POLITECNICO DI MILANO

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

CNR IRSA Brugherio, Milano - 22 ottobre 2013

# 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

# Outline



**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

- 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) |

# Criteri di scelta dei processi di trattamento (1/2)

**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

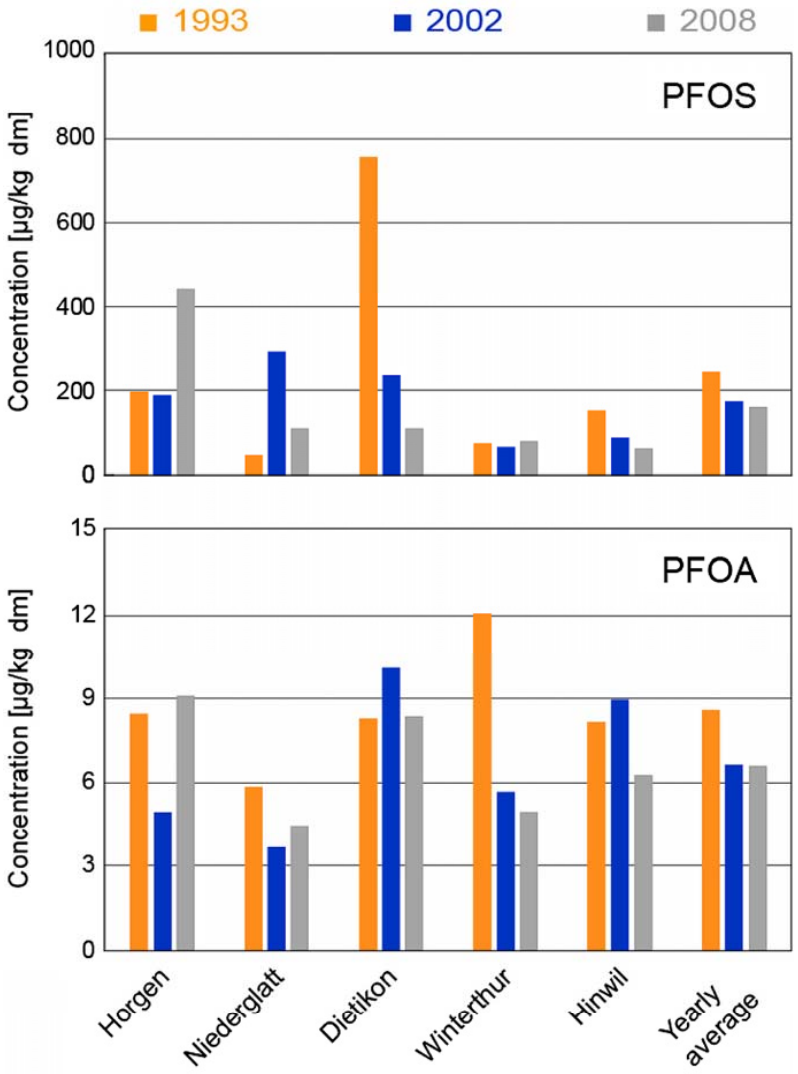
# Criteri di scelta dei processi di trattamento (2/2)

**PFOA** (acido perfluoroottanoico) **e PFOS** (perfluorottansolfonoato)

- **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



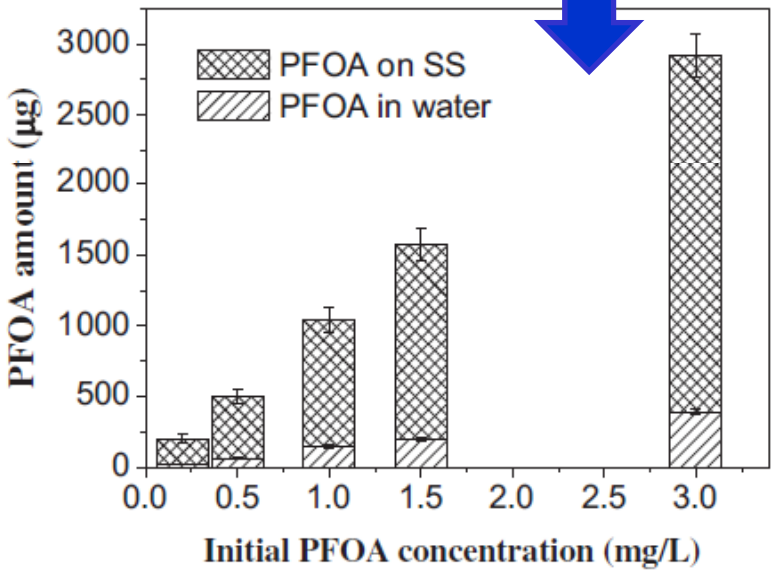



**Concentrazione fanghi di depurazione**

(Sun et al., 2011 Env.Poll.)

**Distribuzione acqua/solidi in acque superficiali addizionate**

(Deng et al, 2011 Wat.Res.)



# Potabilizzazione: schemi di trattamento (1/3)

**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).

# Potabilizzazione: schemi di trattamento (2/3)

**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 $H_2O_2$.**

# Potabilizzazione: schemi di trattamento (3/3)

**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.**

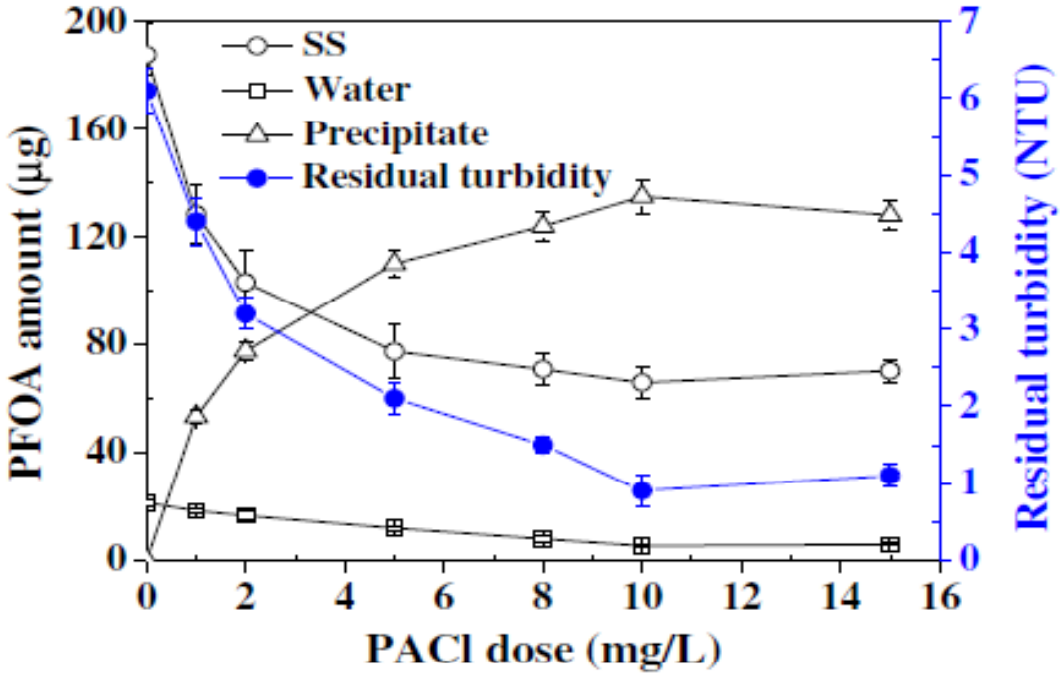
Rimozione di $Fe^{2+}$ per aerazione: non adeguabile direttamente per la rimozione di microinquinanti

