



ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Μ.Π.Σ.: ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ (ΔΙΑ)

Γ.Κ. : ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΘΕΜΑ:

Συγκριτική αξιολόγηση τεχνολογιών απομάκρυνσης υπερ- και πολυφθοριωμένων αλκυλιωμένων ενώσεων (PFAS) από υγρά απόβλητα

ΜΠΟΛΤΣΗΣ ΑΧΙΛΛΕΑΣ

Επιβλέπων καθηγητής: Κωνσταντίνου Ιωάννης

Πάτρα, Ιούνιος 2026

Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία του φοιτητή («συγγραφέας/δημιουργός») που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο ΕΑΠ, μη αποκλειστική άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, προσαρμογής, δημόσιου δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσής τους διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος και για όλο το χρόνο διάρκειας των δικαιωμάτων πνευματικής ιδιοκτησίας. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο για μελέτη και ανάγνωση δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, αποθήκευση, πώληση, εμπορική χρήση, μετάδοση, διανομή, έκδοση, εκτέλεση, «μεταφόρτωση» (downloading), «ανάρτηση» (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού. Ο συγγραφέας/δημιουργός διατηρεί το σύνολο των ηθικών και περιουσιακών του δικαιωμάτων.



Συγκριτική αξιολόγηση τεχνολογιών απομάκρυνσης υπερ- και πολυφθοριωμένων αλκυλιωμένων ενώσεων (PFAS) από υγρά απόβλητα

Μπολτσής Αχιλλέας

Επιτροπή Επίβλεψης Πτυχιακής / Διπλωματικής Εργασίας

Επιβλέπων Καθηγητής:

Ιωάννης Κωνσταντίνου

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Συν-Επιβλέπουσα Καθηγήτρια:

Γκρίλλα Ελένη

Μηχανικός Περιβάλλοντος, ΕΑΠ

Πάτρα, Ιούνιος 2026

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται μία από τις μεγαλύτερες προκλήσεις της σύγχρονης περιβαλλοντικής μηχανικής: τη διαχείριση και απομάκρυνση των υπερ-και πολυφθοριωμένων αλκυλιωμένων ενώσεων (PFAS) από τα υδατικά οικοσυστήματα. Η μεγάλη χημική σταθερότητα του δεσμού άνθρακα-φθορίου (C-F) καθιστά τις συμβατικές μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αναποτελεσματικές σε μεγάλο βαθμό. Παράλληλα, η ραγδαία συσσώρευση τοξικολογικών δεδομένων και η θέσπιση ιστορικά χαμηλών ρυθμιστικών ορίων (π.χ. 4,0 ng/L από την US EPA) επιβάλλουν την άμεση ανάπτυξη προηγμένων τεχνολογιών.

Σκοπός της έρευνας είναι η συγκριτική αξιολόγηση των μη-καταστροφικών και καταστροφικών μεθόδων επεξεργασίας, με έμφαση στο μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των ρύπων PFAS. Η ανάλυση των δεδομένων της βιβλιογραφίας καταδεικνύει ότι ενώ οι ώριμες τεχνολογίες φυσικοχημικού διαχωρισμού (Κοκκώδης Ενεργός Άνθρακας, Ανιονικές Ρητίνες, Αντίστροφη Όσμωση, κ.α.) απομακρύνουν επιτυχώς τις ενώσεις μακράς αλυσίδας (LC-PFAS), υστερούν σημαντικά απέναντι στις ενώσεις μικρής (SC-PFAS) και υπερ-μικρής αλυσίδας (USC-PFAS, π.χ. TFA), ενώ παράλληλα μεταθέτουν το πρόβλημα στην επεξεργασία τοξικών δευτερογενών στερεών αποβλήτων με άλλες τεχνολογίες αναγέννησης ή καταστροφής.

