



PUBBLICAZIONE/pdf NR 10  
27 gennaio 2022

A cura del Comitato di Redazione PFAS.land  
Organo di informazione dei gruppi-comitati-associazioni  
che vivono nelle terre contaminate da PFAS del Veneto



**ANTERSASS CASA EDITRICE**  
Montecchio Maggiore | VICENZA | Italy

# **Cosa si sa dal punto di vista scientifico sulla termodistruzione dei PFAS nei processi di rigenerazione dei carboni attivi**

di **Stefano Polesello**

[Ricercatore CNR-IRSA, Brugherio]

## Cosa si sa dal punto di vista scientifico sulla termodistruzione dei PFAS nei processi di rigenerazione dei carboni attivi

### *Introduzione sul processo termico di incenerimento dei PFAS*

Un potenziale metodo di smaltimento per i rifiuti PFAS è la decomposizione chimica ad alta temperatura o l'incenerimento. L'incenerimento è stato utilizzato come metodo per distruggere sostanze chimiche organiche alogenate correlate come i policlorobifenili (PCB) e le sostanze che riducono lo strato di ozono (ODS), poiché temperature sufficientemente elevate e lunghi tempi di permanenza rompono il legame carbonio-alogeno, dopo di che l'alogeno X può essere rimosso dal gas di combustione, tipicamente come sali tipo NaX (Alogenuro di sodio), per abbattimento con NaOH (soda). Dal momento che i composti PFAS sono difficili da abbattere a causa della stabilità chimica del legame carbonio-fluoro, la distruzione incompleta dei composti PFAS può comportare la formazione di prodotti PFAS più piccoli o prodotti di combustione incompleta (PIC) anche ricombinati (quindi molecole di peso molecolare maggiore), che potrebbero sfuggire ai monitoraggi in quanto non conosciuti e studiati.

Nel processo di termodistruzione dei PFAS è infatti indispensabile considerare che vi sono tre meccanismi successivi all'aumentare della temperatura di incenerimento.

- 1) La volatilizzazione per evaporazione o sublimazione del PFAS originario dalla matrice solida o liquida
- 2) La decomposizione, cioè la rottura della molecola in parti più piccole ancora fluorurate che possono però ricombinarsi, secondo un processo radicalico
- 3) La defluorurazione delle molecole che porta poi alla completa mineralizzazione della sostanza (cioè alla formazione di CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e HF)

I meccanismi di decomposizione dei composti organofluorurati sono basati su processi radicalici, indipendenti dal tipo di atmosfera (ossigeno o azoto). Altre vie che comportano la reazione di radicali ossidrilici sono possibili, ma meno favorite. Sicuramente i composti organofluorurati richiedono temperature più alte rispetto a composti simili organoclorurati, fino ad arrivare ai 1400°C per la decomposizione del CF<sub>4</sub>, la molecola più stabile. L'obiettivo del processo globale è di giungere alla completa distruzione della molecola (mineralizzazione a CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e HF). La stabilità dei radicali perfluorurati porta però ad una maggiore probabilità di formare prodotti di combustione incompleta (PIC) diversi dal prodotto di partenza. La formazione di questi prodotti di combustione parziale è causata da una non corretta gestione degli impianti di incenerimento a causa di insufficiente temperatura, tempo di combustione e miscelazione.

Il processo di incenerimento è però molto complesso e assai poco studiato e allo stato attuale è impossibile stabilire quali siano le condizioni migliori di esercizio per la totale decomposizione e defluorurazione dei PFAS. Sicuramente temperature più alte di esercizio favoriscono questo processo di abbattimento.

L'EPA sta attualmente valutando più tecniche di smaltimento, compreso l'incenerimento, per trattare e smaltire efficacemente Rifiuti PFAS. I ricercatori dell'EPA stanno attualmente studiando i meccanismi di incenerimento dei PFAS, sviluppando metodi di campionamento e analisi su impianti industriali. Il programma è iniziato nei primi mesi del 2020 e dobbiamo ancora aspettare i risultati.