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

# Chiariflocculazione (1/3)

**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 µg/L a mg/L**




**Jar-test con policloruro Al (PACl) commerciale**

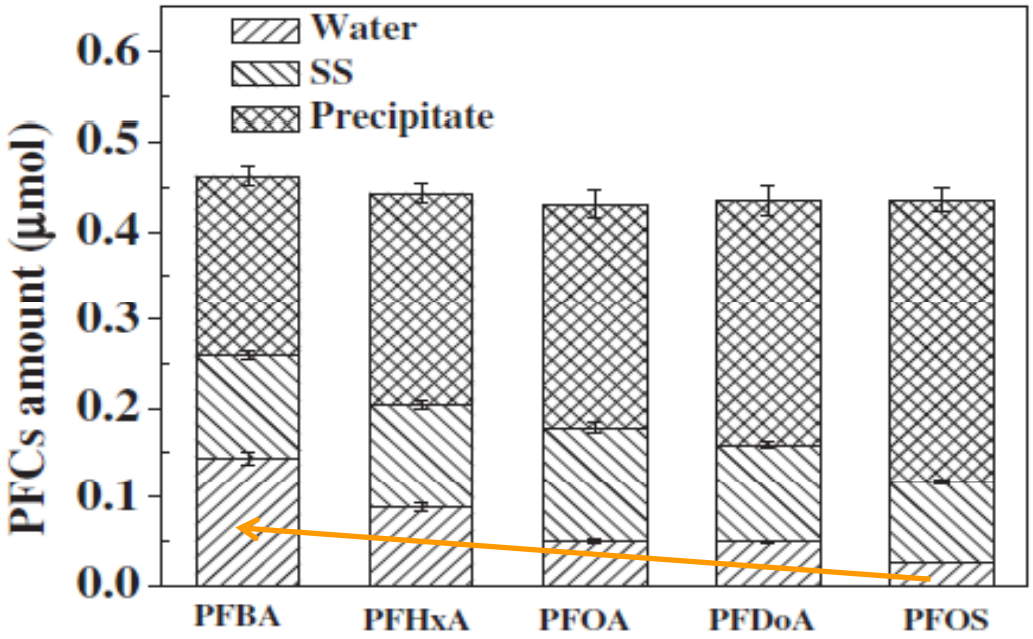
**(29% $Al_2O_3$)**

(Deng et a.l, 2011 Wat. Res.)

# Chiariflocculazione (2/3)

**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 µg/L a mg/L**




**Concentrazioni residue in acqua:**

**PFOS < PFOA**

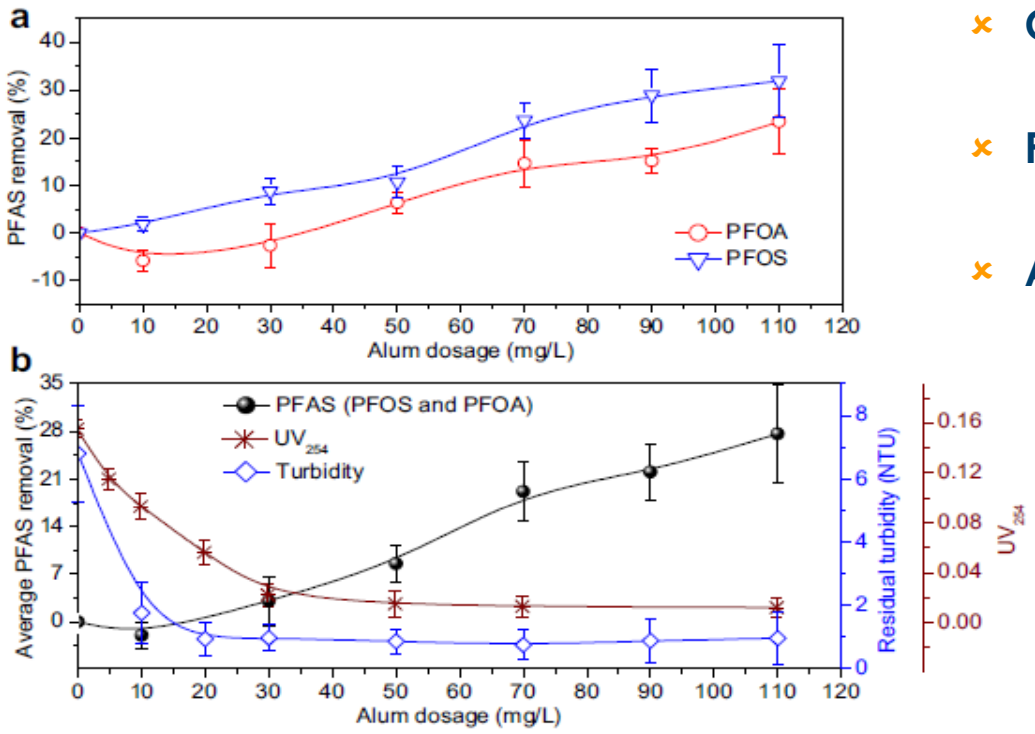
**PACl = 10 mg/L**

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

# Chiariflocculazione (3/3)

**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 µg/L a mg/L**




- Coagulante: Alum (solfato Al)
- PFOA/PFOS = 100 µg/L
- Acqua superficiale sintetica

