



I composti perfluoroalchilici (PFAS) nelle acque italiane: distribuzione e rischi



CNR IRSA Brugherio, Milano - 22 ottobre 2013

 POLITECNICO DI MILANO



Processi di trattamento applicabili alla rimozione di PFOS e PFOA

Francesca Malpei, Manuela Antonelli

DICA (Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale)

francesca.malpei@polimi.it



Rimozione di PFOS/PFOA negli impianti di potabilizzazione: scarsità di letteratura specifica e casi di studio a piena scala.

CRITERI PER LA SCELTA DEI TRATTAMENTI:
proprietà delle molecole vs. principi di processo

SCHEMI DI TRATTAMENTO CONVENZIONALI:
se e dove si rimuovono i microinquinanti

I PROCESSI APPLICABILI:
principi ed efficacia



Valori guida acque potabili per PFOS/PFOA

3/27

- × **PFOS e PFOA**: non incluse né nella direttiva acque potabili (98/83/EC, D.Lgs. 31/2001), né nelle linee guida WHO per acque potabili. US EPA ha fissato un valore guida per PFOS e inserito PFOA nella terza lista dei contaminanti candidati (CCL3) alla fissazione di valori guida

Paese	Valore limite PFOS [µg/L]	Valore limite PFOA [µg/L]	Riferimento
UE	–		98/83/EC
Germania	0,3		Roos et al., 2008
Paesi Bassi	0,53		Schriks et al., 2010
UK	0,3		HPA UK, 2007
USA	0,2	0,4	US EPA, 2009 (provisional health advisories)



Descrittori delle caratteristiche molecolari e proprietà chimico-fisiche:

- × peso molecolare
- × solubilità
- × volatilità
- × polarità
- × adsorbabilità
- × biodegradabilità



Processi di trattamento:

- × FISICI: separazione tramite **membrane in pressione**, gravità, potenziale elettrico (elettrodialisi), cambiamento di fase, **adsorbimento fisico**
- × CHIMICI: ossidazione, **chemiadsorbimento**, scambio ionico
- × BIOLOGICI: degradazione mediata da biomasse

Previsione su **basi teoriche** del comportamento dei microinquinanti negli impianti di trattamento presenta un'elevata incertezza a causa di:

- × bassissime concentrazioni,
- × presenza in matrici complesse, multicomponente e di qualità variabile nel tempo

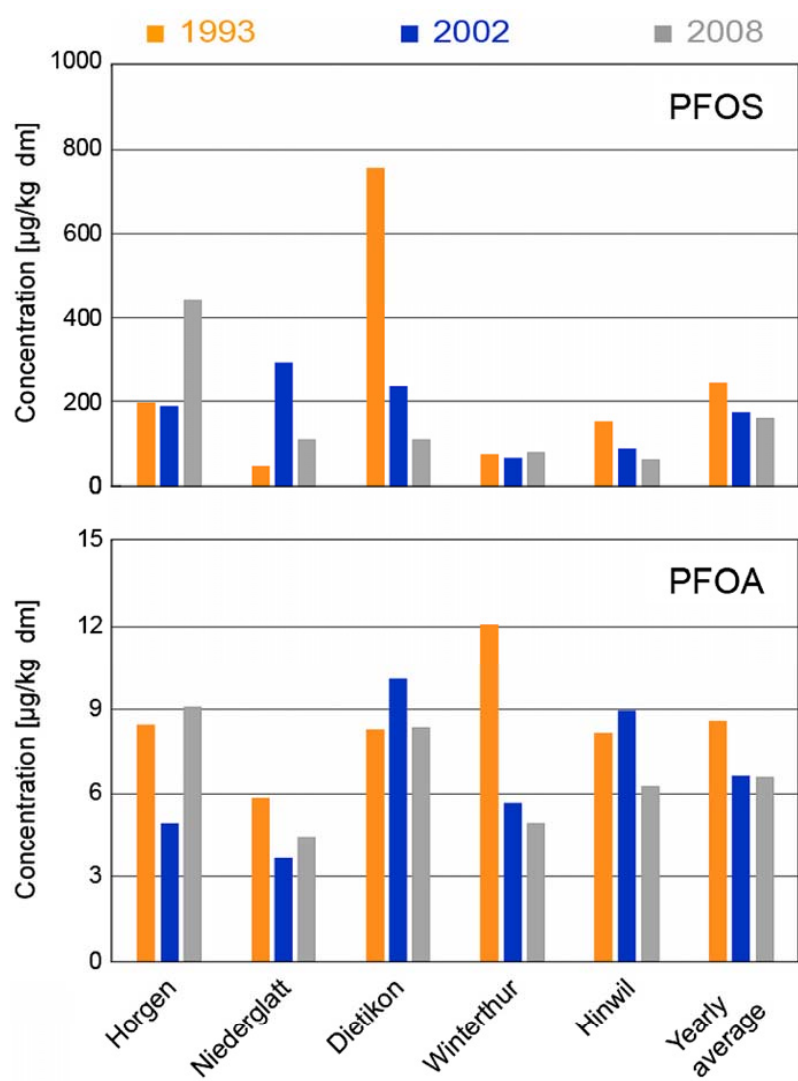


PFOA (acido perfluorooctanoico) e **PFOS** (perfluorottansolfonato)

- ✗ **stabilità, inerzia chimica e termica (legami C-F)**
- ✗ **nessuna biodegradabilità osservata, in condizioni aerobiche o anaerobiche (Schroder et al., 2010 Wat.Sci.&Tech.)**
- ✗ **volatilizzazione trascurabile**
- ✗ **peso molecolare:**
436 g/mole ($C_7F_{15}COONa$) PFOA
538 g/mole ($C_8F_{17}SO_3K$) PFOS

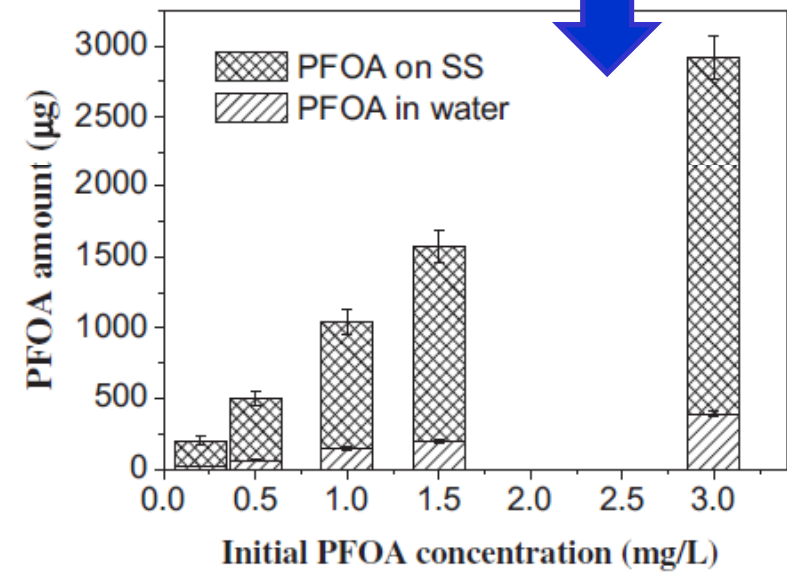


Adsorbabilità PFOS e PFOA



Concentrazione fanghi di depurazione
(Sun et al., 2011 Env.Poll.)

