

CSD INGEGNERI SA

Via P. Lucchini 12

CH-6900 Lugano

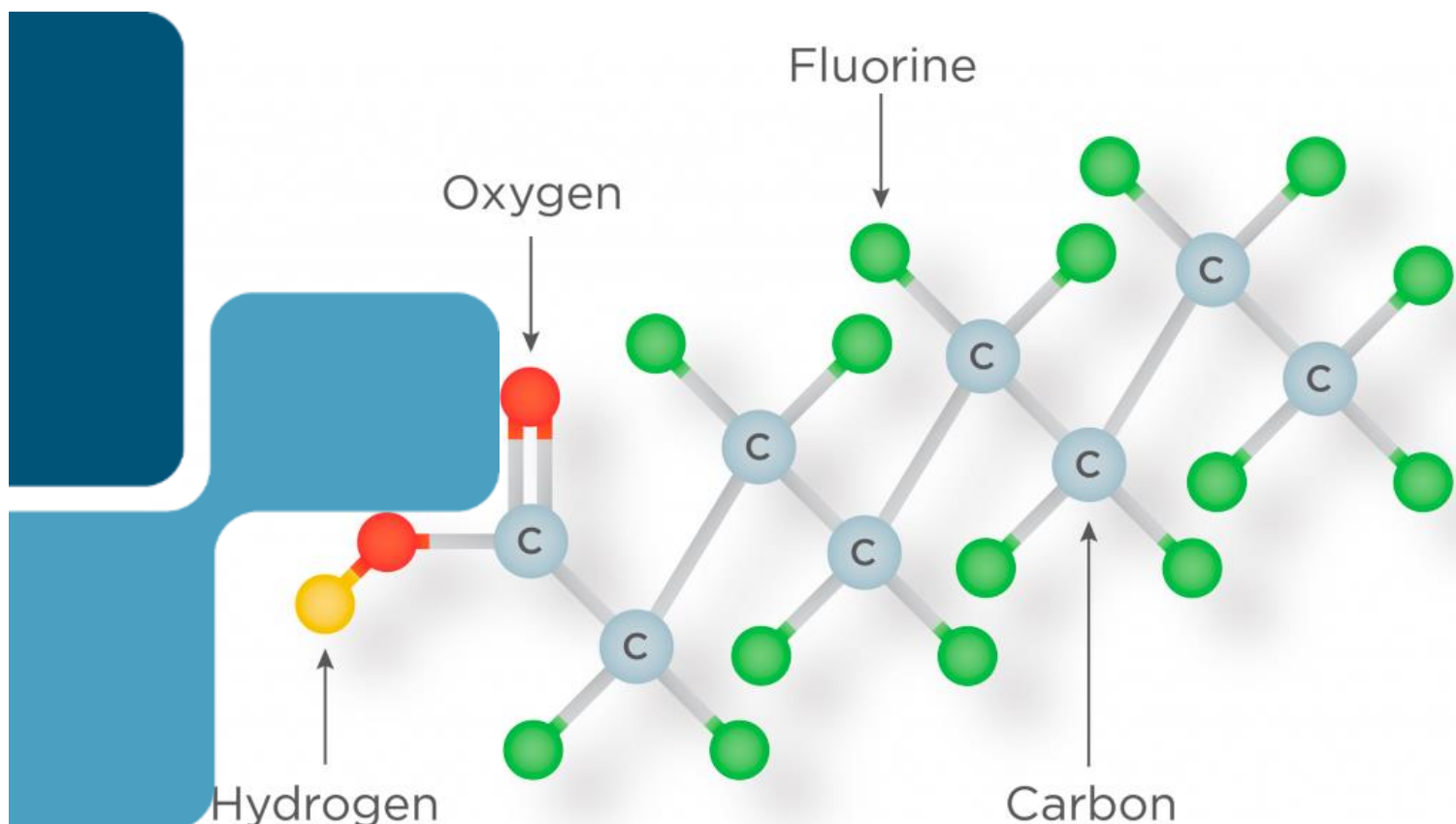
+41 91 913 91 00

lugano@csd.ch

www.csd.ch

CSDINGEGNERI+

INGEGNOSI PER NATURA



SPAAS - Ufficio dei rifiuti e dei siti inquinati

Progetto PFAS - Fase 1: Analisi delle metodologie di risanamento dei terreni contaminati da PFAS

Rapporto scritto di accompagnamento alla presentazione

Lugano, il 09.01.2024 / ICH010113.01

Sommario

1	Introduzione, chimica e classificazione	3
1.1	Definizioni (<i>slide 4</i>)	3
1.2	Classificazione (<i>slide 5-7</i>)	3
1.2.1	Gli acidi perfluoroalchilici (PFAA): catena lunga e catena corta (<i>slide 6</i>)	5
2	Tossicità, utilizzi e origini delle contaminazioni	5
2.1	Tossicità (<i>slide 8</i>)	5
2.2	Utilizzi (<i>slide 9</i>)	5
2.3	Aree ad alto rischio contaminazione (<i>slide 10</i>)	6
2.3.1	Schiume antincendio	6
2.3.2	Industria galvanica	6
2.3.3	Industria della carta	6
2.3.4	Produzione fluoropolimeri e PFAS in generale	6
2.3.5	Discariche	6
3	Proprietà fisico-chimiche e comportamento ambientale	7
3.1	Proprietà fisico-chimiche (<i>slide 11-12</i>)	7
3.2	Adsorbimento (<i>slide 13-15</i>)	7
3.2.1	Interazione idrofobica con la materia organica	8
3.2.2	Interazione elettrostatica con cariche positive nella fase organica e minerale del suolo	9
3.3	Mobilità (<i>slide 14-15</i>)	9
3.4	Biodegradabilità e assorbimento da parte delle piante (<i>slide 16</i>)	10
3.4.1	Biodegradazione e biotrasformazione	10
3.4.2	Assorbimento ed effetti sulle piante	10
4	Normativa (<i>slide 17-18</i>)	11
4.1	Acque potabili	11
4.2	OSiti - Acque sotterranee	11
4.3	OPSR – Rifiuti e materiale di scavo	12
5	Criteri di valutazione delle tecnologie di risanamento	13
5.1	Metodi di valutazione, criteri e matrice (<i>slide 20-22</i>)	13
6	Situazione attuale (<i>slide 23</i>)	14
7	Metodologie di risanamento ex-situ (on-site e off-site) (<i>slide 24-30</i>)	14
7.1	Smaltimento in discarica (<i>slide 25</i>)	14
7.2	Incenerimento ad alta temperatura (<i>slide 26</i>)	14
7.3	Desorbimento termico ex-situ (<i>slide 27</i>)	16
7.4	Cementifici (<i>slide 28</i>)	16
7.5	Pump & Treat (<i>slide 29</i>)	17

7.6	Soil Washing	19
8	Metodologie di risanamento in-situ (slide 31-44)	20
8.1	Immobilizzazione in situ (stabilizzazione/solidificazione) (slide 32-37)	20
8.1.1	Carbone attivo colloidale (CAC) - SourceStop™ (slide 33-34)	21
8.1.2	Carbone attivo colloidale (CAC) - PlumeStop™ (slide 35-37).....	21
8.2	Frazionamento della schiuma in situ (slide 38-39)	22
8.3	Desorbimento termico in situ (slide 40)	23
8.4	Soil Flushing in situ (slide 41)	24
8.5	Fitorisanamento (slide 42)	24
8.6	Smoldering (slide 43-44).....	25
9	Altre tecnologie non citate	26
10	Impressum	27
11	Disclaimer	27

1 Introduzione, chimica e classificazione

Il presente documento è un breve resoconto scritto di accompagnamento alla lettura della presentazione della Fase 1 del progetto di ricerca dal titolo **Analisi delle metodologie di risanamento dei terreni contaminati da PFAS** con data del **09.10.2023**.

1.1 Definizioni (*slide 4*)

Le definizioni di PFAS sono molte, e a seconda di quale venga scelta, il numero di sostanze incluse nella famiglia dei PFAS può crescere a dismisura.

Quella della Organizzazione per la cooperazione e lo sviluppo economico (OECD) del 2021 è fra le più generali e accettate, e recita che i PFAS sono *una classe di composti organofluorurati che contengono **almeno un gruppo metilico perfluorurato (-CF₃) o metilenico perfluorurato (-CF₂-)***, senza cioè alcun atomo di H/Cl/Br/I legato all'atomo di carbonio.

Tale definizione, molto ampia, comprende migliaia se non milioni di composti anche molto diversi fra loro, sia come proprietà che come tossicità e comportamento ambientale.

La molecola di PFAS può essere parzialmente fluorurata (polifluorurata) o completamente fluorurata (perfluorurata).

Va fatto notare però che in genere, quando si parla di PFAS in campo ambientale, ci si riferisce normalmente ai composti che causano più preoccupazioni per la salute, ovvero i composti non polimerici con tre o più atomi di carbonio (spesso C4-C13), in forma di solido o soluzione liquida, escludendo dunque in genere, ad esempio, i gas refrigeranti (idrofluorocarburi - HFC). L'uso più diffuso del termine PFAS in campo ambientale è riferito in particolare agli acidi perfluoroalchilici (PFAA) e loro sali, eventualmente anche contenenti gruppi eteri, e ai precursori degli acidi perfluoroalchilici, cioè altre sostanze polifluorurate (ad es. fluorotelomeri) che possono potenzialmente degradare a formare PFAA.

Si calcola che il numero effettivo di PFAS rilevanti utilizzati nell'industria secondo la precisazione appena esposta si aggiri attorno ai 5000 composti.

1.2 Classificazione (*slide 5-7*)

La vasta famiglia dei PFAS può essere raggruppata in sottoclassi.

Una prima importante distinzione da fare è fra i PFAS polimerici (come il PTFE, ossia il Teflon), e non polimerici. Mentre in generale i PFAS polimerici non sono considerati pericolosi di per sé per la salute, lo stesso non si può invece dire dei PFAS non polimerici spesso impiegati anche per la loro produzione.

In particolare, la ricerca ambientale e la normativa si sono concentrati negli ultimi anni soprattutto sulla categoria degli **acidi perfluoroalchilici (PFAA)**, a cui appartengono i famigerati PFOA e PFOS, e su quella dei loro precursori, cioè altri PFAS che sono spesso impiegati come alternative ai PFAA ora limitati, che però in ambiente si possono degradare generando nuovamente PFAA.

Si ripercorre la classificazione mostrata in schema a *slide 5* con qualche breve commento:

- **PFAS non polimerici:** i più ambientalmente rilevanti:
 - **Acidi perfluoroalchilici (PFAA)**, sono i maggiormente studiati dato il loro largo utilizzo, la loro ubiquitarità e i rischi ambientali e per la salute associati. Si possono trovare in forma di acidi indissociati (raramente), in forma dissociata come anioni disciolti (prevalentemente) o come sali (ad es. di ammonio).
Si suddividono ulteriormente in sottofamiglie, di cui le più importanti sono:

- **Acidi perfluorocarbossilici (PFCA)**, ad es. acido perfluorooctanoico (**PFOA**), caratterizzati dal possedere il gruppo funzionale carbossilico -COOH;
 - **Acidi perfluorosolfonici (PFSA)**, ad es. acido perfluorooctansolfonico (**PFOS**) caratterizzati dal possedere il gruppo funzionale solfonico -SO₃H;
 - **Acidi carbossilici per- e polifluoropolieteri (PFECA)**, ad es. **GenX**, **C6O4**, **ADONA**; sono stati introdotti negli ultimi anni, come sostituti del PFOA e in generale dei PFCA, come coadiuvanti di processo nella polimerizzazione in emulsione dei fluoropolimeri; contengono atomi di ossigeno nella loro catena carbonica (gruppi etere);
 - **Acidi solfonici per- e polifluoropolieteri (PFESA)**; come per i PFECA, in sostituzione del PFOS.
 - ...
 - **Precursori dei PFAA**, che possono degradarsi a PFCA o PFSA;
 - **Fluorotelomeri**: molto utilizzati come sostituti dei PFAA, comprendono fra i tanti gli alcoli fluorotelomerici (FTOH) e gli acidi fluorotelomero-solfonici (FTS). I fluorotelomeri che contengono precursori del PFOA possono essere metabolizzati e degradati in PFOA.
 - ...
 - **Altri PFAS non polimerici**, composti per- e polifluorurati, ad es. gas refrigeranti.
- **PFAS polimerici**, di cui alcuni sono potenziali precursori di PFAA:
 - **Fluoropolimeri**: polimeri basati su una spina dorsale polimerica di solo carbonio con atomi di fluoro direttamente legati ad essa (per es. politetrafluoroetilene PTFE, noto commercialmente con il nome di Teflon™): al momento non si riscontra in generale una rilevanza particolare di questi composti per la salute e l'ambiente, tuttavia per la produzione di alcuni polimeri vengono impiegati PFAS non polimerici, in particolare nel processo di polimerizzazione in emulsione: ecco così che i fluoropolimeri diventano indirettamente fonte di emissioni di PFAS nocivi.
 - **Polimeri fluorurati a catena laterale** (side-chain): aventi catena principale idrocarburica e catene laterali fluorurate, tali composti possono decomporsi e rilasciare nell'ambiente PFAS non polimerici, fra cui PFAA; per es. poliuretani fluorurati (FPU)
 - Altri polimeri fluorurati con perfluorocarburi incorporati nella catena polimerica (ad es. poli- o perfluoropolieteri).

