

1. Introduzione

Si è collocato il problema dei PFAS nel contesto della chimica industriale moderna, ripercorrendo la loro storia a partire dalla sintesi negli anni '40 e dalla loro commercializzazione. L'obiettivo è far comprendere come la stessa caratteristica che ha reso questi composti rivoluzionari cioè la straordinaria stabilità del legame C–F, sia oggi alla base della loro pericolosità ambientale. Vengono anticipati i temi centrali della tesi: la diffusione globale dei PFAS in acque, suoli e atmosfera, le vie di esposizione umana (principalmente acqua potabile e alimenti), i rischi sanitari documentati e l'inadeguatezza dei trattamenti convenzionali. Il capitolo si chiude delineando la struttura del lavoro, che intende analizzare l'intero ciclo di vita di questi contaminanti: dalla genesi industriale alle più avanzate tecnologie di rimozione e degradazione, con un focus particolare sui processi distruttivi capaci di rompere la catena fluorurata.

2. I PFAS: Sostanze Per- e Polifluoroalchiliche

Sul piano chimico-strutturale, l'obiettivo è comprendere perché i PFAS siano così stabili e reattivi: la struttura con coda perfluorurata e testa funzionale (carbossilica o solfonica), la conformazione elicoidale della catena, l'energia di dissociazione del legame C–F (536 kJ/mol) e la classificazione in catena lunga/corta sono elementi fondamentali per interpretare il comportamento ambientale e tossicologico di questi composti. Viene anche descritta la produzione industriale tramite fluorurazione elettrochimica e telomerizzazione, con le relative differenze nella distribuzione di isomeri lineari e ramificati.

Sul piano degli utilizzi e della diffusione ambientale, l'obiettivo è ricostruire le fonti di contaminazione primarie e secondarie: schiume antincendio (AFFF), imballaggi alimentari, cosmetici, tessuti tecnici e numerosi altri prodotti di consumo. Viene evidenziato come i PFAS raggiungano l'uomo attraverso acqua potabile, alimenti, aria e contatto dermico, con la via orale responsabile di oltre l'85% dell'esposizione totale. Si discute anche il ruolo dei precursori, che nei processi di trattamento idrico possono trasformarsi in PFAS perfluorurati, rappresentando "fonti nascoste" di contaminazione.

Sul piano tossicologico, l'obiettivo è documentare in modo sistematico gli effetti avversi sull'organismo umano. I PFAS presentano un'emivita nell'uomo che possono superare i 5 anni.

Sul piano normativo, l'obiettivo è tracciare l'evoluzione del quadro regolatorio internazionale ed europeo, dalla Convenzione di Stoccolma (inserimento di PFOS nel 2009 e PFOA nel 2019) fino alla Direttiva europea sulle acque potabili del 2020, che ha fissato limiti di 0,10 µg/l per la somma di PFAS e 0,50 µg/l per il totale. Si segnala anche il ritardo dell'Italia nell'applicazione di questi nuovi parametri.

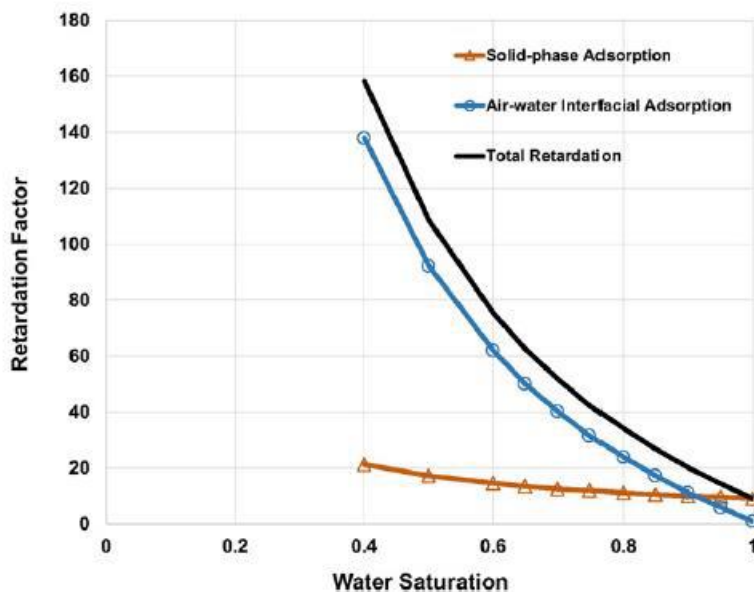
3. Mobilità e trasporto nelle falde acquifere

L'obiettivo di questo capitolo è fornire una comprensione meccanicistica di come i PFAS si muovono nel sottosuolo, un aspetto cruciale per valutare l'estensione della contaminazione delle falde e per progettare interventi di bonifica efficaci. Il punto di partenza è il riconoscimento che i PFAS, una volta depositati al suolo (per deposizione atmosferica, percolazione o sversamenti diretti), non migrano liberamente ma sono soggetti a una serie di processi di ritenzione che ne rallentano il trasporto. Il capitolo introduce un modello concettuale che quantifica il fattore di ritardo complessivo attraverso quattro processi principali.

