendo che l'interazione idrofobica può superare la repulsione elettrostatica esistente tra gli anioni PFAS e gli adsorbenti, entrambi carichi negativamente (Fig. 12A). Le catene lunghe di PFAS, invece, tendono all'auto-aggregazione idrofobica sulle superfici di adsorbimento formando strutture aggregate multistrato nelle aree ristrette della superficie dell'adsorbente, dove le loro concentrazioni sono molto più elevate rispetto a quelle nelle soluzioni. Quando le superfici degli adsorbenti sono caricate positivamente, le molecole di PFAS hanno maggiori probabilità di essere adsorbite sulle superfici degli adsorbenti e le strutture di emi-micelle e micelle possono formarsi facilmente attraverso l'aggregazione idrofobica (Fig. 12B e C). Vale la pena notare che le molecole di PFAS più piccole con minore idrofobicità, come il PFBA e il PFBS, potrebbero non formare strutture aggregate, ma presentano una diffusione più rapida nei pori degli adsorbenti, portando a un adsorbimento più veloce.

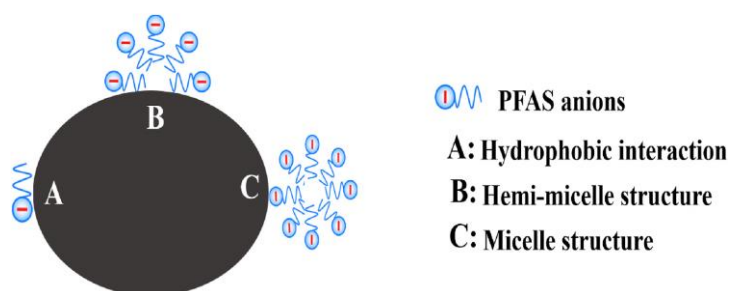


Figura 12: Adsorbimento dei PFAS sull'adsorbente tramite aggregazione idrofobica. (A review of PFAS adsorption from aqueous solutions: Current approaches, engineering applications, challenges, and opportunities. Autorizzato da X. Lei et al., 2023, Environmental Pollution, 321, pag. 8, Elsevier)

- Adsorbimento chimico

Le teste delle molecole di PFAS, composte da gruppi carbossilici (-COOH) e idrossido di solfonile (-SO₃H), agiscono come gruppi funzionali che possono ionizzare uno ione idrogeno rendendo il PFAS una specie anionica. Queste specie possono essere adsorbite sugli adsorbenti tramite reazione di scambio anionico e scambio di ligandi (Fig. 13). Le AER (resine a scambio anionico) sono costituite da una rete polimerica insolubile. Gli anioni scambiabili su queste resine sono legati elettrostaticamente e possono essere scambiati con gli anioni PFAS nella soluzione. Lo scambio anionico garantisce un legame elettrostatico molto più forte. Questo lo rende particolarmente superiore nel catturare i PFAS a catena corta, che hanno code troppo piccole per attaccarsi bene solo per via idrofobica.

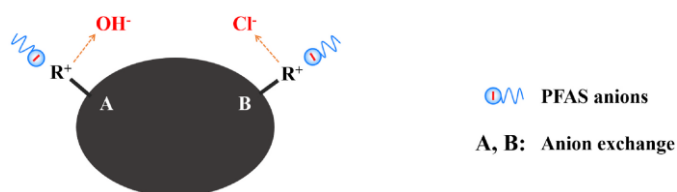


Figura 13: Adsorbimento PFAS su AER. (A review of PFAS adsorption from aqueous solutions: Current approaches, engineering applications, challenges, and opportunities. Autorizzato da X. Lei et al., 2023, Environmental Pollution, 321, pag. 8, Elsevier)

Tra i materiali utilizzati per la rimozione dei PFAS dalle acque reflue tramite adsorbimento un ruolo di spicco è dato dai carboni attivi (AC), i quali offrono un modo economico per rimuovere i PFAS, mentre argille, sedimenti e minerali sono adsorbenti a basso costo e di rapida produzione.

I carboni attivi (AC), come il carbone attivo granulare (GAC) e il carbone attivo in polvere (PAC), sono sostanze carboniose porose composte da strutture porose altamente sviluppate con un'elevata area superficiale specifica (SSA). Sono ampiamente utilizzati per rimuovere gli inquinanti dai flussi di acque reflue e per

adsorbire i contaminanti dalle fonti di acqua potabile. Le superfici degli AC sono generalmente non polari con pochi gruppi funzionali, il che le rende adatte alla rimozione dei PFAS attraverso l'interazione idrofobica (11).

La dimensione delle particelle è un fattore cruciale che ha un effetto sostanziale sull'adsorbimento dei PFAS. Anche a parità di SSA (area superficiale specifica), il carbone attivo in polvere (PAC) ha una capacità di adsorbimento superiore sia per il PFOA che per il PFOS rispetto al carbone attivo granulare (GAC). Inoltre, gli AC con particelle di dimensioni maggiori hanno mostrato velocità di adsorbimento più lente a causa delle limitazioni della diffusione intra-particellare, poiché gli anioni PFAS richiedono più tempo per diffondersi nei micropori interni. Al contrario, i carboni attivi di dimensioni minori sembrano non essere influenzati dalle limitazioni della diffusione intra-particellare (11). Il PAC tipicamente vanta un diametro inferiore a 0,15 mm, mentre il GAC mostra un diametro che varia da 1,2 a 1,6 mm (49).

La dimensione dei pori e la SSA (area superficiale specifica) degli adsorbenti determinano anche la capacità e la cinetica di adsorbimento. È stato notato che il GAC con micropori e una SSA più piccola ha richiesto molto tempo (più di 100 ore) affinché il PFOA e il PFOS si diffondessero nei suoi pori intraparticellari.

Bisognerebbe evitare l'effetto di "blocco dei pori" (pore blockage) nelle strutture microporose estremamente strette. Una SSA elevata fornirebbe siti attivi sufficienti per l'attacco dei PFAS agli adsorbenti (11). Per dimensioni delle particelle più piccole (PAC) e pori più piccoli si hanno generalmente tassi di adsorbimento più rapidi a causa di distanze di diffusione più brevi. Infatti, si possono considerare tre fasi chiave che influenzano i tassi di adsorbimento: diffusione esterna, diffusione intraparticellare e adsorbimento sui siti attivi. Mentre la diffusione superficiale diventa più significativa per dimensioni delle particelle più piccole, la diffusione intraparticellare è spesso identificata come la fase che determina il tasso per molti sistemi GAC (49).

Tra gli aspetti che influenzano l'adsorbimento dei PFAS è necessario considerare la materia organica naturale (NOM), in particolare l'acido umico (HA) e l'acido fulvico (FA), la quale rappresenta la principale sostanza organica presente nelle acque

superficiali o sotterranee. I numerosi gruppi carbossilici presenti nelle NOM possono competere con i PFAS per i limitati siti di adsorbimento sugli adsorbenti, il che potrebbe portare alla riduzione dell'adsorbimento dei PFAS. Si ritiene che la diminuzione del potenziale di carica superficiale degli adsorbenti occupati da NOM modifichi l'interazione elettrostatica tra adsorbenti e PFAS. La repulsione elettrostatica tra NOM e PFAS ridurrebbe ulteriormente la capacità di adsorbimento (11).

I risultati di uno studio in cui sono state confrontate NOM di dimensioni diverse hanno mostrato che la competitività delle piccole molecole organiche (peso molecolare < 1 kDa) era molto maggiore di quella delle macromolecole (>30 kDa). Per cui le sostanze organiche con dimensioni molecolari paragonabili alle molecole di PFC diminuiscono sensibilmente il sorbimento dei PFC e forniscono il contributo maggiore al sorbimento competitivo (22). D'altra parte, è stato dimostrato che aumentare la concentrazione di NOM (materia organica naturale), misurata come carbonio organico disciolto (DOC), in circostanze di pre-equilibrio aumenta la ritenzione dei PFAS sul GAC, il che si pensa sia il risultato del co-adsorbimento di NOM e PFAS. Dove l'adsorbimento della NOM può influenzare l'adsorbimento dei PFAS attraverso interazioni sia elettrostatiche che idrofobiche.

La forza ionica ha un impatto complesso sull'adsorbimento dei PFAS sul GAC. Le specie di PFAS anioniche, in particolare quelle con gruppi funzionali acidi come gli acidi perfluorocarbossilici (PFCA) e gli acidi perfluorosolfonici (PFSA), possono sperimentare una certa repulsione elettrostatica dalle superfici di carbonio caricate negativamente. Tuttavia, l'aumento della forza ionica può minimizzare questa repulsione schermando le cariche. Inoltre, l'aumento della forza ionica riduce la solubilità dei PFAS, promuovendo la loro tendenza ad adsorbirsi sulla superficie del GAC (49).

Se si aumenta la concentrazione di PFAS, i PFAS a catena lunga possono bloccare i pori degli adsorbenti e impedire l'adsorbimento e la diffusione di altri composti PFAS. Essi possono anche sostituire il sito di adsorbimento dei PFAS a catena corta e desorbirli. Per esempio, il PFOS può formare la micella e la semi-micella e

ostacolare il processo di adsorbimento. Questo spiega anche perché il tempo di equilibrio del PFOS sia il più alto (48).

Il pH della soluzione è uno dei parametri chiave che influenza significativamente l'adsorbimento. La capacità di adsorbimento dei PFAS normalmente diminuisce all'aumentare del pH della soluzione (Fig.16). In condizioni di pH basso, i minerali, i carboni attivi (AC) e gli adsorbenti polimerici possono facilmente acquisire ioni idrogeno (H^+) dalla soluzione acquosa e protonarsi, caricandosi positivamente; ciò rende più facile l'attrazione degli anioni PFAS, carichi negativamente, attraverso l'interazione elettrostatica. Al contrario, in condizioni di pH elevato, gli adsorbenti perderanno gli ioni idrogeno (deprotonazione), inibendo di conseguenza la loro capacità di attrazione verso i PFAS (11).

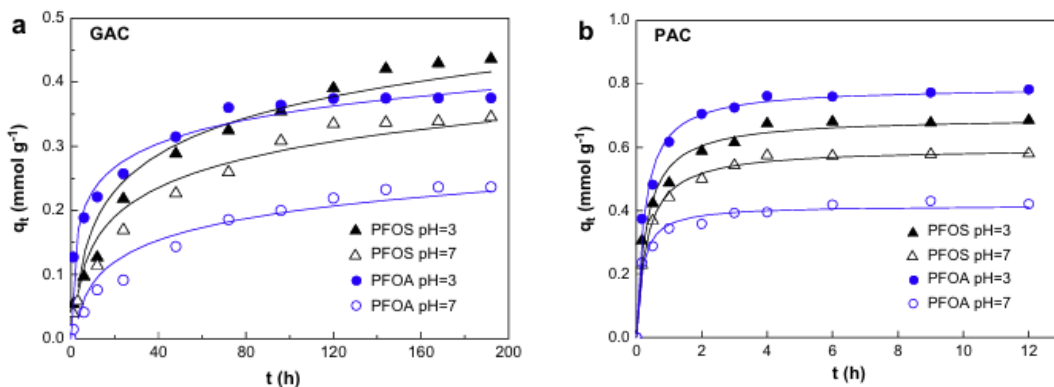


Figura 16: Cinetica di sorbimento di PFOS e PFOA su (a) GAC (carbone attivo granulare), (b) PAC (carbone attivo in polvere). Tratto da: Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study. Autorizzato da Q. Yu et al., 2009, Water Research, 43, pag. 1153, Elsevier.

In seguito all'adsorbimento, l'acqua è sottoposta a un passaggio di separazione, tipicamente la sedimentazione, dove le particelle di PAC sono rimosse dall'acqua attraverso il deposito. In alternativa, il Carbone Attivo Granulare (GAC) può essere impiegato all'interno di letti fissi sia in tandem con la filtrazione che come misura post-filtrazione. L'uso del GAC in letti fissi richiede tempi di contatto più lunghi con l'acqua rispetto al PAC, il che può essere uno svantaggio per gli impianti di trattamento che desiderano tempi di contatto più brevi.

La lenta cinetica del GAC necessita di questi tempi di contatto prolungati per permettere un adsorbimento accurato dei PFAS. Ciò può essere spiegato dalle caratteristiche fisiche dei due materiali adsorbenti. Il GAC, essendo in forma granulare, ha una dimensione delle particelle maggiore rispetto alla polvere fine del PAC. La maggiore dimensione delle particelle del GAC risulta in percorsi di diffusione più lunghi affinché i contaminanti raggiungano la struttura interna dei pori e i siti di adsorbimento all'interno delle particelle. Tuttavia, l'uso del GAC offre il potenziale per la rigenerazione e il riutilizzo, contribuendo a pratiche di trattamento dell'acqua più sostenibili. La rigenerazione del GAC permette il recupero e il riutilizzo del materiale adsorbente, riducendo la necessità di frequenti sostituzioni e smaltimenti. Le efficienze di rimozione variavano dal 67% al 100%, con concentrazioni che scendevano al di sotto del Limite di Rilevamento del Metodo (MDL), subordinatamente alla durata operativa dei rispettivi filtri (49).

	Dimensione pori (mm)	SSA (Area superficiale specifica m²/g)	Cinetica di Adsorbimento	Capacità di Adsorbimento (qm mg/g)	Rimozione Catena lunga C ≥ 6 (PFAS con numero di carboni ≥ 6)	Rimozione Catena corta C < 6 (PFAS con numero di carboni < 6)	Costi di rigenerazione (€/kg_{rigenerato})
GAC	1.2-1.6	Elevata ~725	> 100-168 h	PFOA: 165 PFOS: 274	67-100%	Bassa	Sostenibili 1.80 -2.90
PAC	< 0.15	Molto elevata > 725	0.25-4 h	PFOA: 344 PFOS:400	> 70%	< 15-41 %	Elevati*

Tabella 7: Confronto delle caratteristiche e prestazioni tra le due tecnologie. GAC: carbone attivo granulare, PAC: carbone attivo in polvere. * Il PAC viene considerato un materiale usa e getta. Nuovi prototipi di tecnologie come plasma o ultrasuoni sono stati sperimentati per la rigenerazione, ma hanno un costo energetico superiore all'acquisto del PAC vergine.

➤ GO (Ossido di grafene)

Più recentemente, è stata segnalata l'efficacia dell'ossido di grafene (GO) e dei suoi derivati nella rimozione di contaminanti emergenti dall'acqua potabile. Le caratteristiche più importanti del GO sono la sua ampia area superficiale e i gruppi chimici superficiali regolabili che possono promuovere l'adsorbimento di inquinanti tramite legami a idrogeno, interazioni ioniche e complessazione di ioni metallici (50).

Un esempio è fornito dall'adsorbimento del PFOA, il quale è un processo in cui una molecola di PFOA sostituisce alcune delle molecole d'acqua interfacciali originariamente a contatto con la superficie del grafene. Questo processo è quindi influenzato dalle interazioni tra la molecola di PFOA, il grafene e le molecole d'acqua, che sono date dalle forze di van der Waals ed elettrostatiche, e alcune di queste interazioni contribuiscono alle interazioni idrofobiche. Per apprezzare il ruolo di queste interazioni nell'adsorbimento del PFOA, è utile richiamare le proprietà chimiche del grafene, del PFOA e delle molecole d'acqua: il grafene puro è apolare e interagisce con l'acqua e il PFOA principalmente tramite forze di van der Waals; la molecola di PFOA ha una testa idrofila che interagisce fortemente con le molecole d'acqua vicine tramite forze elettrostatiche e una coda idrofobica che non interagisce fortemente con le molecole polari. Quando il PFOA si avvicina al grafene le molecole d'acqua vengono spostate dalla superficie del grafene alla soluzione sfusa una volta che è stata completamente adsorbita. Le forze di van der Waals contribuiscono notevolmente allo spostamento favorevole dell'acqua interfacciale da parte del PFOA. Infatti, l'adsorbimento di una molecola di PFOA sul grafene porta a un guadagno entalpico di 23,7 kBT a causa delle potenziate interazioni non elettrostatiche (van der Waals) tra il grafene e la molecola di PFOA; lo spostamento delle molecole d'acqua si traduce in una penalità entalpica di 19,1 kBT a causa delle loro indebolite interazioni di van der Waals con il grafene.

Nonostante la testa del PFOA è relativamente piccola non impedisce sostanzialmente il suo adsorbimento su superfici di grafene puro.

L'introduzione di gruppi ossidrilici, tuttavia, porta a interazioni elettrostatiche più forti tra il gruppo carbossilico del PFOA e la superficie del GO, che ne favorisce l'adsorbimento.

Se consideriamo il PFOS e un rapporto O/C relativamente alto si otterranno delle interazioni elettrostatiche con il gruppo ossidrilico del GO maggiori rispetto a quelle ottenute con il PFOA per via della maggiore compattezza del gruppo dell'acido solfonico. Pertanto, l'adsorbimento del PFOS può essere leggermente più forte del PFOA.

I GO con gruppi di funzionalizzazione presentano diversi vantaggi. In primo luogo, sono sintetizzati più facilmente grazie alla disponibilità di metodi di ossidazione ben consolidati, mentre generare grafene puro è più impegnativo. Inoltre, i gruppi funzionali aiutano a disperdere i GO in ambienti acquosi per garantire una grande area superficiale specifica per l'adsorbimento. Gli strati di grafene puro, d'altra parte, sono inclini a subire un ri-impaccamento (restacking) che diminuisce la loro area superficiale (51). Per tale motivo molti studi si sono focalizzati su versioni funzionalizzate del GO come l'ossido di grafene modificato innestato con pendenti alchilamminici con diverse proprietà chimico-fisiche (catene idrofobiche, polari e cariche), basato su N,N-dimetiletildiammina (GO-DMEN).