Le tecniche di risanamento e le proprietà di seguito illustrate, se non diversamente specificato, si riferiranno proprio alle categorie degli **acidi perfluoroalchilici (e loro sali)**, anche contenenti gruppi eterici, e ai loro precursori, che sono le categorie di più grande rilevanza ambientale e le più ritrovate negli episodi di contaminazione. Al momento la maggior parte delle informazioni verificate presenti in letteratura riguardano solo pochi composti, in particolare PFOA e PFOS.

1.2.1 Gli acidi perfluoroalchilici (PFAA): catena lunga e catena corta (*slide 6*)

Per entrare leggermente più nel dettaglio della categoria più interessante per quanto riguarda la parte ambientale, gli acidi perfluoroalchilici si dividono fra composti a catena lunga e a catena corta, distinzione basata sul numero di atomi di carbonio nella catena:

- per gli acidi perfluorocarbossilici (PFCA), si considerano a catena lunga gli acidi dal PFOA in poi ($\geq C8$);
- per gli acidi perfluorosolfonici (PFSA), si considerano a catena lunga gli acidi dal PFHxS in poi ($\geq C6$).

2 Tossicità, utilizzi e origini delle contaminazioni

2.1 Tossicità (*slide 8*)

Dei pochi PFAS ben studiati, la maggior parte è considerata da moderatamente ad altamente tossica, in particolare riguardo allo sviluppo del feto e come interferente endocrino su ormoni e fertilità. Inoltre, sono sospettati di causare alcuni tipi di tumore.

Praticamente tutti i PFAS sono persistenti, ovvero non si degradano in ambiente.

Alcuni PFAS sono (o si degradano in) composti bioaccumulabili (ad es. il tempo di dimezzamento del PFOA nel corpo umano è di circa 8 anni). Generalmente si considerano come PFAS più pericolosi gli acidi perfluoroalchilici a catena lunga, che sono anche i più soggetti a bioaccumulazione nel corpo: PFOA, PFOS, PFNA e PFHxS fra gli altri.

Ulteriori studi sono in corso per dare maggior certezza degli effetti nocivi a breve e lungo termine di tali composti e di quelli di nuova generazione: infatti, come detto, dato che i composti a catena lunga si sono rivelati tossici e altamente bioaccumulabili nei corpi animali, dagli anni 2000 la legislazione ha spinto i produttori a sostituirli ove possibile con composti a catena corta (es. PFBA) o contenenti gruppi etere (es. ADONA), o con fluorotelomeri (es. FTOH), meno inclini a bioaccumularsi, ma la cui tossicità e persistenza rimane rilevante.

Uno studio recente del Nordic Council of Ministers del 2019 ha stimato i costi di salute legati all'esposizione ai PFAS fra i 52 e gli 84 miliardi di euro l'anno in tutta Europa.

Va notato che, a eccezione di forniture d'acqua altamente contaminate, la fonte di assunzione di PFAS predominante per l'uomo è la consumazione di cibo, di qualsiasi tipologia, in particolare organismi acquatici.

2.2 Utilizzi (*slide 9*)

I PFAS (nella loro definizione più larga) e loro derivati sono utilizzati nell'industria per le loro importanti proprietà, in particolare:

- Proprietà tensioattive
- Inerzia chimica: non reagiscono con la quasi totalità delle sostanze chimiche
- Inerzia termica: resistenti al calore ad alte temperature
- Idrofobicità: rendono le superfici e i tessuti impermeabili
- Repellenza al grasso e allo sporco
- Basso attrito
- Isolanti elettrici
- ...

Queste proprietà hanno reso l'uso dei PFAS ubiquitario in quasi tutti i settori. Una lista dei principali impieghi è presentata alla *slide 9*.

2.3 Aree ad alto rischio contaminazione (*slide 10*)

2.3.1 Schiume antincendio

Stazioni dei vigili del fuoco, aree di addestramento antincendio, impianti di spegnimento incendio automatici e zone di passati incendi sono tutti luoghi in cui l'uso di schiume contenenti PFAS (in particolare PFOS ma non solo) è ben documentato ed è la principale causa di contaminazione ambientale.

Si tratta principalmente di schiume antincendio di tipo filmante AFFF, AR-AFF e altre (AFFF: *Aqueous Film-Forming Foams*; AR: *Alcohol Resistant*), utilizzate soprattutto per estinguere incendi di liquidi altamente infiammabili. Siti sensibili alla contaminazione da AFFF sono soprattutto le aree di addestramento antincendio, gli aeroporti (anche militari) e l'industria e depositi petroliferi.

Le schiume antincendio contenenti PFAS sono state ampiamente utilizzate anche in Svizzera a partire dagli anni '70. In Svizzera, le schiume contenenti PFOS sono vietate dal 1° agosto 2011, ma sono state previste disposizioni transitorie per il loro utilizzo. Infatti, vigili del fuoco e forze militari hanno potuto ancora utilizzare schiume contenenti PFOS in situazioni di emergenza fino al 30.11.2014, e fino al 30.11.2018 le schiume contenenti PFOS potevano ancora essere utilizzate negli impianti antincendio per la protezione delle attrezzature, compreso l'uso per i necessari controlli funzionali di tali impianti.

I sostituti del PFOS che sono stati impiegati dai produttori di schiume antincendio sono spesso ancora PFAS, a catena corta o con gruppi eteri o polifluorurati, che spesso sono precursori dei tossici acidi perfluoroalchilici che sostituiscono. Secondo il rapporto dell'UFAM, si può assumere che molti dipartimenti antincendio in Svizzera abbiano ancora in magazzino schiume contenenti PFAS e le stiano ancora utilizzando.

2.3.2 Industria galvanica

Lavorazione dei metalli, produzione di bagni galvanici, impianti di galvanizzazione, finitura delle superfici ecc. sono tutte attività che usano o hanno usato prodotti a base di PFAS, per esempio come agenti antischiuma o umettanti, inibitori di nebbia ecc.

L'uso del PFOS è ancora consentito in Svizzera per alcuni trattamenti di cromatura, mentre altri "nuovi" PFAS, potenziali precursori di acidi perfluoroalchilici, sono impiegati in altri processi

2.3.3 Industria della carta

I PFAS sono impiegati per il trattamento delle carte/cartoni soprattutto per l'industria alimentare (packaging) per renderle ad esempio oleorepellenti. Spesso lo smaltimento dei residui di cartiera e dei prodotti di carta trattati ovvero i fanghi sono tradizionalmente smaltiti come compost e dunque in agricoltura.

2.3.4 Produzione fluoropolimeri e PFAS in generale

Naturalmente le aree vicine agli impianti di produzione di sostanze fluorurate sono sensibili di contaminazione così come la falda. Inoltre come già detto, i PFAS (intesi come non polimerici) sono impiegati come coadiuvanti tecnologici nella produzione dei fluoropolimeri, ad esempio nella polimerizzazione in emulsione per la produzione di alcune tipologie di Teflon.

2.3.5 Discariche

Il percolato di discariche in cui sono depositati rifiuti contenenti PFAS è suscettibile di contenerne.

Si può notare nel grafico a destra alla *slide 10* come oltre tre quarti dei casi di contaminazione ambientale da PFAS finora registrati in Nordreno-Vestfalia siano dovuti all'uso di schiume antincendio contenenti PFAS, poi un 10% dovuto ai trattamenti galvanici e un 8% dall'uso di PFAS nel trattamento di materiali come carta e cartone e dai fanghi di trattamento delle acque reflue.

3 Proprietà fisico-chimiche e comportamento ambientale

3.1 Proprietà fisico-chimiche (slide 11-12)

In generale, i PFAS si ritrovano in forma solida (sali). Solo alcuni alcoli fluorotelomeri (FTOH) a catena corta sono presenti in forma liquida.

I PFAS hanno generalmente una buona solubilità in acqua (il che contribuisce alla loro ampia mobilità in falda) e in soluzione sono quasi sempre presenti in forma dissociata (anioni) nei normali valori di pH ritrovati in ambiente (tranne i FTOH).

La volatilità dei PFAS da una soluzione acquosa è bassa per gli acidi perfluoroalchilici, mentre è sufficientemente elevata per gli alcoli telomerici.

Nella parte in alto a destra della *slide 11* si ritrovano le temperature di fusione ed ebollizione di PFOA e PFOS, relativamente elevate soprattutto per il PFOS.

In basso a destra sono invece riportati alcuni valori della costante di Henry che esprime la volatilità da una soluzione acquosa. La figura mette a confronto alcune sostanze più comuni coi PFAS. La scala delle ascisse è logaritmica in base 10. Si può vedere ad esempio come PFOA e PFOS siano almeno due ordini di grandezza meno inclini ad andare in fase vapore rispetto al benzene, mentre gli alcoli fluorotelomeri (FTOH) possono essere comparabili o superiori al benzene come volatilità.

Inoltre, è molto importante ricordare le proprietà tensioattive di molti PFAS, che provoca un loro naturale accumulo alle interfacce aria-acqua, con l'aria che agisce come fase idrofobica. Inoltre, i tensioattivi fluorurati sono più «forti» degli analoghi tensioattivi idrocarburi; hanno comportamento sia idrofobico che lipofobico ed è anche importante notare che i PFAS a catena corta hanno un comportamento tensioattivo inferiore rispetto a quelli a catena lunga.

A *slide 12* possiamo rivedere alcune costanti di interesse per la creazione del modello concettuale del sito e quindi della stima della ripartizione della contaminazione nei diversi compartimenti ambientali.

Quanto all'equilibrio fra fase liquida (falda) e suolo, importanti risultano i coefficienti di ripartizione fra adsorbito su matrice solida e disciolto in acqua (K_d), e la tendenza all'adsorbimento sulla frazione organica (K_{oc}). Infatti, l'adsorbimento risulta un processo fondamentale per la modellizzazione della contaminazione del sito e della sua propagazione.

Possiamo vedere poi come l'equilibrio fra matrice acquosa e atmosfera sia regolato dalla costante di Henry (H) come già spiegato precedentemente.

Infine, i PFAS come detto sono soggetti a bioaccumulazione e a biomagnificazione lungo la catena trofica, cioè la loro concentrazione aumenta passando dagli organismi in basso nella catena alimentare a quelli in alto (i predatori). Il BAF (fattore di bioaccumulazione) aumenta con la lunghezza della catena di carbonio perfluorurato, con i PFSA che si accumulano più dei PFCA. I PFAS si accumulano soprattutto negli animali marini e sono soggetti a biomagnificazione.

3.2 Adsorbimento (slide 13-15)

Il comportamento di trasporto e mobilizzazione dei PFAS nel suolo, nel sottosuolo e nelle acque sotterranee dipende principalmente dalle loro proprietà di adsorbimento e desorbimento.

L'adsorbimento, ossia quel fenomeno chimico-fisico per cui una sostanza in fase acquosa (*soluta*) passa ad accumularsi sulla superficie di un solido (*adsorbente*, sul quale si trova l'inquinante ora detto *adsorbito*), in questo caso le particelle del suolo, può in prima analisi essere approssimato secondo le *isoterme di adsorbimento*. Tali isoterme rappresentano la variazione della capacità adsorbente (ovvero il rapporto fra la massa di adsorbito e la massa di adsorbente, una specie di concentrazione su fase solida) rispetto alla concentrazione di soluto nella fase liquida circostante, a temperatura definita. Infatti, a temperatura fissata, la concentrazione di adsorbito è funzione della concentrazione di soluto (isoterma di adsorbimento).

Una delle isoterme più frequentemente utilizzate è quella di *Freundlich*, che può essere scritta come:

$$C_s = K_D \cdot C_w^n$$

dove:

- C_s [mg/kg] è la capacità di adsorbimento (assimilabile alla concentrazione della sostanza di interesse sulla fase solida dell'adsorbente, ovvero il suolo in questo caso), per cui $C_s = \frac{\text{massa}_{\text{adsorbato}}}{\text{massa}_{\text{adsorbente}}}$;
- C_w [mg/L] è la concentrazione del soluto in fase acquosa, $C_w = \frac{\text{massa}_{\text{soluto}}}{\text{Volume}_{\text{soluzione}}}$;
- n è l'esponente empirico dell'isoterma, che, come si spiegherà nel seguito, può essere assunto in prima approssimazione pari a 1 per la maggior parte dei casi di interesse, dando quindi luogo a un'isoterma lineare;
- K_D [L/kg] è il coefficiente di adsorbimento (o di ripartizione suolo-acqua) all'equilibrio, che per un'isoterma lineare assume dunque la forma:

$$K_D = \frac{C_s}{C_w}$$

Per le concentrazioni presenti in genere sui siti contaminati, le isoterme di adsorbimento della maggior parte dei PFAS di interesse sono pressoché lineari.

Numerosi studi dimostrano che l'adsorbimento dei PFAS sulla matrice solida del sottosuolo è un processo che coinvolge differenti meccanismi e che il comportamento di adsorbimento di diversi PFAS non può essere spiegato da un'unica proprietà del terreno, ma che vanno presi in considerazione assieme diversi parametri, per lo meno la frazione di carbonio organico nel suolo f_{OC} [kg_{o.c.}/kg_{suolo}], il pH e il contenuto di argilla.