L'adsorbimento in fase solida descrive come i PFAS interagiscano con la matrice solida del suolo attraverso meccanismi elettrostatici e idrofobici.

L'adsorbimento all'interfaccia aria-acqua è particolarmente rilevante nella zona vadosa (insatura): i PFAS, essendo tensioattivi, si concentrano preferenzialmente su queste interfacce. Questo meccanismo risulta dominante per i PFAS a catena lunga come PFOS e PFOA.

La ripartizione nell'atmosfera del suolo riguarda i PFAS più volatili come gli alcoli fluorotelomerici (FTOH), che possono muoversi attraverso la fase gassosa del suolo, talvolta più rapidamente dell'acqua, e fungere da precursori di PFAS più persistenti tramite ossidazione atmosferica. L'adsorbimento all'interfaccia NAPL-acqua è rilevante nei siti contaminati da liquidi organici immiscibili (come le aree di addestramento antincendio con AFFF): in queste condizioni il fattore di ritardo totale può aumentare drasticamente, come dimostrato dai calcoli per PFOS e PFOA. Il capitolo evidenzia anche le differenze comportamentali tra PFAS a catena lunga e corta: i primi tendono ad accumularsi nelle acque sotterranee, mentre i secondi, più idrofili e mobili, si ritrovano con concentrazioni più elevate nelle acque superficiali.



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

I trattamenti convenzionali (coagulazione, flocculazione, filtrazione a sabbia) siano inefficaci contro i PFAS per cui è necessario valutare sistematicamente le alternative disponibili.

Per quanto riguarda i processi di adsorbimento, il carbone attivo granulare (GAC) e in polvere (PAC) rappresentano la tecnologia più consolidata e diffusa. Il GAC offre costi di rigenerazione sostenibili e buone efficienze per i PFAS a catena lunga (67–100%), ma soffre di cinetiche lente (oltre 100 ore per l'equilibrio) e di scarsa efficacia verso i PFAS a catena corta. Il PAC, pur avendo capacità di adsorbimento superiori e cinetiche molto più rapide (0,25–4 ore), presenta costi di rigenerazione elevati ed è generalmente considerato materiale usa e getta. L'ossido di grafene (GO) e le sue versioni funzionalizzate (es. GO-DMEN) emergono come alternative promettenti, in grado di superare le prestazioni del GAC soprattutto per i PFAS a catena media, grazie alla combinazione di interazioni idrofobiche ed elettrostatiche. Le resine a scambio anionico (AER) si distinguono per la loro capacità di rimuovere i PFAS a catena corta, dove il carbone attivo è meno efficace. Tra i materiali innovativi, MOF e COF mostrano capacità di adsorbimento eccezionali, con cinetiche rapide e alta selettività, ma la loro scalabilità industriale è ancora limitata.

Per quanto riguarda i processi a membrana, la nanofiltrazione (NF) e l'osmosi inversa (RO) rappresentano le tecnologie a più alta efficienza. La RO garantisce rimozioni superiori al 99% per quasi tutte le classi di PFAS, inclusi quelli a catena corta. La NF opera a pressioni inferiori e sfrutta sia l'esclusione dimensionale che la repulsione elettrostatica, mostrando efficienze superiori al 90% con maggiore sensibilità al pH e alla forza ionica. Vengono anche discusse tecnologie alternative come la distillazione a membrana, le membrane nanocomposite avanzate (con nanofiller come MXene e montmorillonite) e le membrane in nanofibra, che

aprono nuove possibilità per ridurre il fouling e migliorare la selettività. Il capitolo si chiude con una riflessione critica: tutte queste tecnologie trasferiscono i PFAS da una matrice all'altra senza distruggerli, rendendo indispensabile l'integrazione con processi di degradazione a valle.

5. Processi di degradazione dei PFAS

I processi di ossidazione avanzata (AOP) costituiscono la categoria più studiata. L'ossidazione elettrochimica raggiunge efficienze di rimozione superiori al 95% per i PFAS a catena lunga in tempi relativamente brevi (10–30 minuti), con il vantaggio di operare a temperatura ambiente; la principale limitazione riguarda i PFAS a catena corta, che richiedono tempi molto più lunghi.

La degradazione fotocatalitica può raggiungere rimozioni del 100% sotto irradiazione UV, offrendo un approccio potenzialmente sostenibile se abbinato a luce solare.

La degradazione chimica tramite radicali liberi mostra invece limiti nell'attacco diretto alla catena C–F, richiedendo spesso l'integrazione con radiazioni UV per aumentare l'efficienza.

Il plasma è la tecnologia più potente descritta, capace di rimuovere oltre il 99% dei PFAS (inclusi i precursori) attraverso la generazione di specie reattive ad alta energia; il principale svantaggio è l'elevato consumo energetico (tensioni di circa 30 kV) e i costi di sicurezza, che ne limitano l'applicazione su scala reale.