## *I processi di distruzione termica dei PFAS nella rigenerazione dei Carboni Attivi Granulari (GAC)*

L'uso estensivo di sostanze per- e polifluoroalchiliche (PFAS) ha causato la loro presenza ubiquitaria nelle acque naturali. Una delle pratiche standard per la rimozione dei PFAS dall'acqua è l'adsorbimento su carbone attivo granulare (GAC); tuttavia, questo approccio genera un nuovo flusso di rifiuti, ovvero il GAC carico di PFAS. Considerando la persistenza delle molecole di PFAS nell'ambiente, uno smaltimento inadeguato (ad esempio, discarica o incenerimento) di GAC esausti carichi di PFAS può far rientrare i PFAS nel ciclo acquatico. In realtà, lo sviluppo di approcci efficaci per la gestione dei GAC carichi di PFAS potrebbe essere sfruttato per interrompere la circolazione perenne nell'ambiente acquoso.

Il tema della rigenerazione termica di GAC esausti dopo trattamento di acque ricche di PFAS è affrontato in una recente rassegna della letteratura scientifica disponibile<sup>1</sup>:

Questo articolo di rassegna esamina gli ultimi due decenni di ricerca sulla rigenerazione termica convenzionale di GAC e analizza in modo critico e riassume la letteratura sulla rigenerazione dei GAC carichi di PFAS. La rigenerazione termica ottimizzata dei GAC carichi di PFAS può fornire l'opportunità di impiegare l'infrastruttura di rigenerazione esistente per mineralizzare i PFAS adsorbiti e recuperare il GAC esaurito. Gli obiettivi specifici di questa rassegna sono (i) studiare il ruolo delle proprietà fisico-chimiche dei PFAS sulla rigenerazione termica, (ii) valutare i cambiamenti nella resa di rigenerazione e la struttura fisica e chimica del GAC dopo la rigenerazione termica, e (iii) discutere criticamente i parametri di rigenerazione che controllano il processo.

In questa mia breve relazione mi concentro sui processi di abbattimento termico dei PFAS durante la rigenerazione, per comprendere quali possano essere i rischi ambientali connessi all'emissione di questi impianti. Tralascierò perciò la parte di ottimizzazione ingegneristica del processo.

Premetto che tutta la trattazione si basa su studi in reattori da laboratorio poiché non sono disponibili allo stato attuale studi in impianti reali.

Come abbiamo già detto la distruzione dei PFAS è un processo complesso a tre stadi (desorbimento, degradazione, mineralizzazione dopo defluorurazione della sostanza).

Poiché la distruzione termica avviene allo stato gassoso, è necessario portare i PFAS in fase gassosa, desorbendoli dalla matrice sulla quale sono adsorbiti. La presenza di GAC nel processo di termodistruzione perciò ha un ruolo importante in questa fase, in funzione della capacità di adsorbimento di ciascuna molecola, che dipende dalla lunghezza di catena e dal gruppo funzionale (carbossilico o solfonico).

Il problema centrale di questi processi è che se la termodistruzione avviene a temperature troppo basse, la decomposizione è incompleta e si formano sottoprodotti ancora fluorurati.

Infatti il primo processo di decomposizione termica radicalica di acidi perfluoroalchilici (tipo PFOA e PFOS) prevede una iniziale perdita di CO<sub>2</sub> o SO<sub>3</sub> con la formazione del corrispondente perfluoroalchene (quindi una molecola completamente perfluorurata con un doppio legame ma senza gruppo funzionale). Il doppio legame di questa molecola va poi incontro a degradazione per via radicalica.

Se però il gradiente termico (cioè l'aumento graduale di temperatura durante il riscaldamento dell'impianto) è lento, questo tipo di molecole, che sono gas molto volatili, tendono a scappare e quindi non riescono ad essere mineralizzate rappresentando un rischio di emissione.

Il GAC ha un ruolo positivo in questo processo perché rallenta la volatilizzazione delle sostanze adsorbite che quindi vengono desorbite a temperature più alte, quando è più efficace il processo di mineralizzazione.

---

<sup>1</sup> Baghirzade B.S., Yi Zhang, J. F. Reuther, N. B. Saleh, A. K. Venkatesan, and O. G. Apul, Thermal Regeneration of Spent Granular Activated Carbon Presents an Opportunity to Break the Forever PFAS Cycle, Environ. Sci. Technol. 2021, 55, 5608–5619

Entrando nel dettaglio delle diverse tipologie di molecole e delle temperature di decomposizione e defluorurazione, esperimenti di laboratorio hanno mostrato la seguente situazione, semplificata dallo schema e riassunta dalla tabella seguenti, tratte dalla rassegna di Baghirzade et al., 2021.