In generale, come si vedrà parzialmente nei seguenti paragrafi, i meccanismi di adsorbimento dei PFAS sono complessi e ancora in fase di approfondimento (anche sul campo) e non possono essere facilmente previsti e modellizzati semplicemente date le proprietà generali del suolo e dei contaminanti. Pertanto, le probabilità di prevedere e modellizzare il rilascio dei PFAS nelle acque sotterranee sono al momento basse.

3.2.1 Interazione idrofobica con la materia organica

Come precedentemente illustrato, alcuni PFAS si comportano da tensioattivi. Nonostante ciò, nelle aree contaminate nella quasi totalità dei casi i PFAS sono in concentrazioni relativamente basse, vale a dire di molto inferiori alla concentrazione micellare critica¹, indicativamente <1 mg/L: solo in tali condizioni i PFAS sull'adsorbente formano monostrati e gli effetti descritti di seguito sono validi.

In tale meccanismo, le indagini indicano come parametri dominanti l'adsorbimento dei PFAS:

- il contenuto di carbonio organico del suolo (f_{OC}); ciò si ripercuote nel fatto che lo strato superiore del suolo, più ricco di humus e di composti organici, mostra in genere una maggiore capacità adsorbente rispetto a quello inferiore, più minerale;
- la lunghezza della catena delle molecole di PFAS: in via generale i composti a catena più lunga sono maggiormente adsorbiti dal suolo.

Quanto al primo fattore influenzante l'adsorbimento, per concentrazioni <1 mg/L l'isoterma di adsorbimento per i PFAS è lineare, e K_D può essere espresso come funzione del contenuto di carbonio organico f_{OC} :

$$K_D = K_{OC} \cdot f_{OC}$$

Dove:

- f_{OC} è il contenuto relativo di carbonio organico nel suolo, con $f_{OC} = \frac{\text{kg}_{\text{carbonio organico}}}{\text{kg}_{\text{suolo}}}$;
- K_{OC} [L/kg] è il coefficiente di ripartizione acqua-carbonio organico:

$$K_{OC} = \frac{\frac{\text{mg}_{\text{adsorbato}}}{\text{kg}_{\text{carbonio organico}}}}{\frac{\text{mg}_{\text{soluto}}}{\text{L}_{\text{soluzione}}}}$$

¹ La concentrazione micellare critica, spesso indicata in modo abbreviato come CMC, rappresenta il valore di concentrazione di una soluzione di tensioattivo alla quale un certo numero di monomeri si aggrega portando alla formazione di micelle. Raggiunta la concentrazione micellare critica si osserva una forte variazione del comportamento ideale di varie proprietà chimico-fisiche della soluzione.

Quanto all'influenza delle dimensioni della molecola, in via generale si vede aumentare il valore di K_{OC} (e conseguentemente di K_D) all'aumentare del numero di gruppi $-CF_2-$, ovvero del numero di carboni fluorurati, mentre i gruppi $-CH_2-$ (non fluorurati, ad esempio negli alcoli fluorotelomerici) aumentano il coefficiente di adsorbimento in modo trascurabile: per cui, confrontando per esempio i due composti 6:2 FTS e PFOS, entrambi aventi lo stesso gruppo acido solfonico e lo stesso numero di atomi di C nella catena, con la differenza che nel 6:2 FTS due atomi di C non sono fluorurati, il 6:2 FTS viene adsorbito in media circa il 40% in meno rispetto al PFOS, comportandosi in modo molto più simile al PFHxS, che ha lo stesso numero di atomi di carbonio perfluorurati.

Infine, gli isomeri ramificati mostrano un minore adsorbimento nel suolo rispetto alle corrispondenti molecole lineari e i solfonati (PFSA) si adsorbono più fortemente dei carbossilati (PFCA) a parità di lunghezza della catena.

Quanto sopra detto rispetto alla minor capacità di adsorbimento dei PFAS a catena corta rispetto a quelli a catena lunga è evidenziato in figura in basso a sinistra di *slide 14*. Nella figura sono riportati i risultati di un esperimento che ha visto la misurazione della K_{OC} per i composti più corti ottenere valori maggiori di quello che ci si aspetterebbe dopo l'estrapolazione dai dati di adsorbimento dei PFAS a catena più lunga. Si può ipotizzare che altri meccanismi di adsorbimento (legame elettrostatico) giochino un ruolo maggiore con questi composti che non con i PFAS a catena più lunga e più idrofobici. Ma in altri studi (es. Chen et al., 2016) questo comportamento dei composti a catena corta non è stato confermato e non è stato riscontrato alcun adsorbimento per il PFBA.

3.2.2 Interazione elettrostatica con cariche positive nella fase organica e minerale del suolo

Come si è già visto, la maggior parte dei PFAS di interesse si ritrovano in ambiente come anioni. In più, va notato che anche le cariche superficiali degli atomi di fluoro (cariche parziali dovute al legame covalente polare) sono negative (rispetto a ciò che avviene negli analoghi idrocarburici – acidi grassi – dove gli atomi di idrogeno possiedono una carica parziale positiva). Ne consegue che la totalità delle superfici di molte molecole di PFAS sono caricate negativamente e dunque le interazioni elettrostatiche non sono limitate al solo gruppo acido.

I minerali di argilla e il carbonio organico hanno prevalentemente una carica superficiale negativa e quindi respingono i PFAS. Il legame elettrostatico avviene dunque con gli ossidi di ferro, che hanno una carica positiva.

Il legame elettrostatico è influenzato dal pH (cresce al decrescere del pH) e dal contenuto di cationi nell'acquifero (in particolare di ioni Ca^{2+}), in quanto entrambi modificano la carica netta delle superfici.

Tuttavia, i legami elettrostatici nella maggior parte delle situazioni delle contaminazioni ambientali sono di scarsa importanza rispetto alle interazioni idrofobiche. Essi giocano un ruolo rilevante solo se la f_{OC} è molto bassa e per i PFAS a catena corta con adsorbimento da basso a moderato.

3.3 Mobilità (*slide 14-15*)

Le conseguenze di quanto sopra esposto si riflettono sulla ripartizione dei PFAS fra la matrice solida del terreno e l'acqua interstiziale, come evidenziato nei grafici a destra nella *slide 14*. Nel caso studio i PFAA a catena lunga si ritrovano generalmente adsorbiti alla matrice solida, mentre quelli a catena corta si ritrovano preferenzialmente nell'acqua interstiziale. Inoltre, il PFOS è più adsorbito del PFOA.

La mobilità dei PFAS nell'acquifero può essere quantificata determinando il fattore di ritardo (R , *retardation factor*). Il fattore è adimensionale e può essere calcolato come segue:

$$R = 1 + \frac{\rho_{matrice} \cdot K_{OC} \cdot f_{OC}}{n_e}$$

dove:

- ρ_{Matrix} = densità apparente secca della matrice dell'acquifero;
- n_e = porosità efficace dell'acquifero;

- K_{oc} = coefficiente di ripartizione tra acqua e carbonio organico del suolo;
- f_{oc} = contenuto di sostanza organica del suolo.

La velocità effettiva di trasporto di un contaminante (v_c) può essere calcolata come

$$v_c = \frac{v_w}{R}$$

Per cui, con un fattore di ritardo pari a 1, un soluto viene trasportato alla stessa velocità dell'acqua di falda (v_w); con un fattore di ritardo pari a 2, esso viene trasportato alla metà della velocità, e così via.

Come riportato nell'esempio in tabella alla *slide 15*, si conferma ciò che già è stato detto riguardo alla diversa adsorbibilità dei diversi composti, ossia come i composti a catena corta, oggi spesso usati come sostituti di quelli a catena lunga, siano generalmente molto più mobili e solo leggermente ritardati rispetto a quelli di dimensioni maggiori.

Ciò porta le dimensioni medie dei plume di contaminazioni da PFAS in falda a oltre 1,5 km di lunghezza media, al vertice fra tutti i contaminanti tradizionali di cui si ha esperienza, quali benzene e MTBE.

3.4 Biodegradabilità e assorbimento da parte delle piante (*slide 16*)

3.4.1 Biodegradazione e biotrasformazione

Al momento non si riscontrano degradazioni naturali degli acidi perfluoroalchilici (PFAA): essi sono difatti restii a qualunque tipo di biotrasformazione microbica.

Diverso è invece il discorso per i composti polifluorurati (precursori): essi in natura e negli organismi possono essere biotrasformati in acidi perfluoroalchilici persistenti, tossici e bioaccumulabili, a catena più corta del composto originale di partenza.

In laboratorio, si è riusciti in condizioni ideali e controllate e con specie microbiche selezionate ad ottenere dei parziali accorciamenti delle catene di PFAA, ma senza ancora mai raggiungere una completa mineralizzazione dei composti.

Si ritiene dunque che gli approcci basati sui microrganismi potrebbero essere disponibili su scala tecnica in 10 anni o più. Ma, poiché le concentrazioni soglia accettate dalle autorità in acque e terreni vengono di anno in anno abbassate, e certi autori sostengono che non esista una concentrazione limite per la quale i PFAS non producano effetti nocivi (dato anche il loro potenziale di bioaccumulo), è possibile che i trattamenti di biorisanamento non riescano a ridurre le concentrazioni a valori così prossimi allo zero. Infine la biodegradazione dei PFAS passerà probabilmente per molte complesse vie in serie mediante l'operato di diverse specie di microrganismi e in diverse condizioni ambientali (aerobiche, anossiche, anaerobiche), che non sempre saranno facilmente ottenibili, e nemmeno si può prevedere in quali tempi e a quali costi.

3.4.2 Assorbimento ed effetti sulle piante

Gli studi condotti finora sul trasferimento dei PFAS dal suolo e dalle soluzioni acquose alle piante hanno dimostrato che i PFAS vengono assorbiti dalle piante e possono quindi entrare nella catena alimentare direttamente o indirettamente attraverso il percorso suolo - mangimi - animali, oltre che direttamente accumulati dagli organismi acquatici mediante assorbimento dalla matrice.

La capacità delle piante di assorbire i PFAS dipende da diversi fattori.

Il fattore essenziale è la lunghezza della catena di carbonio dei PFAS. Più è corta, meglio i PFAS vengono assorbiti dalle piante terrestri. Ciò è dovuto principalmente alla capacità di adsorbimento del suolo (biodisponibilità): se i PFAS si legano meglio al suolo, sono assorbiti in maniera peggiore dalle piante. Nelle piante terrestri, i PFAS a catena più lunga si assorbono preferibilmente nella zona delle radici, mentre quelli a catena più corta vengono trasportati all'interno della pianta.

Viceversa, le piante acquatiche mostrano una preferenza opposta: i PFAS a catena lunga, meglio adsorbibili, sono meglio assorbiti dalle piante di quelli a catena corta.

Molti altri fattori giocano un ruolo, come la temperatura e le specie vegetali. Questo porta ad accumuli diversi nelle varie parti della pianta.

4 Normativa (slide 17-18)

Nella legislazione svizzera in materia di protezione delle acque e dell'ambiente e nelle corrispondenti ordinanze, mancano al momento in gran parte norme di legge relative ai PFAS. I valori limite ufficiali esistono solo nell'ordinanza del DFI sull'acqua potabile e sull'acqua dei bagni e delle docce accessibili al pubblico (OPPD), in cui sono attualmente definiti i valori massimi per soli tre composti.

Per la valutazione del rischio dei siti contaminati da PFAS, le autorità devono attualmente prendere decisioni caso per caso, poiché l'OSiti non contiene ancora valori di concentrazione corrispondenti. Allo stesso modo, esiste un'incertezza giuridica nell'elaborazione di progetti di bonifica o addirittura di costruzione in siti inquinati da PFAS, poiché l'OPSR non prevede valori numerici per materiale di scavo e opzioni di smaltimento (tipologia di discarica) corrispondenti. In considerazione della crescente natura esplosiva del problema dei PFAS, i limiti di concentrazione per le acque e per i solidi dovrebbero essere inseriti al più presto nelle normative pertinenti. Tuttavia, ciò è ostacolato da un lato dalla scarsa base di dati tossicologici e dall'altro dal fatto che i valori tossicologici attualmente in discussione a livello internazionale sono così bassi che la loro idoneità all'applicazione è discutibile. Non c'è quindi alcuna garanzia che i nuovi valori limite di concentrazione e di rifiuti, derivati sulla base dello stato attuale delle conoscenze, siano consolidati nel lungo periodo.

Per il momento, questa incertezza deve purtroppo essere accettata nella valutazione caso per caso di siti contaminati o per lo smaltimento di materiale contaminato.

4.1 Acque potabili

In Svizzera la direttiva vigente in materia è la Ordinanza del DFI sull'acqua potabile e sull'acqua per piscine e docce accessibili al pubblico (OPPD) del 16 dicembre 2016 (Stato 1° agosto 2021), che impone limiti solo per 3 composti:

- Perfluoroesano sulfonato (PFHxS): 0,3 µg/l;
- Perfluoroottanoato (PFOA): 0,5 µg/l;
- Perfluorottano sulfonato (PFOS): 0,3 µg/l.

Più fonti suggeriscono che la revisione della normativa porterà i nuovi valori limite a coincidere con quelli UE.

