

## DISTRUZIONE DELL'ACIDO PERFLUOROOCTANOICO (PFOA) E DELL'ACIDO PERFLUOROOCTADECANOICO (PFOcDA) MEDIANTE INCENERIMENTO: ANALISI DEI SOTTOPRODOTTI E DELLE LORO CARATTERISTICHE

Le sostanze per- e polifluoroalchil (PFAS), che sono considerate un problema internazionale a causa della loro persistenza nell'ambiente, devono essere trattate in modo adeguato alla fine. Nel metodo di distruzione mediante incenerimento, sono necessari dati di base per quantificare le caratteristiche di distruzione della sostanza bersaglio e il comportamento dei suoi sottoprodotti in funzione della temperatura. In questo studio, abbiamo condotto prove di incenerimento per l'acido perfluorooctanoico (PFOA) e l'acido perfluorooctadecanoico (PFOcDA). Le prove sono state effettuate a temperature comprese tra 450°C e 1000°C in aria pura, con un tempo di permanenza di 2 s. Le prove di incenerimento a 850°C hanno raggiunto un'efficienza di distruzione (DE) del 99,999% sia per il PFOA che per il PFOcDA. Il DE è diminuito significativamente a temperature inferiori a 700°C. Durante questi test sono stati identificati vari sottoprodotti, compresi composti di carbonio a catena lunga e corta con legami etere. Durante l'incenerimento a bassa temperatura del PFOcDA sono stati prodotti sottoprodotti quali PFOA e acidi carbossilici polifluoroalchileteri (PFECAs). La quantità di sottoprodotti prodotta è aumentata con il diminuire della temperatura, ma i sottoprodotti a catena corta sono aumentati alle temperature di incenerimento da 450 a 700°C. I mezzi di cattura per i sottoprodotti variavano in funzione della lunghezza della catena del carbonio dei PFCA. La proporzione catturata da filtri di vetro, adsorbenti e idrossido di sodio è aumentata sequenzialmente dai composti a catena lunga a quelli a catena corta. Un esame dei modelli di distribuzione dei PFCA nei diversi media ha rivelato la loro presenza predominante nel gas di scarico. Si ritiene necessario un sufficiente livello di incenerimento a temperature superiori a 850°C per l'effettiva distruzione del PFOA e del PFOcDA, compresi i relativi sottoprodotti.

## INTRODUZIONE

Le sostanze per- e polifluoroalchil (PFAS) sono un gruppo di composti organofluorinici noti per le loro proprietà idrorepellenti ed oleorepellenti che sono state ampiamente utilizzate in vari prodotti (Cousins et al., 2020). Tuttavia, l'acido perfluorooctanoico (PFOA), un PFAS rappresentativo, ha suscitato preoccupazione per la sua persistenza, il suo potenziale di bioaccumulazione, il trasporto ambientale a lunga distanza e la tossicità per gli esseri umani. Di conseguenza, nel giugno 2019, il PFOA è stato aggiunto alla Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti (POP). Analogamente, gli acidi perfluorocarbossilici a catena lunga (PFCA a catena lunga), con lunghezze delle catene di carbonio comprese tra 9 e 21, sono stati raccomandati per l'inclusione nella 12a conferenza delle parti (COP12) della convenzione di Stoccolma nel 2023. Inoltre, le sostanze con lunghezze della catena del carbonio di 9-14 sono state aggiunte alla normativa REACH dell'Unione europea nel 2021. La convenzione di Stoccolma mira a regolamentare l'eliminazione, la restrizione e la riduzione della produzione, dell'uso e delle emissioni di POP e ad assicurare una corretta gestione dei rifiuti contenenti POP. Di conseguenza, devono essere stabilite adeguate strategie di trattamento sia per i POP esistenti che per le nuove sostanze aggiunte alla convenzione.