I materiali GO-DMEN superano GO nella rimozione di PFAS a catena corta e media, con una rimozione fino al 90% per i PFAS a catena lunga ((CF)₆₋₈) (rispetto al 20% di GO). D'altra parte, GO mostra un adsorbimento trascurabile per i PFAS a catena media ((CF)₄₋₅) rimossi da GO-DMEN con valori compresi tra il 30 e il 96%.

La selettività verso i PFAS a catena media è direttamente correlabile all'aumento del carico amminico del DMEN (50).

L'adsorbente a base amminica è emerso come un nuovo materiale sintetizzato che opera efficacemente nel rimedio dei PFAS. Questo adsorbente contiene un composto azotato e teoricamente trasporta un gruppo ammidico nella sua struttura. Può essere sia in forma organica (es. chitosan, polianilina) o una struttura metallo-organica (MOF). Il gruppo ammidico è altamente sintonizzabile, idrofobico e carico. Questo gruppo ammidico può apparire in strutture primarie, secondarie e terziarie e specialmente, possedere un gruppo ammonio quaternario carico. L'adsorbente a base amminica ha anche un volume dei pori superiore fino a 1000 m²/g e larghezza dei pori di 2,6 nm che permette alla diffusione dei PFAS di essere fatta efficacemente (48).

I risultati dimostrano che GO-DMEN è più efficace del GAC nella rimozione dei PFAS. In particolare, il GAC cattura la maggior parte dei PFAS selezionati, con una velocità di rimozione massima di 0,2 µg/g, mentre GO-DMEN raggiunge una velocità di rimozione fino a 0,4 µg/g dopo 15 minuti di contatto. D'altra parte, il PFAS a catena più corta, ovvero il PFBA, viene catturato solo in minima parte da GAC (0,07 µg/g), mentre GO-DMEN non mostra alcuna rimozione. Sorprendentemente, il vantaggio di GO-DMEN non riguarda solo le elevate prestazioni di rimozione ottenute, ma anche la cinetica più rapida riportata, con elevati tassi di rimozione raggiunti dopo soli 15 minuti di contatto. Questo è un aspetto cruciale nelle applicazioni di purificazione dell'acqua potabile come i filtri domestici al punto d'uso (50).

➤ Resine a scambio ionico

Per la rimozione dei PFAS, le resine a scambio anionico (AEX) coinvolgono principalmente meccanismi di scambio ionico, ma possono anche includere fenomeni non di scambio ionico, come l'adsorbimento e la ripartizione, nel loro funzionamento. Queste resine offrono scelte tra opzioni monouso e rigenerabili, fornendo flessibilità nella loro applicazione.

Le resine non a scambio ionico consistono principalmente di materiali polimerici sintetici e si affidano a interazioni idrofobiche e di van der Waals per l'adsorbimento dei PFAS. A causa della loro minore energia di legame, queste resine sono maggiormente ripristinabili rispetto alle loro controparti a scambio ionico.

Mentre, le resine AEX si affidano principalmente all'interazione ionica per la rimozione dei PFAS, completata da meccanismi secondari. La variabilità nelle efficienze di rimozione tra gli anioni PFAS con diverse lunghezze di catena può essere attribuita a questi meccanismi secondari, in particolare l'idrofobicità (49).

Le resine non ioniche esauste possono essere rigenerate completamente con metanolo puro, mentre le resine a scambio anionico richiedono una soluzione mista di metanolo e sale per la rigenerazione, poiché né la sola soluzione salina né il solo metanolo risultano efficaci. Sebbene le resine possano essere rigenerate e riutilizzate

tramite eluizione con solvente, pochi studi menzionano come trattare l'eluato di scarto (22).

L'adsorbimento che utilizza resine a scambio ionico ha mostrato risultati promettenti con un'efficienza di rimozione $\geq 99\%$ per i PFAS insieme ai composti organici disciolti ($> 90\%$). Tuttavia, i risultati ottenuti ad alte concentrazioni iniziali (5-1.000 mg/l) di PFAS in acque reflue sintetiche e arricchite (spiked) non sono necessariamente applicabili a concentrazioni inferiori e più realistiche (< 1.000 ng/L) (52).

Da altri studi effettuati su campioni d'acqua potabile, si è ottenuto che l'efficienza media di rimozione è aumentata con la lunghezza della catena perfluorocarbonica dei PFCA, dal 6,1% per il C₄ PFBA al 39% per il C₉ PFNA, per poi stabilizzarsi al 36% per il C₁₂ PFDoDA e diminuire al 18% per il C₁₄ PFTeDA. L'efficienza media di rimozione è aumentata anche con la lunghezza della catena perfluorocarbonica dei PFSA, dal 41% per il C₄ PFBS al 68% per il C₈ PFOS (53).

L'efficienza di rimozione dei PFAS varia notevolmente tra le resine AE, a causa delle loro proprietà, come matrice polimerica, gruppo funzionale e porosità (10). Infatti, per la rimozione dei PFAS a catena corta, l'efficienza è stata ipotizzata come dipendente dalla carica, dalla dimensione dei pori e dall'idrofobicità del materiale polimerico (12). Le resine macroporose hanno una velocità di sorbimento e una capacità per il PFOS superiori rispetto alle resine di tipo gel (22).

Gli studi hanno inoltre rivelato che le AER hanno una capacità di adsorbimento superiore per i PFAS a catena corta rispetto agli AC, ma le loro prestazioni possono essere marginalmente ridotte dall'aumento delle concentrazioni di anioni di fondo, tra cui SO_4^{2-} , Cl^- e NO_3^- , che competono con gli anioni PFAS per i siti attivi (8).

Nonostante diverse resine e polimeri presentino costi più elevati rispetto ai carboni attivi (AC), vengono utilizzati nei dispositivi POU (punto d'uso) e POE (punto d'ingresso) nel trattamento dell'acqua a livello domestico, principalmente per la loro favorevole stabilità fisico-chimica e la maggiore capacità di rimozione dei metalli pesanti (8).

➤ Tecnologie alternative per l'adsorbimento

Negli ultimi anni, la ricerca scientifica globale ha intensificato gli sforzi per sviluppare soluzioni sempre più avanzate per la rimozione dei PFAS dalle matrici acquose, spinta dalla crescente consapevolezza della loro persistenza e tossicità. Sebbene le tecnologie consolidate come il carbone attivo granulare (GAC) e le resine a scambio ionico rimangano i pilastri del trattamento su larga scala, è presente un costante impegno in un duplice percorso: il perfezionamento delle tecniche esistenti e l'esplorazione di materiali innovativi. Per esempio:

- **Cellulosa modificata con polietilenimmina (PEI):** ha mostrato eccellenti prestazioni di adsorbimento nella rimozione dei PFAS. I risultati hanno indicato che il gruppo amminico nel PEI si protona facilmente in un ampio intervallo di pH e diventa caricato positivamente, attirando così enormi quantità di PFAS attraverso l'attrazione elettrostatica. Ed è degno di nota che alcuni biochar di laboratorio e commerciali mostrano un'efficienza di adsorbimento dei PFAS migliore rispetto ai GAC commerciali, il che significa che questi biochar ad alte prestazioni potrebbero potenzialmente servire come alternative ai GAC nelle applicazioni ingegneristiche reali. Tuttavia, i gas di scarico del processo di carbonizzazione del carbone dovrebbero essere trattati per prevenire l'inquinamento atmosferico (11).
- **Nanotubi al carbonio (CNT):** i nanomateriali stanno suscitando crescente interesse per la possibilità di sfruttare la loro elevata area superficiale e la chimica superficiale modulabile. Tra questi, i nanotubi di carbonio (CNT) hanno attirato l'attenzione grazie alla loro maggiore capacità di adsorbimento, con un'efficienza di rimozione verso i PFOS fino a 1651 mg/g. I CNT si basano sull'idrofobicità come interazione dominante per l'adsorbimento dei PFAS. Ne consegue che i CNT sono in grado di rimuovere fino al 95% dell'acido perfluorooottanoico (PFOA) ma solo il 7,5% dell'acido perfluorobutanoico più idrofilo (PFBA). Inoltre, i PFAS sono anionici in soluzione acquosa e la superficie esposta dei CNT è caricata negativamente, limitando così la capacità di adsorbimento a causa delle

interazioni elettrostatiche repulsive con le molecole di PFAS caricate negativamente (50).

La capacità di rimozione dei PFAS da parte dei CNT è inferiore a quella di altri materiali a base di carbonio, specialmente per i PFAS a catena corta. Sono stati fatti sforzi per aumentare la capacità di sorbimento dei CNT drogandoli con nanoparticelle metalliche, che possono aumentare la loro affinità per i PFAS creando più siti di adsorbimento e generando diverse interazioni con i PFAS, come interazioni elettrostatiche e scambio di ligandi. Rispetto agli SWCNT, i nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT) hanno capacità di adsorbimento dei PFAS inferiori a causa della loro SSA più piccola (11). Tuttavia, le prestazioni inferiori dei CNT e il loro costo elevato rispetto ai materiali carboniosi mettono in dubbio se sia necessaria ulteriore ricerca per migliorare l'affinità di questi sorbenti, specialmente per i contaminanti a catena corta meno idrofobici e mobili, o se i potenziali guadagni nelle prestazioni non saranno in grado di compensare i costi aggiuntivi (54).

- **MOF e COF:** Le strutture metallo-organiche (MOF) sono solidi cristallini porosi ordinati con aree superficiali interne ultraelevate. Le MOF basate su Cr e Zr sono le famiglie di MOF più studiate per l'adsorbimento di PFAS. Ciò è probabilmente dovuto alla loro elevata stabilità in acqua su ampi intervalli di pH, nonché alla possibilità di forti interazioni elettrostatiche tra la testa anionica delle molecole di PFAS e i nodi inorganici cationici che possono contribuire al loro adsorbimento. Le MOF mostrano una cinetica di adsorbimento rapida (<1 h di tempo di equilibrio) e hanno un'eccellente capacità di adsorbimento dei PFAS. Per esempio, la rimozione tramite MOF fluorurata ha una capacità di 1,13 mmol /g per il PFOA e 0,51 mmol/g per il PFOS. È stato dimostrato anche un'alta affinità per i PFSA dove la capacità è risultata essere di 1,24 mmol/g, mentre fino a 1,55 mmol/g sono stati trattenuti i PFCA, il che era molto più alto del GAC o della resina disponibili commercialmente per questa specie (55).

I COF sono polimeri cristallini organici porosi costruiti attraverso il legame covalente dinamico di blocchi costitutivi contenenti elementi più leggeri come N, C, H e O. Dalla scoperta dei COF nel 2005, i COF sono stati sintetizzati in strutture unidimensionali (1D), bidimensionali (2D) e tridimensionali (3D). I COF 1D offrono canali lineari che possono facilitare la rapida diffusione dei contaminanti ma generalmente forniscono una capacità di adsorbimento inferiore a causa della limitata area superficiale. I COF 2D presentano strutture stratificate simili a fogli con impilamento π - π , creando canali porosi ben definiti accessibili sia da direzioni laterali che verticali. Questa architettura consente una cinetica di adsorbimento più rapida (raggiungendo tipicamente l'equilibrio in pochi minuti) e capacità di adsorbimento più elevate grazie alla maggiore accessibilità dei siti di legame. Al contrario, i COF 3D possiedono reti di pori interconnessi più complessi che offrono aree superficiali eccezionalmente elevate e potenziali siti di legame, ma spesso esibiscono una cinetica di adsorbimento più lenta (ore per raggiungere l'equilibrio) a causa di percorsi di diffusione più tortuosi. I COF modificati con gruppi fluorurati, gruppi amminici o frazioni ioniche mostrano efficienze di rimozione dei PFAS eccezionalmente elevate, con alcuni materiali che raggiungono oltre il 90% di rimozione di vari composti PFAS. Dagli studi si è ottenuta una rimozione dai $[\text{NH}_2]\text{COF}$ (COF funzionalizzati con ammine, 2D) del 97% per il GenX, mentre con COF-300-dimethyl (COF, 3D) si è raggiunta una rimozione completa (100%) di PFBS e PFOA e dell'80% per il PFBA.

4.2. Processi a membrana

Le tecnologie a membrana ad alta pressione come (NF) e (RO) hanno riportato efficienze di rimozione dei PFAS rispettivamente del 90 e 99%. In particolare, le tecniche di NF sono risultate più efficaci nel catturare i PFAS a catena corta. Una sfida critica nell'uso di questi sistemi a membrana ad alta pressione è la gestione del sottoprodotto noto come flusso di scarto concentrato. Cattive pratiche di gestione

possono minare l'efficacia del processo di trattamento esacerbando il rischio che il rilascio di PFAS concentrati nell'ambiente permanga.

Le membrane a bassa pressione, incluse le varianti a cartuccia, microfiltrazione (MF) e ultrafiltrazione (UF), mirano principalmente al controllo del particolato. Tra le membrane a bassa pressione, l'UF ha la struttura dei pori più compatta, capace di eliminare colloidali e virus, tuttavia, la rimozione e la separazione dei PFAS via UF è stata riportata come insignificante. Molteplici studi hanno ottenuto rimozioni di PFAS come PFOA e PFOS, utilizzando membrane a bassa pressione, con tassi di rimozione variati tra lo 0% e il 23%.

Le membrane ad alta pressione invece, si distinguono per la loro capacità di filtrare elementi disciolti come i PFAS. Sebbene la RO vanta un impressionante tasso di rimozione dei PFAS superiore al 99%, è limitata dai suoi elevati costi operativi, principalmente dovuti alla necessità di una pressione elevata. Le membrane NF presentano pori più grandi e operano a pressioni inferiori, impiegando fenomeni come la repulsione elettrostatica, la diffusività, l'idrofobicità e i momenti di dipolo per catturare efficacemente i PFAS a catena corta che, a causa delle loro dimensioni, non verrebbero filtrati solo per dimensione (49).

Quindi i sistemi a membrana più efficaci sono:

- Nanofiltrazione (NF) con meccanismo di rimozione principale l'esclusione dimensionale (setacciatura) e la repulsione elettrostatica. Presenta pori tipicamente tra 1 e 10 nm e impiega pressioni operative tra 5-40 bar. In base alla tipologia di membrana si possono avere prestazioni inferiori nella rimozione dei PFAS poiché mostrano un'elevata permeabilità.
- Osmosi Inversa (RO) con meccanismo principale la soluzione-diffusione e possiede una gamma di pori più stretta, spesso tra 0,1 e 1,0 nm e impiega pressioni operative tra 10-100 bar. Grazie al basso peso molecolare di taglio (MWCO), le membrane RO possono rimuovere PFOA e PFOS con un'efficienza >99%, anche a concentrazioni bassissime (15-86 ng/l) (56).

La presenza di sostanze come l'albumina di siero bovino (BSA), l'acido umico (HA) e l'alginato di sodio (SA) influenza la rimozione:

- SA (Alginato): Tende a causare il maggiore sporcamento (fouling) della membrana, riducendo drasticamente il flusso d'acqua.
- HA e BSA: Facilitano la rimozione dei PFAS, portandola fino al 97% (56).

A causa delle loro dimensioni ridotte rispetto ad altri materiali particolati e colloidali nell'ambiente acquoso, le molecole di PFAS possono diffondersi nella struttura della membrana piuttosto che accumularsi sulla superficie. Inoltre, le molecole di PFAS possiedono cariche negative. Pertanto, la repulsione elettrostatica può impedire loro di depositarsi sulla superficie della membrana, ma possono accumularsi o collegarsi allo strato di torta (cake layer) soprastante. Ciò può rendere lo sporcamento più complicato, evidenziando maggiormente il ruolo e l'effetto degli ioni e della materia organica. Concentrazioni di PFAS più elevate permettono ai pori della membrana di intrappolare le molecole di PFAS e limitare il flusso d'acqua. Basse concentrazioni di PFAS nell'alimentazione riducono la probabilità di intasamento da parte delle molecole di PFAS. È stato discusso che la maggior parte dei PFAS è stata trovata nello strato di torta piuttosto che adsorbita sulla superficie della membrana (56).

Un approccio per affrontare il problema dello sporcamento della membrana causato dai PFAS prevede l'alterazione delle cariche ioniche della membrana per allinearle alle cariche mostrate dalle diverse forme di PFAS. Modificare la carica delle membrane per farla corrispondere a quella dei PFAS è una strategia promettente per potenziare la repulsione elettrostatica. Di conseguenza, le molecole di PFAS verrebbero respinte dalla superficie della membrana, mitigando così il potenziale sporcamento (56).

➤ **Nanofiltrazione**

La nanofiltrazione (NF) risulta essere efficiente (> 98%) nel rimuovere i PFAS insieme al carbonio organico disciolto e alla durezza minerale dall'acqua potabile. Per cui è di particolare importanza la NF nel rimuovere i PFAS raggiungendo simultaneamente altri obiettivi di qualità dell'acqua nelle acque reflue (52).

In uno studio è stato notato che la NF270 può gestire i PFAS in acque sotterranee che sono altamente saline. La membrana è efficiente nel rimedio dei PFAS ma soffre di un importante problema tecnico: lo sporcamento (fouling). Questo è causato dall'acido umico e dagli ioni inorganici nelle acque sotterranee che possono compromettere l'efficienza di ritenzione dei PFAS. Può essere risolto regolando il flusso. Di conseguenza, la membrana può respingere il 93% del carico di PFAS, il 99% di NaCl e MgSO₄.

Notevolmente, la membrana sporcata non influisce sui PFAS a catena corta dato che lo strato di sporcamento contribuisce alla loro reiezione (48). Questo perché può comportarsi sia come un adsorbente, permettendo la rimozione delle impurità, sia esercitare una repulsione elettrostatica contro di esse. A seconda del livello e del tipo di sporcamento, il risultato dipende dall'interazione di questi sistemi (49).