Difatti la nuova direttiva UE 2020/2184 riporta in allegato nuovi limiti per i PFAS, in particolare considerando due parametri:

- **“PFAS Totale”**: 0,5 µg/l. Per «PFAS totale» si intende la **totalità delle sostanze** per- e polifluoroalchiliche.
- **“Somma di PFAS”**: 0,1 µg/l. Per «somma di PFAS» si intende la **somma di 20 sostanze** per- e polifluoroalchiliche ritenute preoccupanti per quanto riguarda le acque destinate al consumo umano, che include essenzialmente tutti i PFAA.

Gli Stati membri hanno poi potuto modificare in modo più stringente la normativa: ad esempio in Italia, ai 20 PFAS della lista “Somma di PFAS” sono state aggiunte anche sostanze “emergenti” ritrovate nelle acque del paese, quali GenX, ADONA, 6:2 FTS e C6O4.

In Svezia e altri paesi è stato fissato un ulteriore parametro chiamato “Somma di 4 PFAS” che pone un limite molto basso (circa 4 ng/L, a seconda dello Stato membro) per la somma di PFOA, PFOS, PFNA e PFHxS, sulla base della dose settimanale tollerabile suggerita dall'Autorità europea per la sicurezza alimentare (EFSA). Anche questo limite potrebbe essere preso in considerazione in Svizzera nella revisione della normativa OPPD.

4.2 OSiti - Acque sotterranee

Al momento nell'Allegato 1 dell'OSiti non è presente un valore di concentrazione ufficiale univoco specifico per le sostanze perfluorurate.

L'autorità cantonale che richiede un valore di concentrazione per la valutazione di un sito nel proprio Cantone deve ricavare tale valore in conformità alla guida all'attuazione. Il Cantone deve ottenere l'approvazione

dell'UFAM per il nuovo valore. Se per la sostanza specifica è già stato ricavato un valore di concentrazione, il Cantone può utilizzare tale valore. Tuttavia, deve garantire che gli studi e i risultati tossicologici su cui si è basata la precedente derivazione continuino a riflettere lo stato attuale delle conoscenze. Anche se un valore di concentrazione è già stato derivato, è necessario ottenere l'approvazione dell'UFAM.

Il documento dell'UFAM "Valori di concentrazione per sostanze che non figurano nell'allegato 1 o 3 OSit" aggiornato a giugno 2023, riporta vari valori sito-specifici di concentrazione determinati dai vari cantoni e approvati dall'UFAM dal 2016, fra cui quelli per i PFAS per i quali si possono citare:

- PFAS Summenwert: 50 ng TEQ/L (tossicità equivalente, vedi più sotto)
- PFOA: 0.5 µg/L
- PFOS: 0.7 µg/L
- Altri riportati nella tabella a slide 18.

A pagina 16 (Vorgeschlagene Toxizitätsäquivalenzfaktoren (TEF) für PFAS) del sopracitato documento si riportano i fattori di tossicità equivalente per i vari PFAS.

Difatti, il valore di concentrazione PFAS Summenwert è la somma ponderata della tossicità di (almeno) 9 singole sostanze: PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFBS, PFHxS e PFOS, dove il PFOA assume valore 1. I fattori di equivalenza tossica (TEF) utilizzati a questo scopo si basano sulle proposte 2021 dell'Agenzia olandese per la salute e l'ambiente (RIVM) ("Memorandum on the implementation of the EFSA sum TWI of PFASs").

4.3 OPSR – Rifiuti e materiale di scavo

L'OPSR non prevede ancora al momento valori numerici per rifiuti/materiali di scavo contaminati da PFAS e opzioni di smaltimento (tipi di discariche) corrispondenti.

Analogamente ai valori di concentrazione specifici per il sito, sono stati ricavati vari valori limite per i solidi specifici per il sito, per sei composti PFAS. Il valore per tipo B è determinato in modo tale che la concentrazione dell'eluato corrisponda approssimativamente al valore di concentrazione delle acque sotterranee discusso prima.

A differenza dei valori di concentrazione, questi non sono disponibili pubblicamente. I limiti di sostanza fissa noti sono elencati nella tabella seguente, ma senza la pretesa di essere ancora validi e aggiornati: difatti questi valori limite devono essere verificati prima di ogni nuovo progetto di smaltimento per assicurarsi che siano aggiornati e devono essere approvati dall'UFAM.

Tab. 4: Current site-specific waste limits (Canton St. Gallen, February 2020)

Verbindung	CAS-Nr.	K-Wert	A-Wert	T-Wert	B-Wert	E-Wert
		[µg/L]	[µg/ka]	[µg/ka]	[µg/ka]	[µg/ka]
Perfluorpentansäure (PFPA)	2706-90-3	100	2	24	48	480
Perfluorhexansäure (PFHxA)	307-24-4	25	2	6	11	110
Perfluorheptansäure (PFHpA)	375-85-9	1.5	2	2	2	10
Perfluoroctansäure (PFOA)	335-67-1	0.5	2	2	2	5
Perfluorbutansulfonsäure (PFBS)	375-73-5	350	2	150	300	3'000
Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS)	355-46-4	0.7	2	2	2	10
Perfluoroctansulfonsäure (PFOS)	1763-23-1	0.7	2	3.5	7	70

A-value: limit value for uncontaminated material, **T-value:** limit value for slightly contaminated material, **B-value:** limit value for slightly contaminated material, **E-value:** limit value for highly contaminated material

5 Criteri di valutazione delle tecnologie di risanamento

5.1 Metodi di valutazione, criteri e matrice (*slide 20-22*)

La sintesi delle analisi eseguite sulle possibili metodologie di risanamento per contaminazioni da PFAS ha prodotto una matrice/tabella (una per tecnologie ex situ e una per tecnologie in situ) elencante le varie tecnologie e i diversi criteri sui quali sono state valutate, oltre a una breve descrizione e a commenti, sia generali sia specifici per criterio, aggiungendo informazioni utili al lettore.

Si è deciso di operare una classificazione soggettiva dei criteri delle metodologie utilizzando quattro colori differenti con significato diverso per criterio e giudizio relativo al confronto con le altre tecnologie analizzate:

- Rosso = NON SUFFICIENTE: inefficace, non disponibile, improbabile sviluppo in tempi brevi...;
- Arancione = SCARSO: poco efficace, scarsa disponibilità commerciale, scarse probabilità di essere applicata su scala tecnica;
- Giallo = DISCRETO: abbastanza efficace, probabilmente applicabili, ma con ancora poche dimostrazioni o alcune incertezze sull'efficacia;
- Verde = BUONO: disponibili, efficaci.

I criteri usati nella valutazione, così come accordati durante la prima riunione di kick off, sono i seguenti:

- **Grado di maturità/Disponibilità** della tecnologia (commerciale, scala pilota, laboratorio, teorico), valutando anche possibili potenziali immissioni sul mercato nel breve-medio periodo;
- **Efficacia/efficienza**, distinguendo, ove disponibili i dati, per principali categorie di PFAS ritrovati:
 - PFAA a catena lunga
 - PFAA a catena corta
 - Precursori/Sostanze polifluoroalchiliche;
- Applicabilità a seconda della zona e **caratteristiche del terreno**:
 - Zona insatura
 - Zona satura
 - Texture fine/bassa permeabilità (terreni limosi, argillosi...)
 - Texture grossolana/alta permeabilità (terreni sabbioso-ghiaiosi...);
- **Costi**, stimati a seconda dei casi come franchi per tonnellata di terreno trattato o altro (considerando un peso specifico medio del terreno di ca. 1.7 t/m³). I costi includono sempre anche l'eventuale escavazione del terreno.
- **Tempi** di bonifica, cercando nel limite del possibile di dare un'idea di metodi veloci (settimane, mesi) o più lunghi (anni), escludendo in generale la fase progettuale e autorizzativa;
- **Sostenibilità ambientale** complessiva dell'intervento, distinguendo alcuni indicatori:
 - Rifiuti finali complessivamente prodotti, distinguendo se solidi, liquidi o gassosi
 - Impronta di carbonio (CO₂) e/o consumi energetici complessivi.

Nei prossimi capitoli si riassumeranno le caratteristiche principali di ogni metodologia di risanamento applicabile ai terreni contaminati da PFAS. Per una analisi schematica e distinta per criterio delle tecnologie, si rimanda al già citato *Allegato A - Matrice di valutazione delle metodologie per il risanamento dei PFAS*.

6 Situazione attuale (slide 23)

Le tecniche di risanamento finora maggiormente utilizzate nei casi di contaminazioni da PFAS sono state soprattutto metodologie *ex-situ* (ossia con scavo del terreno e trattamento sul sito – *on-site* - o al di fuori, ad esempio con smaltimento in discarica – *off-site*), rispetto a tecniche *in-situ* (ovvero con trattamento dei terreni senza rimuoverli dalla loro sede originaria), ad oggi ancora poco esplorate.

Storicamente, il metodo più utilizzato è stato lo smaltimento in discarica dei terreni contaminati. Oggi, con la crescente consapevolezza dei rischi connessi a queste sostanze, in Europa e USA si tende a preferire la via dell'incenerimento, mentre negli ultimi anni è sempre più in crescita l'impiego del Soil Washing (lavaggio delle terre) in ottica di economia circolare.

Quanto alla contaminazione delle falde, i metodi di gran lunga ancora più utilizzati vertono tutti sull'emungimento delle acque e del loro trattamento in superficie (*Pump & Treat*), nella stragrande maggioranza dei casi mediante filtri di carbone attivo granulare (GAC), anche se negli ultimi anni si stanno sperimentando resine a scambio ionico e adsorbenti sintetici appositi.

7 Metodologie di risanamento ex-situ (on-site e off-site) (slide 24-30)

7.1 Smaltimento in discarica (slide 25)

Come detto, questa metodologia è stata la più applicata in passato.

Ad oggi, l'assenza in Svizzera di limiti OPSR ufficiali con valore federale, il possibile abbassamento delle soglie sito-specifiche ad oggi determinate, e la reticenza degli operatori ad accettare rifiuti contenenti PFAS rende molto difficile trovare discariche in Svizzera che ancora accettino terreni contaminati da tali sostanze.

L'incertezza normativa sul fatto che i terreni contaminati da PFAS siano "pericolosi", il potenziale ricircolo dei contaminanti nell'ambiente attraverso la lisciviazione, l'idoneità del trattamento del percolato e la scarsa sostenibilità generale dell'approccio rendono lo scavo e la messa in discarica poco apprezzato.

Attualmente sono in corso vari sforzi per sviluppare metodi di immobilizzazione degli inquinanti nel rifiuto con un'elevata stabilità a lungo termine. Se ciò dovesse riuscire, si potrebbe prendere in considerazione una combinazione di immobilizzazione e messa in discarica. Grazie all'immobilizzazione, le proprietà del rifiuto (terreno contaminato da PFAS) potrebbero essere "migliorate" a tal punto da rendere possibile una discarica di tipologia inferiore con una minore richiesta di trattamento del percolato.

Si ritiene dunque ad oggi questa metodologia di smaltimento inadeguata per grosse quantità di terreno non pre-trattato, mentre mantiene la sua essenziale funzione di luogo di conferimento finale dei residui dei processi di trattamento o di modeste quantità di materiale poco inquinato.

7.2 Incenerimento ad alta temperatura (slide 26)

L'incenerimento *ex-situ* ad alta temperatura è da tempo utilizzato per i contaminanti classici su scala tecnica e può essere impiegato anche per i terreni contaminati da PFAS.

Suolo e rifiuti contaminati da PFAS vengono conferiti presso impianti di incenerimento di rifiuti pericolosi, i quali rispettano lo stato dell'arte per quanto riguarda efficacia di combustione, normative ambientali e trattamento dei fumi, nonché gestione degli altri rifiuti prodotti (liquidi, fanghi, scorie).

Tali impianti operano generalmente in un intervallo di temperatura tra i 1'100 e i 1'300 °C (rispetto ai 850 - 1000 °C generalmente ritrovati negli inceneritori per rifiuti urbani), sufficienti perché i composti organici vengano completamente distrutti: è infatti stato appurato che a temperature superiori ai 1.100 °C e tempi di residenza dei fumi di almeno 2 secondi i PFAS sono totalmente mineralizzati, ossia distrutti.

È molto importante che le temperature si mantengano sufficientemente alte e per tempi sufficientemente lunghi al fine di eliminare ogni rischio di emissione in atmosfera o attraverso i reflui solidi e liquidi di PFAS a catena corta e di fluoro organico volatile (VOF), comprendente anche possibili diossine e furani fluorurati.

Negli inceneritori per rifiuti pericolosi in genere il forno è del tipo a tamburo rotante (forno rotante, figura in alto a destra slide 26): questo ha infatti il vantaggio di poter incenerire rifiuti di consistenza e tipologie molto diverse (solidi, fanghi, liquidi, ecc), generando un movimento rotatorio continuo dei rifiuti, che vengono costantemente miscelati, garantendone la completa combustione. Questo processo garantisce uno smaltimento ottimale dei rifiuti, indipendentemente dal contenuto di umidità, dalla composizione e dalla compattazione, a prezzo di una minor efficienza energetica rispetto a sistemi progettati ad hoc per tipologie uniformi e costanti di rifiuto (forni a griglia, forni a letto fluido, ecc.).