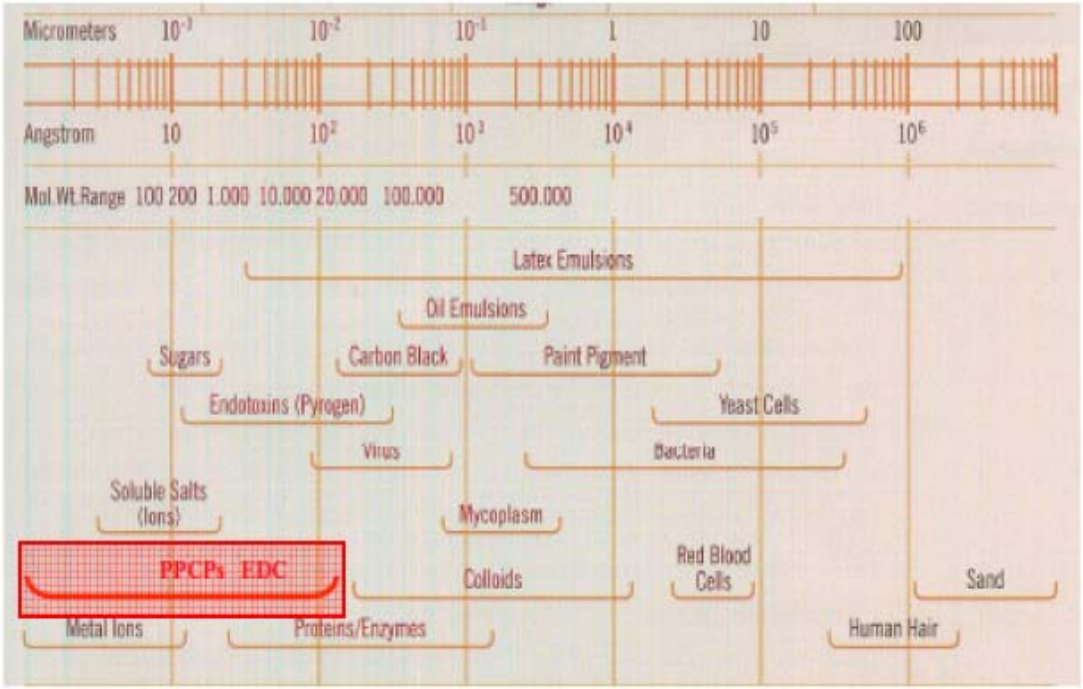
(Xiao et al., 2013 Wat. Res.)

# Processi a membrana (OI, NF) (1/3)

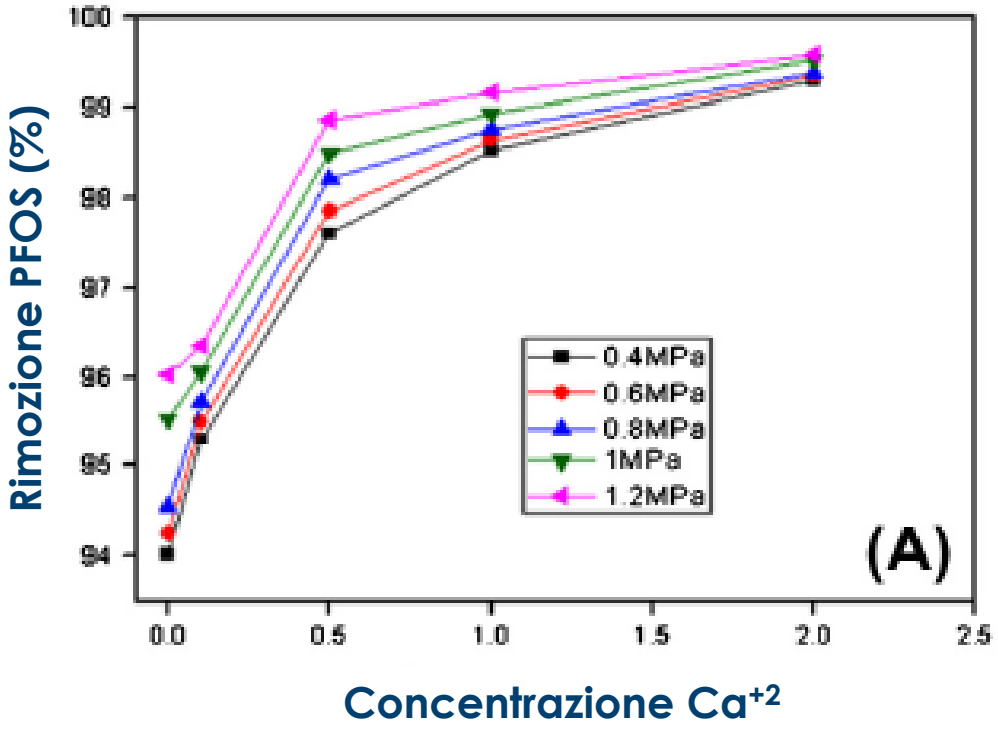
## Meccanismi di rimozione:

- Stacciatura dimensionale
- Repulsione elettrica (potenziale Z della membrana, pH)
- Adsorbimento sulla membrana (idrofilo/idrofobo ⇨ $LogK_{OW}$)

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



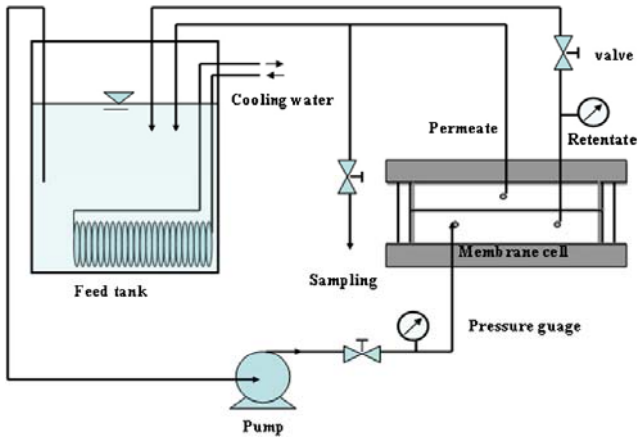
# Processi a membrana (OI, NF) (2/3)




NF: Dow NF270 (200 dalton)