Un altro meccanismo di rifiuto della membrana si basa sull'aggregazione dei PFAS. Il PFOA, per esempio, può formare una micella e aumentare di conseguenza il tasso di reiezione (48).

Come già detto in precedenza le membrane NF dispongono sia del meccanismo di esclusione dimensionale che di quello elettrostatico che contribuiscono alla rimozione dei PFAS. Tuttavia, l'efficienza di rimozione potrebbe scendere fino al 70% quando l'esclusione elettrostatica è il meccanismo principale (56). Allo stesso modo questo meccanismo non è da sottovalutare perché la superficie idrofila della NF possiede capacità di taglio (cut-off) del peso molecolare basso ed essendo caricate negativamente, permettono la rimozione di varianti a catena corta di PFAS che sono altrimenti inamovibili mediante filtrazione dimensionale (49).

L'efficienza media di rimozione dei PFAS utilizzando la membrana NF varia dal 37% al 59% per tutti i tipi di acqua. In generale, l'efficienza media di rimozione è aumentata con la lunghezza della catena perfluorocarbonica, dal 25% per il C₄PFBA e il C₅PFPeA al 75% per il C₁₁PFUnDA e il C₁₂PFDODA, e si è stabilizzata al 59% per il C₁₄PFTeDA e dal 35% per il C₄PFBS al 69% per il C₈PFOS (53).

Un altro fattore da considerare è il pH, infatti, aumentandolo da 3,2 a 9,5, è stato osservato che la rimozione è passata dal 91,17% al 97,49% del PFOS. L'aumento di rimozione si verifica perché a pH elevati la membrana acquisisce una carica negativa

più forte, potenziando il meccanismo di esclusione elettrostatica (repulsione tra la membrana e il PFAS, entrambi negativi) (56), mentre a pH bassi il composto carico si adsorbe rapidamente alla superficie della membrana.

Per migliorare l'efficienza delle membrane NF è stata realizzata una membrana di nanofiltrazione composita a matrice mista (MMCNF), che sinergizza i processi di filtrazione e adsorbimento per ottenere una rimozione quasi completa di PFAS come l'acido perfluorooottanoico. La membrana MMCNF comprende un sottile film multistrato di polielettrolita depositato su uno strato di supporto in polietere-sulfone (PES) incorporato con microparticelle di β -ciclodestrina. La doppia funzionalità della membrana MMCNF permette il rigetto dei PFAS da parte dello strato NF attivo e l'adsorbimento sulle particelle all'interno dello strato di supporto, ottenendo una rimozione del PFOA superiore al 99,9%. Inoltre, questa membrana può essere rigenerata utilizzando etanolo, mantenendo un'elevata efficienza di rimozione attraverso molteplici cicli di filtrazione-rigenerazione, e facilitando lo smaltimento economico dei PFAS concentrati. Il problema dello sporcamento della membrana e la necessità di una frequente rigenerazione sono stati affrontati anche poiché le particelle di β -ciclodestrina incorporate aumentano significativamente la capacità di adsorbimento e facilitano processi di rigenerazione. Inoltre, la gestione del flusso di scarto è semplificata grazie alla maggiore concentrazione di PFAS, che può essere trattata più efficacemente in volumi più piccoli (49).

Lo svantaggio della membrana è di base la gestione del concentrato tramite una tecnologia distruttiva. Il corretto trattamento del flusso di retentato è una sfida sostanziale a causa delle sue elevate concentrazioni, del volume consistente e delle limitate tecnologie disponibili. Ciò rivela una grande lacuna nella ricerca nei sistemi a membrana ad alta pressione per la rimozione dei PFAS.

➤ **Osmosi inversa**

La RO vanta un impressionante tasso di rimozione dei PFAS superiore al 99%, ma è limitata dai suoi elevati costi operativi, principalmente dovuti alla necessità di una pressione elevata rispetto alla NF (49).

Le membrane RO, con la soluzione-diffusione come principale meccanismo di rimozione, potrebbero respingere quasi completamente i PFSA dalle soluzioni acquose, inclusi i PFAS a catena corta composti da 7 carboni o meno, che difficilmente vengono rimossi da altre tecniche tradizionali come il carbone attivo (56). Inoltre, la presenza di cationi come Mg^{2+} , Fe^{2+} e Ca^{2+} può migliorare la reiezione dei PFAS secondo il meccanismo di esclusione dimensionale. Ciò è dovuto al verificarsi del legame tra i cationi e le molecole di PFAS, come il PFOS a catena lunga, formando molecole più grandi che possono essere rimosse esclusivamente per dimensione (56). Per esempio, in uno studio la reiezione del PFOS ha superato il 99% per concentrazioni della soluzione di alimentazione superiori a 1 ppm. Il meccanismo di rigetto è stato attribuito principalmente agli effetti di esclusione dimensionale, molto probabilmente determinati dalla dimensione e dalla rigidità delle molecole di PFOS, mentre il contributo della repulsione elettrostatica è stato giudicato trascurabile (57). A tal proposito non considerando principale la repulsione elettrostatica, la reiezione su RO non presenta un'elevata sensibilità alla variazione di pH come per NF. Tuttavia, diminuendo il pH dell'alimentazione da 10 a 4 si è verificata una riduzione costante della reiezione di PFOA/PFBA per entrambe le membrane RO e NF, perché entrambi i composti sono diventati meno carichi negativamente a bassi pH e quindi la repulsione PFAS-membrana è diminuita (58). Un'altra causa della riduzione dei tassi di reiezione per i PFAS è stata individuata nella polarizzazione di concentrazione e nella formazione di una torta di sporcante (*foulant cake*) sulla superficie della membrana (56). A tal proposito per ripristinare la produttività della membrana in termini di flusso viene effettuata una pulizia chimica delle membrane, in particolare con prodotti a base di cloro. Tuttavia, lo strato sottile (*thin film*) sulla parte superiore della membrana inizia a danneggiarsi e la reiezione diminuisce con il passare del tempo.

Le membrane RO danneggiate o trattate con cloro hanno mostrato che i meccanismi di esclusione elettrostatica e dimensionale possono coesistere contemporaneamente e operare efficacemente. Inoltre, man mano che lo strato sottile della membrana RO si degrada, compaiono sempre più gruppi funzionali appartenenti al substrato o allo strato di supporto, i quali aumentano la reiezione dei PFAS anionici in ambiente

acquoso. L'impiego di membrane RO relativamente danneggiate o influenzate dalla pulizia chimica può rappresentare un'alternativa plausibile ed economica per la rimozione dei PFAS nel trattamento delle acque e delle acque reflue rispetto alle membrane intatte. Ciò può anche ridurre la quantità di rifiuti generati dallo smaltimento delle membrane RO usate (56). Infatti, la gestione dei residui ricchi di contaminanti preoccupanti come i PFAS è complicata. Il recupero del sistema è tipicamente limitato a circa il 90% per fonti d'acqua a bassa salinità e tra il 50% e il 60% per l'acqua di mare. Di conseguenza, la portata volumetrica del flusso di concentrato può essere ancora significativa (superiore al 10% della portata di alimentazione). Poiché i sistemi a membrana separano i contaminanti mediante un meccanismo di rifiuto che non distrugge i contaminanti, le concentrazioni di PFAS nel flusso residuo sono una funzione della percentuale di rifiuto e del recupero del sistema (59).

La gestione di grandi volumi di flussi di concentrato di membrana ad alta concentrazione di PFAS richiede un'attenta riflessione e una ricerca continua.

In genere, i concentrati di membrana vengono smaltiti tramite scarico superficiale, fognatura, iniezione in pozzi profondi, applicazione sul suolo o vasche di evaporazione. Nessuna di queste opzioni di smaltimento distrugge i PFAS, e ciascuna di esse rischia di reintrodurre i PFAS nelle fonti idriche.

Per cui, la soluzione viene individuata in una gamma di processi di ulteriore concentrazione dei PFAS nelle correnti e poi in processi di distruzione.

	Dimensione Pori	Pressione Operativa	Meccanismo principale	Reiezione PFAS	Sensibilità al pH	Costi operativi
NF	1-10 nm	2-12.5 bar	Esclusione dimensionale e repulsione elettrostatica	> 90%	Alta	0.016-0.16 \$/m ³
RO	0.1-1 nm	10-100 bar	Soluzione-diffusione	> 99%	Bassa	1.06-2.09 \$/m ³

Tabella 8: Confronto delle caratteristiche e prestazioni tra le due tecnologie. NF: nanofiltrazione, RO: osmosi inversa.

➤ Tecnologie alternative

Nonostante l'efficacia superiore al 99% nel rimuovere i PFAS (incluse le catene corte), i sistemi NF e RO presentano criticità significative che spingono la ricerca verso nuove soluzioni: elevati costi operativi ed energetici, gestione dei flussi di scarto (concentrato) e problemi di sporcamento (fouling).

- Ultrafiltrazione

Gli scarti ottenuti come rifiuti dalla produzione industriale di membrane a fibra cava di polisulfone e di polisulfone-ossido di grafene (rispettivamente PSU-HF e PSU-GO-HF) sono stati convertiti in materiali granulari e utilizzati come adsorbenti per diverse classi di contaminanti presenti nell'acqua, come farmaci, ioni di metalli pesanti e una miscela di sostanze per- e polifluoroalchiliche (PFAS).

I granuli di dimensioni millimetriche (rispettivamente PSU e PSU-GO) hanno mostrato prestazioni superiori rispetto al carbone attivo granulare (GAC). Il riutilizzo degli scarti rappresenta una strategia efficace per ridurre lo smaltimento dei rifiuti plastici industriali e integrare le tecnologie standard per un miglioramento della purificazione dell'acqua. La loro versione modificata con ossido di grafene (PSU-GO-HF) ha ulteriormente ampliato il campo di applicazione alla purificazione dell'acqua potabile, grazie alle proprietà combinate di filtrazione e adsorbimento rese possibili dai nanosheet di GO. Infatti, con l'avvento dei materiali 2D in grafene, dotati di maggiore processabilità e costi inferiori rispetto ai CNT, sono state realizzate le membrane drogate con grafene, che hanno mostrato proprietà termiche e meccaniche migliorate, capacità di scambio ionico e capacità di reiezione dell'arseniato rispetto agli analoghi non drogati.

L'energia di legame tra PFAS e GO è data dalla somma di tre contributi energetici: interazioni elettrostatiche, interazioni di van der Waals e energia superficiale.

Le forze principali che guidano l'adsorbimento sono le interazioni di van der Waals, originate tra le catene perfluoroalchiliche e il foglio di GO. Queste interazioni sono

di natura idrofobica e dipendono fortemente dalla lunghezza della catena: catene più lunghe interagiscono più fortemente con il GO. L'adsorbimento dei PFAS avviene quando le interazioni idrofobiche (VDW + effetto idrofobico) superano la repulsione elettrostatica tra PFAS e GO (60).

Le capacità di rimozione di metalli pesanti (Pb, Cu e Cr (III)) e di sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) dall'acqua del rubinetto sono risultate competitive e, in alcuni casi, superiori a quelle del carbone attivo granulare (GAC), l'adsorbente industriale standard (61).

Capacità di adsorbimento (massa del contaminante/massa dell'adsorbente; µg/g)			
Contaminanti	PSU	GAC	PSU-GO
Pb	1.1	21.5	230.1
DCF	389.8	951.6	2400.2
PFOA	1.1	3.2	6.1

Tabella 9: Valori della capacità di adsorbimento normalizzati per grammo di adsorbente. Upcycling of plastic membrane industrial scraps and reuse as sorbent for emerging contaminants in water. S. Khaliha et al.

Un approccio innovativo consiste nell'incorporare riempitivi inorganici (nanofiller) nella struttura della membrana per risolvere il compromesso (trade-off) tra permeabilità e selettività:

- **MXene:** L'integrazione di MXene in membrane di poliammide (PA) ha aumentato la permeabilità all'acqua del 40%, mantenendo reiezioni elevate per PFAS a catena corta (96,85% per PFHxS).
- **Montmorillonite:** L'aggiunta di questo fillosilicato ha aumentato la reiezione del PFOS dal 78% al 94%, grazie al potenziamento dei meccanismi elettrostatici.
- **Carbone Attivo in Polvere (PAC) e Idrotalcite:** L'integrazione di questi additivi ha migliorato la reiezione del PFOA dal 60-85% al 95%, combinando filtrazione e adsorbimento in un'unica operazione (56).

Le membrane in nanofibra sono una classe di materiali avanzati prodotti mediante vari tipi di metodi di filatura. Un elevato rapporto superficie-volume e una porosità controllata caratterizzano queste membrane costituite da fibre interconnesse da nanometriche a micrometriche.

Le membrane in nanofibra sono promettenti per il trattamento dell'acqua e delle acque reflue grazie al loro meccanismo di separazione multifunzionale, che può includere vagliatura, adsorbimento e filtrazione di profondità. Grazie alla loro elevata porosità, le membrane in nanofibra possono operare a bassa pressione e sono adatte anche per la filtrazione a membrana guidata dalla gravità (GDM). Ad esempio, nanofibre di poliacrilonitrile (PAN) e PAN funzionalizzato in superficie con amidossima (ASFPAN) sono state utilizzate per estrarre il GenX (il sale ammonico dell'acido perfluoro-2-propossipropanoico, un'alternativa al PFOA) da una soluzione acquosa. Il materiale studiato ha mostrato una scarsa capacità di adsorbimento del GenX e una bassa efficacia di rimozione con il solo PAN. Tuttavia, l'adsorbimento del GenX è migliorato dopo la modifica superficiale con amidossima. Dopo una semplice filtrazione a passaggio singolo, la membrana nanofibrosa ottenuta da un trattamento di 10 minuti di nanofibre di PAN in idrossilammina (ASFPAN10) ha rimosso il 35% di GenX da una soluzione acquosa contenente 100 mg/l del composto a pH 4 e con un carico di 0,24 g/l.

L'elevata porosità con una struttura interconnessa unica ha reso le membrane in nanofibra efficaci nella filtrazione dell'acqua guidata dalla gravità, che è molto più efficiente dal punto di vista energetico rispetto ai processi a membrana guidati dalla pressione (56). Possono essere utilizzati diversi nanofiller, tra cui nanoparticelle inorganiche come metalli e ossidi metallici, zeoliti e argille, nanotubi di carbonio (CNT) e ossido di grafene (GO) e altri materiali organici e biologici (es. ciclodestrine e acquaporine), per preparare membrane avanzate per una varietà di potenziali applicazioni che coprono l'intero spettro della filtrazione.

- Distillazione a membrana (MD)

È un metodo di processo termico che utilizza una membrana idrofobica e microporosa insieme alla differenza di pressione di vapore attraverso la membrana stessa, causata dal riscaldamento della soluzione di alimentazione e dal raffreddamento del lato del permeato, per gestire il processo di separazione. Grazie ai suoi numerosi vantaggi, la MD è stata utilizzata per una vasta gamma di applicazioni, tra cui la dissalazione dell'acqua di mare, il trattamento delle salamoie e il recupero delle risorse e il trattamento delle acque reflue.

La MD è stata recentemente considerata come un'opzione per la bonifica dai PFAS negli ambienti acquatici.

Tuttavia, aumentando la temperatura di alimentazione $>50\text{ }^{\circ}\text{C}$, il tasso di evaporazione dell'acqua aumenta, portando a una maggiore diffusione dei PFAS attraverso i pori della membrana. Ciò comporterà un aumento della concentrazione di PFAS nel permeato e quindi una riduzione della reiezione dei PFAS a causa dell'elevata pressione di vapore. Per cui è stato necessario ricercare una soluzione applicabile anche ai percolati di discarica o alle acque superficiali ed è stata individuata nella DCMD. In alternativa alla convenzionale membrana idrofobica in PTFE utilizzata per la DCMD, che soffre di bassa efficienza di separazione dei PFAS e problemi di bagnabilità (wetting), uno strato idrofilo di alcol polivinilico (PVA) incorporante un framework metallo-organico (MOF) di fumarato di alluminio (AlFu) è stato rivestito su una membrana idrofobica in PTFE, fornendo una membrana a doppio strato idrofilo/idrofobico.

Con questa membrana, c'è la possibilità di trarre vantaggio contemporaneamente dalla pervaporazione e dalla distillazione a membrana.

Tuttavia, l'efficienza di rimozione può variare in base al tipo di PFAS presente nel campione testato a causa dell'affinità di adsorbimento di ogni tipo di PFAS verso il MOF AlFu. Ad esempio, l'efficienza di rimozione totale dei PFAS è stata del 70%, mentre tipi specifici di PFAS (ad esempio PFOS, PFOA, PFHxS, acido perfluoroetansolfonico (PFHpS), acido perfluoropentansolfonico (PFPeS)) sono stati rimossi per oltre il 90%.

Sebbene la MD (distillazione a membrana) abbia mostrato prestazioni promettenti nella bonifica dai PFAS, sono ancora necessarie indagini più sistematiche per risolverne gli svantaggi e migliorarne l'efficienza (56).

Le tecnologie di adsorbimento, come il carbone attivo (GAC/PAC) e le resine a scambio ionico, basano il loro funzionamento sull'affinità chimica. Il limite intrinseco di questi sistemi è la selettività; mentre mostrano un'ottima capacità di cattura per i PFAS a catena lunga (più idrofobici), faticano a trattenere i composti a catena corta, che tendono a "sfuggire" (fenomeno del breakthrough) molto prima della saturazione del materiale. Questo comporta una frequenza di sostituzione o rigenerazione più elevata, con un impatto diretto sui costi operativi (OPEX). Al contrario, i sistemi a membrana (RO e NF) agiscono tramite separazione fisica. In questo caso, l'efficienza non dipende solo dall'affinità chimica, ma dalle dimensioni della molecola e dal MWCO. Questo rende l'osmosi inversa e la nanofiltrazione soluzioni molto più versatili, capaci di garantire una barriera robusta anche contro i PFAS a catena corta, ma a fronte di una spesa energetica superiore dovuta alle alte pressioni necessarie.