Il materiale contaminato viene aggiunto al forno rotante dal "lato caldo"; successivamente in serie al forno rotante è presente una camera di post-combustione (postcombustore) in cui i gas di combustione vengono miscelati con aria secondaria per un'ossidazione ottimale completa ad alta temperatura.

Come detto, a temperature maggiori di 1'100 °C e 2 secondi di tempo di contatto i PFAS vengono distrutti. Il fluoro viene parzialmente mineralizzato e parzialmente emesso come HF (acido fluoridrico), mentre il gruppo acido solfonico viene emesso prevalentemente come SO₂ (diossido di zolfo). A temperature così elevate non è stata rilevata la produzione di IPA fluorurati a più alto peso molecolare, così come diossine e furani.

Invece, a temperature più basse, è possibile che vengano rilasciati PFAS in forma gassosa, ovvero fluoroalcani C1 e C2 (CHF₃, CF₄, C₂F₆) e difluoroetilene (C₂H₂F₂): tali composti, impiegati anche nell'industria e come gas refrigeranti, eccetto la tossicità acuta di alcuni di questi, non presentano gli effetti nocivi a lungo termine dei PFAS di comune rilevanza ambientale (PFAA, precursori), e non sono pericolosi per lo strato di ozono stratosferico; tuttavia sono potenti gas a effetto serra (es. per CHF₃ il GWP100 è pari a 14'800) e in quanto tali la loro emissione deve essere limitata al massimo.

Si è trovato che l'aggiunta di composti del calcio (ad esempio calce spenta Ca(OH)₂) al terreno porta ad una reazione termica tra PFAS e Ca(OH)₂ già a temperature più basse e quindi ad una mineralizzazione dei PFAS a CaF₂ che riduce la formazione di PFAS gassosi e l'emissione del fluoro come HF.

Le scorie (*slag*) presenti dopo l'incenerimento vengono solitamente smaltite in discarica in quanto non possono essere riciclate non avendo più alcuna funzionalità di suolo.

In Svizzera esistono solo pochi e piccoli inceneritori per rifiuti pericolosi con una capacità totale di ca. 50'000 t/a. Di norma, non sono "pubblici", ma appartengono ad aziende dell'industria chimica e sono preferibilmente utilizzati per lo smaltimento dei rifiuti pericolosi dell'azienda (solventi, ecc.). Per lo smaltimento di materiale di demolizione o di scavo contaminato, in Svizzera sono disponibili capacità al massimo per piccole quantità.

Le capacità maggiori e la maggior parte degli impianti si trovano in Germania e in Francia. Inoltre, gli impianti europei sono spesso strutture operative non aperte al pubblico. I rifiuti minerali da costruzione non sono accettati da molti impianti, o se lo sono, lo sono solo in quantità limitate.

Gli inceneritori fuori confine più vicini alla Svizzera che accettano rifiuti minerali da costruzione si trovano vicino a Darmstadt (HIM Indaver, Biebesheim), a sud di Ingolstadt (GSB, Ebenhausen) e vicino a Lione (Trédi, Salaise-sur-Sanne).

In figura in basso alla *slide 26* si può vedere un esempio di impianto di incenerimento per rifiuti pericolosi del Indaver Group a Biebesheim (in Assia). Come si può notare, al forno rotativo e alla camera di postcombustione, si aggiunge una lunga linea di trattamento fumi.

In sostanza, il processo è efficace (distrugge effettivamente i contaminanti) e dai tempi relativamente rapidi (escavazione e trasporto), ma ha un'elevata richiesta di energia, è costoso, produce reflui da trattare e il terreno è perso per sempre.

Si considera quindi ideale solo per quantità di terreno relativamente piccole e molto contaminate (ad es. zone sorgente, data l'impossibilità o quasi del conferimento diretto in discarica).

Inoltre, i fornitori sono relativamente pochi, e in particolare in Svizzera non si individuano impianti utili, per cui le distanze (e le emissioni e i costi) di trasporto di rifiuti pericolosi aumentano: le aziende contattate forniscono il servizio di esportazione e incenerimento in Germania, via camion o via treno, per un costo di circa 350 CHF/t.

7.3 Desorbimento termico ex-situ (slide 27)

A differenza della combustione ad alta temperatura, nel desorbimento termico gli inquinanti organici vengono desorbiti a temperature inferiori, comprese tra i 400 e 950 °C, in assenza di ossigeno, in forni rotativi a riscaldamento diretto o indiretto (anche attraverso vapore) o in impianti a letto fluido. Gli inquinanti desorbiti, ora passati in fase gas, vengono successivamente inviati e distrutti nel postcombustore (termico o catalitico) a temperature elevate. Il processo è stato testato per il trattamento di materiali contaminati da solventi (alogenati), idrocarburi di oli minerali, insetticidi, PCB, ecc. ed è utilizzato in diversi grandi impianti in Europa, soprattutto Paesi Bassi, Germania e Francia. Il vantaggio rispetto all'incenerimento ad alta temperatura è che non vengono prodotte scorie, ma materiale riutilizzabile. Tuttavia, poiché il materiale trattato spesso presenta ancora una leggera contaminazione da inquinanti, le opzioni di riutilizzo sono solitamente limitate (cemento/calcestruzzo, discariche).

Sebbene anche il desorbimento termico sembri essere un approccio potenzialmente valido per il trattamento di materiali contaminati da PFAS, ad oggi non è stata implementata alcuna applicazione su larga scala specifica per i PFAS e non sono attualmente disponibili dati sull'efficacia del trattamento dei composti precursori. Sono in corso ricerche in materia e sull'ottimizzazione delle prestazioni attraverso l'affinamento della temperatura. Difatti i parametri fondamentali del processo sono la temperatura di riscaldamento e i tempi di permanenza del materiale nel forno: la combinazione ottimale dei due parametri porta al massimo desorbimento possibile dei PFAS dal terreno e quindi ad aumentare le possibilità di recupero.

Il processo può essere anche utilizzato per la rigenerazione dei carboni attivi esausti, ad esempio, degli impianti di Pump&Treat.

Sono teoricamente possibili anche impianti mobili di desorbimento su rimorchi per il trattamento dei terreni on-site, anche se non si crede ciò sarà la norma.

Gli impianti su scala pilota e i brevetti stanno aumentando e quindi si spera sul mercato sia presto disponibile una varietà di fornitori a prezzi competitivi anche per i PFAS. Fino a poco tempo fa, in Svizzera non esistevano impianti di desorbimento termico. Dal 2019, BOWA Recycling AG ne gestisce uno a Steg-Hohtenn (VS) che opera a pressione negativa. Secondo l'azienda, un test effettuato con materiale di scavo contaminato da 370 µg PFAS/kg (di cui 250 µg PFOS/kg) ha dimostrato che dopo il trattamento, a una pressione negativa di 50 mbar e a una temperatura del materiale di 450°C, non rimanevano tracce di PFAS. Non è dato sapere il tempo di trattamento, che in genere è compreso fra i 15 e i 30 minuti. L'impianto ha una capacità di trattamento di 12.000 t/a.

Tuttavia, nonostante il vantaggio di non lasciare scorie, il processo sarà probabilmente accettato solo se sarà più economico o al massimo allo stesso prezzo del trattamento termico convenzionale ad alta temperatura. A causa dei tempi di trattamento significativamente più lunghi (e quindi degli output orari inferiori) rispetto all'incenerimento ad alta temperatura, si può presumere sia più costosa della tecnologia concorrente. Inoltre come per l'incenerimento, il consumo di energia è rilevante e i gas di postcombustione vanno adeguatamente trattati. Infine, si dovrà appurare cosa le nuove normative permetteranno quanto al riutilizzo o riciclo del terreno trattato, data la contaminazione residua.

7.4 Cementifici (slide 28)

In linea di principio, è possibile utilizzare materie prime minerali (terreni contaminati da PFAS) come additivi per la produzione di cemento. A differenza di altri processi ad alta temperatura, nei cementifici le frazioni minerali dei rifiuti vengono completamente riciclate e non è necessario collocare i residui in discarica.

Il riciclaggio di materiale di scavo contaminato da sostanze organiche come sostituto della farina grezza nei cementifici è un metodo di smaltimento consolidato in Svizzera.

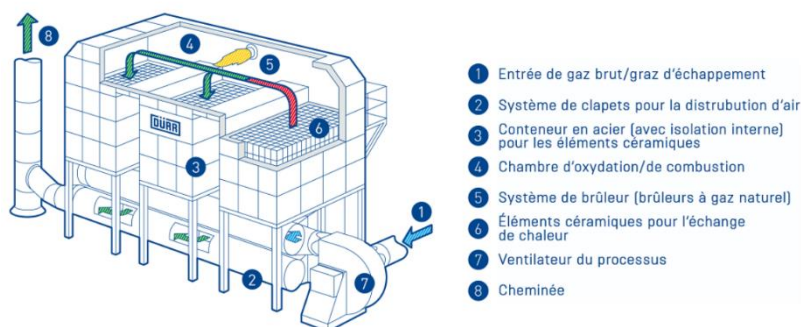
In cementificio, dopo un'adeguata preparazione (frantumazione, macinazione), il materiale di scavo viene immesso nel forno rotativo (kiln) dell'impianto assieme alla farina grezza e cotto a temperature di oltre 1.400 °C per formare il clinker. L'immissione del materiale avviene nella direzione opposta al flusso di calore in modo che avanzando aumenti gradualmente di temperatura fino a raggiungere circa 1450 °C.

Ricordando che i PFAS vengono distrutti solo a temperature superiori a 1.000 °C, poiché nel processo di produzione la farina grezza viene aggiunta dal "lato freddo" dell'impianto, a differenza di un impianto di incenerimento o di desorbimento termico, si deve prevedere che nel caso dell'utilizzo di materiale contaminato da PFAS come sostituto della farina grezza, alcuni PFAS o prodotti di decomposizione volatilizzano parzialmente e vengano emessi durante la fase di riscaldamento (vedi profili di temperatura nella figura a

destra a *slide 28*). In assenza di prove contrarie, non si può quindi escludere a prescindere che una quota di PFAS si possa riversare in ambiente attraverso il camino.

Il riciclaggio di materiali contaminati da PFAS in cementificio sarebbe possibile se l'aggiunta del materiale contaminato avvenisse solamente in fase di cottura principale (ad alte temperature) o se l'aria di scarico venisse post-combusta a temperature superiori ai 1'000 °C: in entrambi i casi, si garantisce che le alte temperature distruggano i PFAS volatilizzati.

In Svizzera ci sono sei cementifici, nessuno dei quali ha ancora installato un sistema di post-combustione dell'aria di scarico. Il cementificio Jura Cement di Wildegg sta installando un sistema RTO (RTO = ossidazione termica rigenerativa), in cui l'aria di scarico sarà post-combusta a oltre 850 °C, secondo il fornitore del sistema.



Il postcombustore RTO del cementificio Jura Cement di Wildegg

Se, come per gli inceneritori ad alta temperatura, i composti di calcio portano alla distruzione dei PFAS già a temperature inferiori a 1000 °C, è ipotizzabile che una temperatura di 850 °C sia già sufficiente per la distruzione dei PFAS. Test andranno condotti una volta in funzione.

In conclusione, anche se teoricamente fattibile, ci sono problemi procedurali nell'aggiungere il terreno contaminato da PFAS al processo senza perdite di gas e non sono ancora noti esperimenti di questo tipo. Tuttavia potrebbe essere una valida alternativa all'incenerimento classico per le frazioni molto contaminate (zone sorgente), evitando l'invio all'estero e il problema dello smaltimento delle scorie. Si attendono test pilota.

7.5 Pump & Treat (*slide 29*)

Lo sbarramento idraulico è ad oggi uno dei più utilizzati sistemi di riduzione della contaminazione della falda, seppure nato inizialmente come tecnica di contenimento.

Come noto, questa tecnologia consiste in una serie di pozzi di emungimento (detti "pozzi barriera"), posti prevalentemente trasversalmente al deflusso idrico, la cui azione crea dei coni di depressione piezometrica, richiamando il pennacchio di contaminazione e impedendone la migrazione nell'ambiente circostante. Alla barriera idraulica viene accoppiato un sistema di trattamento delle acque emunte, da qui il termine frequentemente utilizzato di tecnologia Pump&Treat.

La tecnica è stata inserita in questo capitolo in quanto può essere ritenuta una metodologia di bonifica della zona satura del terreno, agendo sulla matrice acquosa. Ciò non toglie che le sorgenti primarie e secondarie di contaminazione debbano essere eliminate o stabilizzate, altrimenti la percolazione in falda proseguirà a tempo indeterminato. La barriera idraulica può quindi essere vista come una misura di contenimento di emergenza e temporanea, o in supporto ad altre metodologie di bonifica in atto, per evitare ogni fuoriuscita di acque contaminate dal sito. Ad oggi il Pump&Treat rimane la metodologia più utilizzata per "trattare" la falda a tempo indeterminato, con pozzi in funzione da decine di anni con conseguenti alti costi per energia e ricambio e smaltimento del carbone attivo dei filtri.