Le sostanze per- e polifluoroalchil sono state utilizzate in un'ampia gamma di applicazioni, tra cui come agenti repellenti dell'acqua e dell'olio, tensioattivi, rivestimenti antiriflesso per semiconduttori, elettrolisi dell'oro, schiuma filmogena acquosa (AFFF), pesticidi e rivestimenti antiaderenti per pentole (Glüge et al., 2020). Tra i vari PFAS, il PFOA e il perfluorooctane sulfonato (PFOS), ognuno dei quali ha otto atomi di carbonio, presentano proprietà tensioattive superiori e la tensione superficiale più bassa, consentendo loro di essere ampiamente utilizzati in numerosi prodotti (Costanza et al., 2019). Inoltre, i PFAS sono stati rilevati a livello globale in alimenti, ambienti acquatici (Kurwadkar et al., 2022), e tessuti animali, tra cui predatori più elevati, sangue umano e latte materno (Ma et al., 2022).

È stato segnalato che il PFOA può formarsi nel suolo come prodotto di distruzione degli alcoli fluorotelomerici (FTOHs) (Dinglasan et al., 2004). L'esposizione ai

PFAS è stata collegata a una serie di effetti avversi sulla salute umana (Wee e Aris, 2023), con PFOA specificamente segnalato per alterare la composizione metabolica del liquido follicolare ovarico, potenzialmente compromettendo la funzione riproduttiva (Shen et al., 2023). Il metodo principale per rimuovere i PFAS dall'acqua è l'adsorbimento con carbone attivo granulare (GAC); tuttavia, i PFAS a catena corta hanno una bassa efficienza di adsorbimento (Ross et al., 2018). Inoltre, quando i PFAS a catena lunga vengono introdotti nei GAC saturati con PFAS a catena corta, può verificarsi il desorbimento dei PFAS a catena corta (Zhang et al., 2023). Pertanto, i PFAS a catena corta hanno maggiori probabilità di essere rilasciati nell'ambiente rispetto ai PFAS a catena lunga e composti come l'acido perfluorobutanossolfonico (PFBS) sono stati rilevati nei lisciviati provenienti dai siti delle discariche. I PFAS a catena corta sono altamente mobili e persistenti nei sistemi acquatici, ponendo rischi diffusi per la salute umana ed ecologica (Li et al., 2020). Tuttavia, esistono dati limitati sulle fonti e sui metodi di trattamento disponibili per i PFAS a catena corta (Ateia et al., 2019).

Sono stati studiati vari metodi di trattamento del PFOA (Verma et al., 2023; Antonopoulou et al., 2024). Sebbene siano stati segnalati approcci fotochimici, elettrochimici, sonochimici e biochimici alla distruzione del PFOA, questi metodi non sono considerati pratici a causa del loro elevato consumo energetico e della bassa efficienza di distruzione (DE) (Li et al., 2023). Per la distruzione termica, PFOA è stato segnalato di decomporsi a temperature superiori a 1000 °C, suggerendo una forte resistenza del legame carbonio-fluoro (C-F) alla distruzione (Altarawneh et al., 2022). I modelli di calcolo indicano che PFOA e PFCAs si decompongono a temperature simili, indipendentemente dalla lunghezza della catena (Blotevogel et al., 2023).

Tuttavia, alcuni studi hanno riportato che la temperatura di distruzione aumenta con catene alchiliche più lunghe (Rayne e Forest, 2009), e l'effetto della lunghezza delle catene sull'incenerimento rimane incerto. Il processo di combustione negli inceneritori è influenzato da fattori quali tempo di permanenza, turbolenza e stechiometria (rifiuti, combustibile, ossigeno e componenti in fase gassosa) (Winchell et al., 2021). Inoltre, gli inceneritori del mondo reale possono contenere zone a bassa temperatura (inferiore a 1000°C)

a causa delle variazioni di temperatura. Gli idrocarburi in queste regioni seguono vie di reazione diverse da quelle in condizioni di alta temperatura (Taatjes, 2006). L'entità della distruzione dei PFAS nell'incenerimento può essere valutata mediante la cinetica di combustione (Narimani et al., 2022); tuttavia, i modelli attuali non tengono conto delle vie di reazione a bassa temperatura, rendendo difficile valutare con precisione la distruzione dei PFAS in condizioni non ottimali (Cornell et al., 2024). Condizioni di incenerimento inadeguate, come la combustione a basse temperature o in regioni prive di fonti di idrogeno, possono comportare una distruzione incompleta e la generazione di PFAS con catene di lunghezza ridotta (Roesch et al., 2020). Pochi studi hanno esaminato i percorsi di formazione dei sottoprodotti durante il trattamento termico (Burgess et al., 1995). Poiché l'incenerimento presenta un rischio di contaminazione secondaria, come il rilascio di sottoprodotti volatili nell'atmosfera (Boyer et al., 2021), è essenziale una comprensione più dettagliata del comportamento termico dei PFAS.