La distinzione più profonda tra le tecnologie risiede nel destino finale del contaminante. Per i sistemi ad adsorbimento, il PFAS viene accumulato su un supporto solido la rigenerazione termica o chimica, che deve garantire la distruzione del legame Carbonio-Fluoro per evitare che l'inquinante venga semplicemente spostato da una fase all'altra.

Sistemi a Membrana (RO/NF): Queste tecnologie producono un flusso d'acqua purificata (permeato) e un flusso di scarto altamente concentrato (concentrato). Il vero costo di questi sistemi non è solo l'energia, ma lo smaltimento sicuro di questo volume ridotto di "acqua tossica", che richiede trattamenti secondari come l'evaporazione o l'iniezione in pozzi profondi.

Tecnologie	VANTAGGI	SVANTAGGI
Carbone attivo (GAC-PAC)	- Economica - Rimozione PFAS catena lunga - Rimozione PFAS dalla fase acquosa	- Necessari post trattamenti con tecnologie distruttive - Impotente per precursori e PFAS a catena corta - Competizione con contaminanti
Resine a Scambio Ionico	- Capacità elevata di adsorbimento - Rimuove PFAS a catena corta	- Costo iniziale elevato - Problemi con la rigenerazione
Nanofiltrazione	- Costi operativi non troppo alti - Rimuove PFAS a catena corta	- Efficienza variabile con il pH - Fouling - Forza ionica
Osmosi Inversa	- Efficienza massima per quasi tutte le classi PFAS - Poco sensibile al pH	- Elevato consumo energetico - Problemi per lo smaltimento del concentrato

Tabella 10: Vantaggi e svantaggi delle principali tecnologie utilizzate per la rimozione dei PFAS.

5. Processi di degradazione dei PFAS

Tra le tecnologie per la degradazione dei PFAS, gli AOP (Processi di Ossidazione Avanzata) risultano essere all'avanguardia e altamente efficaci per la rimozione dei PFAS dall'acqua contaminata. Questi processi innovativi sfruttano il potere di radicali ossidrilici altamente reattivi e altre specie ossidanti per bersagliare e degradare i persistenti composti PFAS, che sono noti per la loro resistenza ai metodi di trattamento convenzionali. Questi processi generano radicali reattivi che possono attaccare e degradare i forti legami carbonio-fluoro presenti nelle molecole di PFAS, portando alla loro decomposizione in sottoprodotti non tossici. Studi hanno riportato tassi di rimozione dei PFAS significativi, con alcuni approcci che raggiungono fino al 70% di rimozione nell'acqua di rubinetto. Uno dei vantaggi chiave degli AOP è la loro capacità di bersagliare un'ampia gamma di composti PFAS, inclusi quelli con diverse lunghezze di catena e gruppi funzionali. Gli AOP sono stati particolarmente efficaci nel rimuovere PFAS a catena media (6–11 atomi di carbonio), mettendo in mostra la loro versatilità e applicabilità attraverso vari contaminanti PFAS. Inoltre, gli AOP offrono un approccio completo alla rimozione dei PFAS, garantendo la distruzione di questi contaminanti piuttosto che solo il loro trasferimento in un'altra fase. Mentre gli AOP come l'ozonizzazione e l'attivazione del persolfato hanno mostrato risultati promettenti nella rimozione dei PFAS, rimangono delle sfide, in particolare riguardanti la formazione di sottoprodotti indesiderati e la trasformazione dei precursori dei PFAS in PFAS a catena più corta.

Il meccanismo generale della degradazione dei PFAS tramite AOP è la scissione dei $\cdot\text{OH}$ utilizzando due possibili percorsi. Il primo è la sostituzione di H sul legame C–F. La seconda via è la scissione dei $\cdot\text{OH}$ sulla spina dorsale della catena PFAS, scomponendoli in frazioni più piccole. Questa via include la seguente progressione: decarbossilazione–idrossilazione–eliminazione–idrolisi. Queste tecnologie possono sia stare da sole che essere combinate nei WWTP (48).

➤ Ossidazione elettrochimica

L'ossidazione elettrochimica si distingue come una promettente tecnologia distruttiva, ottenendo tassi di rimozione notevoli (>99%) per i PFAS a catena lunga operando a basse temperature. Gli studi hanno riportato tassi di rimozione superiori al 90% per un'ampia gamma di PFAS, inclusi i composti più persistenti e ricalcitranti come l'acido perfluorooottanoico (PFOA) e il perfluorooottano solfonato (PFOS). Per esempio, il 90% di PFOA e PFOS vengono degradati entro 10–30 min a seconda della corrente (10-15 mA/cm²). L'AOP può degradare i PFAS in un breve periodo di tempo; tuttavia, ancora non può gestire efficientemente i PFAS a catena corta. Per esempio, l'ossidazione elettrochimica necessita di 8 ore per degradare il 50% del PFBA a catena corta. Va notato che la fattibilità dell'ossidazione elettrochimica in studi su scala reale è ancora limitata (48). Gli elettrodi più comunemente studiati per la rimozione dei PFAS includono film sottili di diamante drogato con boro (BDD), Ti/SnO₂, Ce/PbO₂ e Ti/RuO₂. Infatti, i processi di trattamento elettrochimico che utilizzano elettrodi come l'anodo di diamante drogato con boro e il catodo in acciaio inossidabile potrebbero raggiungere una degradazione > 95% dei PFAS con concentrazioni iniziali alte e basse di 1.642 µg/l e 62 ng/l entro 10 ore (52). L'efficacia dell'ossidazione elettrochimica dei PFAS cala con la diminuzione della lunghezza della catena (ad esempio, l'efficienza di rimozione è diminuita dal 98% per il PFHpA al 32% per il PFBA dopo 1,5 ore a una concentrazione iniziale di 100 mg/l). Questa diminuzione dell'efficienza di rimozione dei PFAS a catena corta potrebbe essere attribuita al fatto che la degradazione elettrochimica dei PFAS a catena lunga coesistenti ha portato alla formazione di PFAS a catena più corta (12). Nella NF seguita dalla degradazione elettrochimica è stata raggiunta una rimozione di circa il 99% del PFAA C₆ in meno di 3 ore per concentrazioni di PFAS < 1.000 mg/l (52). In termini di compatibilità ambientale, l'ossidazione elettrochimica si pone come un metodo di trattamento pulito e sostenibile (49).

➤ **Degradazione fotocatalitica**

La degradazione fotocatalitica è un altro AOP che si riferisce all'uso della luce ultravioletta con un fotocatalizzatore per decomporre/mineralizzare i composti bersaglio. Studi hanno mostrato che sotto irradiazione ultravioletta (UV), i processi fotocatalitici possono ottenere alti tassi di rimozione per i PFAS, con i catalizzatori

più efficaci che sono In_2O_3 , Ga_2O_3 , e TiO_2 . Questo processo è risultato essere più efficace sotto luce UV, con nanopiatte porose di In_2O_3 che mostrano prestazioni eccezionali, raggiungendo tassi di rimozione del 100% sotto luce UV (49).

La degradazione avviene attraverso l'alterazione dei tassi di reazione chimica tramite l'assorbimento di fotoni in presenza di un semiconduttore fotosensibile o fotocatalizzatore. Il processo si articola in quattro fasi:

1. Formazione di coppie elettrone-lacuna: Avviene in seguito all'assorbimento di luce a una lunghezza d'onda appropriata.
2. Separazione di carica: L'elettrone viene eccitato a uno stato energetico superiore.
3. Trasferimento di elettroni: Le cariche si muovono verso i siti attivi sulla superficie del catalizzatore.
4. Reazione redox: Le cariche formate innescano reazioni che portano alla rottura della molecola di PFAS.

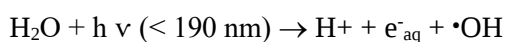
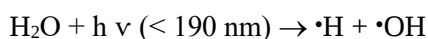
Sfruttando il potere della luce e dei catalizzatori, la fotocatalisi offre un metodo sostenibile ed efficiente.

➤ **Degradazione chimica: Processo radicali liberi e fotolisi diretta**

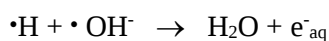
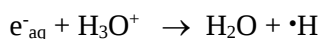
Processo a radicali liberi: I PFAS vengono comunemente degradati in una matrice acquosa da radicali liberi che ossidano gli inquinanti organici. I PFAS possono essere degradati con l'uso di radicali reattivi come il radicale solfato, il radicale ossidrilico e il radicale carbonato provenienti da ossidanti. Il persolfato è uno dei generatori di radicali chimici più comunemente usati in soluzione. I radicali ossidrilici sono meno efficienti nel degradare la catena PFAS madre, poiché i radicali $\bullet\text{OH}$ assistono nelle reazioni di riduzione della catena senza attaccare direttamente i PFAS a catena corta (4). Il radicale ossidrilico ($\bullet\text{OH}$) era il principale agente ossidante e il suo potenziale di ossidazione è di 2,80 eV. Tuttavia, è stato riportato che il PFOA è inerte agli $\bullet\text{OH}$, poiché l'energia di legame dei legami C-F (530 kJ/mol) nel PFOA era molto più alta di quella dei legami C-C (410 kJ/mol). Per cui la reazione del radicale ossidrilico con

il PFOA è trascurabile. Di conseguenza è necessario integrare per esempio con l'utilizzo di radiazioni.

Fotolisi diretta: prevede l'uso di radiazioni ultraviolette (UV) generalmente < 220 nm per la degradazione dei PFAS nell'acqua. Lunghezze d'onda superiori a 220 nm sono inefficaci per la degradazione dei PFAS; il PFOA ha subito una defluorurazione del 17% quando fotodecomposto sotto irradiazione UV (185 nm) per 2 ore, in contrasto con una degradazione quasi insignificante quando esposto a UV a 254 nm. L'irradiazione UV provoca la generazione di specie reattive come i radicali ossidrilici [$\cdot\text{OH}$], gli elettroni idratati [e^-_{aq}] e l'idrogeno atomico [$\cdot\text{H}$] mediante omolisi e ionizzazione delle molecole d'acqua.



Quando l'irradiazione UV avviene in condizioni acide, si verifica un inaspettato calo della resa di e^-_{aq} , dovuto all'alta concentrazione di idronio H_3O^+ che disattiva (quench) gli e^-_{aq} . Al contrario, quando eseguita in condizioni alcaline, la generazione di e^-_{aq} aumenta.



L'irradiazione UV può avere un effetto sinergico sull'azione dei radicali liberi già presenti nelle soluzioni acquose. Per esempio, la degradazione completa del PFOA sotto irradiazione UV (254 nm, 400 W) è stata raggiunta in 12 ore con 40 mM di bicarbonato, in contrasto con una degradazione del PFOA del 52,1% ottenuta senza irradiazione UV (4).

➤ Plasma

Il plasma è un processo di trattamento avanzato che mira a scomporre i PFAS estensivamente. È guidato dall'alta tensione. Uno dei vantaggi chiave della tecnologia al plasma è la sua capacità di rompere i forti legami carbonio-fluoro. La tecnologia al plasma dimostra inoltre elevati tassi di rimozione (>99%) e versatilità nel trattare vari PFAS in modo efficiente, sebbene con una suscettibilità alle caratteristiche dell'acqua che ne influenzano l'efficienza del trattamento (49). Quando l'acqua contaminata da PFAS è esposta a un plasma altamente energizzato, gli elettroni energetici e le specie reattive generate possono destabilizzare e frammentare le molecole di PFAS. Questo processo, noto come "defluorurazione", rilascia gli atomi di fluoro dalla struttura dei PFAS, distruggendo efficacemente i composti e riducendo il loro impatto ambientale. Qui, vengono generate specie reattive dell'ossigeno come $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$, $\text{H}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, $\cdot\text{O}_2^-$, H_2 , O_2 , H_2O_2 ed elettroni acquosi (e^-_{aq}). Può degradare il 90% del PFOA a una concentrazione di 8,3 mg/l in 60 min in condizioni di laboratorio. Dopo il trattamento al plasma, una varietà di prodotti può essere rilevata: PFHpA, PFHxA, PFPeA, PFBA per il PFOA, e PFHxS e PFBS per il PFOS. Quei prodotti sono continuamente defluorurati a frazioni o ioni non fluorurati: CF_3COOH , CH_3COOH , HCOOH , F^- , e SO_4^{2-} . Poiché la rimozione dei PFAS basata sul plasma non solo degrada i composti bersaglio, ma li converte anche in sottoprodotti meno nocivi, come l'anidride carbonica e il fluoruro risulta essere un vantaggio rispetto agli altri metodi. Inoltre, il plasma può gestire i precursori dei PFAS. Questo spiega perché il plasma sia una profonda opzione di rimedio dei PFAS. Tuttavia, richiede alta tensione di circa 30 kV. Ciò può significare costi significativi per il trattamento su scala reale e problemi di sicurezza. Non c'è ancora letteratura sulla fattibilità economica di questa tecnologia.

Un approccio promettente basato sul plasma è l'uso di un "plasmatron ad arco scivolante" (gliding arc plasmatron), che crea un campo elettromagnetico rotante per scindere le molecole di PFAS. È stato dimostrato che questa tecnologia degrada efficacemente i PFAS nei campioni d'acqua, con l'ulteriore vantaggio di richiedere un apporto energetico relativamente basso rispetto ad altri metodi basati sul plasma.

Un'altra tecnica innovativa basata sul plasma è l'uso del "plasma freddo", che genera un gas attivato con elettroni energetici ma calore minimo. È importante notare che

la rimozione dei PFAS basata sul plasma non solo degrada i composti bersaglio ma li converte anche in sottoprodotti meno dannosi, come l'anidride carbonica e il fluoruro.

➤ **Degradazione sonochimica**

La sonochimica è un'altra opzione per la distruzione dei PFAS che utilizza le onde sonore come principale forza motrice. Il meccanismo dietro l'efficacia della sonolisi è primariamente attribuito alla generazione di condizioni estreme all'interno delle bolle di cavitazione che collassano. Attraverso le onde sonore, i PFAS sono rimediati all'interfaccia bolla/acqua. Le bolle che vengono create dall'onda sonora iniziano ad allargarsi finché raggiungono lo stadio di compressione quasi-adiabatica e collassano in seguito. Questo processo rilascia calore fino a 5000 K e alta pressione. Il calore condiziona un ambiente per la pirolisi dei PFAS che aderiscono all'area interfacciale della bolla di cavitazione. Il processo di pirolisi genera anche gruppi radicalici liberi, come $\bullet\text{H}$ e $\bullet\text{OH}$.

L'efficienza del processo sonochimico è grandemente dettata dalla potenza e frequenza utilizzate. Gli additivi sono combinati nel processo sonochimico per migliorare l'efficienza complessiva. La frequenza raccomandata varia da 202 kHz a 1000 kHz accoppiando una potenza di 12 kW (48). La sonolisi mostra promesse nell'ottenere alti tassi di rimozione (dall'85% a >99%) senza necessità di pretrattamento (49). In particolare, ad una frequenza di 500 kHz–1000 kHz e potenza 12 kW, il processo sonochimico può decomporre il 90,5% di PFSA, il 26,6% di PFCA e il 38,4% di FTS. Allo stesso modo, PFOS e PFOA vengono degradati rispettivamente al 12% e al 23%.

Il singolo processo sonochimico avviene in una durata piuttosto lunga (es. 13 ore). Pertanto, gli additivi vengono integrati nel processo di rimedio. Per esempio, il solfato di ferro poteva assistere il processo sonochimico per degradare completamente il PFOA in 90 min (48). Un vantaggio chiave della sonolisi è la sua capacità di bersagliare e degradare sia i composti PFAS genitori che le loro molecole precorritrici.

Altre tecnologie per la degradazione dei PFAS agiscono per separazione fisica o tramite calore estremo, senza necessariamente passare per la via dei radicali tipica delle AOP.

➤ **Degradazione termica**

- **Termolisi in acqua:** Il processo richiede calore elevato per la scissione della molecola di PFAS, poiché questi composti sono stabili al di sotto dei 300 °C. Per esempio, il PFOA non è stato degradato termicamente a temperature inferiori a 300 °C ma è stato completamente degradato con un trattamento di 6 ore a 370 °C. Pertanto, in generale, si può osservare che la degradazione dei PFAS è efficace a temperature superiori a 300°C ed è quasi completa a temperature superiori a 370°C.

In un altro esperimento, è stata osservata una degradazione quasi completa (99%) del PFOS a 900°C. Per cui, una degradazione efficace sia dei PFAS a catena corta che a catena lunga è più probabile tra gli 800 e i 900°C (4).

- **L'ossidazione in acqua supercritica (SCWO)** è emersa come una tecnologia all'avanguardia. Questo approccio innovativo sfrutta le proprietà uniche dell'acqua supercritica, uno stato in cui l'acqua è riscaldata e pressurizzata oltre il suo punto critico, per accelerare i processi di ossidazione. L'ossidazione in acqua supercritica, nota per le sue capacità di degradazione rapida, affronta sfide nella scalabilità. I sistemi SCWO possono ottenere una riduzione superiore al 99% nelle concentrazioni di PFAS. Inoltre, la SCWO offre un'alternativa sostenibile ed ecologicamente amichevole ai metodi di smaltimento tradizionali (49).