Distribuzione acqua/solidi in acque superficiali addizionate
(Deng et al, 2011 Wat.Res.)





Acque superficiali e sotterranee: obiettivo di rimozione sono i macroinquinanti ed i microinquinanti convenzionali:

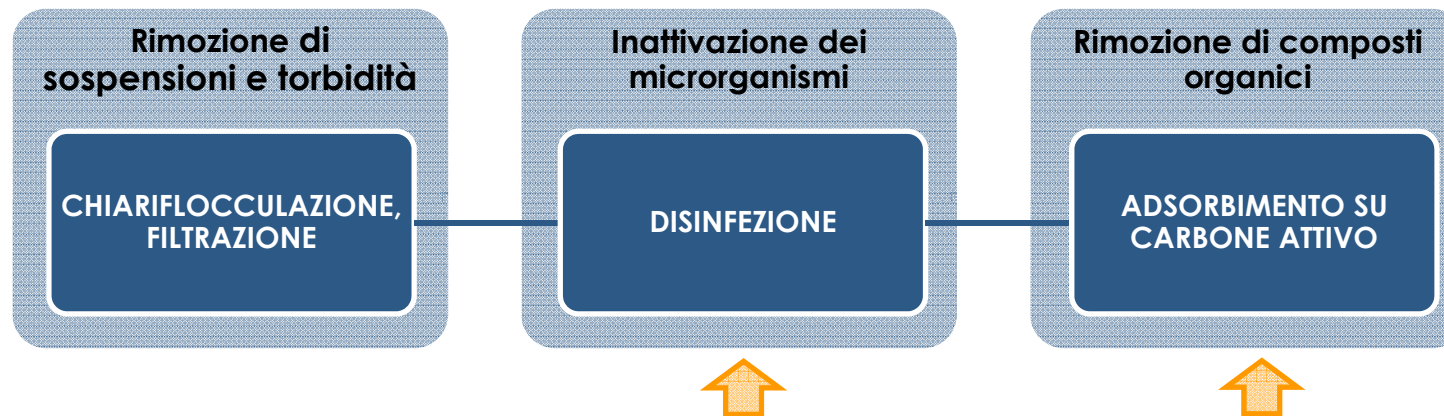
- ✗ materiale in sospensione e torbidità,
- ✗ sostanza organica di origine naturale (NOM, Natural Organic Matter),
- ✗ microrganismi ed alghe,
- ✗ inquinanti specifici di origine naturale e/o antropica,
- ✗ sottoprodotti di disinfezione (DBPs).





Acque superficiali: filiere “standard” in cui sono già di norma presenti alcuni dei processi potenzialmente adeguati per rimuovere i microinquinanti:

- × adsorbimento su carbone attivo,
- × ozonizzazione, eventualmente potenziabile con aggiunta di H_2O_2 ,
- × disinfezione con radiazione UV, eventualmente potenziabile con aggiunta di H_2O_2 .





Acque sotterranee: filiere “non standard” perché variabile la tipologia di inquinanti presenti.

Non sempre sono già presenti i processi potenzialmente adeguati per rimuovere i microinquinanti.

Rimozione di Fe^{2+} per aerazione: non adeguabile direttamente per la rimozione di microinquinanti



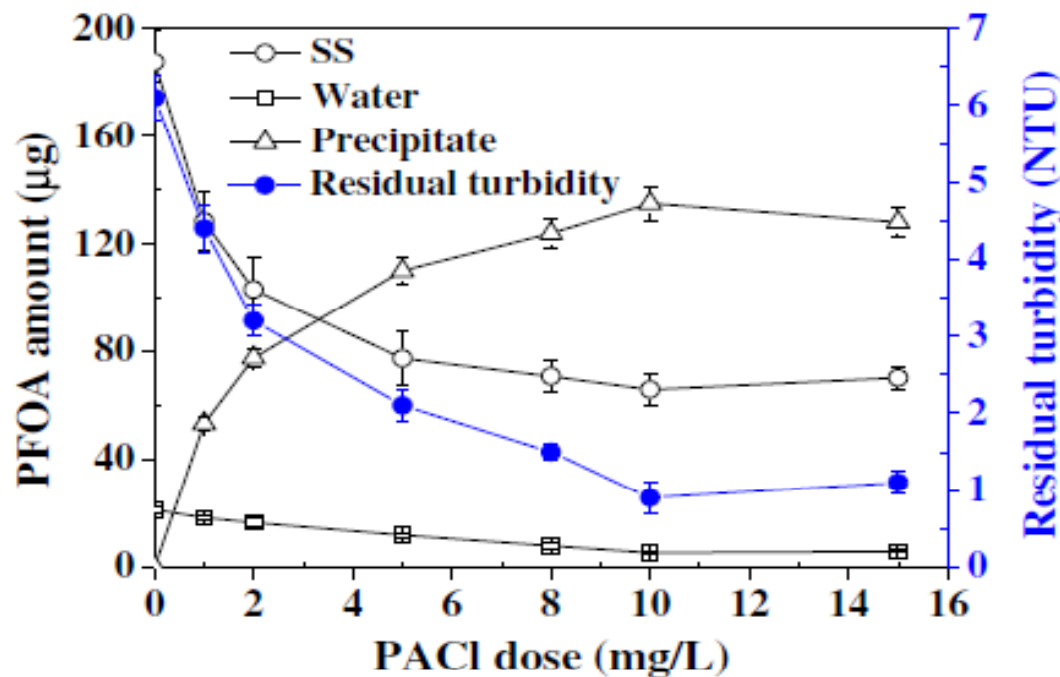
Rimozione di solventi e pesticidi per adsorbimento su GAC: adeguabile per la rimozione di microinquinanti





Processo che porta alla **rimozione di solidi colloidali e sospesi e delle sostanze su questi adsorbiti**

Efficace (30 – 90%) per la rimozione di PFOA e PFOS, quando presenti in concentrazioni da $\mu\text{g/L}$ a mg/L



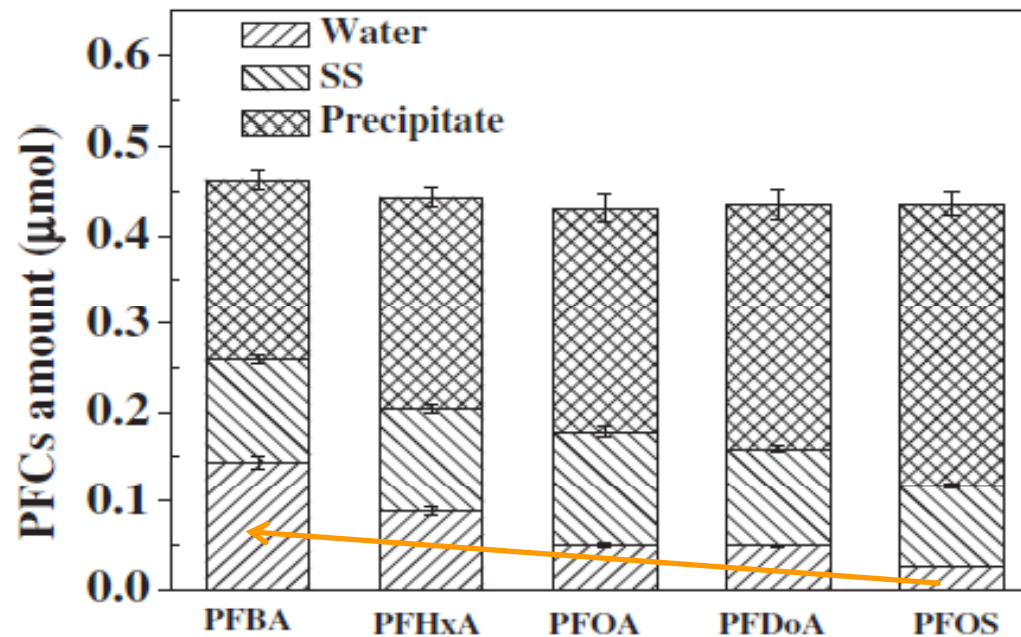
Jar-test con policloruro Al (PACl) commerciale (29% Al_2O_3)