La ricerca sul tema del trattamento delle acque contaminate da PFAS, rispetto a quella sui trattamenti dei terreni, è molto ampia e in forte evoluzione, con una serie di impianti pilota con tecnologie innovative in funzione. La trattazione dell'argomento richiederebbe molto tempo e spazio ed esula dai confini del lavoro corrente. Ciononostante, si ritiene possa essere utile una rapida panoramica delle varie tecnologie di trattamento esistenti o in sperimentazione, come rappresentata in figura alla *slide 29*:

Fra le più rilevanti, ci si tiene a segnalare:

- **Carbone attivo granulare (GAC):** come già detto, in assoluto la più utilizzata. Funziona bene con i PFAS a catena lunga mentre ha difficoltà con quelli a catena corta, provocando il rapido *breakthrough* del filtro (ossia l'esaurimento della capacità adsorbente del filtro per quel contaminante). A titolo d'esempio, un esperimento ha riportato le seguenti proporzioni, come numero di volumi di letto filtrante (bed volume, BV) trattati prima del breakthrough (Appleman et al., 2014):
 - 60.000 BV per il PFOS
 - 30.000 BV per PFHxA e PFOA
 - 5.000 BV per il PFBA, ossia 12 volte prima del breakthrough del PFOS.

Diversi esperimenti sono in corso per determinare le migliori varietà di GAC, anche modificato appositamente per i PFAS (ad esempio caricato positivamente, in modo da creare legami elettrostatici con i PFAS carichi negativamente). Inoltre, la capacità di adsorbimento del carbone attivo è piuttosto bassa per i PFAS, nell'ordine dello 0,1% in peso (il che significa che servono grandi quantità di carbone per accumulare comunque poco inquinante).

- **Resine a scambio ionico (IXR).** Tecnologia che sta prendendo sempre più piede come alternativa al GAC, le resine sono costituite da polimeri insolubili di forma sferica, con diametri generalmente dell'ordine di 0,5 - 1 mm, che possiedono la capacità di scambiare ioni con la soluzione che le attraversa, "prendendo" il PFAS e "rilasciando" lo ione di base del gruppo funzionale (Cl^- o OH^-). Essendo in genere molti PFAS presenti come anioni nelle acque, vengono impiegate resine anioniche (ossia che sono in grado di scambiare anioni). In sintesi, alcune resine a scambio ionico sono adatte alla rimozione dei PFAS e alcune di esse sono particolarmente adatte alla rimozione dei PFAS a catena corta, cosa che non avviene con la maggior parte degli altri processi. Tuttavia, il processo presenta ancora alcune sfide e criticità rispetto a metodi più "consolidati" come il GAC. Ma è probabile che nel prossimo futuro lo sviluppo di nuove resine che sfruttino sia l'interazione elettrostatica che quella idrofobica portino a vantaggi molto competitivi rispetto al GAC, avendo una vita utile superiore (maggiori BV) e maggiori capacità di adsorbimento. Rimane il problema della rigenerazione con la necessità di trattare le soluzioni concentrate in PFAS, per cui forse l'impiego di resine monouso da inviare poi a incenerimento risulta ancora conveniente (da valutare impatto su LCA paragonato al GAC).
- **Frazionamento della schiuma (FF):** viene sempre più impiegato come pretrattamento prima di una rifinitura con filtro GAC/IXR. Molti PFAS sono tensioattivi per cui tendono ad accumularsi alle interfacce aria-acqua: in un particolare reattore viene dunque iniettata aria compressa che fa schiumare i PFAS in superficie e da qui vengono aspirati e ulteriormente concentrati prima di essere avviati a smaltimento (ad es. si potrebbero applicare le tecnologie di distruzione diretta di PFAS dalle acque, vedi sotto). Può essere utile per allungare la vita del GAC, ma vanno verificati gli impatti su LCA. In ogni caso la schiumatura è poco efficiente o addirittura per nulla influente sui composti a catena corta: l'aggiunta di specifici additivi potrebbe migliorarne le prestazioni, ma le efficienze rimangono inferiori rispetto alle ottime efficienze riscontrate per i composti a catena lunga.
- È poi crescente l'interesse verso tecnologie che portino alla distruzione diretta dei PFAS dalle acque piuttosto che a un loro trasferimento su un'altra fase. Tali metodologie sembrano promettenti ma i consumi energetici sono ancora elevati. Si possono citare fra le più sperimentate:
 - **Ossidazione elettrochimica:** in un reattore la degradazione dei PFAS avviene per ossidazione indiretta (generazione di radicali all'anodo, che innescano l'ossidazione chimica dei PFAS) o per ossidazione elettrochimica diretta, in cui l'elettroossidazione avviene direttamente all'anodo; è un processo discontinuo e lento;
 - **Ossidazione con acqua in stato supercritico (SCWO):** prevede la reazione del contaminante organico con un ossidante in acqua a una temperatura e pressione superiori al punto critico dell'acqua (374 °C e 220 bar), generando prodotti finali quali acqua, anidride carbonica e sali inorganici. È anche questo un processo ad alta intensità energetica, che opera ad alta temperatura e pressione e le forti condizioni ossidanti pongono problemi quali l'intasamento da sale e la corrosione dei materiali.

Altre tecnologie sono in sviluppo più o meno laboratoriale e con vantaggi e svantaggi specifici di ciascuna. Si cita ad esempio PerfluorAd®, un prodotto impiegabile per far precipitare i PFAS ove presenti in concentrazioni elevate (ad es. vecchi depositi di schiume AFFF).

In conclusione, dati gli alti costi energetici, i lunghi tempi di trattamento e la grande quantità di acque da trattare e di carbone attivo da smaltire, si ritiene di considerare al momento il Pump & Treat come ultima opzione per

il trattamento sistematico della falda, qualora non ci fossero le condizioni per operare diversamente o nel caso di intervento temporaneo o di emergenza per difendere recettori sensibili a valle.

7.6 Soil Washing (*slide 30*)

Il processo di lavaggio dei terreni *ex situ* (*soil washing*) è applicato da molti anni con buoni risultati su diversi tipi di contaminanti. Il fine del processo è quello di recuperare quanto più materiale di scavo pulito possibile (in genere la frazione grossolana) per il riutilizzo sul posto o come materiale da costruzione, riducendo la frazione da inviare a smaltimento (incenerimento o discarica, in genere la frazione più fine).

L'obiettivo è raggiunto grazie al lavaggio del terreno con acqua (più eventuali additivi) per desorbire i contaminanti dal terreno e portarli nella soluzione di lavaggio. Gli inquinanti tendono anche a concentrarsi sulla frazione fine (che, rispetto a ghiaie e sabbie, ha una superficie specifica molto elevata). La soluzione di lavaggio viene continuamente purificata (es. chiariflocculazione + FF/resine/GAC...) e ricircolata, in modo da non avere scarichi di acque reflue, ma solo produzione di fanghi.

La purificazione delle acque di lavaggio è una delle fasi più importanti del processo. La depurazione si compone in genere delle seguenti fasi:

- 1) Aggiunta di un flocculante specifico (in genere un liquido polimerico viscoso) per favorire l'aggregazione delle particelle colloidali (argille) in flocculi per poterle sedimentare successivamente;
- 2) Flocculazione: miscelazione a velocità modeste per favorire la formazione di flocculi e poter così separare le frazioni fini di terreno dall'acqua
- 3) Sedimentazione o filtrazione su sabbia: per separare i flocculi dalla soluzione, dando origine ai fanghi
- 4) Filtrazione dell'acqua su filtri di carbone attivo granulare (GAC) per separare i PFAS dalla soluzione di lavaggio, che può così essere ricircolata. Come pre-trattamento prima del GAC alcuni impianti stanno implementando uno stadio di frazionamento della schiuma (FF) per schiumare i PFAS e rimuoverli, allungando la vita del GAC. Altri impianti hanno implementato assieme al GAC anche un passaggio su resine a scambio ionico (IXR), che è in generale più efficace del GAC sui PFAS a catena corta.

I fanghi generati dal processo vengono disidratati (ad esempio con filtro- o nastropresse) e così inviati a smaltimento (incenerimento).

Il soil washing si propone come una delle alternative più interessanti all'incenerimento/discarica per quel che riguarda il trattamento di grandi volumi di terreno contaminato. Progetti pilota e anche a scala reale sono già stati portati a termine con discreto successo. L'ottimizzazione principale verte sul ridurre il più possibile la concentrazione di inquinanti nel materiale pulito (aggiungendo appositi additivi: esperimenti sono in corso, ad es. con ossalato $C_2O_4^{2-}$) e ridurre la produzione di rifiuti, così come depurare in modo più efficiente possibile la soluzione di lavaggio riducendo il carbone attivo da inviare a smaltimento, ad esempio mediante l'impiego di pretrattamenti con frazionamento della schiuma e resine a scambio ionico.

In genere gli impianti di soil washing sono impianti specializzati off-site: la Svizzera ne dispone di diversi di grandi dimensioni con una capacità di trattamento totale di 500'000-600'000 t/a (ad es. uno molto grande in ZH, ma anche in Ticino ci si appresta a eseguire dei test pilota con PFAS), ma non tutti accettano terreni con PFAS. In caso di grandi volumi da trattare è teoricamente possibile il noleggio on-site.

Essendo il processo rivolto soprattutto come detto al recupero della frazione grossolana del terreno, poco contaminata, esso si presta bene per terreni con frazioni di fine (limi, argille) minori del 20-35%. Inoltre, i PFAS sono più difficili da eluire se il f_{oc} è elevato.

In alto a destra alla *slide 30* è stato riportato un tipico schema del processo generico, dove si può notare come di volta in volta, attraverso procedimenti di separazione a secco e ad umido, si separi sempre più materiale grossolano lasciando il fine come scarto finale sotto forma di fango. In via teorica è possibile arrivare al recupero quasi completo di tutto il terreno trattato (quindi anche del fine) mediante l'uso di un lavaggio chimico spinto: ciò spesso non si rivela sostenibile dal punto di vista economico e perciò si preferisce l'invio a incenerimento dei fanghi disidratati. Nonostante ciò, vi sono aziende che stanno aumentando l'efficacia del lavaggio per riuscire a rendere il soil washing adeguato anche per terreni con percentuali di fine superiori.

In basso alla medesima slide si può osservare un impianto di soil washing per il trattamento di grandi volumi di terreno inquinato da PFAS in Germania. Si possono osservare i cumuli di materiale pulito separato per granulometria e le due grandi vasche circolari di accumulo delle acque di lavaggio (*buffer*) in attesa di

depurazione e ricircolo. Lo schemino in basso a destra è la descrizione semplificata del funzionamento dell'impianto.

Le efficienze di rimozione ottenibili sono del 80-95% circa, con concentrazioni residue attorno ai 5 - 10 µg/kg, partendo ad esempio da ca. 200 µg/kg. I PFAS rimossi si distribuiscono fra i fanghi (PFOS e PFOA) e la soluzione di lavaggio (PFAA a catena corta e precursori) e da qui al carbone attivo o alle resine di purificazione.

In conclusione, il soil washing è una buona tecnologia candidata al trattamento di grandi volumi di terreno per ridurre la quantità da inviare a smaltimento. Il processo deve essere monitorato e calibrato caso per caso. Rimane l'insicurezza sul se i livelli di contaminazione residui siano sufficientemente bassi per poter riutilizzare il terreno in sito (futura normativa) o se vada riciclato nell'industria delle costruzioni. Il consumo di carbone attivo può essere notevole e i PFAS a catena più corta possono sfuggire.

8 Metodologie di risanamento in-situ (slide 31-44)

8.1 Immobilizzazione in situ (stabilizzazione/solidificazione) (slide 32-37)

La stabilizzazione/solidificazione in situ (S/S) può essere più efficiente e rispettosa dell'ambiente rispetto ai trattamenti ex situ, in quanto i PFAS vengono immobilizzati in loco senza dover trasportare su lunghe distanze grandi quantità di terreni contaminati. L'S/S prevede il trattamento dei suoli contaminati con additivi per innanzitutto immobilizzare (stabilizzare) i contaminanti ed eventualmente solidificare il terreno per ridurre l'infiltrazione dell'acqua, uno dei principali fattori di trasporto dei contaminanti. Quando i PFAS sono strettamente legati agli adsorbenti e i terreni sono impermeabili al flusso dell'acqua, la mobilità dei PFAS dai terreni della zona sorgente è significativamente ridotta, riducendone così il rischio di trasporto e di ulteriore esposizione a valle.

I metodi di stabilizzazione per i PFAS si basano generalmente sull'adsorbimento. I reagenti per l'adsorbimento includono molti prodotti diversi fra loro, la maggior parte sotto brevetto, e il mercato è molto attivo su questo campo con nuovi prodotti rilasciati durante gli anni. Alcuni stabilizzanti includono:

- carbone attivo (granulare, in polvere o colloidale), eventualmente con AIOH amorfo e caolinite (ad esempio Rembind-Plus®) o prodotti simili;
- argille organiche modificate (ad esempio Fluoro-Sorb®, CETCO®);
- nanotubi di carbonio²;
- scambiatori di ioni;
- minerali;
- ...

Per l'eventuale solidificazione della matrice stabilizzata, test hanno dimostrato che il consolidamento con il solo cemento (~5%) può portare a una riduzione completa dell'eluizione dei PFAS.