- **Termolisi nel suolo:** Quando si tratta di PFAS, il suolo viene riscaldato tra 500 e 600 °C per vaporizzare inquinanti organici come i PFAS dalla matrice del

suolo. Tutti i PFAS sono completamente decomposti se riscaldati a temperature di vetrificazione (1600-2000 °C) senza alcun sottoprodotto tossico. Esistono numerosi metodi per raggiungere le temperature di vetrificazione: termico, elettrico e al plasma. La vetrificazione in situ viene eseguita costruendo una zona di riscaldamento racchiusa da elettrodi di grafite impiantati nel terreno che trasmettono energia elettrica per riscaldare il suolo. Il trattamento termico ex-situ viene eseguito scavando il terreno contaminato e riscaldandolo in un forno rotante. Questo processo è più adatto per terreni altamente inquinati che sono troppo tossici per il trattamento con qualsiasi altra tecnica ed è impraticabile per la maggior parte delle comuni applicazioni di bonifica dei PFAS dove le concentrazioni non sono abbastanza elevate da rendere necessari trattamenti così drastici (4).

In generale la tecnologia di distruzione termica si riferisce all'uso dell'alta temperatura per incenerire e defluorurare i PFAS. Questa tecnologia spesso ha bisogno prima del supporto della tecnologia di separazione perché è incapace di gestire i PFAS in matrice liquida. La separazione tramite sorbimento e membrana è essenziale per separare i PFAS dall'acqua. Alta temperatura, fino a 700 °C, in un'atmosfera vaporizzata o N₂ sono i requisiti per mineralizzare i PFAS. In pratica, i PFAS sono inceneriti con additivi (es. Na⁺, Ca²⁺) per aumentare l'efficienza di mineralizzazione. Infatti, è stato studiato il tasso di recupero del fluoro mineralizzato inclusi PFOA, PFHxA e PFOS. A 700 °C, queste sostanze vengono recuperate rispettivamente al 30%, 46% e 72%. I tassi di recupero aumentano rispettivamente al 51%, 74% e 70% se i PFAS venivano adsorbiti preventivamente in carbone attivo granulare. L'aggiunta di NaOH aumentava i tassi di recupero rispettivamente al 74%, 91% e 90%. Sebbene l'incenerimento possa defluorurare efficacemente, c'è uno svantaggio importante. Durante il processo, vengono generati gas tossici, come diossine, furani ed emissioni di fluorocarburi ($\bullet\text{CF}$, $\bullet\text{CF}_3$, $\bullet\text{C}_2\text{F}_4$ e $\bullet\text{C}_3\text{F}_5$). Questa questione necessitava di essere indagata e risolta in studi futuri (48).

- **La combustione lenta (smouldering)** è emersa come altro metodo promettente e innovativo. Questa tecnica di bonifica avanzata utilizza il trattamento autosostenuto

per la bonifica attiva (STAR) per sfruttare il potere della combustione lenta per la distruzione dei contaminanti organici, inclusi i PFAS, incorporati in mezzi porosi. La tecnologia a combustione lenta rimuove efficacemente i PFAS (>90%) (49). Studi recenti hanno dimostrato l'efficacia della combustione lenta nel trattamento di suoli contaminati da PFAS e fanghi di depurazione. La tecnologia si è dimostrata efficace nel rimuovere completamente i composti PFAS, in particolare quelli con lunghezze di catena da 4 a 8 carboni, mostrando il suo potenziale per una bonifica completa. Un vantaggio chiave è la sua capacità di raggiungere elevati livelli di degradazione dei PFAS riducendo al minimo la generazione di sottoprodotti nocivi. Infatti, è possibile rimuovere efficacemente composti come il perfluoroottano sulfonato (PFOS) e l'acido perfluoroottanoico (PFOA) da fanghi e suoli, con una ritenzione minima di PFAS nelle ceneri e ridotte emissioni di sottoprodotti pericolosi come il fluoruro di idrogeno. Inoltre, la combustione lenta è stata esplorata come metodo scalabile e sostenibile per il trattamento dei PFAS negli impianti di trattamento delle acque reflue. L'applicazione nella rimozione dei PFAS offre una soluzione economica ed ecologica per affrontare la contaminazione da PFAS nelle risorse idriche.

- **Il frazionamento a schiuma (foam fractionation)** è emerso come una tecnologia altamente efficace e promettente. Questa tecnica di separazione a bolle adsorbitiva sfrutta le proprietà tensioattive uniche dei composti PFAS per rimuoverli selettivamente da matrici acquose. Il frazionamento a schiuma offre un'efficienza di rimozione dei PFAS che varia dal 63% all'84%. Il principio sottostante del frazionamento a schiuma è la tendenza dei PFAS a concentrarsi all'interfaccia aria-acqua. Quando l'aria viene fatta gorgogliare attraverso l'acqua contaminata, le molecole di PFAS si adsorbono preferenzialmente sulla superficie delle bolle ascendenti, formando uno strato di schiuma concentrata che può essere separata. I ricercatori hanno riportato in alcuni casi tassi di rimozione dei PFAS superiori al 90% (49). Uno dei vantaggi chiave del frazionamento a schiuma è la sua capacità di rimuovere direttamente i PFAS da matrici grezze e complesse, come il percolato di discarica, senza la necessità di

un ampio pretrattamento. Ciò rende la tecnologia particolarmente attraente per affrontare la contaminazione da PFAS in contesti ambientali difficili. Inoltre, il design compatto e modulare dei sistemi di frazionamento a schiuma consente una facile scalabilità e integrazione con le infrastrutture di trattamento dell'acqua esistenti. A differenza di altri metodi di trattamento che generano grandi volumi di rifiuti contenenti PFAS, il frazionamento a schiuma concentra i PFAS in un flusso di rifiuti piccolo e gestibile, riducendo i costi di smaltimento e l'impatto ambientale.

➤ **Degradazione biologica**

Per anni, la biotecnologia è stata creduta inefficace nel rimedio dei PFAS. Utilizzare i PFAS come unica fonte di carbonio per la costruzione cellulare è impegnativo per i microrganismi. La domanda di energia per rompere il legame C–F è superiore alla capacità dei microrganismi. Recentemente, alcuni ceppi batterici in condizioni anammox e anaerobiche sono emersi come fattibili per trasformare e degradare i PFAS. Il biorisanamento prevede l'uso di specie microbiche per l'efficace degradazione dei PFAS nel sito di contaminazione. Il risanamento biologico presenta diversi vantaggi rispetto agli approcci tradizionali, tra cui un uso di sostanze chimiche inferiore o nullo, il funzionamento a condizioni ambientali e il mantenimento/miglioramento della salute del suolo, nonché costi di capitale e operativi inferiori. I PFAS non vengono biodegradati facilmente nella maggior parte delle situazioni dalla maggior parte dei microrganismi. Tuttavia, è stato osservato che *P. aeruginosa*, *Acidimicrobium* sp., *P. parafulva* e *P. plecoglossicida* degradano il PFOS nel suolo. Il microrganismo aerobico "*Pseudomonas aeruginosa* ceppo HJ4", un batterio mesofilo a forma di bastoncello (30-37°C; intervallo di pH ottimale: 7–9), può causare una degradazione significativa (99%) del PFOS dai fanghi di trattamento delle acque reflue entro 48 ore di incubazione. D'altra parte, i batteri chemio-organoeterotrofi, lieviti e muffe potrebbero ridurre moderatamente PFOA e PFOS. Tramite la bioprospezione su terreni contaminati, è stato isolato un ceppo batterico capace di una degradazione del PFOS del 75% da terreno inquinato da

rifiuti petrolchimici. Il ceppo è stato identificato come *Pseudomonas plecoglossicida* 2,4-D sulla base delle sue proprietà fisiologiche, morfologiche e biochimiche e dell'analisi del gene 16S rRNA e filogenetica. *Pseudomonas plecoglossicida* e *Pseudomonas monteilii* sono i batteri strettamente correlati all'esemplare studiato (4). Oltre alla composizione batterica, fattori ambientali ottimali come la composizione della soluzione del suolo e il pH sono essenziali per un tasso di degradazione efficiente dei composti PFAS.

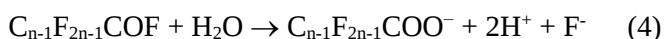
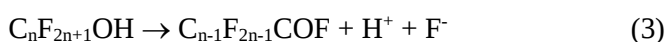
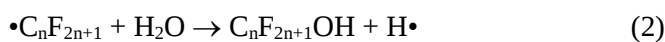
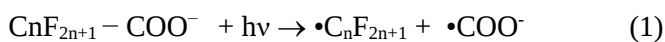
La maggior parte dei bioprocessi sono legati al meccanismo di ossidazione-riduzione che utilizza ferro e solfato. Per esempio, *Acidimicrobium* sp. può degradare il 60% di PFOA e PFOS a una concentrazione iniziale di 0,1–100 mg/l dopo 100 giorni. Il processo è condotto in presenza di ferro ferrico che si riduce alla forma ferrosa e utilizzando H_2 e ammoniaca come donatore di elettroni. Gli accettori di elettroni servono a defluorurare PFOA e PFOS.

I microrganismi aerobici e anaerobici impiegano più tempo rispetto alle altre tecnologie per degradare i PFAS. Almeno 100 giorni sono richiesti per eliminare il 70–80% dei PFAS iniziali. Questo può essere una sfida tecnica per le applicazioni pratiche. Recentemente, alcuni enzimi estratti hanno provato la loro capacità di degradare i PFAS a un ritmo veloce. Per esempio, la proteina di *Cannabis sativa* L. ha mostrato che può degradare il 98% di PFOS e PFHxS in solo 1 ora. Questo tempo è significativamente inferiore a quello dei microrganismi.

La degradazione del PFCA può essere descritta in quattro fasi sequenziali: decarbossilazione (Eq. 1), idrossilazione (Eq. 2), eliminazione (Eq. 3) e idrolisi (Eq. 4). Il PFCA possiede un gruppo carbossilico che è altamente induttivo. La porzione CF_2 che si collega al gruppo carbossilico dimostra un'alta reattività. La posizione α di questa porzione CF_2 viene colpita da e^- , e avviene il processo di defluorurazione. Il legame C–F viene allungato mentre F^- è sostituito da H^- e lo scambio H/F si conclude in questo modo. Allo stesso tempo il gruppo carbossilico viene scisso.

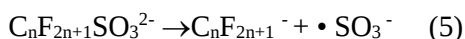
I PFCA possono anche essere scissi a livello di legame C–C formando PFCA a catena più corta. Meccanismi di degradazione simili accadono al PFCA a catena più

corta. Tuttavia, man mano che il PFCA diventa più corto, è meno probabile che venga degradato.



I percorsi di degradazione del PFSA differiscono dal PFCA a causa del gruppo di testa sulfonico. Il gruppo di testa viene scisso e sono identificati due gruppi di sottoprodotti: (i) PFSA a catena corta e polifluorurati; e (ii) PFCA a catena corta e polifluorurati. Il PFSA è degradato in tre fasi: desolfonazione (Eq. 5), scambio H/F e accorciamento della catena (Eq.6). La desolfonazione si riferisce alla scissione del legame C–S e forma un gruppo di testa carbossilico. Per questa ragione, i sottoprodotti del PFSA includono composti PFCA. Il legame C–S trasporta un'energia inferiore (272 kJ/mol) rispetto al legame C–C (346 kJ/mol).

Quindi, il gruppo di testa sulfonico può essere facilmente sostituito. Nel frattempo, avviene lo scambio H/F e crea composti polifluorurati. Il PFSA può anche essere rotto dalla scissione del legame C–C.



Tecnologia di degradazione	Target	Efficienza di degradazione	Consumo energetico	Costi
AOP				
Ossidazione Elettrochimica	Catena lunga PFOA, PFOS	Catena lunga >90-99% Catena corta ~ 50%	Moderato/Alto (5-100 kWh/m ³)	Elevati: elettrodi in BDD e soggetti a usura
Degradazione	Ampio	~ 100%	Moderato	Medi: bassi costi operativi se si usa luce

Fotocatalitica	(dipende dal catalizzatore)			solare, ma alti costi per i nanomateriali
Degradazione Chimica	Catena lunga PFOA UV<220 nm	~17-52%	Moderato	Medi: costi legati ai reagenti (ossidanti) e sostituzione lampade
Plasma	Catene lunghe, corte e precursori	>99%	Molto alto (alta tensione ~30 kV)	Elevati: costi di sicurezza e infrastruttura
Degradazione Sonochimica	Catene lunghe e precursori PFSA, FFCA, FTS	85% - 95%	Molto alto (potenza fino a 12 kW)	Elevati: tempi di trattamento lunghi fino a ~ 13 ore
DEGRADAZIONE TERMICA				
Termolisi e SCWO	Tutte le classi per T > 800-900 °C	~99%	Molto alto: calore/pressione estremi	Elevatissimi: corrosione e gestione gas tossici
Combustione lenta	Efficace su catene C ₄ -C ₈	> 90% - 100%	Basso: processo autosostenuto (STAR) dopo l'innesco	Sostenibili: economica per bonifiche in situ di matrici solide
FRAZIONAMENTO A SCHIUMA	Ampio	63% - 84% (fino a >90% in alcuni casi)	Basso: richiede solo aria compressa per il gorgogliamento	Bassi: design modulare e assenza di pretrattamenti complessi
DEGRADAZIONE BIOLOGICA	Ampio (PFOS 99%)	60% - 80%	Bassissimo	Molto bassi: richiede solo nutrienti, ma i tempi sono lunghissimi (mesi).

Tabella 11 Analisi comparativa delle principali tecnologie di degradazione dei PFAS. Il confronto include l'efficacia verso diverse lunghezze di catena, i rendimenti di mineralizzazione, i requisiti energetici e le principali limitazioni tecnico-economiche emerse dagli studi

6. Sottoprodotti di degradazione e tossicità

La degradazione (naturale o indotta) dei PFAS raramente porta subito a CO₂ e fluoro; spesso genera molti prodotti di trasformazione (TP) ancora persistenti e talvolta tossici. Durante i processi si prevede che la proliferazione di numerosi prodotti di trasformazione (TP) dei PFAS faccia aumentare il numero di PFAS sconosciuti, inclusi i "conosciuti ignoti" (known unknowns) che non sono stati ancora riportati nei database dei PFAS esistenti. La tossicità, della miscela risultante dopo la degradazione, non diminuisce automaticamente e può restare simile o persino aumentare a seconda dei composti formati.

➤ Degradazione biologica

La natura si occupa degli inquinanti ambientali attraverso la degradazione biologica, che si basa sulla capacità intrinseca degli organismi viventi (principalmente batteri e funghi, piante e lombrichi) e dei loro enzimi di degradare i legami chimici degli inquinanti, trasformandoli in composti innocui.

La biodegradazione può raggiungere una degradazione completa ed è economicamente vantaggiosa, ecocompatibile e sostenibile. Tuttavia, gli inquinanti sintetici spesso presentano una chimica nuova per i microrganismi, il che implica che questi debbano acquisire la capacità di degradare i nuovi composti. Ciò è vero per gli organoclorurati che presentano una biodegradazione ben caratterizzata, ma per i composti organofluorurati, in particolare le strutture polifluorate, la degradazione microbica è nota, ma rara in natura. Per cui si potrebbe considerare una degradazione basata sull'uso di enzimi per la degradazione di composti bersaglio, la quale offre vantaggi come il funzionamento a basse o alte concentrazioni di inquinanti, una minore produzione di fanghi, una minore energia richiesta e può essere applicata a una vasta gamma di inquinanti. D'altra parte, durante il biorisanamento, la conformazione dell'enzima può cambiare a causa di condizioni ambientali sfavorevoli, la catalisi è costosa, l'enzima non può essere riutilizzato e possono formarsi sottoprodotti solubili nocivi. Tali difetti possono essere evitati immobilizzando l'enzima su supporti e insolubilizzando l'enzima.

Altri fattori che incidono sull'efficienza di una degradazione biologica sono la posizione e il grado di insaturazione dei PFAS, la loro struttura lineare o ramificata e i microrganismi che riescono a gestire la tossicità del fluoro. Infatti, la maggior parte dei PFCA è neutra e resistente alla biodegradazione. Essi costituiscono un'alta percentuale dei prodotti terminali della biotrasformazione microbica di diversi gruppi di PFAS e rappresentano una porzione considerevole dei PFAS presenti nell'ambiente. Il PFOA è il PFCA più studiato ed è estremamente recalcitrante alla trasformazione microbica e alla defluorurazione. La degradazione degli alcoli fluorotelomerici (FTOH) $[F(CF_2)_n CH_2 CH_2 OH]$ è stata ampiamente citata come fonte di PFOA e altri PFCA nell'ambiente, attirando molta attenzione su questa

classe rispetto ad altri PFAS. A differenza di alcuni PFAS, la degradazione microbica degli FTOH è relativamente rapida (da pochi giorni a settimane), generando aldeidi e PFCA in condizioni aerobiche. I fluorotelomeri solfonati (FTSA) sono probabilmente i precursori di FTOH più comuni e studiati. Gli FTSA possono essere introdotti direttamente nell'ambiente o possono formarsi da reazioni di biotrasformazione microbica di altri precursori a monte della catena, come i fluoroalchiltioammido solfonati e i fluoroalchilbetaina solfonati.

I prodotti di trasformazione che sono costantemente identificati includono aldeidi fluorotelomerici iniziali (FTAL), acidi carbossilici fluorotelomerici (FTCA), acidi carbossilici fluorotelomerici insaturi (FTUCA), PFOA e PFCA a catena corta (PFHeA, PFHxA, PFBA e PFHpA).

La biotrasformazione aerobica del 6:2 FTSA nel fango attivo dei WWTP ha portato agli stessi prodotti di trasformazione del 6:2 FTOH, vale a dire il 5:2 FTOH, il 5:2 chetone e i PFCA a catena corta. Altre classi di composti che vengono trasformati microbicamente in FTOH sono gli esteri di fluorotelomero come il monoestere stearato di fluorotelomero e l'estere citrato di fluorotelomero.