(Deng et al., 2011 Wat. Res.)



Processo che porta alla **rimozione di solidi colloidali e sospesi e delle sostanze su questi adsorbiti**

Efficace (30 – 90%) per la rimozione di PFOA e PFOS, quando presenti in concentrazioni da $\mu\text{g/L}$ a mg/L



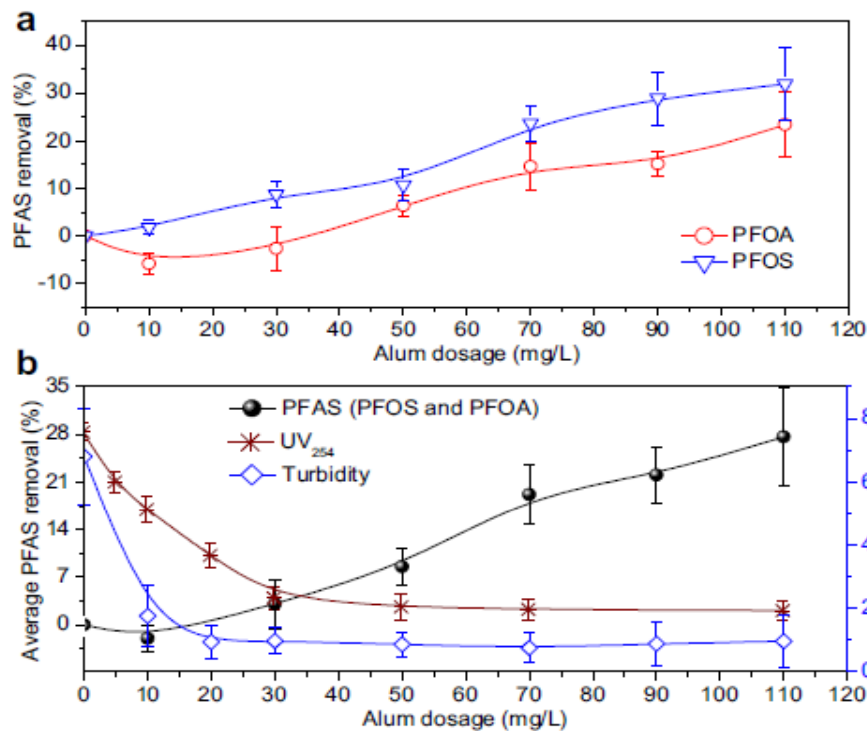
Concentrazioni residue in acqua:
PFOS < PFOA
PACI = 10 mg/L

(Deng et al., 2011 Wat. Res.)



Processo che porta alla **rimozione di solidi colloidal** e **sospesi** e delle **sostanze su questi adsorbiti**

Efficace (30 – 90%) per la rimozione di PFOA e PFOS, quando presenti in **concentrazioni da $\mu\text{g/L}$ a mg/L**



- ✘ **Coagulante: Alum (solfato Al)**
- ✘ **PFOA/PFOS = 100 $\mu\text{g/L}$**
- ✘ **Acqua superficiale sintetica**

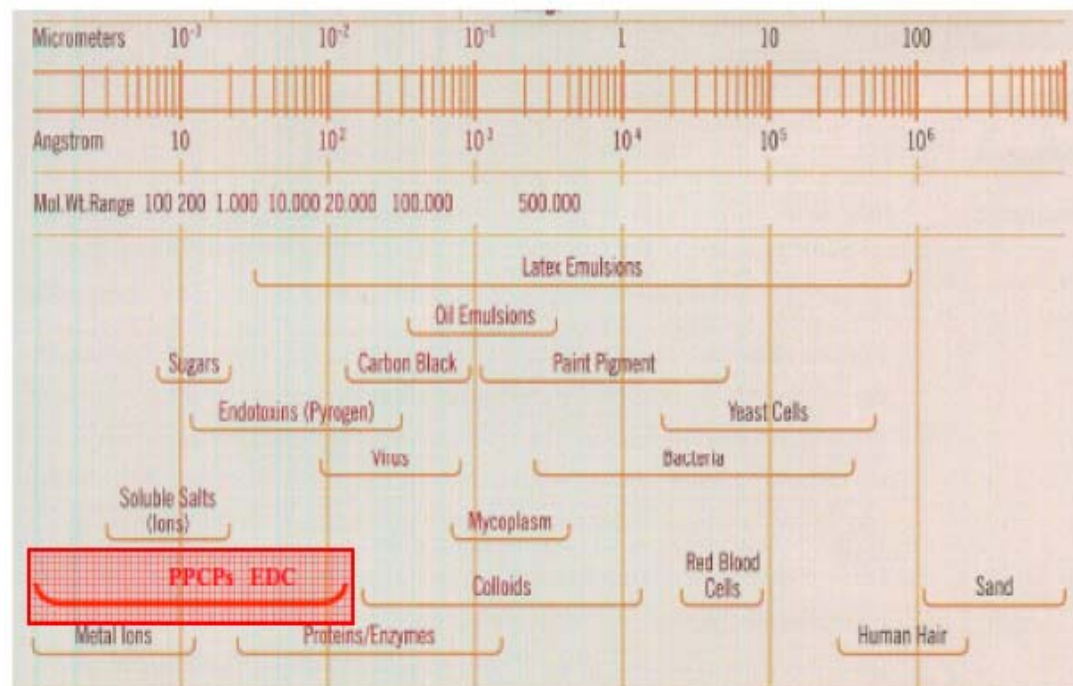
(Xiao et al., 2013 Wat. Res.)