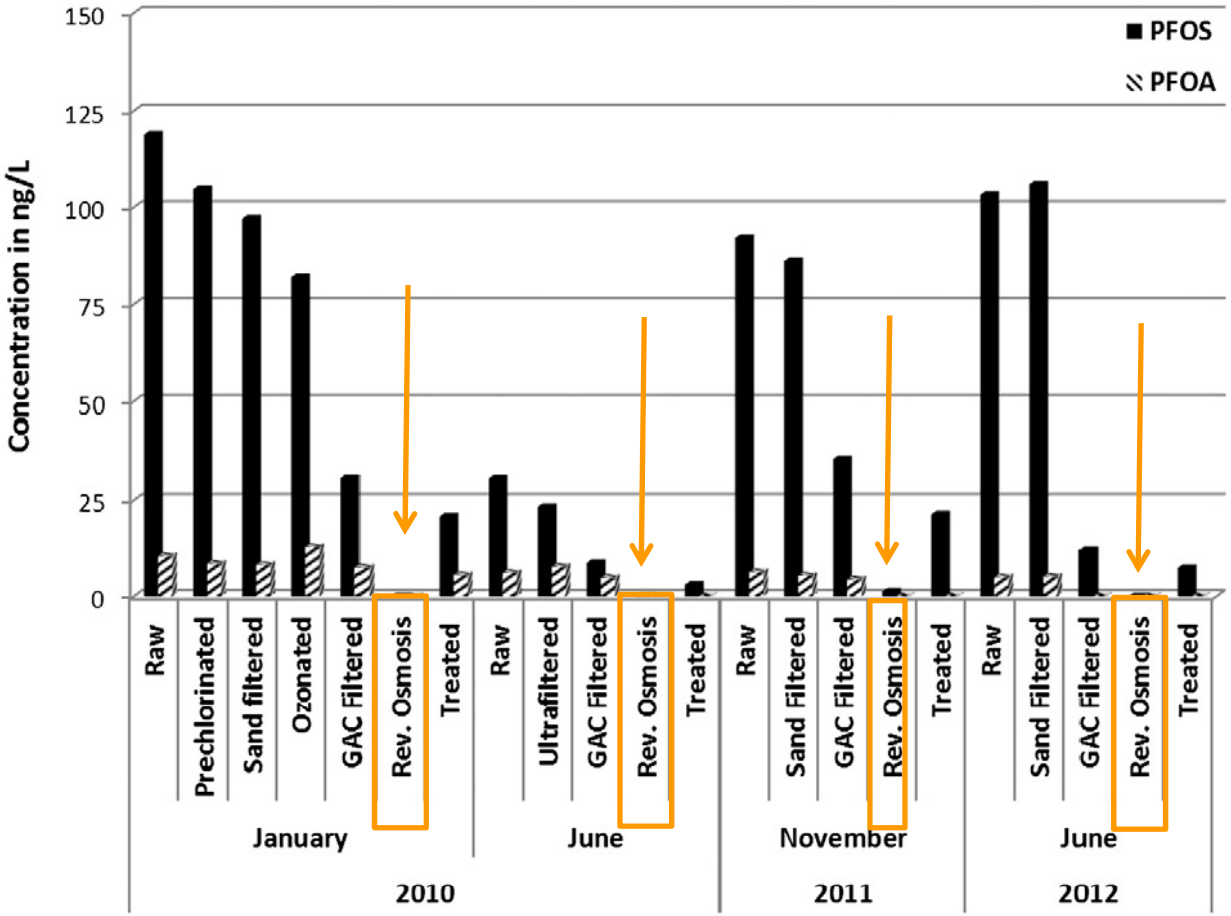
PFOS: 100 µg/L

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



# Processi a membrana (OI, NF) (3/3)

## Potabilizzatore di Barcellona – Linea recente con OI




$\eta_{PFOS}$ > 99%

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

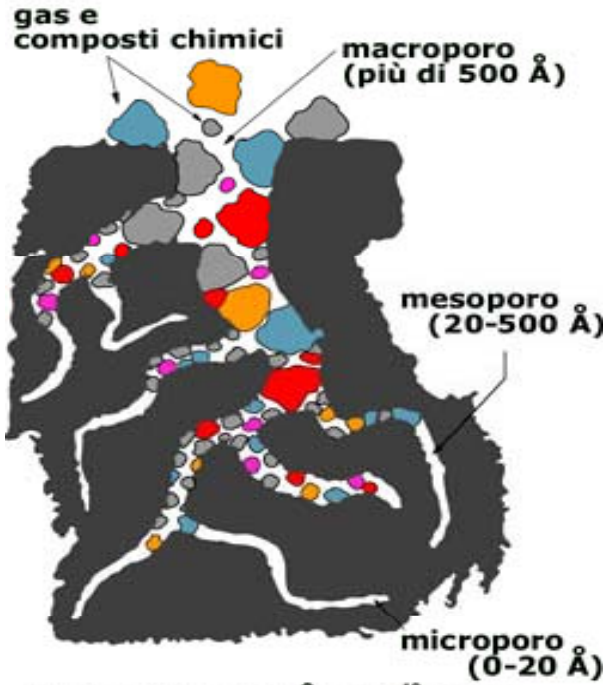
# Processo di adsorbimento (1/6)

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

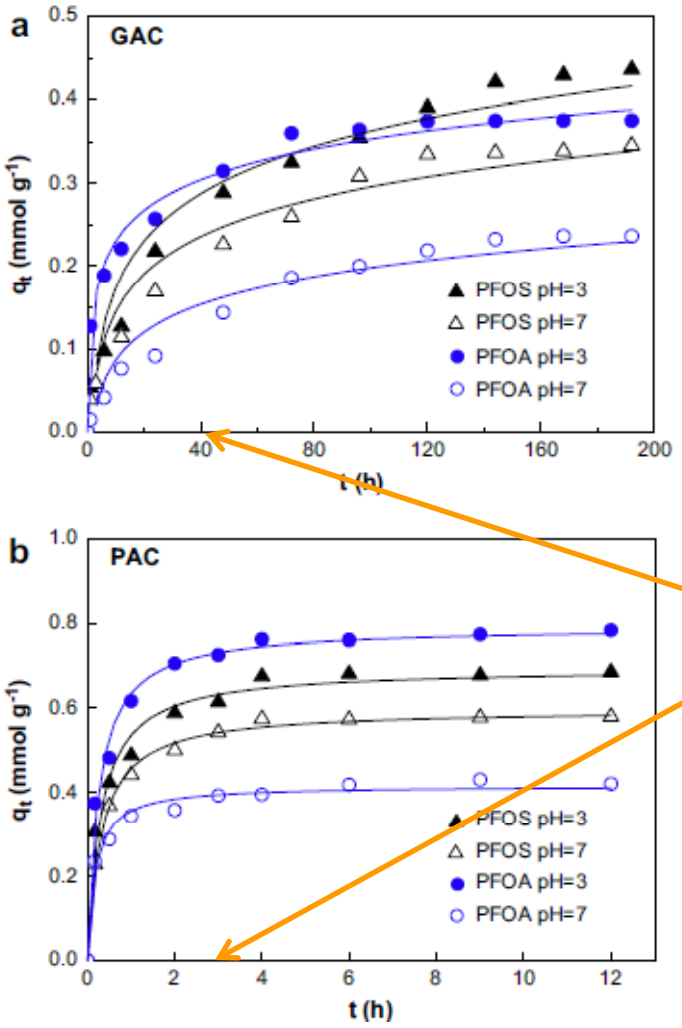
**Il solido poroso convenzionalmente utilizzato è il CARBONE ATTIVO (GAC, in forma granulare, o PAC, in forma di polvere).**