In ogni caso qualsiasi prodotto applicato deve prima essere testato in laboratorio sul caso specifico per trovare le giuste dosi di reagenti.

I prodotti sia di stabilizzazione che di solidificazione vengono applicati on site (scavando e miscelando il suolo coi reagenti e poi riponendo in sede il terreno) o direttamente mediante miscelazione in situ, mescolando il terreno con semplici escavatori, con trivelle (figure a slide 32) o con metodo *jet grouting*. Si può trattare anche la zona satura.

Fra tutti i vari stabilizzanti in commercio, si è deciso di approfondire uno dei più promettenti e con studi disponibili, ovvero il carbone attivo colloidale, sia per quanto riguarda la stabilizzazione della zona insatura che l'iniezione di barriere permeabili (PRB) in falda.

² I nanotubi di carbonio, noti anche come CNT, sono strutture tubolari microscopiche (nanotubi molecolari) fatte di carbonio. Le loro pareti sono costituite solo da carbonio, con gli atomi di carbonio che assumono una struttura a nido d'ape con esagoni e tre partner di legame ciascuno. Il diametro dei tubi è solitamente compreso tra 1 e 50 nm

8.1.1 Carbone attivo colloidale (CAC) - SourceStop™ (slide 33-34)

Il prodotto analizzato è composto da particelle sottili di carbone attivo (1-2µm) sospese in acqua, definito perciò carbone attivo colloidale (figura in basso slide 33). Quando viene applicato al sottosuolo, ricopre le particelle del suolo con un sottile strato di carbone attivo, creando un filtro purificante a cui vengono adsorbiti i PFAS, riducendone la lisciviazione. La dimensione minuscola delle particelle determina un assorbimento più rapido ed efficiente dei PFAS rispetto al carbone attivo in polvere o granulare.

Il prodotto è stato progettato per trattare le alte concentrazioni di PFAS all'interno e nelle vicinanze delle zone sorgente, dunque oltre che alla zona insatura, anche alla frangia capillare e alle sorgenti in falda. Come si può vedere nelle figure a slide 33, il prodotto viene applicato in-situ, tramite miscelazione diretta del terreno (con escavatore o trivella), applicazione a spruzzo alla base di una zona sorgente di PFAS (nel caso studio a slide 34) oppure è iniettato con *direct push* nella frangia capillare o in zona sorgente in falda. La sua applicazione può essere combinata con trattamenti aggiuntivi per immobilizzare i PFAS e impedire l'infiltrazione dell'acqua piovana, come la solidificazione.

Alla slide 34 è riportata un'applicazione pilota su un'area di esercitazione antincendio in un sito di aviazione USA. L'inquinamento è stato originato dall'uso di schiume AFFF. L'area trattata è stata di circa 21 m² per 3 m di profondità (zona insatura), per un volume di suolo trattato di circa 64 m³.

L'applicazione della procedura di risanamento è dunque partita seguendo i seguenti passi:

1. I terreni sorgente sono stati escavati dall'area di trattamento target e stoccati temporaneamente sulla superficie del terreno adiacente a ciascuna località del test pilota. Lo strato superiore di suolo è stato separato per essere utilizzato successivamente durante il ripristino del sito.
2. Dopo aver raggiunto la profondità di completamento dello scavo (-3 m), è stato applicato a spruzzo uno strato di base di soluzione SourceStop per rivestire uniformemente il fondo dello scavo e i bordi inferiori delle pareti laterali (figura in alto a sinistra slide 34), consentendo alla soluzione di infiltrarsi nel terreno sottostante prima di riempire nuovamente lo scavo coi terreni asportati in precedenza. Questo processo ha formato lo strato di base della barriera orizzontale di prodotto, che permette di evitare un'ulteriore migrazione verticale dei PFAS.
3. Una volta posizionata la barriera orizzontale di SourceStop, la terra stoccata è stata rimessa nello scavo aperto in strati orizzontali, di spessore compreso tra 75 e 120 cm, insieme a una miscela di carbone attivo in polvere (PAC) e SourceStop. Questi materiali sono stati accuratamente mescolati al terreno utilizzando la benna dell'escavatore o una testa di miscelazione rotante fino a raggiungere una consistenza omogenea (figura in alto a destra slide 34). I terreni all'interno dell'area di trattamento sono stati rivoltati più volte prima di passare allo strato successivo per garantire un trattamento completo. Ogni strato completato è stato livellato e compattato con un piccolo compattatore da trincea. In particolare, è stata applicata una quantità di miscela SourceStop-PAC pari a 5800 kg circa.
4. Dopo aver completato il trattamento del suolo, la superficie è stata livellata, ottenendo un leggero rilievo di circa 15 cm. Il suolo vegetale messo da parte in precedenza è stato ripristinato come copertura superficiale finale, riseminata e protetta con un tappeto di paglia per il controllo dell'erosione (figura in basso a sinistra slide 34).

Quanto ai risultati osservati (grafico in basso a destra slide 34), le concentrazioni di PFAS nel percolato del suolo sono state ridotte del 99,4%. Dopo sei mesi, non è stato rilevato alcun PFAS. I limiti di rilevamento del laboratorio per tutti i composti erano inferiori a 1 ng/L per questi campioni.

Il costo complessivo dell'intervento (incluse le attività di cantiere) è stato di qualche decina di migliaia di dollari.

In definitiva il carbone attivo colloidale applicato in situ in zona sorgente sembra essere una soluzione praticabile e competitiva con il soil washing e l'incenerimento. Naturalmente sarà da valutare nel tempo la stabilità dell'intervento e le destinazioni d'uso che un terreno così trattato può avere (normativa).

8.1.2 Carbone attivo colloidale (CAC) - PlumeStop™ (slide 35-37)

Simile a SourceStop, meno concentrato (~20% CAC), più disperdente per ridurre la necessità di punti di iniezione, il prodotto è studiato per essere iniettato a bassa pressione in acquifero (*direct push*), rivestendo di un sottilissimo strato di CAC le particelle dello stesso (figura in basso a destra slide 35), formando una barriera permeabile (PRB) adsorbente che elimina il propagarsi del plume, proteggendo i recettori di valle. La barriera dovrebbe rimanere funzionante per molti anni (almeno 10). Lo schema concettuale dell'intervento si trova a destra alla slide 35.

In figura in basso a destra alla *slide 35* si può vedere un confronto fra le dimensioni del GAC, del PAC e del CAC.

Il “filtro” in acquifero che si viene a creare, ovvero la barriera permeabile di acquifero rivestito di CAC, presenta un tipico effetto cromatografico sui PFAS (*figura in basso a sinistra slide 35*), rimuovendo prima quelli a catena lunga: in sostanza, li PFAS meglio adsorbibili (a catena lunga, es. PFOS, PFOA) sono adsorbiti nella prima parte della barriera, mentre i composti meno adsorbibili (a catena corta, es. PFBA) si ritrovano più in profondità nello spessore della barriera.

Alla *slide 36* è illustrato un caso di applicazione negli USA, dove è stata iniettata una barriera pilota di ca. 18 m, con 24 punti di iniezione e una distanza fra l'un l'altro di ca. 1.5 m, più i punti di monitoraggio a monte (TT-13) e a valle della barriera (MW-25). I risultati si possono brevemente vedere nel grafico, con una riduzione della concentrazione a valle della barriera del 99.8% a ca. tre mesi dall'installazione. Altri casi studio hanno ottenuto risultati analoghi. Le applicazioni sono state già oltre 40.

Il costo per una barriera di ca. 100 m si aggira attorno al milione di franchi, che è un alto costo di investimento iniziale ma che nel lungo termine riduce i costi rispetto al classico Pump&Treat.

Infatti, alla *slide 37* si possono osservare i risultati di un'analisi sul ciclo di vita eseguita da Ramboll nel 2023 dell'impatto ambientale e dei costi associati da una parte ad un impianto di Pump&Treat con adsorbimento su carbone attivo (GAC), con o senza pre-trattamento con frazionamento della schiuma (FF), e dall'altra a un'alternativa con barriera di carbone attivo colloidale PlumeStop. Le analisi mostrano che su 15 anni (tipico tempo di funzionamento di una barriera idraulica) sia l'impronta di carbonio (a sinistra alla *slide 37*) che i costi (a destra alla *slide 37*) risultano inferiori per la barriera di CAC, rendendola dunque un'alternativa praticabile per il trattamento della falda rispetto al classico pompaggio.

In conclusione si ritiene che le PRB adsorbenti siano una buona alternativa sostenibile al classico Pump & Treat come metodo di trattamento del plume in falda a lungo termine, ad esempio uscente da un sito, pur richiedendo un consistente investimento iniziale. Il trattamento può essere combinato con quello mediante carbone attivo colloidale delle zone sorgenti (insaturo) per interrompere la lisciviazione in falda dei PFAS con le precipitazioni.

8.2 Frazionamento della schiuma in situ (*slide 38-39*)

La tecnica sfrutta il medesimo processo di cui si è già parlato per quel che riguarda il trattamento delle acque in superficie, ma lo applica direttamente in situ: difatti i PFAS possono essere rimossi mediante schiumatura in pozzi per acque sotterranee appositamente progettati. Si può osservare lo schema alla *slide 38*.

L'aria compressa viene iniettata attraverso un diffusore sul fondo del pozzo. La colonna di bolle ascendente agisce come una gigantesca pompa e genera un flusso ascendente di acqua di falda. Di conseguenza, l'acqua freatica viene aspirata dal fondo del pozzo e fuoriesce dal bordo superiore del pozzo. In questo modo si crea un flusso di acqua sotterranea a circolazione radiale nell'acquifero, secondo il principio dei pozzi di circolazione. La densa colonna di bolle e l'ampia superficie delle interfacce delle bolle generano un movimento dell'acqua nel pozzo e forniscono una forte superficie di attrazione per i PFAS nella soluzione. I PFAS vengono così rapidamente rimossi dalle acque sotterranee e trasportati nella parte superiore della colonna d'acqua. La schiuma che si forma alla testa del pozzo è altamente arricchita in PFAS e co-contaminanti e, prima di collassare nuovamente, può essere aspirata e scaricata in un serbatoio di raccolta centralizzato utilizzando una testa di estrazione appositamente progettata. La schiuma di PFAS può essere concentrata in ulteriori fasi del processo fino a quando rimane solo un iperconcentrato di PFAS da smaltire.

La figura alla *slide 38* descrive le fasi del processo:

1. L'aria compressa viene introdotta alla base del pozzo;
2. I PFAS fuoriescono dalla falda freatica;
3. Le bolle d'aria trasportano la schiuma in superficie;
4. La schiuma viene estratta da un dispositivo speciale e pompata all'impianto dove avviene un'ulteriore concentrazione;
5. La soluzione concentrata di PFAS viene rimossa per una completa degradazione esterna;

6. L'acqua purificata viene pompata nuovamente nella falda acquifera.

Il frazionamento della schiuma ex situ per le acque è già stato descritto ed è già implementato a scala pilota in molti siti. La sua variante in situ qua descritta invece è proposta solo a livello concettuale o sperimentale: si sono trovate solo due aziende che presentano il progetto ma nessuna delle due ha fornito dati di sperimentazioni in campo per una loro più accurata valutazione.

L'efficacia di questo processo dipende dalla permeabilità idraulica dell'acquifero, dall'efficacia della circolazione dell'acqua sotterranea e dal buon funzionamento della testa pozzo.

I limiti principali potrebbero essere l'efficacia della circolazione delle acque sotterranee e il raggio di influenza raggiungibile: un flusso di acque sotterranee in cortocircuito e raggi di influenza insufficienti limiterebbero notevolmente il processo di circolazione delle acque sotterranee.

Inoltre, l'uso dell'aria compressa può portare alla rapida formazione di biomassa nel pozzo stesso se sono presenti composti degradabili aerobicamente, come i tensioattivi non fluorurati delle schiume antincendio. Se nella falda sono anche presenti composti di Fe/Mn, la loro ossidazione può farli precipitare nel pozzo in condizioni aerobiche, potenzialmente bloccando la circolazione delle acque sotterranee nel giro di pochi giorni/settimane.

In generale, il processo sembra avere un certo potenziale dopo opportuni aggiustamenti. Tuttavia, mancano ancora test indipendenti.

8.3 Desorbimento termico in situ (*slide 40*)

La tecnica è già applicata da anni per altri tipi di inquinanti del tipo S-VOC (composti organici semi-volatili), e consiste nel portare le sostanze in fase vapore mediante riscaldamento del terreno, aspirare i vapori mediante un sistema di pozzi di aspirazione (soil vapor extraction – SVE) e trattarli adeguatamente.

Il riscaldamento del terreno avviene per conduzione termica mediante pozzi/sonde termiche (riscaldatori/resistori elettrici) posati nel terreno (TCH). Le temperature target del terreno da raggiungere si aggirano tra i 300 e i 400 °C e vengono in genere mantenute fino a due settimane.

Le riduzioni di concentrazione superano in genere il 99%.

Nelle figure alla *slide 40* sono riportati i risultati di un'applicazione TCH in una base aerea USA, su un'area di circa 30 m² usata per esercitazioni antincendio. La concentrazione iniziale massima sul sito era di 3000 µg/kg. La temperatura di trattamento è stata di 350 °C e la profondità trattata è stata fino a 4 m. La concentrazione di sonde termiche impiegate è rilevante (16) e il tutto è stato ricoperto con uno strato di calcestruzzo isolante.