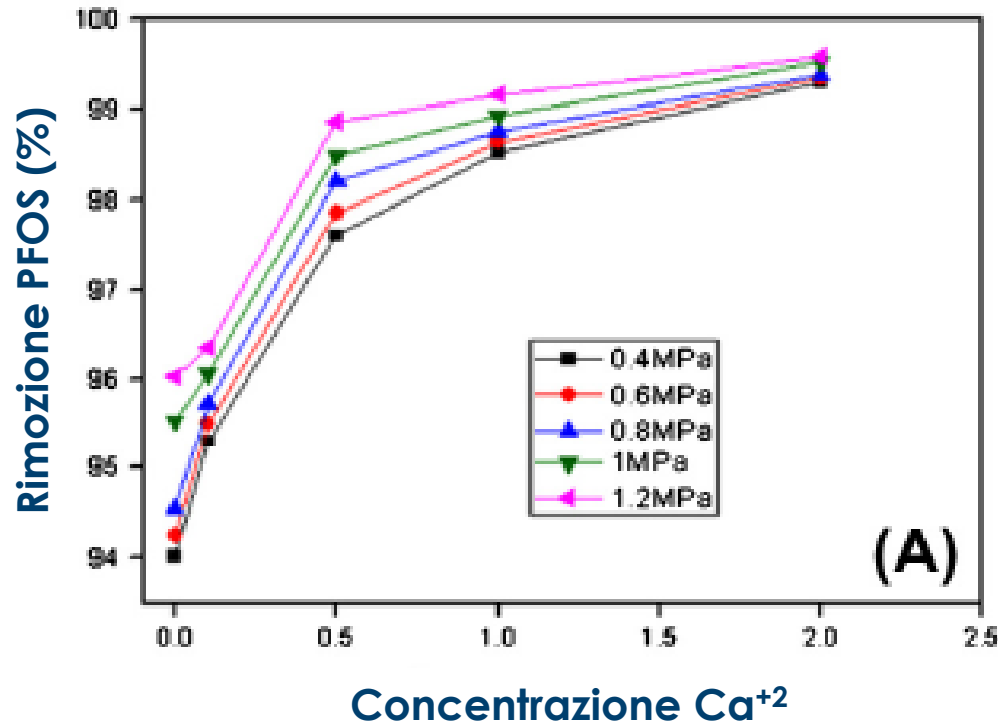


Meccanismi di rimozione:

- ✗ Staccatura dimensionale
- ✗ Repulsione elettrica (potenziale Z della membrana, pH)
- ✗ Adsorbimento sulla membrana (idrofilo/idrofobo \Rightarrow LogK_{OW})

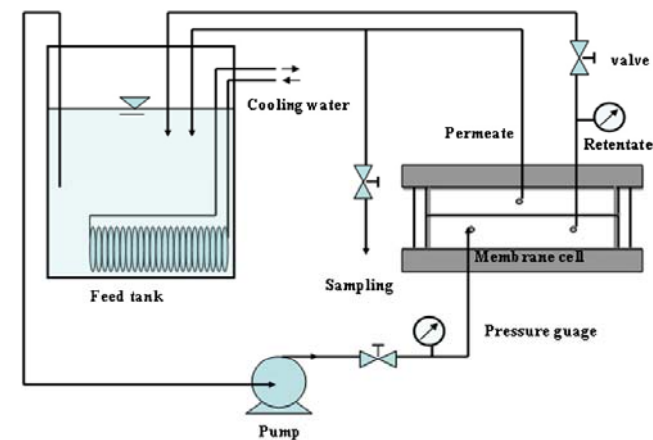
MWCO [Dalton] (Molecular Weight Cut-Off)	
NF	200÷500
OI	< 100





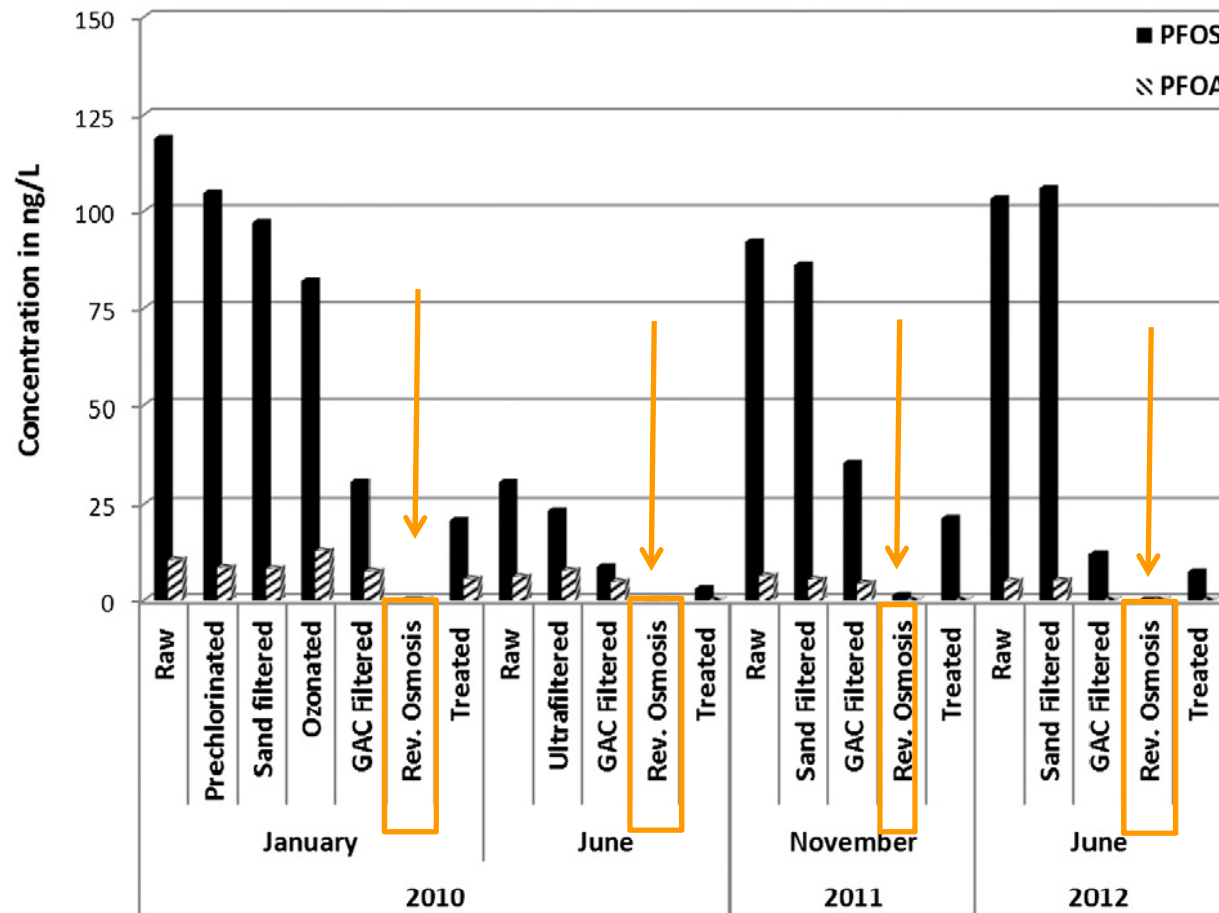
NF: Dow NF270 (200 dalton)
PFOS: 100 $\mu\text{g/L}$

Zhao et al., 2013, Chem. Eng. J





Potabilizzatore di Barcellona – Linea recente con OI



$\eta_{PFOS} > 99\%$

(Flores et al. 2013 Sci. Total Env.)