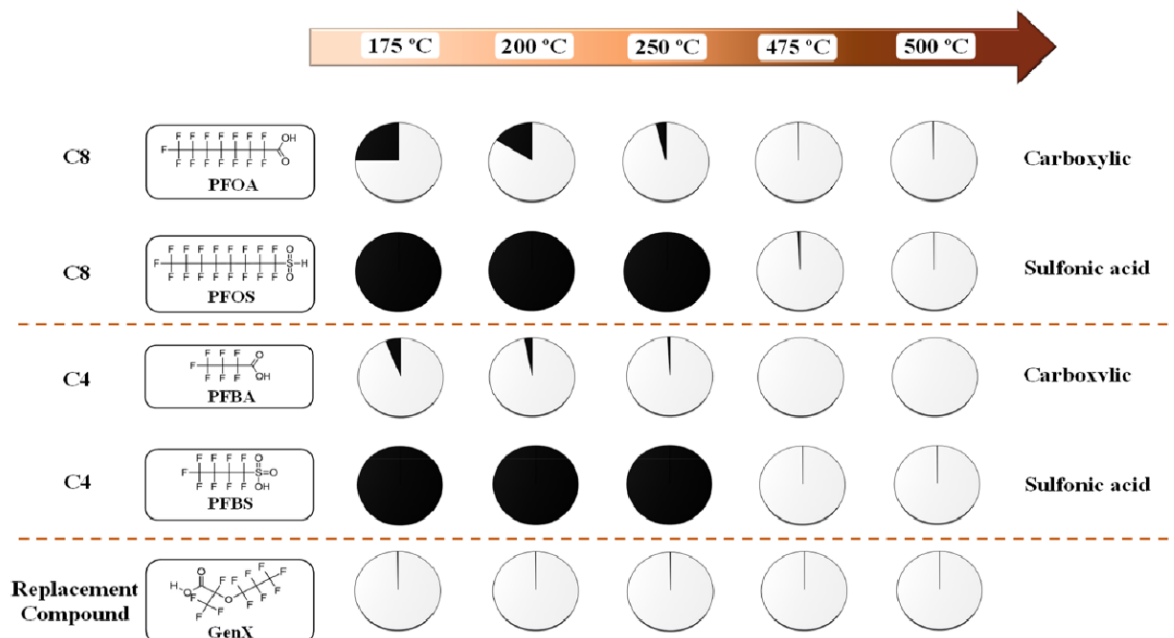


Figure 3. Decomposition of short and long chain PFCAs and PFSA compared to GenX at a temperature range of 175–500 °C in a N<sub>2</sub> environment.<sup>24</sup> Solid black color indicates PFAS fraction remaining at a given temperature.

Riprodotta con autorizzazione da Sonmez Baghirzade B, Zhang Y, Reuther JF, Saleh NB, Venkatesan AK, Apul OG. Thermal Regeneration of Spent Granular Activated Carbon Presents an Opportunity to Break the Forever PFAS Cycle. Environ Sci Technol. 2021 May 4;55(9):5608-5619. doi: 10.1021/acs.est.0c08224. Epub 2021 Apr 21. PMID: 33881842.; Copyright 2021. American Chemical Society

**Tabella 1:** percentuali di trasformazione dei PFAS in funzione della temperatura (tabella modificata da Baghirzade et al., 2021)

Temperatura °C	Acidi perfluoroalchilcarbossilici (PFCA)		Acidi perfluoroalchilsolfonici (PFSA)	
	Decomposizione	Defluorurazione	Decomposizione	Defluorurazione
175	60-80%		20-40%	
200	80-100%		20-40%	
300	80-100%		40-60%	
400	80-100%		40-60%	
500	80-100%		80-100%	
600	80-100%			
700	80-100%	40-60%		60-80%
800		60-80%		80-100%
900		60-80%		80-100%
1000		80-100%		80-100%
1200				

- I polifluoroalchileteri (tipo GEN-X e cC6O4) si decompongono a temperature molto basse (circa 175°C) poiché hanno un legame etero meno stabile del legame C-C

- Gli acidi perfluorocarbossilici (PFCA) sono decomposti già a temperature basse ( $\leq 200^\circ\text{C}$ ). Per questa famiglia di molecole le sostanze più corte (es. PFBA) sono decomposte a temperature più basse ( $200^\circ\text{C}$ ) delle molecole omologhe a catena più lunga (es. PFOA,  $500^\circ\text{C}$ ). Dai dati sperimentali si ricava che la temperatura necessaria per la decomposizione termica dei PFCA aumenta con il numero di carboni perfluorurati ( $n\text{CF}_2$ ).
- Gli acidi perfluoroalchilsolfonici (PFSA) sono decomposti a temperature decisamente più alte ( $>600^\circ\text{C}$ ) e non vi sono differenze tra molecola a catena corta (es. PFBS) e a catena lunga (es. PFOS). Questo è spiegato col fatto che i PFSA sono più fortemente adsorbiti dal carbone attivo e quindi vengono desorbiti e volatilizzati a temperature più alte.