Per quanto riguarda i derivati della perfluoroalcan sulfonammide al momento dello smaltimento, la loro biodegradazione ambientale può aggiungersi al carico di PFCA e PFSA poiché sono stati rilevati come prodotti terminali della biotrasformazione delle sulfonammidi. In particolare, questi composti sono stati studiati come precursori del PFOS (62).

Il fango attivo proveniente da WWTP municipali su scala reale, dopo il trattamento a fanghi attivi, è stato responsabile della minore concentrazione dei PFAS a catena più corta (PFHxA (perfluoroesanoato) e PFHxS), il che punta al fatto che i microrganismi del fango attivo possono degradare i PFAS più idrofili e mobili a catena di carbonio più corta (63). Tuttavia, la tossicità dei TP supera quella dei composti genitori, e la tossicità aumenta con l'incremento delle fasi di trasformazione. In particolare, i TP con catene di carbonio fluorurate mostrano una tossicità marcatamente superiore rispetto a quelli privi di tali catene (64).

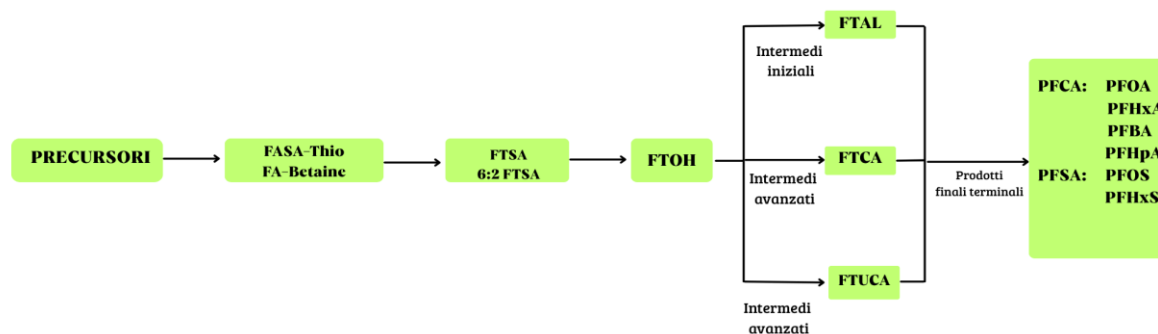


Figura 17: Schema logico dei percorsi di biotrasformazione microbica dei PFAS. Il diagramma illustra un esempio di scomposizione sequenziale dei precursori complessi (FASA-Thio e FA-Betaine) in intermedi fluorotelomerici (FTSA e FTOH), fino alla formazione dei prodotti terminali persistenti (PFCA e PFSA).

➤ Plasma, trattamento UV e irraggiamento gamma

- Plasma e trattamento UV

Il trattamento UV è stato impiegato per simulare i processi naturali di trasformazione dei PFAS in condizioni di laboratorio controllate, mentre il trattamento al plasma è stato utilizzato per studiare i percorsi di degradazione ingegnerizzati.

In termini di TP è possibile individuare ad alta abbondanza i PFOS sotto trattamento al plasma, mentre il trattamento UV ha rivelato una trasformazione significativa di PFAS noti in diversi TP sconosciuti, evidenziando percorsi precedentemente non caratterizzati critici per la comprensione delle dinamiche di degradazione dei PFAS.

Il trattamento al plasma ha facilitato un'estesa decomposizione del PFOS, rivelando nuovi percorsi di degradazione che coinvolgono meccanismi sia di accorciamento che di allungamento della catena. Infatti, centinaia di tentativi di TP del PFOS sono stati identificati all'interfaccia plasma-gas-liquido. I PFAS idrofili a catena corta

sono noti per persistere sotto trattamento al plasma a causa del loro limitato accumulo all'interfaccia plasma-gas-liquido, rendendoli meno suscettibili a essere decomposti dalle specie reattive. Tuttavia, i TP idrofili emergenti e sconosciuti del PFOS sono raramente identificati. Soprattutto, l'identificazione di questi TP, che sfuggono al robusto trattamento al plasma e persistono in soluzione acquosa, è essenziale per valutare i PFAS residui e la qualità dell'acqua post-trattamento.

Rispetto al legame C-F terminale (-CF₃, 118,7 kcal/mol di BDE), i legami C-F della catena centrale con basse BDE (-CF₂-, 104,4-106,5 kcal/mol di BDE) sono suscettibili alla scissione quando reagiscono con e⁻_{aq} generati durante il trattamento al plasma. Coerentemente con l'aumento dell'idrofilia dei TP, TP ricchi di ossigeno sono stati identificati in alta abbondanza. Si presume che le specie reattive dell'ossigeno (ROS), come •OH, reagiscano con i TP ridotti da e⁻_{aq}. Infine, l'integrazione di e⁻_{aq} riducenti e ROS potrebbe migliorare la decomposizione del PFOS in soluzione acquosa. La riduzione iniziale del PFOS da parte di e⁻_{aq} ha ottenuto una defluorurazione graduale tramite processi di scambio H/F, generando C₈H₂F₁₆O₃S, C₈H₃F₁₅O₃S, C₈H₄F₁₄O₃S e C₈H₅F₁₃O₃S. La successiva astrazione di OH indotta dalle ROS ha prodotto TP idrofili, inclusi C₈H₃F₁₅O₄S, C₈H₃F₁₅O₅S, C₈H₄F₁₄O₄S, C₈H₄F₁₄O₅S, C₈H₅F₁₃O₅S. In seguito allo scambio H/F e all'astrazione di OH, i processi di deidrogenazione e deidratazione hanno generato TP piruvato come C₈HF₁₅O₃S, C₈HF₁₅O₄S e C₈H₂F₁₄O₅S, che si suppone portino alla formazione di TP carbossilici (es. PFOA) (65). Si è ottenuta in questo modo la trasformazione da PFOS a PFOA. Dopodiché si verifica lo scambio H/F del PFOA dal quale sono stati identificati 12 TP idrossilati e piruvato, inclusi C₈H₃F₁₃O₄ e C₈HF₁₃O₃.

Sotto trattamento UV sono stati confermati anche TP di PFAS a catena corta (es. PFHpA, PFHxA, PFPeA, PFBA, PFPrA e TFA). È importante però sottolineare la persistenza dei PFAS sotto trattamento UV rispetto al trattamento al plasma. Inoltre, il trattamento al plasma si dimostra più fattibile per PFAS ad alta concentrazione in seguito a processi di concentrazione (es. filtrazione a membrana o frazionamento a schiuma), data la sua efficienza di rimozione ed efficienza energetica. Tuttavia, i TP idrofili possono sfuggire al trattamento anche con un'elevata efficienza di rimozione.

- Irraggiamento gamma

Uno dei vantaggi delle tecnologie di ossidazione/riduzione chimica basate sull'irraggiamento (cioè l'uso di radiazioni ionizzanti) è che le specie reattive possono essere generate dall'acqua stessa, senza richiedere l'aggiunta di reagenti.

Ci sono stati diversi studi che hanno studiato l'uso dell'irraggiamento gamma, del fascio di elettroni per degradare i PFAS. In particolare, è stato esaminato l'irraggiamento gamma del PFOA in funzione del pH, della saturazione di ossigeno, e sono state identificate le specie reattive con esperimenti con scavenger (spazzini), osservando una mineralizzazione del 99% del PFOA. È stata osservata la formazione e la successiva degradazione di acidi perfluorocarbossilici a catena più corta (PFCA).

Si ipotizza comunemente che la fase iniziale sia l'attacco dell'elettrone acquoso al PFAS, generando una molecola di PFAS radicalica con doppia carica negativa. Questa specie radicalica di PFAS si traduce poi nell'espulsione del gruppo funzionale o nell'espulsione di un fluoruro alcolico (α -fluoruro). Le fasi successive prevedono l'attacco del radicale PFAS risultante parzialmente trasformato con una varietà di specie radicaliche, che a loro volta si degradano in PFCA (acidi carbossilici per- e polifluorurati) a catena più corta.

Inoltre, in diversi studi è stato dimostrato che la decomposizione radicalica del PFOS, del PFOA e, in misura minore, del 6:2 FTS, nonché di una serie di PFCA e PFSA varia a seconda della lunghezza della catena e se essa si presenta in forma lineare o ramificata. Questa maggiore suscettibilità è probabilmente dovuta ai legami C-F terziari presenti nell'isomero ramificato -CF₃, che hanno un'affinità elettronica più elevata rispetto alle loro controparti a catena lineare.

La degradazione iniziale del PFOS avviene a seguito dell'attacco da parte degli elettroni acquosi generati, questo attacco risulta essere più facile per un PFOS ramificato (Fig. 18). Sebbene la degradazione iniziale dei PFAS possa comportare la formazione di PFCA a catena più corta quantificabili, vi è il potenziale per la creazione di diversi prodotti fluorurati non quantificabili. Infatti, sono state identificate anche diverse molecole di PFOS sostituite, con sostituzioni che includono -F/+H, -F/+OH, -F/+CH₃, -F/+OCH₃ e -F/+C₂H₅O₂ (66).

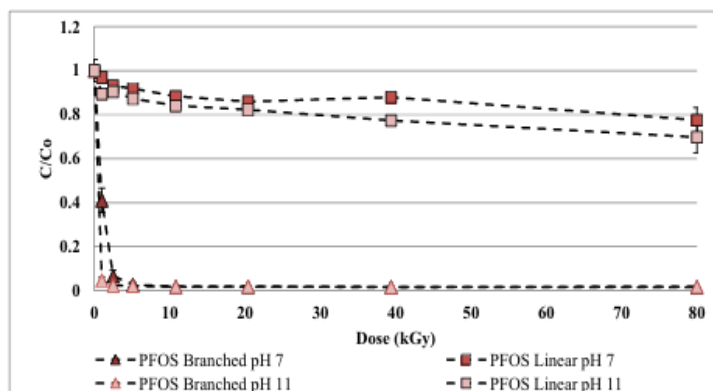


Figura 18: Degradazione del PFOS ramificato e lineare in funzione dell'irraggiamento (1,9 mgPFOS/L). Elucidating degradation mechanisms for a range of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) via controlled irradiation studies. Autorizzato da D. Patch et al., 2022, Science of the Total Environment, 832, pag. 5, Elsevier)

La degradazione del PFOS si traduce in aumenti iniziali del PFBA prima di qualsiasi altro PFCA quantificato. Tuttavia, l'aumento iniziale del PFBA sembra essere più rapido della perdita di PFOA, suggerendo una potenziale perdita di fluoruro e ossidazione del centro della catena del PFOS, o la degradazione di impurezze fluorurate a catena più corta. Tra i prodotti di trasformazione del PFOS non quantificati, l'identificazione di un massimo di cinque scambi -F/+H è estremamente interessante in quanto indica la facilità con cui possono verificarsi cinque scissioni eterolitiche del legame C-F rispetto a una scissione omolitica del legame C-C.

Dalla degradazione del PFOA rispetto al PFOS, che presenta quantità minori di PFCA quantificati a seguito della degradazione, sono state trovate grandi concentrazioni di PFCA a catena più corta. Sono state rilevate anche tracce di PFAS C₃ e C₂, ma le loro concentrazioni erano troppo basse per essere quantificate. Il restante bilancio di massa del PFOA degradato consiste nei diversi prodotti di degradazione fluorurati non quantificabili identificati, inclusi il PFOA con scambio -F/+H, con scambio -F/+OR e alchilato. Inoltre, è stato riscontrato che il PFOA subisce solo un massimo di due trasformazioni -F/+H, con il primo scambio -F/+H che presenta un'intensità maggiore di quasi due ordini di grandezza rispetto al secondo scambio -F/+H. Questo contrasta con il PFOS, che ha subito un totale di cinque scambi -F/+H. Ciò suggerisce che, mentre il PFOS subisce molteplici scambi -F/+H in seguito all'attacco da parte di elettroni acquosi, la maggior parte del PFOA

si trasformerà attraverso una via separata. Sulla base dei prodotti di trasformazione identificati e delle tendenze nella loro comparsa, questa via è probabilmente una via di trasformazione con accorciamento della catena. Sulla base della somma dei PFCA generati a seguito della degradazione, la via di accorciamento della catena è un meccanismo di trasformazione principale per il PFOA ma un meccanismo di trasformazione secondario per il PFOS. La degradazione del PFOA è risultata statisticamente simile tra l'intervallo di concentrazioni e pH utilizzati (Fig. 19) (66).

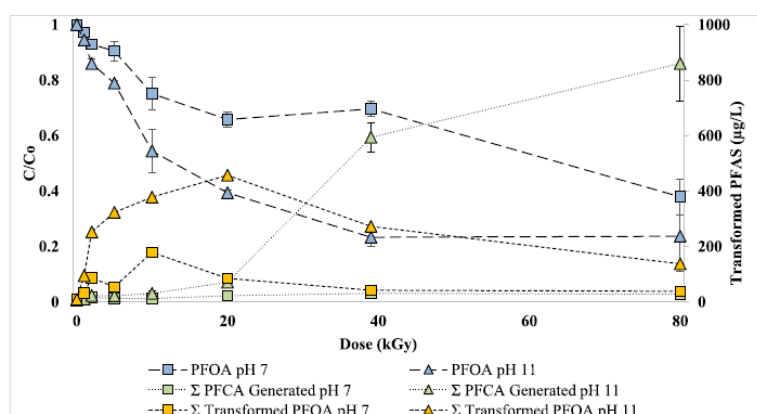


Figura 19: Degradazione del PFOA con successiva generazione di PFCA quantificati e prodotti di trasformazione del PFOA semi-quantificati a pH7 e 11. Asse Y a sinistra per il PFOA e asse Y a destra per PFCA e PFOA trasformato. Elucidating degradation mechanisms for a range of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) via controlled irradiation studies. Autorizzato da D. Patch et al., 2022, Science of the Total Environment, 832, pag. 6, Elsevier).

L'andamento cinetico di degradazione per il 6:2 FTS è paragonabile all'andamento cinetico di degradazione del PFOS, il che fornisce informazioni sul loro meccanismo di degradazione, poiché i due composti sono strutturalmente identici ad eccezione della saturazione del fluoro. Per il 6:2 FTS non sono stati trovati PFCA a catena più corta nelle prove ad alta concentrazione sia a pH 7 che a 11. Tuttavia, similmente a quelli trovati a seguito della degradazione di PFOA e PFOS, sono stati identificati diversi prodotti di degradazione fluorurati non quantificabili, inclusi il 6:2 FTS con scambio -F/+H, il 6:2 FTS alchilato e il 6:2 FTS sostituito con alcol/alcolssi. Come per il PFOS, è stato riscontrato che il 6:2 FTS subisce un consistente scambio -F/+H, con il verificarsi di ulteriori sei sostituzioni. La mancanza di PFCA a catena più corta identificati a seguito della degradazione del 6:2 FTS è dovuta alla presenza di metanolo, che cattura i radicali ossidrilici. Per i fluorotelomeri, i radicali ossidrilici

consentono il verificarsi di un meccanismo di astrazione dell'idrogeno, con conseguente formazione di una molecola di fluorotelomero radicalica che può subire una reazione successiva, tra cui la sostituzione, la formazione di un doppio legame o l'eliminazione del gruppo funzionale (Fig. 20).

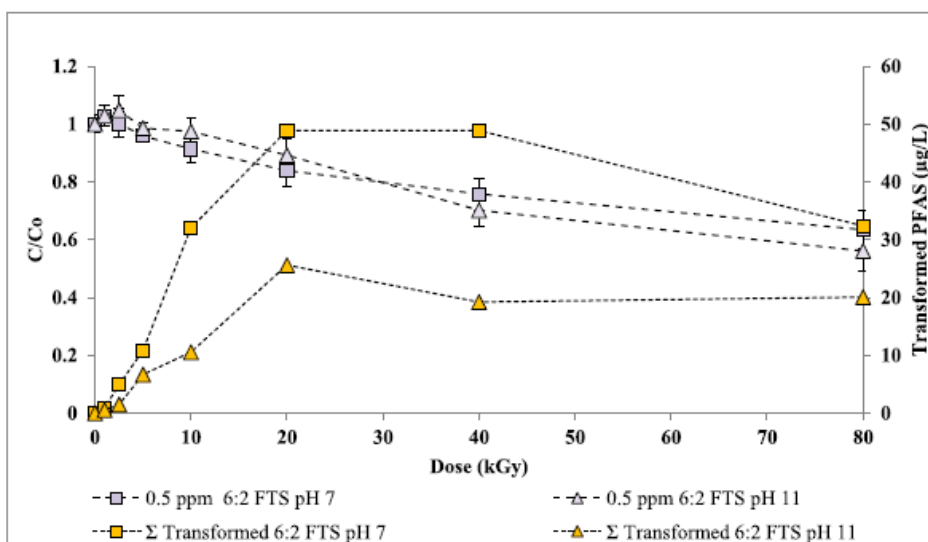


Figura 20: Degradazione del 6:2 FTS con successiva generazione di prodotti di trasformazione del 6:2 FTS semi-quantificati a pH 7 e 11. Asse Y a sinistra per il 6:2 FTS, asse Y a destra per il 6:2 FTS trasformato. Elucidating degradation mechanisms for a range of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) via controlled irradiation studies. Autorizzato da D. Patch et al., 2022, Science of the Total Environment, 832, pag. 7, Elsevier).

Questi risultati mostrano che il PFOA si degrada più facilmente del PFOS, confermando le osservazioni secondo cui il gruppo funzionale solfonato per il 6:2 FTS e il PFOS svolge un ruolo maggiore nella sua resistenza alla degradazione rispetto all'entità della sua fluorurazione.