Nel grafico in basso a destra a *slide 40* sono presentati invece esperimenti di laboratorio.

La tecnologia è matura. Le criticità riguardano i costi (altamente dipendenti dal costo dell'energia elettrica) e il trattamento dei vapori estratti: in merito a quest'ultimo punto, le soluzioni applicabili sono diverse. Generalmente si tende ad installare innanzitutto un separatore di condensa (l'acqua del terreno vaporizzata) e di particolato (il terreno seccato che viene aspirato). L'acqua di condensa andrà trattata. I vapori possono poi essere fatti passare attraverso una serie di filtri a carbone attivo per l'adsorbimento dei PFAS. Un'alternativa può essere quella di impiegare un combustore.

In conclusione la tecnologia è abbastanza potente ed efficace e permette di ottenere un risanamento spinto del terreno, seppur a costi elevati. E' un'alternativa da tenere in considerazione per zone sorgenti qualora si volessero raggiungere in situ livelli di concentrazione residui molto bassi senza muovere il terreno. Non è consigliabile la sua applicazione in falda, dati il maggior consumo di energia per vaporizzare l'acqua, la maggior produzione di vapore da trattare in superficie e considerato che il continuo sopraggiungere delle acque di falda da monte abbassa le temperature.

8.4 Soil Flushing in situ (*slide 41*)

Il lavaggio del terreno in-situ (o eluizione/lisciviazione in-situ), si basa sulla considerazione che sistemi di pompaggio e trattamento per il contenimento idraulico sono già in funzione nella maggior parte dei siti.

Il concetto di lavaggio in situ consiste nell'irrigazione attiva e intensiva della superficie del suolo nella zona della sorgente, in modo da aumentare di molte volte l'eluizione naturale attraverso le precipitazioni e far defluire il più rapidamente possibile i PFAS nell'area delle acque sotterranee. Qui le acque vengono raccolte e trattate dall'impianto di Pump&Treat. Una parte dell'acqua estratta viene riutilizzata per l'infiltrazione attraverso gli irrigatori, mentre un'altra parte deve essere drenata dopo la depurazione per mantenere il bilancio idrico nella falda.

Le precipitazioni di decenni potrebbero teoricamente essere applicate in pochi mesi. L'influenza dell'eterogeneità della zona insatura del suolo è quindi sostanzialmente ridotta. Tuttavia, l'eterogeneità e i percorsi di flusso preferenziali possono avere un effetto fortemente prolungato sulla durata della bonifica.

Gli strati limosi vicini alla superficie o i terreni con un'alta percentuale di materiale organico (e quindi un'alta capacità di assorbimento), come il topsoil o i terreni seminativi argillosi, devono essere rimossi preventivamente. Il lavaggio in situ può essere adatto per i terreni sabbiosi permeabili. L'efficienza del processo può essere notevolmente aumentata se il desorbimento può essere accelerato, ad esempio mediante l'impiego di adeguati solventi.

Poiché negli strati più profondi del suolo della zona insatura si verifica nuovamente un adsorbimento prima che i contaminanti vengano trasportati definitivamente nelle acque sotterranee, il lavaggio in situ è particolarmente indicato per i siti con una zona insatura di estensione relativamente bassa (ad es. 3 - 5 m).

Il successo del processo dipende principalmente dal contenuto di carbonio organico del terreno non contaminato e dal tipo di contaminazione. Se la contaminazione è costituita principalmente da PFAS a catena più lunga, è probabile che la lisciviazione sia meno efficiente. L'applicabilità della tecnologia è quindi limitata a un numero specifico di siti. Inoltre in merito alla durata della bonifica, le indagini preliminari mostrano un aumento delle incertezze soprattutto nell'intervallo delle basse concentrazioni (alla fine della bonifica, dopo un'iniziale rapida diminuzione esponenziale delle concentrazioni di PFAS).

La tecnologia in questione è già stata discussa in molti casi di bonifica, ma non è ancora stata applicata su scala tecnica in nessun sito. A questo proposito, mancano i dati per una valutazione finale della tecnologia.

8.5 Fitorisanamento (*slide 42*)

Il fitorisanamento si riferisce a quegli interventi di bonifica che coinvolgono l'uso di piante per assorbire, accumulare o trasformare i contaminanti.

Date le proprietà dei PFAS, viene presa in considerazione solo la fitoestrazione. A tal fine, si utilizzano piante che assorbono maggiormente i contaminanti dal suolo e li accumulano in alte concentrazioni nella loro biomassa (i cosiddetti iperaccumulatori). I contaminanti possono essere immagazzinati sia nelle radici sia nella parte fuori terra. Queste parti della pianta vengono quindi rimosse dopo il periodo di vegetazione (raccolta) e, a seconda del grado di inquinamento, vengono avviate a uno smaltimento appropriato (ad esempio, incenerimento).

In generale, il fitorisanamento richiede:

- crescita rapida delle piante e alto tasso di arricchimento di PFAS;
- bassa sensibilità delle piante a concentrazioni più elevate di contaminanti (spesso concentrazioni elevate causano sintomi di avvelenamento come necrosi, il che limita notevolmente l'efficienza del fitorisanamento);
- le basse richieste delle piante sulle proprietà del suolo, come il valore del pH, il tipo di concimazione e le condizioni microclimatiche, che possono essere influenzate solo in misura limitata.

In un'indagine condotta in un sito di addestramento antincendio (PFAS max. 160 µg/kg di suolo) è stata testata la capacità di diverse piante di accumulare PFAS (26 singoli composti). Sono state esaminate diverse specie arboree e piante locali. L'accumulo totale di Σ_{26} PFAS per albero è stata di soli 11 mg per la betulla e il faggio.

e di 1,8 mg per l'abete rosso. Questo studio dimostra che i PFAS non si accumulano nelle specie arboree alle concentrazioni notoriamente associate ai metalli.

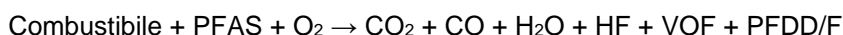
In un bosco con impianto misto di betulla argentata e abete rosso in combinazione con una raccolta regolare di foglie e linfa di betulla e uno strato di sottobosco, è possibile rimuovere 1,4 g/(a·ha). Un approccio alternativo consiste nella raccolta della betulla in combinazione con uno strato di sottobosco, che dovrebbe rimuovere 0,65 g/(a·ha) di PFAS, mentre un semplice prato con zenzero può rimuovere 0,55 g/(a·ha) di PFAS.

Si pone anche la questione dell'utilizzo termico delle piante che si arricchiscono di PFAS. In questo caso, bisognerebbe ancora chiarire se le piante possono essere alimentate in processi tecnici ed energetici che avvengono a temperature così elevate da distruggere i PFAS (es. centrali a biomassa, inceneritori per rifiuti urbani). Questo non è il caso della maggior parte dei processi.

In conclusione, il fitorisanamento non avrà probabilmente un ruolo importante nella bonifica dei terreni contaminati da PFAS. I tassi di accumulo sono troppo bassi, per cui la procedura richiederebbe troppi anni. Durante questo periodo, i PFAS vengono continuamente trasportati con le precipitazioni negli strati più profondi del suolo e nelle acque sotterranee, per cui il fitorisanamento non comporta un vantaggio sostanziale.

8.6 Smoldering (*slide 43-44*)

Nello smoldering (traducibile come combustione in situ senza fiamma) i PFAS vengono distrutti termicamente direttamente nel terreno in presenza di un apporto limitato di ossigeno e la miscelazione di un combustibile. A causa della stabilità termica dei PFAS, per la degradazione pirolitica di questi composti sono necessarie temperature di almeno 1.000 °C, al fine di ridurre al minimo la produzione di composti fluorurati organici volatili a catena corta (VOF) ed eventualmente di diossine e furani fluorurati (PFDD/F). La combustione viene effettuata secondo la seguente equazione:



Con l'aumento della completezza della combustione dei PFAS, il VOF e il PFDD/F vengono prodotti solo in concentrazioni molto basse e, soprattutto, si forma acido fluoridrico (HF) come prodotto finale della degradazione dei PFAS.

Il combustibile ideale è un prodotto di scarto che deve essere smaltito (ad esempio il carbone attivo contaminato da PFAS) o un substrato facilmente disponibile e poco costoso (ad esempio il carbone).

Durante il processo di smoldering, si forma un fronte caldo e autoperpetuante che si diffonde dal punto di accensione attraverso la matrice contaminata in direzione del flusso d'aria. Il fronte di reazione è relativamente sottile nella direzione della migrazione (da pochi millimetri a centimetri), in cui avvengono reazioni complesse come la pirolisi (cioè la decomposizione termica endotermica) e l'ossidazione (conversione esotermica dei composti del carbonio in CO₂ e H₂O). Il processo di combustione è controllabile e può essere interrotto in qualsiasi momento interrompendo il flusso d'aria. Sebbene la maggior parte del combustibile venga consumata per le reazioni ossidative, alcuni contaminanti possono essere volatilizzati durante le reazioni di pirolisi e dal calore generato, che arriva prima del fronte di combustione. Ciò significa che il reattore di pirolisi deve sempre essere seguito da una fase di trattamento dei gas di scarico. I PFAS emessi potrebbero essere assorbiti dal carbone attivo e il carbone attivo esaurito potrebbe essere riutilizzato come combustibile. L'aggiunta di composti del calcio al terreno da trattare può ridurre le emissioni di HF e abbassare la temperatura per la quale si decompongono i PFAS.

Il processo può essere applicato anche ex situ, in reattori on-site. Di questa applicazione sono già stati eseguiti alcuni test pilota per i PFAS con discreto successo, usando come combustibile carbone attivo esausto: un esempio a *slide 44*, dove si può osservare il reattore con il terreno miscelato al GAC e all'ossido di calcio pre-smoldering (due figure in alto a destra) e post-smoldering (due figure in basso a destra); a sinistra delle figure del complesso apparato.

Non si registra ancora nessuna applicazione in situ, ma una prova pilota dovrebbe essere eseguita quest'anno negli USA.

In ogni caso il processo richiede una complessa pulizia dei gas di scarico ed evitare la formazione di diossine e furani fluorurati è complicata. Non sono ancora disponibili dati per valutare se lo smoldering sia più vantaggioso dell'incenerimento ad alta temperatura e non si riesce a prevedere se la tecnologia avrà un futuro commerciale vantaggioso.

9 Altre tecnologie non citate

Nell'*Allegato A - Matrice di valutazione delle metodologie per il risanamento dei PFAS* sono presenti altre tecnologie non citate in presentazione poiché considerate di scarso rilievo.

Esse sono:

- Soil Flushing ex-situ: il terreno scavato viene disposto su una vasta area in una struttura speciale sigillata e si lascia che l'eluizione dei PFAS avvenga grazie alle precipitazioni atmosferiche naturali. Il percolato deve essere raccolto e trattato;
- Degradazione mediante enzimi fungini: alcuni funghi formano enzimi lignolitici (che degradano il legno) in condizioni aerobiche, che avviano la degradazione delle sostanze attraverso la formazione di radicali non specifici e dovrebbero quindi essere in grado di degradare i PFAS;
- Processo Ball-Mill (mulino a sfere): il suolo viene aggiunto in un mulino a sfere nel quale si verificano un gran numero di collisioni ad alta velocità delle sfere d'acciaio indeformabili con il terreno deformabile da trattare. La deformazione della fase solida porta a un aumento della temperatura a breve termine che, insieme alla eventuale aggiunta di agenti ausiliari che portano alla produzione di radicali, possono portare a una degradazione termica/chimica dei PFAS;
- Biodegradazione microbica: sfruttamento di microrganismi adatti alla biodegradazione dei PFAS, eventualmente assistendo la biodegradazione mediante apporto di O₂, substrati ecc.

10 Impressum

Lugano, il 09.01.2024

Collaboratori coinvolti nel progetto

Simona Piubellini (Responsabile del progetto, Ingegnere ambientale)

Siria Silini (Coreferente, Ingegnere chimico)

Eugenio Ciabattoni (Collaboratore di progetto, Ingegnere ambientale)

CSD INGENNERI SA



Simona Piubellini
Responsabile Divisione Ambiente



Luca Solcà
Direttore

11 Disclaimer

CSD conferma con la presente di avere eseguito il suo mandato con la diligenza richiesta. I risultati e le conclusioni sono stati ottenuti secondo le regole riconosciute del settore e sono basati sullo stato delle conoscenze nel rapporto.

CSD presuppone che:

- ◆ il committente, o i terzi da lui designati, le hanno fornito informazioni e documenti esatti e completi per l'esecuzione del mandato,
- ◆ i risultati del suo lavoro non saranno utilizzati in modo parziale,
- ◆ i risultati del suo lavoro non saranno utilizzati per uno scopo diverso da quello convenuto o per un altro oggetto, né saranno trasposti a circostanze modificate, senza essere stati riesaminati.

In caso contrario, CSD declina esplicitamente ogni responsabilità verso il committente per i danni che ne potrebbero derivare.

Se un terzo utilizza i risultati del lavoro o se si basa su questi per prendere decisioni, è esclusa ogni responsabilità per i danni diretti e indiretti che ne potrebbero derivare.