Questo ultimo aspetto ha una ricaduta molto importante. Come si vede dalla Tabella, i PFSA (acidi solfonici) vengono defluorurati e quindi mineralizzati con più efficienza a temperature più basse dei perfluorocarbossilici (PFCA), perché vengono volatilizzati a temperature più alte, quindi quando il processo di mineralizzazione è più efficiente.

Il lavoro sperimentale di Xiao et al.<sup>2</sup> mostra chiaramente che i PFCA iniziano a decomporsi a temperature relativamente basse come  $200^\circ\text{C}$ , mentre i PFSA sono molto più stabili (decomposizione a  $\geq 400^\circ\text{C}$ ). Specie volatili organofluorurate sono state misurate come prodotto di decomposizione termica di PFOA e PFOS a temperature da basse a moderate ( $\leq 600^\circ\text{C}$ ). Una mineralizzazione efficiente con formazione di ioni fluoruro ( $>80\%$ ) di PFOA e PFOS su GAC è stata rilevata a temperature  $>700^\circ\text{C}$ , accompagnata da una decomposizione quasi completa di PFOA e PFOS ( $>99,9\%$ ).

Sono stati poi condotti studi sperimentali per ottimizzare il processo di mineralizzazione<sup>34</sup> di PFAS adsorbiti su carbone attivo granulare (GAC) in corrente di gas inerte  $\text{N}_2$ . Lo scopo era valutare il destino delle sostanze perfluoroalchiliche e polifluoroalchiliche (PFAS) durante la rigenerazione termica del GAC, che era stato utilizzato per il trattamento delle acque. Sono stati determinati il Fluoruro mineralizzato, i PFAS residui, comprese le specie a catena corta e i Composti Organici Volatili Fluorurati (VOF, cioè le sostanze di decomposizione ma ancora perfluorurate). A  $700^\circ\text{C}$ , i VOF rappresentavano il 13,2, 4,8 e 5,9% dei prodotti di partenza PFOA, PFHxA e PFOS. Il VOF è invece diminuito allo 0,1%, mantenendo il GAC e il gas di scarico a  $1000^\circ\text{C}$ . Nessun PFAS è rimasto nei GAC a  $700\text{--}1000^\circ\text{C}$ ; allo stesso tempo, PFAS a catena corta sono stati rilevati in quantità minime nell'intrappolamento acquoso del gas di scarico a condizioni di  $800$  e  $900^\circ\text{C}$ . La distruzione e mineralizzazione dei PFAS su GAC potrebbe essere completa se la temperatura è superiore a  $700^\circ\text{C}$ , se non fosse attivo il processo competitivo della fuga dei PFAS volatili dal GAC. È stato visto che possono essere emesse sostanze fluorurate organiche gassose (VOF), se la temperatura è inferiore a  $900^\circ\text{C}$ . Nessun VOF è stato rilevato a  $1000^\circ\text{C}$ . Un processo di rigenerazione ottimale potrebbe essere condotto mantenendo il GAC a una temperatura relativamente bassa, ad esempio  $700^\circ\text{C}$ ; allo stesso tempo, il gas di scarico viene introdotto in una zona ad alta temperatura fino a  $1000^\circ\text{C}$ . Riscaldando poi il GAC fino a  $950^\circ\text{C}$  si ha la sicurezza che non rimane alcun residuo di PFAS nel GAC.

### *Gli impianti reali e l'impatto sull'ambiente*

Vi sono pochi dati sperimentali sulla reale efficienza dei sistemi di termodistruzione di rifiuti o di rigenerazione dei carboni attivi.

<sup>2</sup> Xiao, F.; Sasi, P. C.; Yao, B.; Kubátová, A.; Golovko, S. A.; Golovko, M. Y.; Soli, D. Thermal Stability and Decomposition of Perfluoroalkyl Substances on Spent Granular Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 2020, 7 (5), 343–350.

<sup>3</sup> Watanabe, N.; Takemine, S.; Yamamoto, K.; Haga, Y.; Takata, M. Residual Organic Fluorinated Compounds from Thermal Treatment of PFOA, PFHxA and PFOS Adsorbed onto Granular Activated Carbon (GAC). *J. Mater. Cycles Waste Manage.* 2016, 18(4), 625–630.