Στον αντίποδα, οι αναδυόμενες καταστροφικές τεχνολογίες (Υπερκρίσιμη Οξείδωση, Ηλεκτροχημική Οξείδωση, Φωτοκαταλυτική οξείδωση, Μη-Θερμικό Πλάσμα, Σονόλυση, κ.α.) επιτυγχάνουν πλήρη ανοργανοποίηση των ρύπων. Εντούτοις, η απευθείας εφαρμογή τους σε αραιά διαλύματα περιορίζεται από τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας και το απαγορευτικά υψηλό ενεργειακό κόστος.

Το τελικό συμπέρασμα αναδεικνύει ως μοναδική βιώσιμη λύση την υιοθέτηση Υβριδικών Συστημάτων υπό το πρίσμα του μοντέλου «Συγκέντρωση και Καταστροφή» (Concentrate-and-Destroy). Η σύζευξη τεχνικών προ-συγκέντρωσης και αποδόμησης επιτρέπει την εφαρμογή ενεργοβόρων μεθόδων σε ελάχιστους όγκους αποβλήτων, μειώνοντας δραστικά το λειτουργικό κόστος (OPEX) και προσεγγίζοντας τον στόχο των Μηδενικών Υγρών Αποβλήτων (Zero Liquid Discharge). Οι μελλοντικές προκλήσεις εντοπίζονται στη βιομηχανική κλιμάκωση (scale-up) αυτών των διατάξεων, την επιβεβαίωση του ισοζυγίου φθορίου και την ανάπτυξη

εξειδικευμένων τεχνικών για την απομάκρυνση του επίμονου ρύπου και του προϊόντος αποδόμησης TFA.

Λέξεις Κλειδιά

Υπερφθοροαλκυλιωμένες και πολυφθοροαλκυλιωμένες ουσίες (PFAS), Τεχνολογίες Επεξεργασίας και Απομάκρυνσης PFAS, Καταστροφικές μέθοδοι, Μη καταστροφικές μέθοδοι, Υβριδικά Συστήματα Επεξεργασίας, Ενώσεις Μακράς Αλυσίδας (LC-PFAS), Ενώσεις Βραχείας Αλυσίδας (SC-PFAS), Ενώσεις Υπερ-Βραχείας Αλυσίδας (USC-PFAS)

Comparative evaluation of technologies for the removal of per- and polyfluorinated compounds (PFAS) from wastewater

Boltsis Achilleas

Abstract

This thesis addresses one of the greatest challenges of modern environmental engineering: the management and removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from aquatic ecosystems. The extreme chemical stability of the carbon-fluorine (C-F) bond renders conventional wastewater treatment methods completely ineffective. Concurrently, the rapid accumulation of toxicological data and the establishment of historically low regulatory limits (e.g., 4.0 ng/L by the US EPA) dictate the immediate development of advanced technologies.

The purpose of this research is the techno-economic and comparative assessment of non-destructive and destructive treatment methods, with an emphasis on the carbon chain length of the pollutants. The analysis demonstrates that while mature physicochemical separation technologies (Granular Activated Carbon, Anion Exchange Resins, Reverse Osmosis, Foam Fractionation) successfully remove long-chain compounds (LC-PFAS), they fall significantly short against short-chain (SC-PFAS) and ultra-short-chain compounds (USC-PFAS, e.g., TFA), essentially shifting the problem by generating toxic secondary waste.

Conversely, emerging destructive technologies (Supercritical Water Oxidation, Electrochemical Oxidation, Non-Thermal Plasma, Sonolysis) achieve complete mineralization of the pollutants. However, their direct application to dilute solutions is severely limited by mass transfer phenomena and prohibitively high energy costs.

The final conclusion highlights the adoption of Hybrid Systems under the "Concentrate-and-Destroy" paradigm as the only viable solution. Coupling pre-concentration techniques with destructive reactors allows the application of energy-intensive methods to minimal waste volumes, drastically reducing operational expenditure (OPEX) and

approaching the goal of Zero Liquid Discharge (ZLD). Future challenges lie in the industrial scale-up of these configurations, the confirmation of the fluorine mass balance, and the development of specialized techniques for the removal of the persistent TFA.