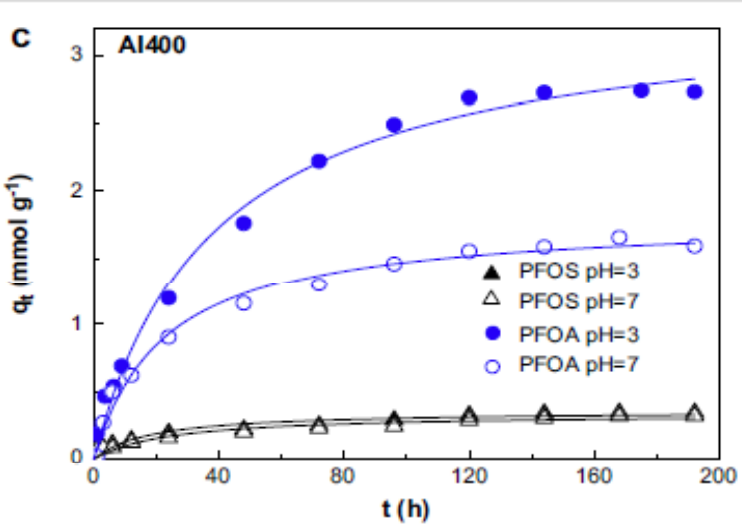
**L'efficacia sulla singola sostanza è da valutarsi ANCHE con riferimento alla presenza di altri composti organici nella matrice acquosa (competizione), cinetica del processo (EBCT: tempo contatto).**

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



# Processo di adsorbimento (2/6)




- Cinetiche: PAC > GAC
- Adsorbimento su CA:

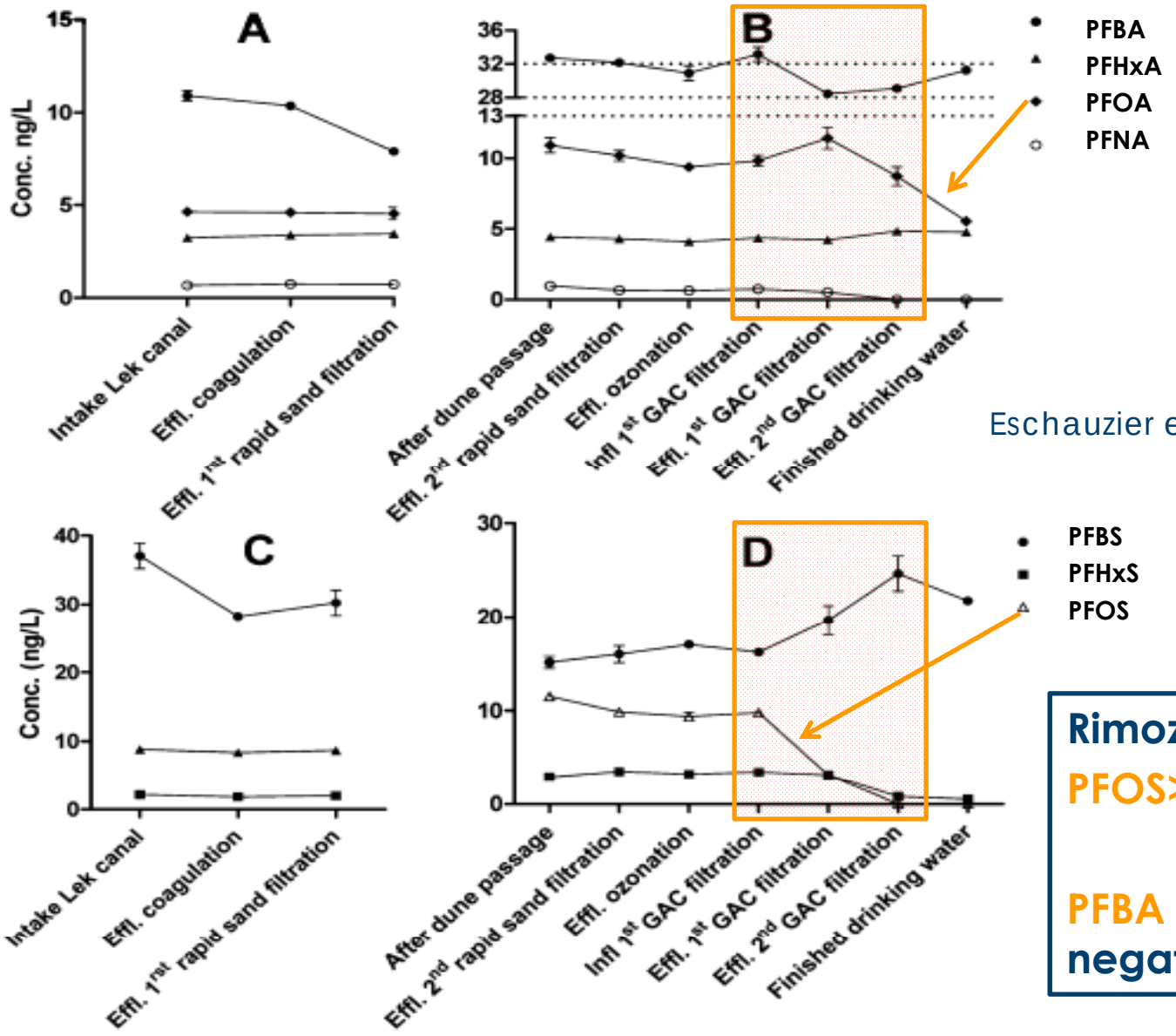
  PFOS > PFOA
- Adsorbimento su Amberlite:

  PFOA > PFOS

Yu et al., 2009 Wat.Res.