➤ Degradazione termica

I PFAS, famosi per il loro forte legame C-F, richiedono temperature critiche per la rottura dei loro legami. Tra i metodi di degradazione termica, rispetto all'incenerimento, la mancanza di ossigeno consente alla pirolisi di distruggere i composti a temperature inferiori e riduce i costi energetici e le emissioni di gas serra.

Alcuni studi hanno dimostrato che la pirolisi a 475 °C per 30 min è tanto efficace (99.9%) quanto l'ossidazione termica in aria nel degradare i PFAS nei suoli

contaminati. Questi dati fanno riferimento alla perdita dei contaminanti PFAS iniziali, ma la formazione di prodotti di degradazione incompleta di PFAS nei processi termici richiede una stretta attenzione, specialmente dal momento che alcuni possono essere gas serra.

Sottoponendo il PFOA a due step di pirolisi è stato osservato che è volatilizzato nel primo passaggio (150–200 °C) e la scomposizione principale è stata osservata nel secondo passaggio alla temperatura di 200–500 °C. Il suo prodotto di decomposizione primario è il perfluoro-1-eptene (C_7F_{14}). Ulteriori prodotti di scomposizione minori costantemente osservati durante gli esperimenti di pirolisi includevano CO_2 , perfluoro-(metilcicloesano) (C_7F_{14}) identificato provvisoriamente, e un composto C_6HF_{13} (67). L'identificazione dei prodotti è coerente con la letteratura indicando che i perfluoroalcheni sono comuni prodotti di pirolisi dei PFCA a catena più lunga.

La presenza con il PFOA dello ione $[CHO_2]^+$, il quale è caratteristico per i carbossilati, consente di attribuire un'iniziale volatilizzazione dei PFCA. Successivamente non è stato più individuato questo frammento, ma altri ioni caratteristici dei PFAS hanno indicato la presenza del prodotto di scomposizione. Tutti i prodotti di scomposizione dei PFCA si sono evoluti all'interno dello stesso intervallo di temperatura (280–380 °C) indipendentemente dalla lunghezza della catena del composto di partenza. Tuttavia, sono state osservate differenze nel pattern di frammentazione a seconda della lunghezza della catena. I prodotti di scomposizione formati sono del tipo C_3 , C_4 e alcheni perfluorurati con ioni molecolari caratteristici. In particolare, i principali prodotti della scomposizione termica per il PFPrA sono stati provvisoriamente identificati come C_2F_2 , CO_2 e C_3F_6 . È stato ulteriormente analizzato il PFBA ed è stata confermata la presenza di PFBA nel primo passaggio e il suo prodotto di scomposizione perfluoro-1-propene (C_3F_6 , MW 150), che era più abbondante nel secondo passaggio. Come per gli altri acidi perfluorurati, si è osservata CO_2 corrispondente al percorso di decarbossilazione (67).

I perfluorurati-1-alcheni sono stati costantemente osservati come il principale prodotto di scomposizione termica dei PFCA insieme alla CO_2 come prodotto della decarbossilazione e alla perdita di HF. Questo corrisponde anche alla decomposizione del PFOA su carbone attivo granulare (GAC) che indica una perdita iniziale di un atomo di fluoro e del gruppo $-\text{COOH}$, formando un radicale perfluorocarbonico, un percorso che comporta la decarbossilazione iniziale attraverso la scissione del legame C–C, probabilmente tramite processi omolitici, eterolitici o di eterolisi, e la successiva perdita di fluoro.

I principali prodotti osservati solo ad alte temperature includevano SO_2 , CO_2 , alcani perfluorurati e alcheni. I prodotti di scomposizione specifici del PFBS sono stati identificati come tetrafluoroetene, CO_2 , ottafluoro-2-butene e SO_2 . Prodotti simili sono stati osservati per il PFHxS, eppure invece di C_4F_8 , il C_6F_{12} è stato provvisoriamente identificato come esene perfluorurato, corrispondente alla perdita del gruppo solfonato. Pertanto, i risultati suggeriscono la necessità di temperature più elevate o tempi di residenza più lunghi per la scomposizione completa dei solfonati fluorurati.

L'HFPO-DA, un'alternativa al PFOA, ha dimostrato un comportamento termico simile ai PFCA. La sua volatilizzazione si è verificata a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e la pirolisi a circa $300\text{ }^\circ\text{C}$.

Nella prima parte di volatilizzazione sono stati individuati i seguenti ioni $[\text{CHO}_2]^+$, $[\text{CF}_3]^+$ e $[\text{C}_3\text{F}_7]^+$, insieme a ioni specifici dell'HFPO-DA come $[\text{C}_5\text{HF}_{11}\text{O}]^+$ e $[\text{C}_5\text{HF}_{10}\text{O}]^+$, corrispondenti alla perdita di CO_2 e di un atomo di fluoro. Ioni specifici sono stati attribuiti rispettivamente ai frammenti $[\text{C}_2\text{F}_3\text{O}]^+$ e $[\text{C}_2\text{HF}_4\text{O}]^+$.

Il prodotto di decomposizione primario, nel secondo passaggio ($200\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$), è stato provvisoriamente identificato come 1,1,1,2,2,3,3-eptafluoro-3-[(trifluoroetenil)ossi]-propano e si forma per perdite di CO_2 e HF e successiva formazione di un doppio legame.

L'8:2 FTOH, un membro degli alcol perfluorurati, è un composto semivolatile rilevato in vari ambienti. La sua volatilizzazione si è verificata a $100\text{ }^\circ\text{C}$ e la pirolisi

a 500 °C Uno dei prodotti principali che è stato identificato è 1H,1H,2H-perfluoro-1-decene $C_{10}H_3F_{17}$ e ioni come $[C_3H_5F_2O]^+$.

Le Figure 21a e 21b mostrano rispettivamente i percorsi generali per i meccanismi di scomposizione dei PFCA e dei sali. I PFCA si scompongono perdendo simultaneamente HF e CO_2 formando un alchene perfluorurato come prodotto principale, mentre i sali solfonici perdono SO_2 e formano anch'essi un alchene fluorurato. Gli eteri, rappresentati dall'HFPO-DA, subiscono probabilmente lo stesso meccanismo di scomposizione dei PFCA per formare il principale prodotto di scomposizione (Figura 21c). Ovviamente, prodotti di scomposizione minori a più basso MW sono stati probabilmente formati da una ricombinazione radicalica. Gli alcoli, rappresentati dall'8:2 FTOH (Fig. 21d), si sono scomposti in vari prodotti ed è stata identificata la formazione di un alchene fluorurato, l'1H,1H,2H-perfluoro-1-decene ($C_{10}H_3F_{17}$, MW 446).

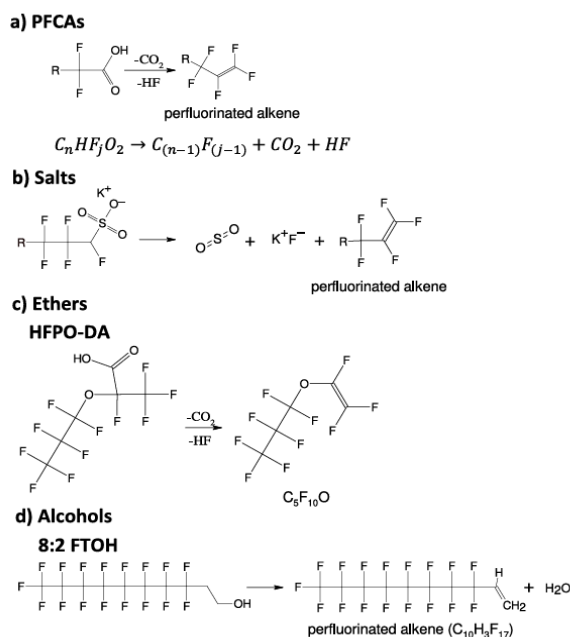


Figura 21: Percorsi di degradazione proposti. a) meccanismo di degradazione generale dei PFCA che mostra la formazione del prodotto principale, il perfluoroalchene, formato da una perdita simultanea di HF e CO_2 , b) percorso generale dei sali che formano SO_2 e perfluoroalchene, c) eteri rappresentati da HFPO-DA che subiscono una perdita simultanea di HF e CO_2 per formare il prodotto principale, d) formazione di alchene fluorurato formato dalla disidratazione dell'alcool. Investigation of Real-Time Gaseous Thermal Decomposition Products of Representative Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). Autorizzato da K. Litvanová et al., 2025, American Chemical Society, 36, 108-118, Journal of the American Society for Mass Spectrometry.

Le tecniche comuni di degradazione seguono una via di degradazione con accorciamento della catena. Per esempio, nel caso del PFOA si hanno prodotti di degradazione acidi contenenti PFCA a catena corta residui e un gran numero di ioni fluoruro. Sulla base dei rapporti sui singoli PFCA, questi PFCA a catena corta mostrano una tossicità acuta inferiore rispetto al PFOA, ma si accumulano anche negli organismi ed esibiscono una capacità di interferenza endocrina. Inoltre, interazioni imprevedibili possono verificarsi tra i PFCA di nuova produzione o altri prodotti di degradazione. Di conseguenza, valutare i rischi di tali campioni rimane una sfida. Il test LC50 si concentra esclusivamente sulla letalità e non riesce a cogliere gli effetti avversi non letali a concentrazioni rilevanti per l'ambiente.

I PFCA hanno anche mostrato un accumulo selettivo tra i diversi organi. La sequenza di concentrazione è la seguente: sangue > fegato > intestino > cervello ~ muscolo > ovaie. Nel fegato, i PFCA interagiscono con le proteine che legano gli acidi grassi, e il loro coinvolgimento nella circolazione enteroepatica prolunga la loro ritenzione nel corpo, aumentando il rischio di danni al fegato. Rispetto al PFOA originale, i prodotti di degradazione hanno causato una maggiore inibizione della crescita. La soluzione originale di PFOA non ha avuto un impatto così significativo quanto quello dei prodotti di degradazione, i quali hanno nettamente aumentato il tasso di immobilizzazione (68). Pertanto, la degradazione del PFOA dovrebbe mirare alla completa mineralizzazione piuttosto che alla mera rimozione delle molecole di PFOA.

Per quanto riguarda il fluoruro, negli organismi si deposita in ultima analisi nelle ossa, dove può alterare la struttura minerale, portando a una mineralizzazione eccessiva e a un aumentato rischio di fratture. Altri studi, invece, hanno riscontrato una tossicità su organismi acquatici dovuti alla presenza dei sottoprodotti del 8:2 FTOH come l'acido telomerico 10:2-FTCA, il quale provoca gravi alterazioni negli ormoni sessuali. Quindi è stato possibile confermare che in alcuni casi i prodotti di degradazione hanno aumentato la tossicità attraverso percorsi biologici distinti da quelli dei composti originari.

7. Conclusioni

L'analisi condotta in questo lavoro di tesi evidenzia come il problema dei PFAS sia passato da una questione puramente industriale a una vera e propria emergenza ambientale e sanitaria su scala globale. La straordinaria stabilità del legame Carbonio-Fluoro, che ne ha decretato il successo commerciale nel secolo scorso, rappresenta oggi il principale ostacolo per la loro eliminazione. Come emerso le tecnologie tradizionali non sono più considerate risolutive perché sebbene queste tecniche siano efficaci nel sequestrare i PFAS dalle acque reflue, esse generano rifiuti concentrati che richiedono a loro volta una gestione complessa, rischiando di trasferire semplicemente l'inquinamento da una matrice all'altra.

La vera sfida risiede dunque nel passaggio dalla rimozione alla degradazione definitiva. Le tecnologie di ossidazione avanzata (AOP) analizzate come l'ossidazione elettrochimica, la fotocatalisi e il plasma hanno dimostrato potenzialità straordinarie nel rompere la ricalcitante catena fluorurata. Tuttavia, la ricerca evidenzia che l'efficienza di questi processi è spesso ostacolata dalla complessità delle matrici acquose reali e dall'elevato consumo energetico richiesto per la completa mineralizzazione. In questo scenario, un limite critico è rappresentato dalla degradazione incompleta: reazioni parziali rischiano infatti di generare sottoprodotti di trasformazione (TP) a catena corta o ultra-corta. Tali molecole presentano un'ecotossicologia complessa e ancora parzialmente investigata, caratterizzata da un'elevatissima mobilità nei corpi idrici e dalla capacità di indurre stress ossidativo, tossicità epatica e severe anomalie nello sviluppo embrionale e riproduttivo degli organismi esposti. È apparso inoltre chiaro come i PFAS a catena corta e i relativi sottoprodotti strutturali rappresentino una sfida ancora aperta, essendo più mobili e resistenti ai trattamenti rispetto ai loro predecessori a catena lunga come il PFOA e il PFOS. Il futuro della ricerca dovrà focalizzarsi sulla sinergia tra materiali e tecnologie. Una delle frontiere più promettenti riguarda l'integrazione di materiali adsorbenti avanzati, come le MOF (Metal-Organic Frameworks) o i COF (Covalent

Organic Frameworks), con processi degradativi. L'obiettivo è creare sistemi in cui il materiale prima concentra i PFAS e poi ne facilita la degradazione in situ (ad esempio tramite fotocatalisi solare), riducendo drasticamente i costi energetici.

In conclusione, contro i "forever chemicals" è richiesto un impegno multidisciplinare che coniughi chimica dei materiali e ingegneria dei processi. Solo attraverso l'integrazione di sistemi di monitoraggio capillari e tecnologie di degradazione a circuito chiuso sarà possibile restituire integrità agli ecosistemi idrici.

ABBREVIAZIONI

PFAS	Sostanze per- e polifluoroalchiliche
PFCA	Acidi perfluoroalchil carbossilici
PFSA	Acidi perfluoroalchil solfonici
PFAA	Acidi perfluoroalchilici
PEPE	Perfluoropolietere
PFHxS	Acido perfluoroesano solfonico

PFHxA	Acido perfluoroesanoico
PFOS	Acido perfluorooottano solfonico
PFAI	Ioduri di perfluoroalchile
PFEI	Ioduri di perfluoroetile
TFE	Tetrafluoroetilene
PFOA	Acido perfluorooottanoico
PFOS	Acido perfluorooottano solfonico
PFNA	Acido perfluorononanoico
PFBA	Acido perfluorobutanoico
PFBS	Acido perfluorobutano solfonico
FTOH	Alcoli fluorotelomerici
FASA	Perfluorooottano sulfonammidi
FASE	Perfluorooottano sulfonammido etanoli
PFUnDA- PFUndA- PFUnA	Acido perfluoroundecanoico
LC-PFCA	Acidi perfluoroalchil carbossilici a catena lunga
PFOSF	Perfluorooottano sulfonil fluoruro
PFDA- PFDeA	Acido perfluorodecanoico
PFDoDA- PFDoA	Acido perfluorododecanoico
PFHpA	Acido perfluoroeptanoico
ADV-N2	Ammonio 4,8-diossa-3H-perfluorononanoato
cC6O4	Ammonio 2,2,3-trifluoro-3-(pentafluoroetossi)propionato
HFPO-DA	Ossido di esafluoropropilene acido dimero
PFPS	Acido perfluoropentano solfonico
PFNS	Acido perfluorononano solfonico
PFHpS	Acido perfluoroeptano solfonico
PFPeS	Acido perfluoropentansolfonico
TFA	Acido trifluoroacetico
FTSA	Acido solfonico fluorotelomerico
FTCA	Acido carbossilico fluorotelomerico
FTAL	Aldeide fluorotelomerica
FTUCA	Acido carbossilico insaturo fluorotelomerico

PFHeA	Acido perfluoroeptanoico
PFHxA	Acido perfluoroesanoico
PFPrA	Acido pentafluoropropionico
FTS	Solfonato fluorotelomerico

Riferimenti

1. *Per- and polyfluoroalkyl substances in water and wastewater: A critical review of their global occurrence and distribution.* **S. Kurwadkar, J. Dane, S. R. Kanel, M. N. Nadagouda, R. W. Cawdrey, B. Ambade, G. C. Struckhoff, R. Wilkin.** 2022, Sci Total Environ, Vol. 809, p. 151003.
2. *Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins.* **R. C. Buck, J. Franklin, U. Berger, J. M Conder, I. T. Cousins, P. de Voogt, A. A. Jensen, K. Kannan, S. A. Mabury and S. P. J. van Leeuwen.** 2011, Integrated Environmental Assessment and Management, Vol. 7, pp. 513-541.
3. *Physicochemical properties and interactions of perfluoroalkyl substances (PFAS) - Challenges and opportunities in sensing and remediation.* **S. C. E. Leung, D. Wanninayake, D. Chen, N. Nguyen, Q. Li.** 2023, Elsevier, Vol. 905, p. 166764.
4. *Per/polyfluoroalkyl substances production, applications and environmental impacts.* **R. Dhore, G. S. Murthy.** 2021, Elsevier, Vol. 341, p. 125808.
5. *Detection of Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) in U.S. Drinking Water Linked to Industrial Sites, Military Fire Training Areas, and Wastewater Treatment Plants.* **X. C. Hu, D. Q. Andrews, A. B. Lindstrom, T. A. Bruton, L. A. Schaider, P. Grandjean, R. Lohmann, C. C. Carignan, A. Balan, C. P. Higgins, and E. M. Sunderland.** 2016, Environmental Science & Technology Letters, Vol. 3, pp. 344-350.
6. *The concept of essential use for determining when uses of PFASs can be phased out.* **I. T. Cousins, G. Goldenman, D. Herzke, R. Lohmann, M. Miller, C. A. Ng, S. Patton, M. Scheringer, X. Trier, L. Vierke, Z. Wang k and J. C. DeWittl.** 2019, Environmental Science: Processes & Impacts, Vol. 21, p. 1803.
7. *Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: a review.* **L. Ahrens, M. Bundschuh.** 2014, Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 33, pp. 1921-1929.