Keywords

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), PFAS Treatment and Removal Technologies, Destructive methods, Non-destructive methods, Hybrid Treatment Systems, Long-Chain Compounds (LC-PFAS), Short-Chain Compounds (SC-PFAS), Ultra-Short-Chain Compounds (USC-PFAS)

Περιεχόμενα

Εισαγωγή	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Οι Ενώσεις PFAS στο Υδάτινο Περιβάλλον	13
1.1 Ορισμός και Χημική Δομή.....	13
1.2 Παγκόσμια Περιβαλλοντική Διασπορά και Επίπεδα Συγκεντρώσεων PFAS σε Υδατικές Μήτρες	14
1.3 Γεωγραφική Κατανομή και Μετρήσεις Πεδίου	16
1.4 Κατηγοριοποίηση των Ενώσεων PFAS.....	18
1.4.1 Υπερφθοριωμένες Ενώσεις (Perfluoroalkyl Substances)	18
1.4.2 Πολυφθοριωμένες Ενώσεις (Polyfluoroalkyl Substances) και Πρόδρομες Ουσίες	19
1.4.3 Ταξινόμηση Βάσει Μήκους Αλυσίδας	19
1.4.4 Υποκατάστατα Νέας Γενιάς (Emerging PFAS)	20
1.4.5 Κατηγοριοποίηση Βάσει Ηλεκτρικού Φορτίου (Ιοντικός Χαρακτήρας).....	21
1.4.6 Εξειδικευμένες Οικογένειες PFAS και Πρόδρομες Ενώσεις.....	22
1.5 Πηγές Προέλευσης και Μηχανισμοί Εισόδου στα Υγρά Απόβλητα.....	23
1.6 Οικοτοξικότητα, Βιοσυσσώρευση και Επιπτώσεις στην Ανθρώπινη Υγεία.....	27
1.6.1 Βιοσυσσώρευση και Βιομεγέθυνση (Biomagnification)	27
1.6.2 Οδοί Έκθεσης και Επιπτώσεις στην Ανθρώπινη Υγεία	27
1.6.3 Καρκινογένεση	28
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Υφιστάμενο Νομοθετικό και Ρυθμιστικό Πλαίσιο	30
2.1 Το Ευρωπαϊκό Θεσμικό Πλαίσιο και οι Οδηγίες Αιχμής	30
2.1.1 Αναθεωρημένη Οδηγία για το Πόσιμο Νερό (DWD, EU/2020/2184)	30
2.1.2 Αναθεωρημένη Οδηγία για την Επεξεργασία Αστικών Λυμάτων (UWWTD, EU/2024/3019).....	31
2.1.3 Περιορισμοί μέσω των Κανονισμών REACH και POPs.....	31
2.1.4. Εθνικό Νομοθετικό Πλαίσιο (Ελλάδα)	31
2.2 Διεθνές Πλαίσιο και η Επιθετική Ρύθμιση των ΗΠΑ (US EPA).....	32
2.2.1 Τα Εθνικά Επίπεδα Μέγιστης Ρύπανσης (MCLs).....	32
2.2.2 Η Καινοτομία του Δείκτη Κινδύνου (Hazard Index).....	33
2.2.3 Η Παγκόσμια Δέσμευση της Σύμβασης της Στοκχόλμης	33
2.3 Η Νομοθεσία ως Κινητήριος Δύναμη για Καταστροφικές Τεχνολογίες.....	33
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Τεχνολογίες Επεξεργασίας και Απομάκρυνσης PFAS.....	36
3.1 Μη-Καταστροφικές Τεχνολογίες (Τεχνικές Φυσικοχημικού Διαχωρισμού).....	37
3.1.1 Τεχνολογίες Προσρόφησης (Adsorption Technologies)	37
3.1.2 Διεργασίες Μεμβρανών Υψηλής Πίεσης (High-Pressure Membrane Separation)	42