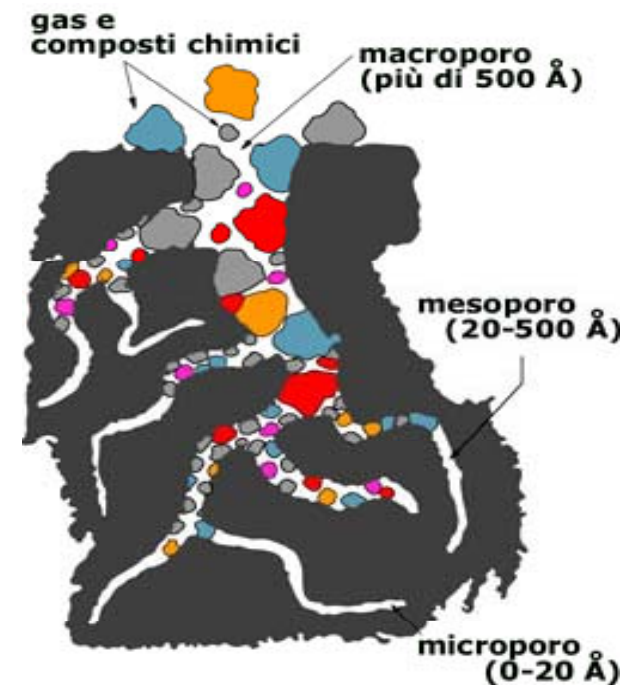


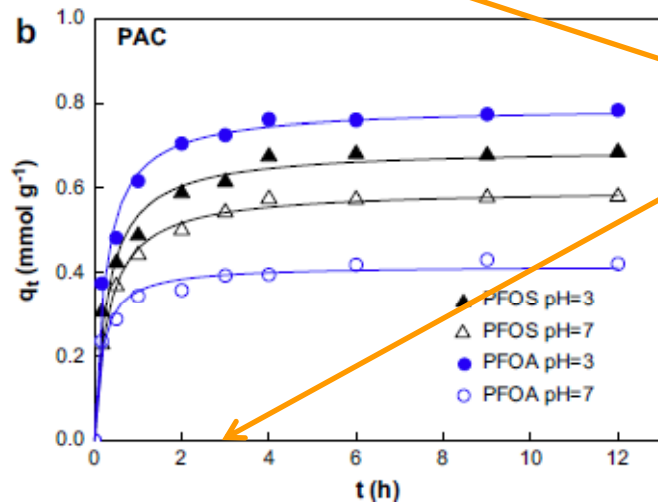
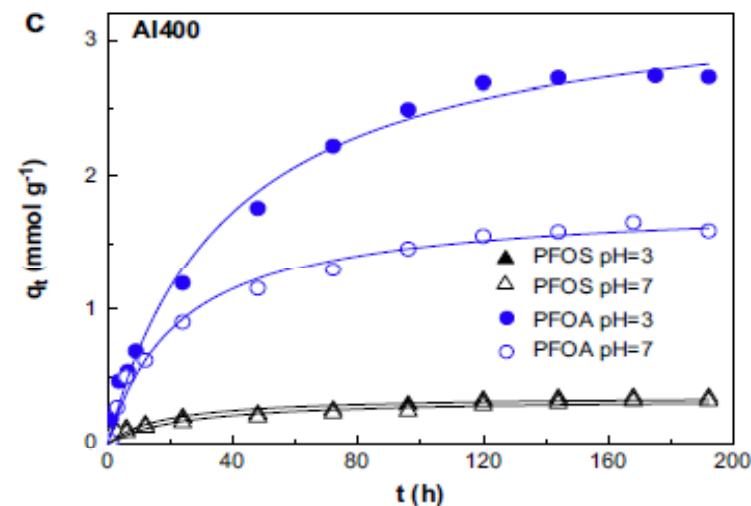
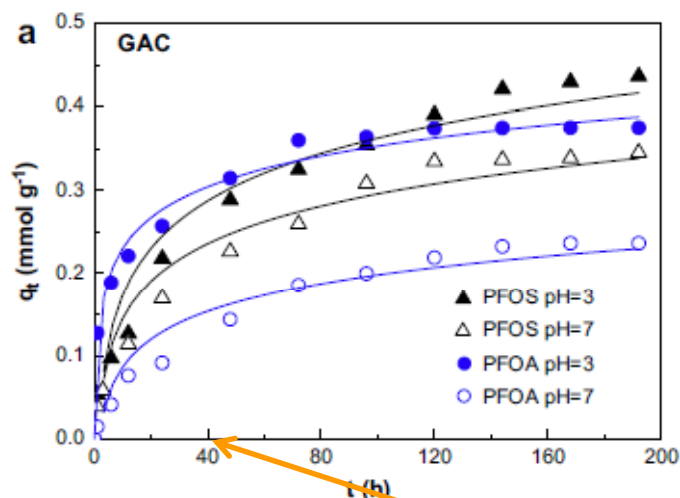
Processo chimico-fisico di trasferimento di massa nel quale le molecole di contaminanti sono trattenute sulla superficie di solidi porosi, all'interfaccia solido-liquido, per effetto di legami di natura sia fisica che chimica.

Il solido poroso convenzionalmente utilizzato è il **CARBONE ATTIVO** (GAC, in forma granulare, o PAC, in forma di polvere).

L'efficacia sulla singola sostanza è da valutarsi **ANCHE** con riferimento alla presenza di altri composti organici nella matrice acquosa (**competizione**), cinetica del processo (EBCT: tempo contatto).

Equilibrio dinamico, possibilità **di rilascio di sostanze prima adsorbite**





× Cinetiche: PAC > GAC

× Adsorbimento su CA:

PFOS > PFOA

× Adsorbimento su Amberlite:

PFOA > PFOS

Yu et al., 2009 Wat.Res.