8. *A review of PFAS adsorption from aqueous solutions: Current approaches, engineering applications, challenges, and opportunities.* **X. Lei, Q. Lian, X. Zhang, T. K. Karsili, W. Holmes, Y. Chen, M. E. Zappi, D. D. Gang.** 2023, Elsevier, Vol. 321, p. 121138.
9. *Worldwide drinking water occurrence and levels of newly-identified perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances.* **H. A. Kaboré, S. Vo Duy, G. Munoz, L. Méité, M. Desrosiers, J. Liu, T. K. Sory, S. Sauvé.** 2018, Elsevier, Vols. 616-617, pp. 1089-1100.
10. *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.* **E. Gagliano, M. Sgroi, P. P. Falciglia, F. G.A. Vagliasindi,** 171, 2020, Elsevier, p. 115381.
11. *Cross-national challenges and strategies for PFAS regulatory compliance in water infrastructure.* **F. Xiao, B. Deng, D. Dionysiou, T. Karanfil, K. O'Shea, P. Roccaro, Z. J. Xiong, D. Zhao.** 2023, Nature water, Vol. 1, pp. 1004-1015.
12. *The overlooked short- and ultrashort-chain poly- and perfluorinated substances: A review.* **M. Ateia, A. Maroli, N. Tharayil, T. Karanfil.** 2019, Elsevier, Vol. 220, pp. 866-882.
13. *Interactions of fluorochemicals with rat liver fatty acid-binding protein.* **D. J. Luebker, K. J. Hansen, N. M. Bass, J. L. Butenhoff, A. M. Seacat.** 2002, Elsevier, Vol. 176, pp. 175-185.
14. *Bioaccumulation of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) in selected species from the Barents Sea food web.* **M. Haukas, U. Berger, H. Hop, B. Gulliksen, G. W. Gabrielsen.** 2006, Elsevier, Vol. 148, pp. 360-371.
15. *Acute toxicity assessment of perfluorinated carboxylic acids towards the Baltic microalgae.* **A. Latała, M. Nędzi, P. Stepnowski.** 2009, Elsevier, Vol. 28, pp. 167-171.
16. *Carryover of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) from Soil to Plants.* **T. Stahl, J. Heyn, H. Thiele, J. Hüther, K. Failing, S. Georgii & H. Brunn.** 2008, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, Vol. 57, pp. 289–298.
17. *Understanding the role of atmospheric deposition on the environmental load of per- and polyfluoroalkyl substances: A case study in Three Gorges Reservoir, China.* **D. Xie, L. Tang, Y. Huang, P. Lu, F. Wang, H. Guo, N. L. Rose.** 2024, Elsevier, Vol. 947, p. 174605.
18. *Fluorocarbons and fluorinated amphiphiles in drug delivery and biomedical research.* **Krafft, M. P.** 2001, Elsevier, Vol. 47, pp. 209-228.
19. *Conformational Analysis of Chiral Helical Perfluoroalkyl Chains by VCD.* **K. Monde, N. Miura, M. Hashimoto, T. Taniguchi, and T. Inabe.** 2006, JACS communication, Vol. 128, pp. 6000-6001.

20. *Effects of Monovalent Cations on the Competitive Adsorption of Perfluoroalkyl Acids by Kaolinite: Experimental Studies and Modeling.* **F. Xiao, X. Zhang, L. Penn, J. S. Gulliver, and M. F. Simcik.** 2011, *Environmental Science e technology*, Vol. 45, pp. 10028-10035.
21. *Sorption mechanisms of perfluorinated compounds on carbon nanotubes.* **S. Deng, Q. Zhang, Y. Nie, H. Wei, B. Wang, J. Huang, G. Yu, B. Xing.** 2012, *Elsevier*, Vol. 168, pp. 138-144.
22. *Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review.* **Z. Du, S. Deng, Y. Bei, Q. Huang, B. Wang, J. Huang, G. Yu.** 2014, *Elsevier*, Vol. 274, pp. 443-454.
23. *Role of chain length and electrolyte on the micellization of anionic fluorinated surfactants in water.* **S. Kancharla, R. Jahan , D. Bedrov, M. Tsianou, P. Alexandridis.** 2021, *Elsevier*, Vol. 628, p. 127313.
24. *Prediction of Aqueous Solubility, Vapor Pressure and Critical Micelle Concentration for Aquatic Partitioning of Perfluorinated Chemicals.* **B. Bhhatara, P. Gramatica.** 2010, *Environmental Science & Technology*, Vol. 45, pp. 8120-8128.
25. *Removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution by crosslinked chitosan beads: Sorption kinetics and uptake mechanism.* **Q. Zhang, S. Deng, G. Yu, J. Huang.** 2011, *Elsevier*, Vol. 102, pp. 2265-2271.
26. *Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review: Current State of Knowledge and Strategies for Informing Future Research.* **S. E. Fenton, A. Ducatman, A. Boobis, J. C. DeWitt, C. Lau, C. Ng, J. S. Smith and S. M. Roberts.** 2021, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 40, pp. 606-630.
27. *Per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) and human health: a review of exposure routes and potential toxicities across the lifespan.* **C. S. L. Yeoh, L. A. Alrazihi. S. T. Wong and S. F. Wong.** 2025, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 44, pp. 2754-2786.
28. *Per- and polyfluoroalkyl substances: toxicokinetics, exposure and health risks.* **Y. Fujii, K. H. Harada.** 2025, *The Journal of toxicological sciences*, Vol. 50, pp. 97-104.
29. *Assessing the human health risks of per- and polyfluoroalkyl substances: A need for greater focus on their interactions as mixtures.* **A. F. Ojo, C. Peng, J. C. Ng.** 2021, *Elsevier*, Vol. 407, p. 124863.
30. *Commentary on the EU Commission's proposal for amending the Water Framework Directive, the Groundwater Directive, and the Directive on Environmental Quality Standards.* **Backhaus, T.** 22, 2023, *Environmental Sciences Europe*, Vol. 35.
31. *Tissue concentrations of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in German freshwater fish: Derivation of fillet-to-whole fish conversion factors*

and assessment of potential risks. **H. Rüdel, G. Radermacher, A. Fliedner, N. Lohmann, J. Koschorreck, A. Duffek.** 2022, Elsevier, Vol. 292, p. 133483.

32. *Deriving environmental quality standards for perfluorooctanoic acid(PFOA) and related short chain perfluorinated alkyl acids.* **S. Valsecchi, D. Conti, R. Crebelli, S. Polesello, M. Rusconi, M. Mazzoni, E. Preziosi, M. Carere, L. Lucentini, E. Ferretti, S. Balzamo, M. G. Simeone, F. Aste.** 2017, Elsevier, Vol. 323, pp. 84-98.

33. *An integrated methodology for risk analysis: the Veneto Region's experience.* **F. Russo, G. Pitter, M. Mongillo, M. Vazzoler.** 2018, Italian Journal of Occupational and Environmental Hygiene, Vol. 9, pp. 107-113.

34. *Perfluoroalkyl substances (PFASs) in groundwater and surface water in the Turin metropolitan area (Italy): An attempt to unravel potential point sources and compliance with environmental/drinking water quality standards.* **A. Randazzo, F. Pavan, M. Gea, A. Maffiotti.** 2025, Elsevier, Vol. 958, p. 177973.

35. *Cluster and multivariate analysis to study the diffuse contamination of emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the Veneto Region plain (North-eastern Italy).* **S. Giglioli, L. Colombo, A. Azzellino.** 2023, Elsevier, Vol. 319, p. 137916.

36. *Drinking water contamination from perfluoroalkyl substances (PFAS): an ecological mortality study in the Veneto Region, Italy.* **M. Mastrantonio, E. Bai, R. Uccelli, V. Cordiano, A. Screpanti, P. Crosignani.** 2017, European Journal of Public Health, Vol. 28, pp. 180-185.

37. *Hyphenated High Performance Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry Techniques for the Determination of Perfluorinated Alkylated Substances in Lombardia Region in Italy, Profile Levels and Assessment: One Year of Monitoring Activities During 2018.* **S. Barreca, M. Busetto, L. Colzani, L. Clerici, V. Marchesi, L. Tremolada, D. Daverio, P. Dellavedova.** 2020, Separations, Vol. 7, p. 17.

38. *Assessing the potential contributions of additional retention processes to PFAS retardation in the subsurface.* **Brusseau, M. L.** 2018, Elsevier, Vols. 613-614, pp. 176-185.

39. *Investigating PFAS Interface Interactions through Vadose and Saturated Zones Using a PFAS Transport Model.* **M. K. Alam, P. Iradukunda, A. Farid.** 2025, Indian Geotechnical Journal.

40. *Comprehensive retention model for PFAS transport in subsurface systems.* **M. L. Brusseau, N. Yan, S. Van Glubt, Y. Wang, W. Chen, Y. Lyu, B. Dungan, K. C. Carroll, F. O. Holguin.** 2019, Elsevier, Vol. 148, pp. 41-50.

41. *Influences of Chemical Properties, Soil Properties, and Solution pH on Soil–Water Partitioning Coefficients of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs).* **T. M. H. Nguyen, J. Bräunig, K. Thompson, J. Thompson, S.**

Kabiri, D. A. Navarro, R. S. Kookana, C. Grimison, C. M. Barnes, C. P. Higgins, M. J. McLaughlin, J. F. Mueller. 2020, *Environmental Science & Technology*, Vol. 54, p. 15883–15892.

42. *Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment.* **M. G. Evich, M. J. B. Davis, J. P. McCord, B. Acrey, J. A. Awkerman, D. R. U. Knappe, A. B. Lindstrom, T. F. Speth, C. Tebes-Stevens, M. J. Strynar, Z. Wang, E. J. Weber, W. M. Henderson, J. W. Washington.** 2022, *Science*, Vol. 375, p. 512.

43. *Transport behavior difference and transport model of long- and short-chain per- and polyfluoroalkyl substances in underground environmental media: A review.* **H. Li, Q. Dong, M. Zhang, T. Gong, R. Zan, W. Wang.** 2023, *Elsevier*, Vol. 327, p. 121579.

44. *Challenges and opportunities for porous media research to address pfas groundwater contamination.* **B. Guo, M. L. Brusseau.** 2024, *InterPore Journal*, Vol. 1.

45. *Fate and transport of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the vadose zone.* **H. Sharifan, M. Bagheri, D. Wang, J. G. Burken, C. P. Higgins, Y. Liang, J. Liu, C. E. Schaefer, J. Blotevogel.** 2021, *Elsevier*, Vol. 771, p. 145427.

46. *Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) fate and transport across a groundwater-surface water interface.* **E. L. McFarlan, L. D. Lemke.** 2024, *Elsevier*, Vol. 951, p. 175672.

47. *Distribution of select per- and polyfluoroalkyl substances at a chemical manufacturing plant.* **B. A. Schumacher, J. H. Zimmerman, A. C. Williams, C. C. Lutes, C. W. Holton, E. Escobar, H. Hayes, R. Warrior.** 2025, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 464, p. 133025.

48. *Poly-and perfluoroalkyl substances in water and wastewater: A comprehensive review from sources to remediation.* **H. N. P. Vo, H. H. Ngo, W. Guo, T. M. H. Nguyen, J. Lic, H. Liang, L. Deng, Z. Chen, T. A. H. Nguyen.** 2020, *Elsevier*, Vol. 36, p. 101393.

49. *A review on the occurrence of per- and polyfluoroalkyl substances in the aquatic environment and treatment trends for their removal.* **L. Dirani, G. M. Ayoub, L. Malaeb, R. M. Zayyat.** 2024, *Elsevier*, Vol. 12, p. 113325.

50. *Tailoring graphene oxide nanosheets by alkylamine grafting for enhanced adsorption of PFASs in drinking water: a combined theoretical and experimental study.* **A. Trifoglio, S. Mantovani, S. Khaliha, A. Kovtun, T. D. Marforio, M. Calvaresi and M. Melucci.** 2025, *The Royal Society of Chemistry*, Vol. 17, p. 12124.

51. *Graphene Oxide and Its Derivatives as Adsorbents for PFOA molecules.* **X. Wang, H. Zhang, S. Ham, R. Qiao.** 2023, *The journal of physical chemistry B*, Vol. 127, p. 9620–9629.

52. *A review of the occurrence, transformation, and removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater treatment plants.* **S. P. Lenka, M. Kah, L. P. Padhye.** 2021, Elsevier, Vol. 199, p. 117187.
53. *Removal of perfluoroalkyl substances (PFAS) from different water types by techniques based on anion exchange (AIX), powdered activated carbon (PAC), iron(III) chloride and nanofiltration (NF) membrane – A systematic comparison.* **L. Ahrens, S. Lundgren, P. McCleaf, S. Köhler.** 2025, Elsevier, Vol. 970, p. 179004.
54. *Adsorption as a remediation technology for shortchain per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from water– a critical review.* **H. Smaili, C. Ng.** 2023, Environmental Science Water Research & Technology, Vol. 9, p. 344.
55. *Towards Solving the PFAS Problem: The Potential Role of Metal-Organic Frameworks.* **L. I. FitzGerald, J. F. Olorunyomi, R. Singh, C. M. Doherty.** 2022, Chemistry Sustainability Energy Materials, Vol. 15, pp. 1-13.
56. *Progress on remediation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from water and wastewater using membrane technologies: A review.* **M. N. Taher, S. A. Al-Mutwalli, S. Barisci, D.Y. Koseoglu-Imer, L. F. Dumée, M. M. A. Shirazi.** 2024, Elsevier, Vol. 59, p. 104858.
57. *Reverse osmosis and nanofiltration membranes for highly efficient PFASs removal: overview, challenges and future perspectives.* **T. F. Mastropietro, R. Bruno, E. Pardo, D. Armentano.** 2021, Dalton, Vol. 50, p. 5398.
58. *Evaluation of commercial nanofiltration and reverse osmosis membrane filtration to remove per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS): Effects of transmembrane pressures and water matrices.* **Q. Ma, Q. Lei, F. Liu, Z. Song, B. Khusid, W. Zhang.** 2024, Water Environment Research, Vol. 96, p. e10983.
59. *Managing and treating per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in membrane concentrates.* **E. W. Tow, M. S. Ersan, S. Kum, T. Lee, T. F. Speth, C. Owen, C. Bellona, M. N. Nadagouda, A. M. Mikelonis, P. Westerhoff, C. Mysore, V. S. Frenkel, V. deSilva, W. S. Walker, A. K. Safulko, D. A. Ladner.** s.l. : American Water Works Association, 2021, AWWA Water Science, Vol. 3, pp. 1-23.
60. *Upcycling of plastic membrane industrial scraps and reuse as sorbent for emerging contaminants in water.* **S. Khaliha, F. Tunioli, L. Foti, A. Bianchi, A. Kovtun, T. D. Marforio, M. Zambianchi, C. Bettini, E. Briñas, E. Vázquez, L. Bocchi, V. Palermo, M. Calvaresi, M. L. Navacchia a and M. Melucci.** 2024, The Royal Society of Chemistry, Vol. 10, pp. 997-1296.
61. *Graphene oxide-polysulfone hollow fibers membranes with synergic ultrafiltration and adsorption for enhanced drinking water treatment.* **M. Zambianchi, S. Khaliha, A. Bianchi, F. Tunioli, A. Kovtun, M. L.**

Navacchia, A. Salatino, Z. Xia, E. Brinas, E. Vazquez, D. Paci, V. Palermo, L. Bocchi, B. Casentini, M. Melucci. 2022, Elsevier, Vol. 658, p. 120707.

62. *A review of microbial degradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): Biotransformation routes and enzymes.* **A. Berhanu, I. Mutanda, J. Taolin, M. A. Qaria, B. Yang, D. Zhu.** 2023, Elsevier, Vol. 859, p. 160010.

63. *A Review: Per- and Polyfluoroalkyl Substances Biological Degradation.* **D. Grgas, A Petrina, T. Štefanac, D. Bešlo, T. L. Dragicevic.** 446, 2023, Toxics, Vol. 11.

64. *Non-target discovery and risk prediction of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and transformation products in wastewater treatment systems.* **T. Liu, L. Hu, Y. Han, S. Xiao, L. Dong, Y. Yang, Y. Liu, J. Zhao, G. Ying.** 2024, Elsevier, Vol. 476, p. 135081.

65. *Accurate detection and high throughput profiling of unknown PFAS transformation products for elucidating degradation pathways.* **B. Zhang, J. Liu, S. Qing, T. Maheshika Herath, H. Zhao, S. Klabklaydee, Q. Fu, E. Kwon, N. Takeuchi, D. Wang, T. Namihira, T. Isobe, Y. Zhang, X. Zhu, B. Chen, M. Ateia, M. Fujii.** 2025, Elsevier, Vol. 282, p. 123645.

66. *Elucidating degradation mechanisms for a range of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) via controlled irradiation studies.* **D. Patch, N. O'Connor, I. Koch, T. Cresswell, C. Hughes, J. B. Davies, J. Scott, D. O'Carroll, K. Weber.** 2022, Elsevier, Vol. 832, p. 154941.

67. *Investigation of Real-Time Gaseous Thermal Decomposition Products of Representative Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS).* **K. Litvanová, B. Klemetsrud, F. Xiao, A. Kubátová.** 2025, Journal of the American Society for Mass Spectrometry, Vol. 36, pp. 108-118.

68. *Enhanced Ecological Risk of PFOA Degradation Products: Insights from Concentration-Dependent Transcriptomics, Adverse Outcome Pathways, and Biomarker Verification.* **M. Li, X. Gou, C. Zhang, X. Zhang, W. Jiang.** 2025, Environmental science & technology, Vol. 59, p. 13131–13142.