3.1.3 Επίπλευση διαλυμένου αέρα με σχηματισμό αφρού (Foam Fractionation / SAFF)	46
3.2 Προηγμένες Καταστροφικές Τεχνολογίες (Διεργασίες Πλήρους Ανοργανοποίησης) ..	50
3.2.1 Υδροθερμικές Διεργασίες και Υπερκρίσιμη Οξείδωση Νερού (SCWO).....	50
3.2.2 Υδροθερμική Αλκαλική Κατεργασία (Hydrothermal Alkaline Treatment - HALT)..	55
3.2.3 Ηλεκτροχημική Οξείδωση (Electrochemical Oxidation - EO)	57
3.2.4 Τεχνολογίες Μη-Θερμικού Πλάσματος (Non-Thermal Plasma - NTP)	61
3.2.5 Υπερηχητική Διάσπαση (Sonolysis / Sonochemical Degradation)	64
3.2.6 Φωτοκαταλυτική Οξείδωση / Αποικοδόμηση (Photocatalytic Degradation)	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Υβριδικά Συστήματα Επεξεργασίας (Treatment Trains) και Μοντέλα Συνδυασμένων Τεχνολογιών	73
4.1 Η Φιλοσοφία και η Αναγκαιότητα του Παραδείγματος «Συγκέντρωση και Καταστροφή» (Concentrate-and-Destroy)	73
4.2 Σύζευξη Μεμβρανών Υψηλής Πίεσης (RO/NF) και Ηλεκτροχημικής Οξείδωσης (EO) ..	75
4.2.1 Μηχανική και Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας στη Διεπιφάνεια	75
4.2.2 Θερμοδυναμικές και Ηλεκτροχημικές Συνέργειες	75
4.2.3 Προκλήσεις και Στρατηγικές Μείωσης των Παραπροϊόντων	76
4.3 Σύζευξη επίπλευσης με σχηματισμό αφρού (SAFF) και Αντιδραστήρων Μη-Θερμικού Πλάσματος (NTP)	77
4.3.1 Διεπιφανειακή Μηχανική και μηχανισμός Εμπλουτισμού	77
4.3.2 Μηχανισμοί Ρήξης του Δεσμού C-F μέσω Αναγωγικών Ειδών	78
4.4 Σύζευξη Ανιονικών Ρητινών (AER) και Υπερκρίσιμης Οξείδωσης Νερού (SCWO)	79
4.4.1 Χημική Μηχανική της Έκλυσης και Διαχείρισης Εξαντλημένου Μέσου	79
4.4.2 Θερμοδυναμική Αυτοθερμική Λειτουργία (Autothermal Operation).....	80
4.5 Σύζευξη Προ-συμπύκνωσης και Φωτοκαταλυτικής Οξείδωσης (Photocatalysis-based Treatment Trains).....	81
4.5.1 Φωτοκαταλυτικοί Αντιδραστήρες Μεμβρανών (Photocatalytic Membrane Reactors - PMRs)	81
4.5.2 Σύζευξη Προσρόφησης και Φωτοκατάλυσης (Adsorption-coupled Photocatalysis)	82
4.5.3 Προκλήσεις και Ενεργειακή Αποδοτικότητα.....	83
4.6 Τεχνοοικονομική Σύθεση και ανάλυση Κόστους Κύκλου Ζωής (LCC)	83
4.7 Σύνοψη Βέλτιστων Αποδόσεων ανά Κατηγορία PFAS και Εφαρμοσιμότητα Πεδίου...	86
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα και Μελλοντικές Προοπτικές.....	89
5.1 Βέλτιστες Αποδόσεις και Εφαρμοσιμότητα ανά Κατηγορία PFAS.....	89
5.2 Η Κυριαρχία των Υβριδικών Συστημάτων (Treatment Trains).....	90
5.3 Προκλήσεις και Μελλοντικές Ερευνητικές Κατευθύνσεις.....	91

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	93
-------------------	----