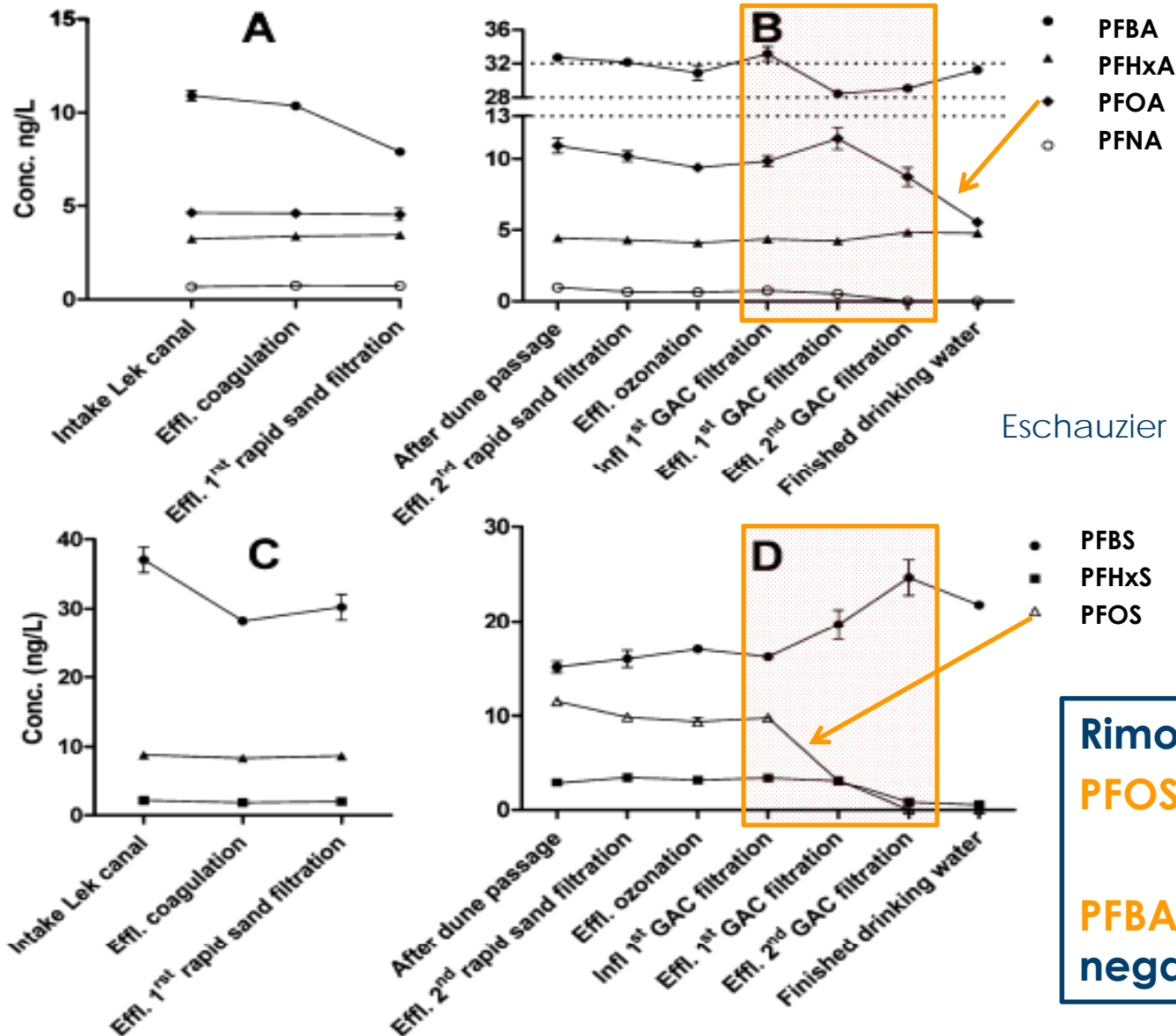


Processo di adsorbimento

Impianto Potabilizzazione Leiduin (Amsterdam)

(3/6)

18/27



Eschauzier et al., 2012 Env.Sci.Tech

Rimozione:
PFOS > PFOA

PFBA – PFBS: modeste o negative

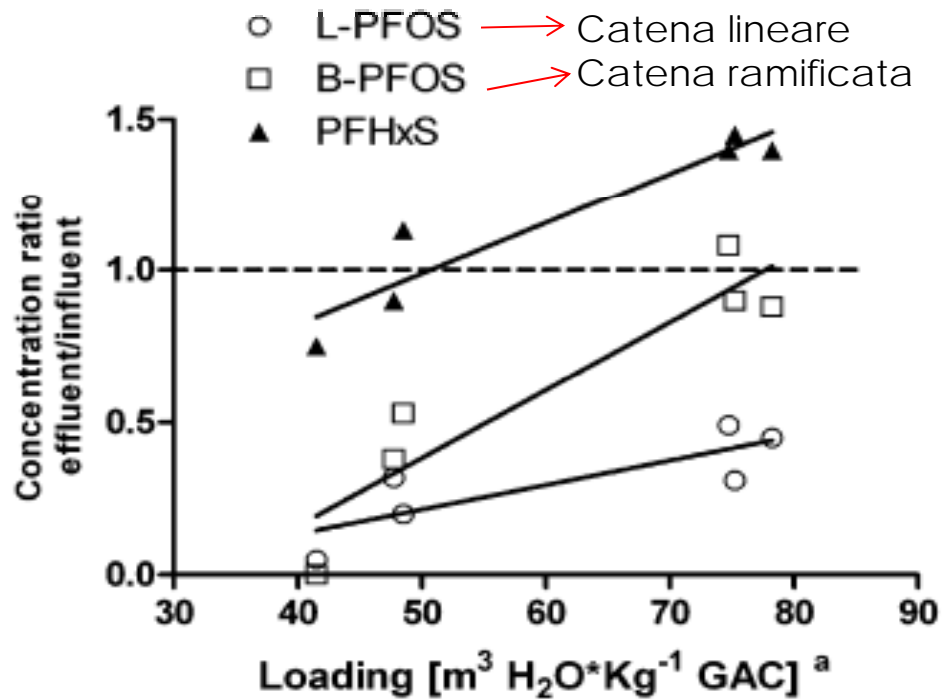


Processo di adsorbimento

Impianto Potabilizzazione Leiduin (Amsterdam)

(4/6)

19/27



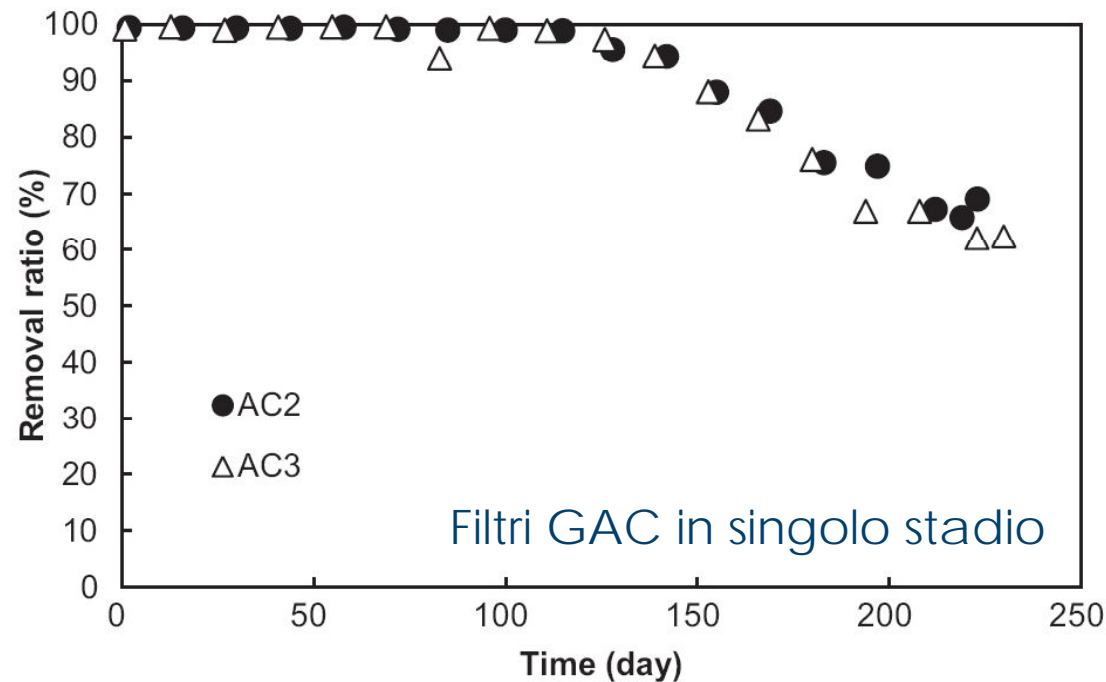
Tempo esaurimento PFOS:

Ramificata < Lineare

Eschauzier et al., 2012 Env.Sci.Tech



Concentrazione	PFOS [ng/L]	PFOA [ng/L]
Ingresso	2,3÷3,9	28÷44
Uscita	< 0,50	<0,70÷13



valori < 0,70 ng/L nei primi 120 giorni, poi progressivo incremento nei successivi 120 giorni

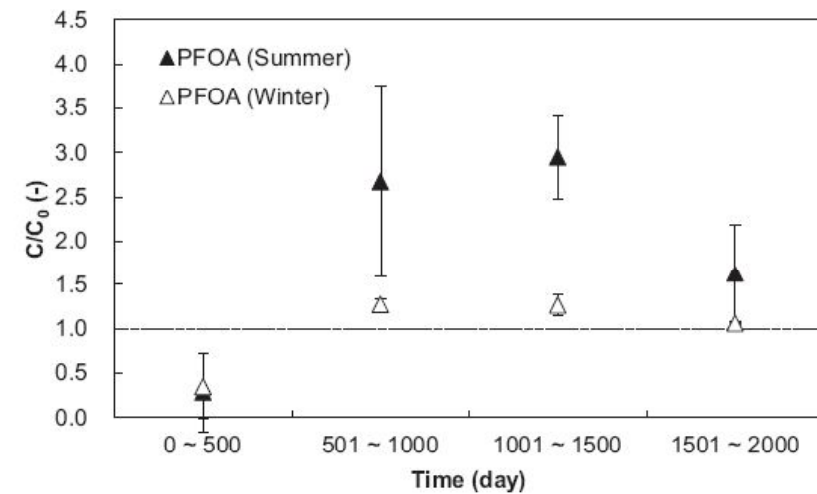
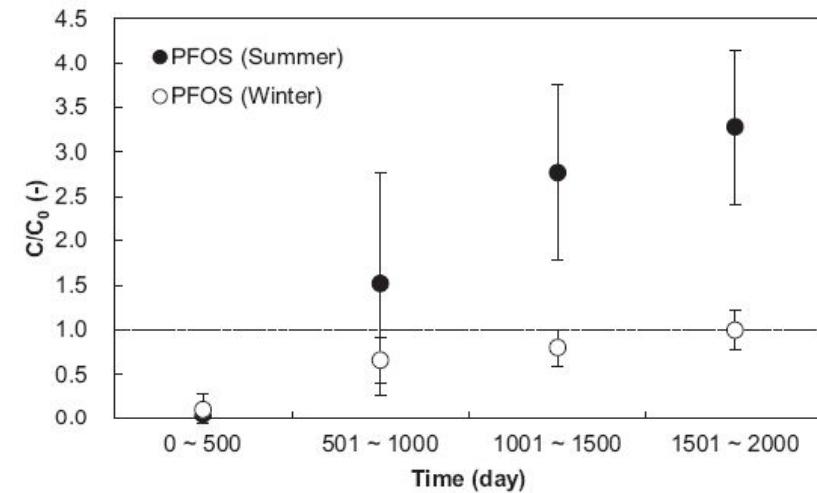
Takagi et al., 2011



Ruolo fondamentale di:

- ✗ temperatura,
- ✗ tempo d'uso del GAC,

che favoriscono il rilascio di
PFOS/PFOA debolmente adsorbiti
sul GAC.



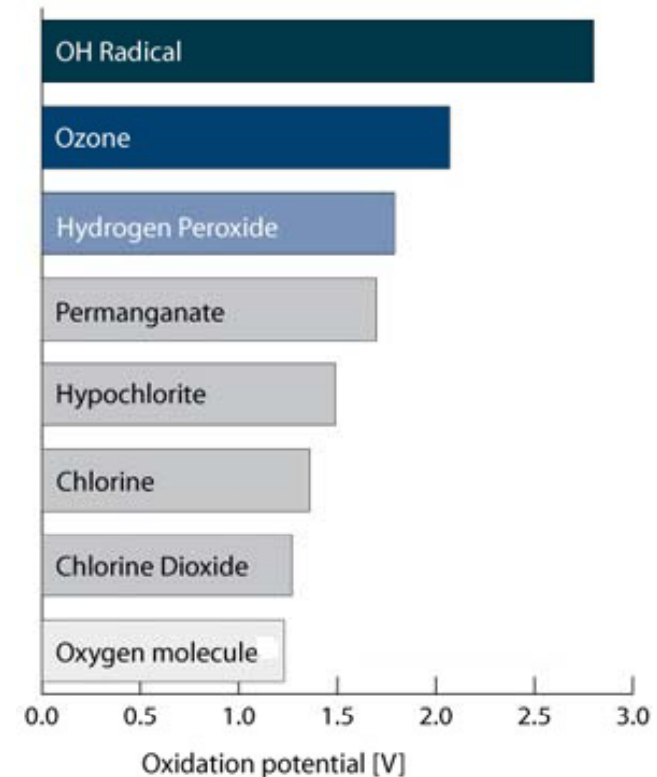
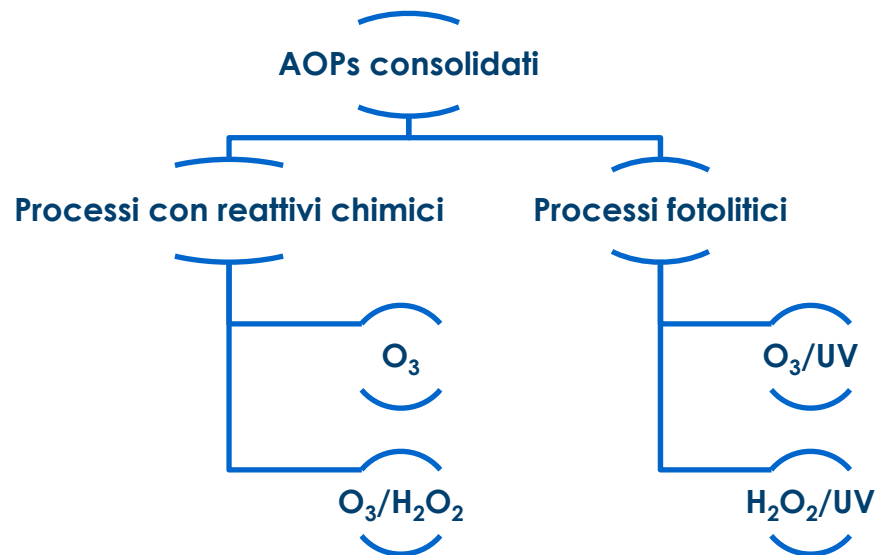
Takagi et al., 2011 Wat.Res.



Ossidazione chimica di microinquinanti organici, ad opera di forti ossidanti.

Gli **ossidanti convenzionalmente utilizzati**, singolarmente o in combinazione tra loro e/o con la radiazione ultravioletta (UV), sono

- × perossido di idrogeno (H_2O_2),
- × ozono (O_3),
- × specie radicaliche, specialmente radicali idrossilici (OH^\bullet).





Vi è però la **possibilità di formazione di sottoprodotti** di ossidazione con caratteristiche di tossicità o refrattarietà simili, se non peggiori, rispetto ai precursori.