# Processo di adsorbimento

## Impianto Potabilizzazione Leiduin (Amsterdam)




Eschauzier et al., 2012 Env.Sci.Tech

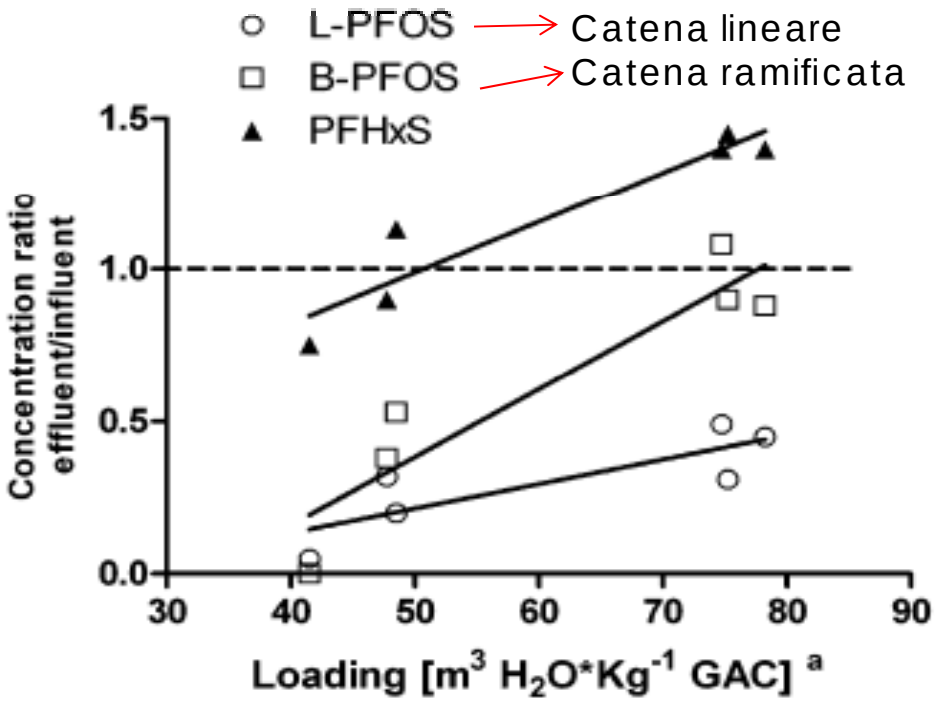
**Rimozione:**

**PFOS>PFOA**

**PFBA – PFBS: modeste o negative**

# Processo di adsorbimento

## Impianto Potabilizzazione Leiduin (Amsterdam)



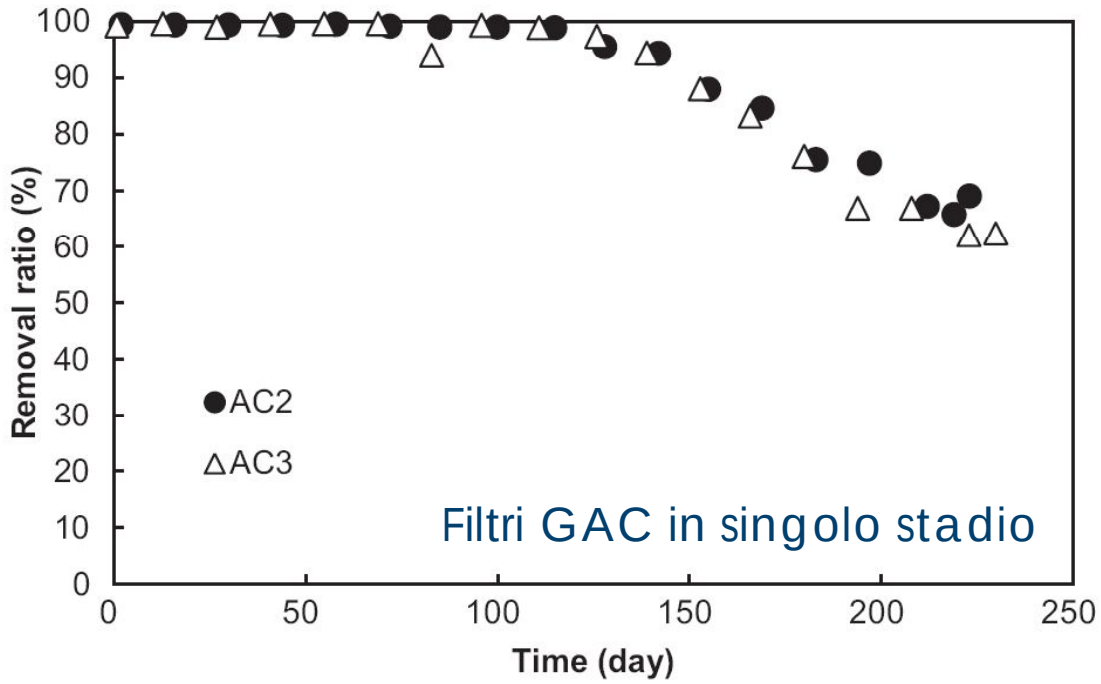

**Tempo esaurimento PFOS:**

**Ramificata < Lineare**

Eschauzier et al., 2012 Env.Sci.Tech

# Processo di adsorbimento (5/6)

| 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

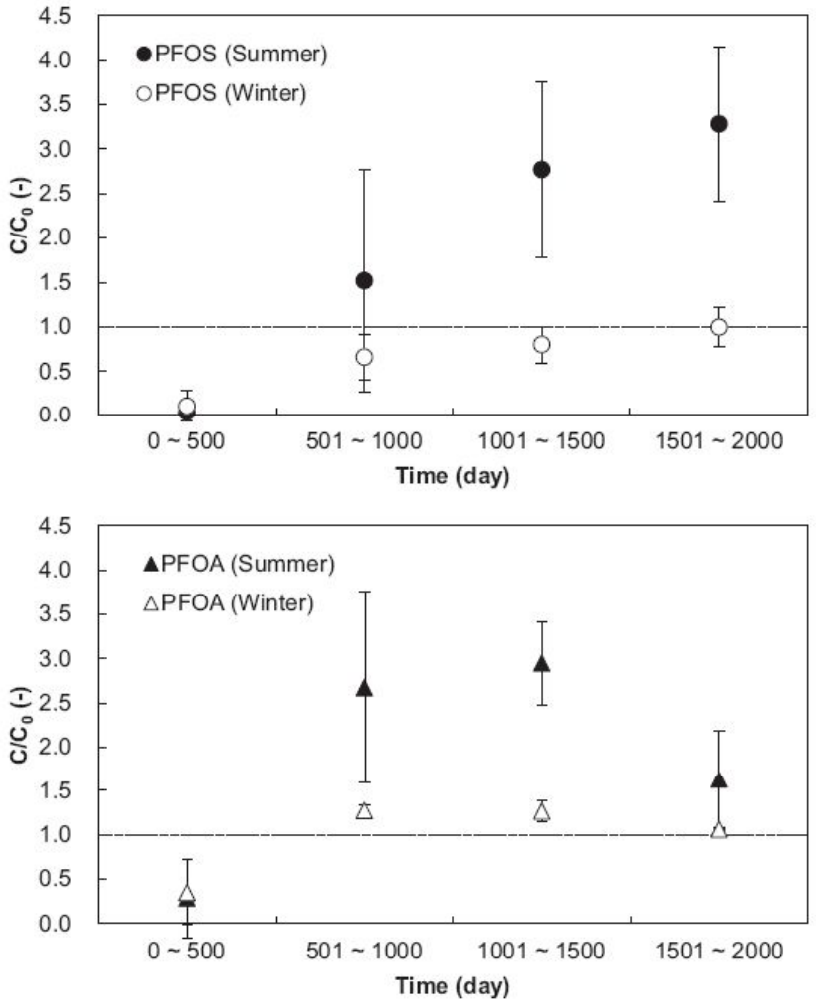