<sup>4</sup> Watanabe, N.; Takata, M.; Takemine, S.; Yamamoto, K. Thermal Mineralization Behavior of PFOA, PFHxA, and PFOS during Reactivation of Granular Activated Carbon (GAC) in Nitrogen Atmosphere. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2018, 25 (8), 7200–7205.

- E' stato misurato in Giappone che un inceneritore di rifiuti su vasta scala e un forno per cemento distruggono i clorofluorocarburi (CFC) con un'efficienza >99,99%<sup>5</sup>.
- I gas di scarico dell'incenerimento di tessuti contenenti fluorotelomeri non emettono PFOA gassoso<sup>6</sup>.
- L'incenerimento dei fanghi condizionati con calce distrugge efficacemente il PFOS.<sup>7</sup>

La conoscenza del comportamento termico dei PFAS in atmosfera povera di O<sub>2</sub>, negli impianti reali di rigenerazione del GAC, è limitata.

Un modello di impianto di rigenerazione GAC è costituito da un trattamento termico in forno rotante. Il GAC viene gradualmente riscaldato mediante combustione povera di O<sub>2</sub> nel forno, fino a raggiungere una temperatura finale di circa 900 °C. Il gas di scarico viene contro-lavato con acqua; pertanto, eventuali VOF verrebbero rilasciatoi nell'atmosfera.

Possiamo perciò riassumere che l'emissione di PFAS da un impianto di rigenerazione può seguire tre vie:

- 1) Emissione fisica di particolato fine carbonioso, arricchito in PFAS, nelle varie fasi operative. L'emissione dai camini durante il riscaldamento dovrebbe essere abbattuta da filtri. Diverso è ovviamente se la dispersione di polveri avviene nelle fasi di movimentazione, scarico e carico.
- 2) Emissione evaporativa di PFAS originari per riscaldamento. In tal caso potrebbero diffondersi come aerosol. Questa via è in generale esclusa per i PFAS più lunghi, può essere una via attiva, ma di minore rilevanza, per i PFAS corti (specie PFBA) o ultracorti.
- 3) Emissione di sottoprodotti durante la combustione parziale dei PFAS di partenza. Questi sottoprodotti sono in genere sostanze gassose per- polifluorurate, in genere di peso molecolare minore rispetto alle molecole di partenza. In questo caso, essendo gas, la diffusione e dispersione dovrebbe essere molto rapida. Il problema perciò potrebbe essere più di tipo ambientale (trasporto, reazione troposferica e deposizione a distanza), che espositivo per gli abitanti nelle immediate vicinanze. L'altro aspetto problematico è quello del monitoraggio: poiché i processi sono poco studiati, è molto difficile prevedere quale molecola si formi, quindi è impossibile sviluppare un metodo analitico, soprattutto non ci sono gli standard disponibili.

Dalla letteratura esaminata si può concludere che una distruzione termica ideale dovrebbe avere due fasi, condotte in due celle distinte: il GAC viene mantenuto in condizioni di 700 ° C e il gas di scarico generato viene introdotto in una zona ad alta temperatura fino a 1000 ° C.

In alternativa si potrebbe effettuare un lento riscaldamento del GAC in sistemi chiusi per mantenere i PFAS adsorbiti ed evitarne l'evaporazione e poi un riscaldamento fino a 950-1000°C per la completa mineralizzazione dei PFAS e la rigenerazione del GAC. Queste temperature garantiscono sperimentalmente l'assenza di PFAS adsorbiti sul GAC rigenerato e molto probabilmente riducono al minimo le emissioni di VOF.

---

<sup>5</sup> Urano K, Kato M, Kimura C, Tasaki T (1996) Decomposition of CFCs/HCFC in an industrial waste incineration facility. J Jpn Soc Atmos Environ 32:331–340 (in Japanese)

<sup>6</sup> Taylor PH, Yamada T, Strieebich RC, Graham JL, Giraud RJ (2014) Investigation of waste incineration of fluorotelomer-based polymers as a potential source of PFOA in the environment. Chemosphere, 110:17–22

<sup>7</sup> Wang F, Shih K, Lu X, Liu C (2013) Mineralization behavior of fluorine in perfluorooctanesulfonate (PFOS) during thermal treatment of lime-conditioned sludge. Environ Sci Technol 47:2621–2627.