La sonochimica sfrutta l'implosione di bolle di cavitazione per generare condizioni estreme (fino a 5000 K) che pirolizzano i PFAS all'interfaccia bolla-acqua, raggiungendo efficienze dall'85% al 99%, ma con tempi di trattamento lunghi (fino a 13 ore) e consumi energetici molto alti.

La degradazione termica include diverse opzioni: la termolisi in acqua richiede temperature superiori a 370°C per una degradazione efficace; l'ossidazione in acqua supercritica (SCWO) raggiunge riduzioni superiori al 99% sfruttando le proprietà dell'acqua oltre il punto critico. La combustione lenta (smouldering) emerge come alternativa economica e autosostenuta per la bonifica in situ di suoli e fanghi, con efficienze superiori al 90% e generazione limitata di sottoprodotti tossici.

Il frazionamento a schiuma sfrutta la tendenza tensioattiva dei PFAS a concentrarsi all'interfaccia aria-acqua per separarli selettivamente tramite gorgogliamento d'aria, con efficienze dal 63% all'84%, bassi consumi energetici e facilità di integrazione negli impianti esistenti.

Infine, la degradazione biologica, a lungo considerata inefficace, mostra risultati promettenti con specifici ceppi batterici e con l'impiego di enzimi estratti, sebbene i tempi di trattamento (mesi) e la difficoltà di gestire la tossicità del fluoro per i microrganismi rimangano ostacoli significativi.

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 Fotocatalitica	Ampio (dipende dal catalizzatore)	~ 100%	Moderato	Medi: bassi costi operativi se si usa luce 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 C4-C8	> 90% - 100%	Basso: processo autosostenuto (STAR) dopo l'innescio	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).

6. Sottoprodotti di degradazione e tossicità

Qualsiasi processo biologico, fotochimico, termico o al plasma tende a generare una serie di prodotti di trasformazione (TP) che possono essere altrettanto o più pericolosi dei composti originari.

Nel caso della degradazione biologica, i percorsi di biotrasformazione microbica dei precursori (FTOH, FASA, FTSA) producono PFCA e PFSA a catena corta come prodotti terminali, tra cui PFOA, PFHxA e PFBA, che si accumulano nell'ambiente e mostrano tossicità complessa.

Nel caso del trattamento al plasma e UV, vengono identificati centinaia di TP del PFOS, inclusi composti idrossilati e piruvato a catena corta che persistono in soluzione acquosa sfuggendo al trattamento, rendendo indispensabile il monitoraggio della qualità dell'acqua post-trattamento. Il plasma facilita la conversione da PFOS a PFOA tramite meccanismi di scambio H/F e astrazione di OH, dimostrando che la degradazione può generare nuovi PFAS.

Nel caso dell'irraggiamento gamma, si osserva la formazione e successiva degradazione di PFCA a catena più corta, con differenze significative tra PFOS (che subisce fino a cinque scambi H/F) e PFOA

(prevalentemente via accorciamento della catena). I prodotti fluorurati ramificati si degradano più facilmente di quelli lineari.

Nel caso della degradazione termica, i principali prodotti sono perfluoroalcheni, CO₂ e SO₂ per i solfonati: i perfluoroalcheni sono composti reattivi e potenzialmente tossici.

I processi di incenerimento possono generare diossine, furani ed emissioni di fluorocarburi. Il capitolo conclude sottolineando come i PFCA a catena corta generati dalla degradazione, pur mostrando tossicità acuta inferiore al PFOA, causino in alcuni casi una maggiore inibizione della crescita degli organismi esposti, e come il fluoro rilasciato si depositi nelle ossa alterandone la struttura minerale. Queste evidenze rafforzano la necessità di puntare alla mineralizzazione completa come unico obiettivo realmente risolutivo.

7. Conclusioni

L'obiettivo di questo lavoro è evidenziare il problema dei PFAS, il quale non può essere risolto con la sola rimozione fisica, poiché questa si limita a trasferire il contaminante da una matrice all'altra. La vera sfida è la mineralizzazione completa, ovvero la rottura definitiva della catena C–F fino alla formazione di CO₂, H₂O e ioni fluoruro innocui. Le tecnologie AOP analizzate mostrano potenzialità straordinarie, ma la loro efficacia è spesso condizionata dalla complessità delle matrici reali, dall'elevato consumo energetico e dal rischio di generare sottoprodotti tossici a catena corta. Si evidenzia come i PFAS a catena corta e ultra-corta rappresentino una frontiera ancora aperta: più mobili e resistenti ai trattamenti rispetto ai loro predecessori, richiedono approcci specifici e materiali innovativi. La direzione più promettente indicata è la sinergia tra materiali adsorbenti avanzati (MOF, COF) e processi degradativi integrati, con l'obiettivo di creare sistemi che prima concentrano i PFAS e poi li distruggono in situ, idealmente sfruttando energia rinnovabile come la fotocatalisi solare. In conclusione, viene sottolineata la necessità di un impegno multidisciplinare che integri chimica dei materiali, ingegneria dei processi, tossicologia e politica ambientale, accompagnato da sistemi di monitoraggio capillari, per restituire integrità agli ecosistemi idrici contaminati da questi composti ubiquitari e persistenti.

Bibliografia