# Processo di adsorbimento



**Ruolo fondamentale di:**

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

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



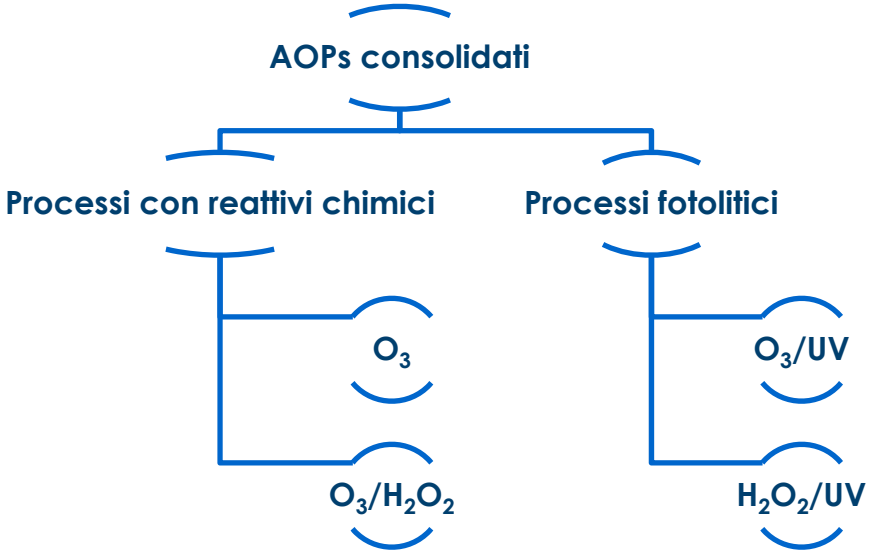

Takagi et al., 2011 Wat.Res.

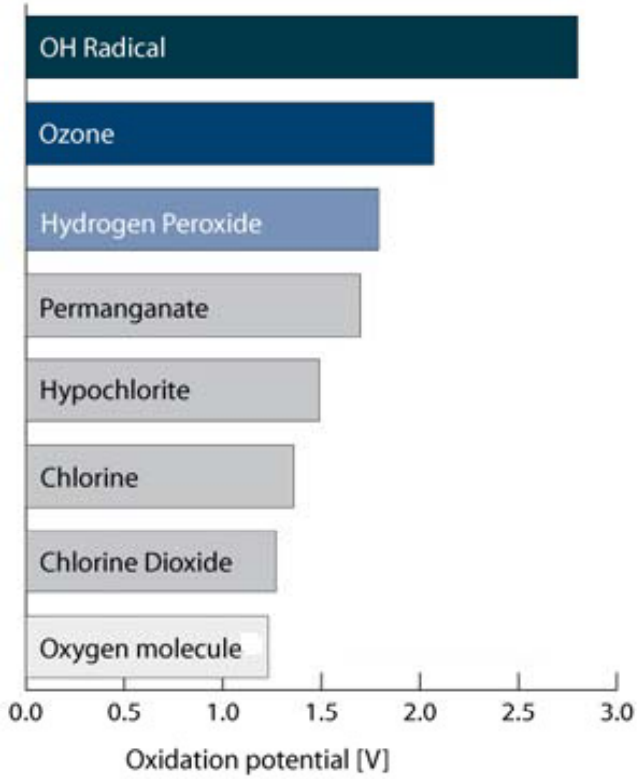
# Processi di ossidazione (1/3)

**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 ($OH^{\bullet}$).**



# Processi di ossidazione (2/3)

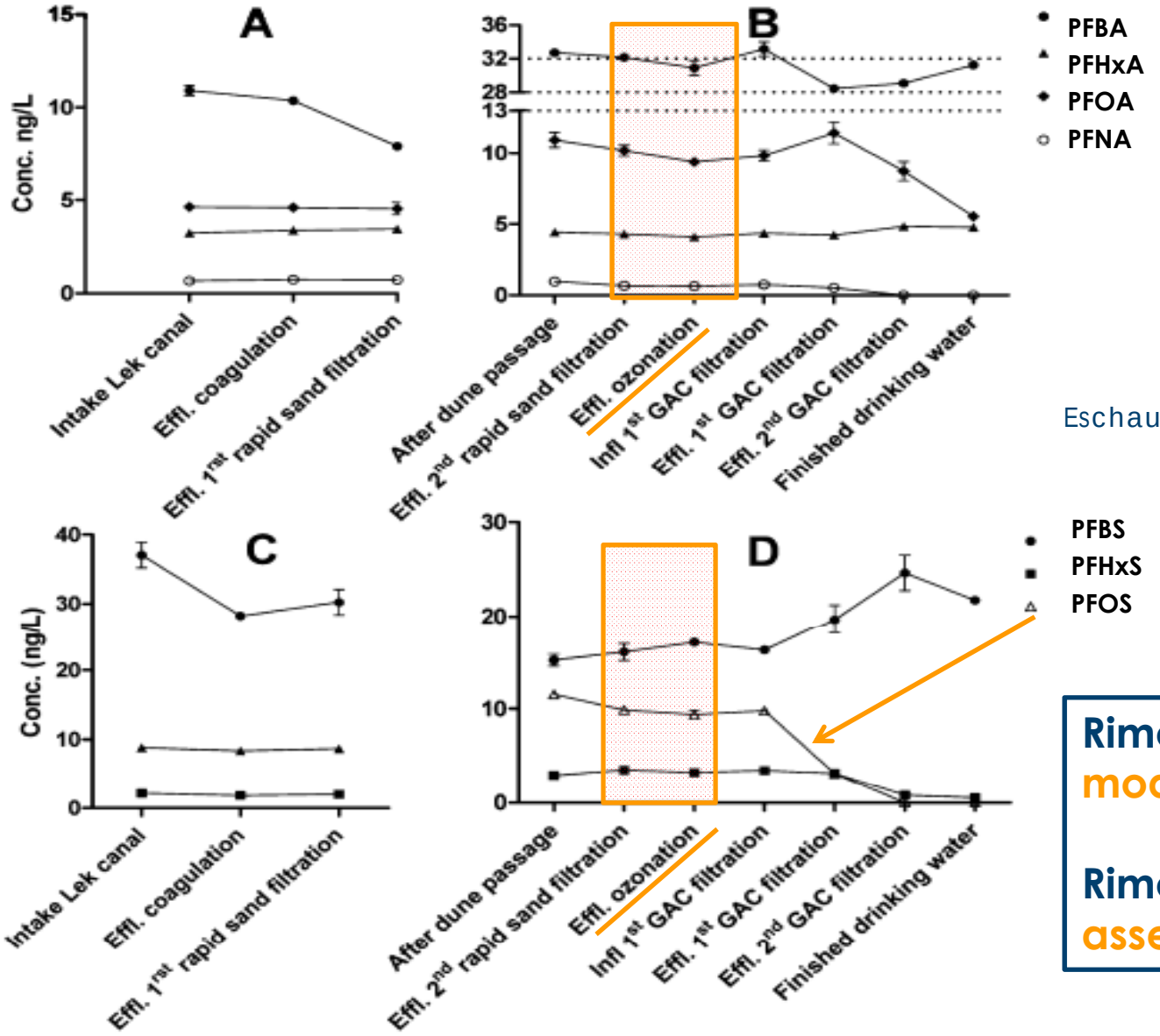
**Vi è però la possibilità di formazione di sottoprodotti di ossidazione con caratteristiche di tossicità o refrattarietà simili, se non peggiori, rispetto ai precursori.**