Fattori di influenza:

- × presenza di particolato,
- × trasparenza nel caso di utilizzo di UV,
- × scavenger dei radicali come l'alcalinità,
- × pH,
- × presenza di altri composti organici/inorganici ossidabili in concentrazioni superiori (NOM, altri inquinanti)

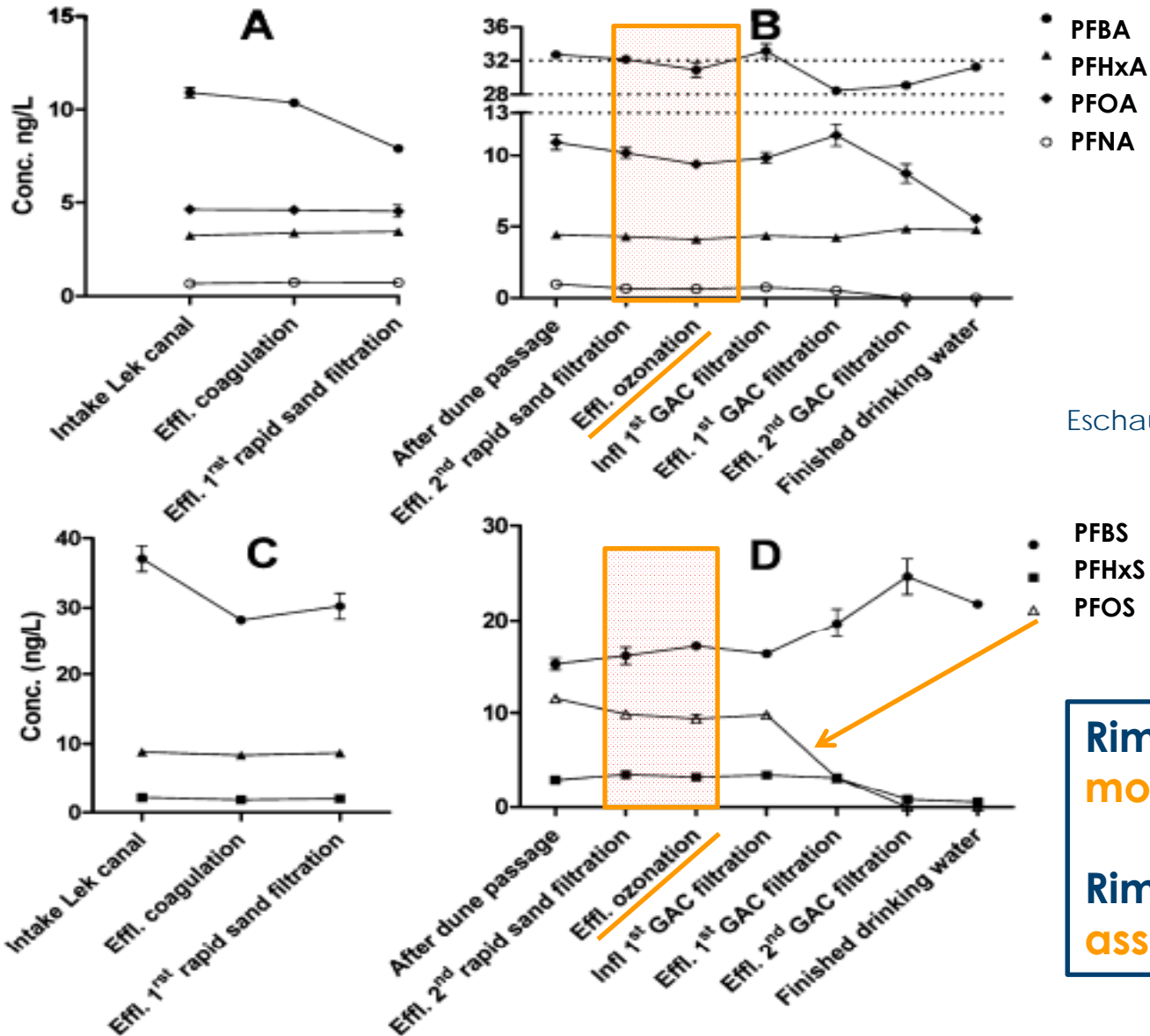


Ozonizzazione

(3/3)

Impianto Potabilizzazione Leiduin > Amsterdam

24/27



Eschauzier et al., 2012 Env.Sci.Tech

Rimozione con O₃:
modesta

Rimozione con AOP:
assenza di dati



Impianto	PFOS		PFOA		Riferimento bibliografico
	IN [ng/L]	OUT [ng/L]	IN [ng/L]	OUT [ng/L]	
Acque superficiali re-infiltrate Fil+Soft+O ₃ +GAC+slowFil	6,7÷10	<0,23	3,8÷5,1 4,4	3,6÷6,7 5,1	Eschauzier et al., 2012
Acque superficiali (CFS)+(Bio)+Fil+O ₃ +GAC	1,2÷4,4	1,3÷3,7	10÷42	20÷48	Takagi et al., 2011
Recupero di effluenti secondari DeNit+preO ₃ +CFS+DAFF+O ₃ +BAC+O ₃	2,2 - 4,5 - 5,0	< 0,3	6,7 - 13,6 - 16	7,6	Thompson et al., 2011
Recupero di effluenti secondari Sed+UF+RO	23 - 38 - 38,6	< 0,1 - < 0,5	15 - 22 - 27	< 0,6 - 1,4	Thompson et al., 2011
Acque superficiali preOX+Fil+O ₃ +GAC	20÷348 (116±121)	8,5÷9,9 (9,2±0,9)	7,4÷44 (21±15)	5,7÷6,0 (5,9±0,2)	Flores et al., 2013
Acque superficiali preOX+Fil+O ₃ +GAC+RO	31÷119 (86±39)	3,0÷21 (13±9,4)	4,9÷10 (6,9±2,4)		Flores et al., 2013



- × Allo stato delle conoscenze i trattamenti atti a rimuovere PFOS/PFOA sono: **adsorbimento su carbone attivo/resine, nanofiltrazione/osmosi inversa, chiariflocculazione (come pre-trattamento)**
- × A pari tecnologia, **rimozione PFOS generalmente più elevata di PFOA e dei perfluorurati a catena breve**
- × Efficacia adsorbimento su CA **variabile a seconda della molecola e di fattori operativi, necessario stretto controllo sul tempo di esaurimento e attenzione ai rilasci (colonne in serie), maggior efficacia specifica PAC ?**
- × **Modesta efficacia dell'ozonizzazione, mancano studi rappresentativi su AOPs**
- × Stato dell'arte: concentrazioni effluenti dagli impianti di potabilizzazione **<< valori guida**
- × **Importante una validazione sperimentale ad hoc, per le bassissime concentrazioni in cui PFOS/PFOA sono presenti in relazione ai molti fattori interferenti.**



**POLITECNICO
DI MILANO**
DICA
Sezione
Ambientale



**MICROINQUINANTI EMERGENTI (MIE) NELLE ACQUE DI RIFIUTO
URBANE: ESPERIENZE ITALIANE e SVIZZERE ALLA LUCE DELLA
DIRETTIVA 2013/39/UE**

Primo annuncio

Politecnico di Milano, Venerdì 21 febbraio 2014