La distruzione mediante incenerimento è un metodo collaudato per il PFOS e altri composti regolamentati come POP. Questo metodo consente la distruzione irreversibile delle sostanze bersaglio rendendole estremamente a basso peso molecolare. Per trattare in modo sicuro i PFAS con gruppi carbossilici, come il PFOA, è necessario comprendere nel dettaglio le caratteristiche di distruzione e la formazione di sottoprodotti mediante incenerimento. Poiché il comportamento distruttivo dei PFAS è scarsamente compreso in condizioni di bassa temperatura, in particolare per PFOA e PFOcDA, questo studio ha mirato a determinare la loro DE, la dipendenza dalla temperatura e la formazione di sottoprodotti in un intervallo di temperature. Non solo abbiamo dimostrato quantitativamente la distruzione di PFAS mediante incenerimento con tre decimali di precisione (cioè al livello di efficienza di distruzione del 99,999%), ma abbiamo anche chiarito la distruzione incompleta a basse temperature e il comportamento di generazione dei sottoprodotti PFAS.

## DISTRUZIONE ED EFFICIENZA RESIDUA

Il DE per l'incenerimento è stato calcolato con l'equazione (3) e l'efficienza residua (RE), cioè la proporzione della sostanza originale rimasta dopo il processo di distruzione, è stata calcolata con l'equazione (4).

Ai: quantità iniziale (g), As + l + g: quantità di campione nelle fasi solida, liquida e vapore dopo l'incenerimento (g).

## CONCLUSIONE

Prove di incenerimento utilizzando PFOA e PFOcDA sono state condotte con successo per comprendere la loro distruzione da bassa ad alta temperatura. Un DE del 99,999% è stato confermato per il PFOA puro e il PFOcDA nelle condizioni di base di una temperatura di incenerimento di 850°C, 2 s di tempo di permanenza e un'atmosfera di aria pura. I DEs di PFOA inceneriti a 950 °C e 1000°C non erano significativamente diversi da quelli di PFOA inceneriti a 850°C.

## DICHIARAZIONE DI CONTRIBUTO DELL'AUTORE

Taichi Murakami: scrittura - bozza originale, visualizzazione, indagine, cura dei dati. Naoya Saito: indagine, cura dei dati. Hidenori Matsukami: Scrittura - recensione & editing, Risorse, Metodologia, Finanziamento. Masaki Takaoka: Scrittura - recensione & editing, Risorse. Takashi Fujimori: Scrittura - recensione & editing, Scrittura - bozza originale, Supervisione, Risorse, Acquisizione di finanziamenti, Concettualizzazione.

## DICHIARAZIONE DI INTERESSE CONCORRENZIALE

Gli autori dichiarano di non avere interessi finanziari concorrenti o relazioni personali note che potrebbero aver influenzato il lavoro riportato in questo documento.

## CONOSCENZE

Questo studio è stato sostenuto dal Fondo per la promozione della ricerca scientifica e ambientale e lo sviluppo tecnologico (n. 3-2102: JPMEERF20213002) dell'Agenzia giapponese per il ripristino e la conservazione

dell'ambiente. Riconosciamo con gratitudine il supporto tecnico della sig. Mino Hasegawa e della sig. Yumiko Onizuka (Istituto nazionale per gli studi ambientali, Giappone). Le misurazioni di massa accurate LC-HRMS sono state effettuate presso l'Advanced Instruments for Measurement and Analysis (AIMA) dell'Istituto nazionale.

(Tradotto il 12/3/2025 con Reverso)