**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




Eschauzier et al., 2012 Env.Sci.Tech

**Rimozione con $O_3$: modesta**

**Rimozione con AOP: assenza di dati**

# Per riassumere ……



| | PFOS | | PFOA | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Impianto | IN [ng/L] | OUT [ng/L] | IN [ng/L] | OUT [ng/L] | Riferimento bibliografico |
| Acque superficiali re-infiltrate Fil+Soft+$O_3$+GAC+slowFil | 6,7÷10 | <0,23 | 3,8÷5,1<br>4,4 | 3,6÷6,7<br>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+pre$O_3$+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<br>(116±121) | 8,5÷9,9<br>(9,2±0,9) | 7,4÷44<br>(21±15) | 5,7÷6,0<br>(5,9±0,2) | Flores et al., 2013 |
| Acque superficiali preOX+Fil+$O_3$+GAC+RO | 31÷119<br>(86±39) | 3,0÷21<br>(13±9,4) | 4,9÷10<br>(6,9±2,4) | | Flores et al., 2013 |

# Per concludere…….

- 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.

# Per rivedersi…….

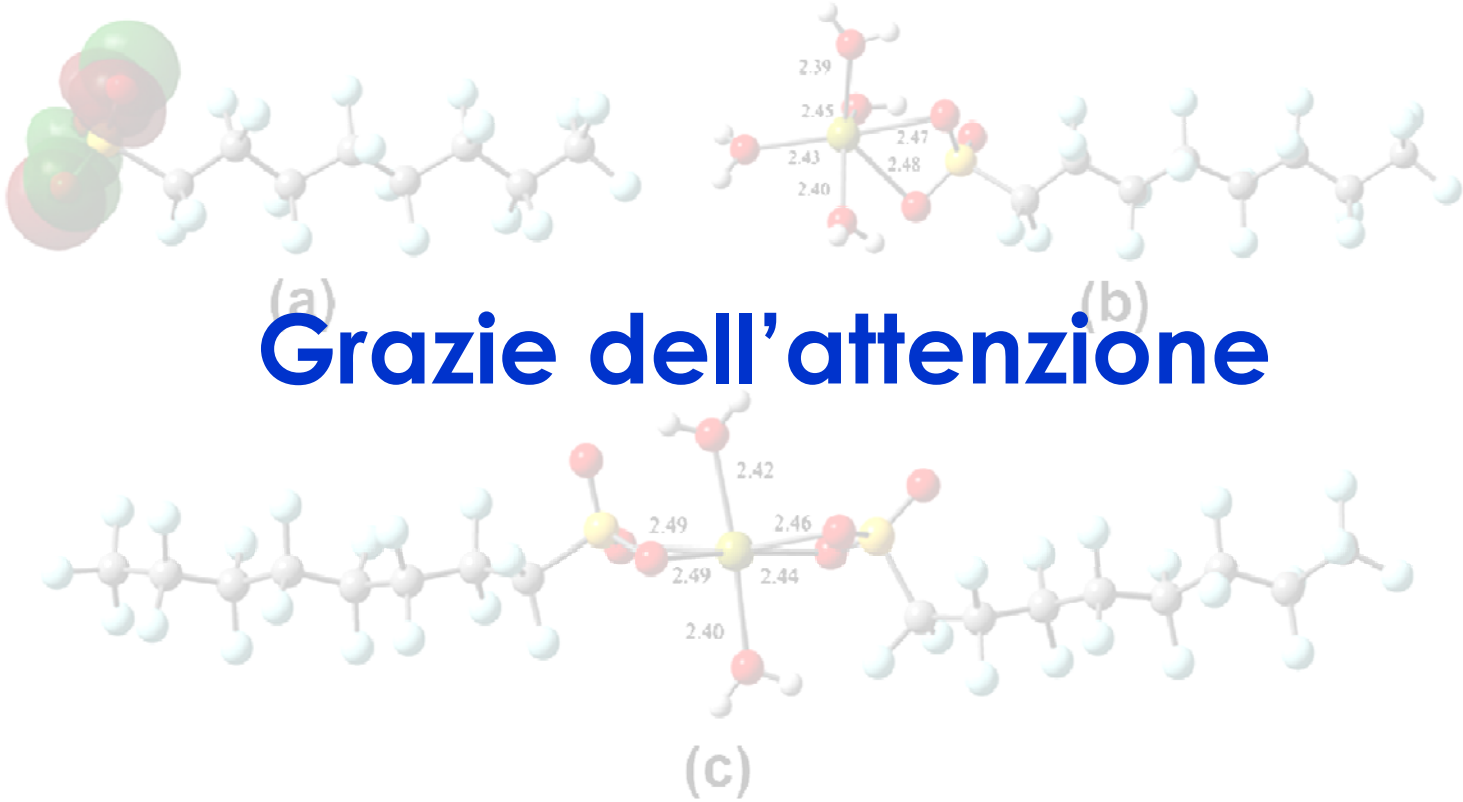
POLITECNICO DI MILANO
DICA
Sezione
Ambientale

IRSA CNR

## 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*




# Grazie dell'attenzione