Εισαγωγή

Η ραγδαία βιομηχανική ανάπτυξη του 20ού αιώνα εισήγαγε στο φυσικό περιβάλλον πλήθος συνθετικών χημικών ενώσεων, μεταξύ των οποίων ξεχωρίζουν, για τη μοναδική τους ανθεκτικότητα, οι υπερ- και πολυφθοριωμένες αλκυλιωμένες ενώσεις (PFAS). Η εξαιρετική σταθερότητα του δεσμού άνθρακα-φθορίου (C-F), σε συνδυασμό με τον αμφίφιλο χαρακτήρα τους, κατέστησε τα PFAS αναντικατάστατα σε εκατοντάδες βιομηχανικές και καταναλωτικές εφαρμογές (π.χ. πυροσβεστικοί αφροί AFFF, αντικολλητικές επιστρώσεις, αδιάβροχα υφάσματα). Ωστόσο, η ίδια ακριβώς χημική σταθερότητα που τα καθιέρωσε βιομηχανικά, αποτελεί σήμερα τον πυρήνα μιας από τις μεγαλύτερες παγκόσμιες περιβαλλοντικές κρίσεις, προσδίδοντάς τους τον χαρακτηρισμό «παντοτινά χημικά» (forever chemicals).

Η απουσία φυσικών μηχανισμών βιοαποικοδόμησης έχει οδηγήσει στην ανεξέλεγκτη συσσώρευσή τους στους υδάτινους αποδέκτες. Το πρόβλημα οξύνεται από το γεγονός ότι οι συμβατικές Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) αδυνατούν πλήρως να τα κατακρατήσουν ή να τα διασπάσουν, λειτουργώντας συχνά ως δευτερογενείς πηγές εκπομπής στο περιβάλλον. Παράλληλα, η συσσώρευση κλινικών και επιδημιολογικών δεδομένων που συνδέουν τη χρόνια έκθεση στα PFAS με σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία –συμπεριλαμβανομένης της ανοσοτοξικότητας, της ενδοκρινικής διαταραχής και της καρκινογένεσης– προκάλεσε την άμεση και επιθετική αντίδραση των διεθνών ρυθμιστικών αρχών. Με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (US EPA) να θεσπίζει ιστορικά χαμηλά όρια της τάξης των 4,0 ng/L (ppt) για το πόσιμο νερό, και την Ευρωπαϊκή Ένωση να αναθεωρεί τις Οδηγίες της (π.χ. DWD, UWWTD), η μηχανική επεξεργασίας υγρών αποβλήτων καλείται να ανταποκριθεί σε μια πρωτοφανή τεχνολογική πρόκληση.

Σκοπός και Στόχοι της Διπλωματικής Εργασίας

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση, η τεχνοοικονομική ανάλυση και η συγκριτική αξιολόγηση των διαθέσιμων και αναδυόμενων τεχνολογιών για την απομάκρυνση και την πλήρη καταστροφή των ενώσεων PFAS από τα υγρά απόβλητα και το πόσιμο νερό.

Ειδικότεροι στόχοι της εργασίας αποτελούν:

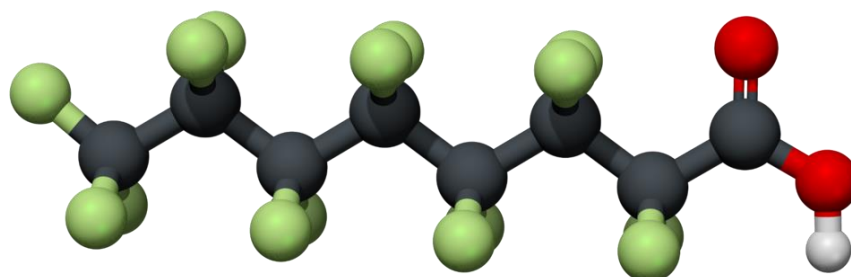
- Η κατανόηση της φυσικοχημείας, της τοξικότητας και των μηχανισμών διασποράς των PFAS στο υδάτινο περιβάλλον.
- Η ανάλυση του σύγχρονου παγκόσμιου και εθνικού νομοθετικού πλαισίου.
- Η αξιολόγηση των μη-καταστροφικών τεχνολογιών φυσικοχημικού διαχωρισμού (προσρόφηση, μεμβράνες, επίπλευση διαλυμένου αέρα με σχηματισμό αφρού) αναφορικά με την απόδοσή τους, κυρίως σε σχέση με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των ρύπων.
- Η ενδεδειγμένη ανάλυση των προηγμένων καταστροφικών τεχνολογιών (Υπερκρίσιμη Οξείδωση, Ηλεκτροχημική Οξείδωση, Μη-Θερμικό Πλάσμα, Σονόλυση) με έμφαση στους μηχανισμούς ρήξης του δεσμού C-F, τα ποσοστά ανοργανοποίησης και την ενεργειακή τους κατανάλωση.
- Η ανάδειξη της αναγκαιότητας μετάβασης στο μοντέλο «Συγκέντρωση και Καταστροφή» (Concentrate-and-Destroy) μέσω της σύζευξης τεχνολογιών (Υβριδικά Συστήματα), ως της πλέον βιώσιμης τεχνοοικονομικά προσέγγισης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Οι Ενώσεις PFAS στο Υδάτινο Περιβάλλον

1.1 Ορισμός και Χημική Δομή

Οι υπερ- και πολυφθοριωμένες αλκυλιωμένες ενώσεις (Per- and Polyfluoroalkyl Substances - PFAS) συνιστούν μια ευρεία και εξαιρετικά περίπλοκη κατηγορία συνθετικών οργανοφθοριωμένων χημικών ουσιών, η βιομηχανική παραγωγή των οποίων ξεκίνησε τη δεκαετία του 1940. Δομικά, τα μόρια αυτών των ενώσεων αποτελούνται από έναν αλειφατικό ανθρακικό σκελετό, στον οποίο τα άτομα υδρογόνου έχουν αντικατασταθεί —μερικώς ή πλήρως— από άτομα φθορίου (Hussain et al., 2025).

Το χαρακτηριστικό γνώρισμα που καθορίζει τη συμπεριφορά των PFAS είναι η παρουσία του δεσμού άνθρακα-φθορίου (C–F). Ο συγκεκριμένος δεσμός είναι ένας από τους ισχυρότερους ομοιοπολικούς δεσμούς που απαντώνται στην οργανική χημεία, προσδίδοντας στο μόριο εξαιρετική θερμική, χημική και βιολογική σταθερότητα. Λόγω αυτής ακριβώς της δομής, τα PFAS είναι ανθεκτικά στην υδρόλυση, τη φωτόλυση και τη βιοαποικοδόμηση, γεγονός που οδήγησε στον χαρακτηρισμό τους ως «παντοτινά χημικά» (forever chemicals) στη σύγχρονη βιβλιογραφία (Zang et al., 2025; Prasetya et al., 2025).



Σχήμα 1.1. Στο τρισδιάστατο μοντέλο του PFOA, με γκρι χρώμα απεικονίζεται ο ανθρακικός σκελετός (8 άτομα άνθρακα), με πράσινο χρώμα τα άτομα φθορίου που θωρακίζουν την αλυσίδα, και με κόκκινο χρώμα τα άτομα οξυγόνου της υδρόφιλης καρβοξυλικής ομάδας. Πηγή: PubChem Database (NCBI, 2026)

1.2 Παγκόσμια Περιβαλλοντική Διασπορά και Επίπεδα Συγκεντρώσεων PFAS σε Υδατικές Μήτρες

Η εξαιρετική σταθερότητα του δεσμού άνθρακα-φθορίου (C-F) και η υψηλή υδατοδιαλυτότητα, ιδίως των ενώσεων μικρής αλυσίδας (SC-PFAS), έχουν οδηγήσει στην ανεξέλεγκτη, παγκόσμια διασπορά των υπερ- και πολυφθοριωμένων αλκυλιωμένων ενώσεων. Σήμερα, τα PFAS αναγνωρίζονται ως "ρύποι πανταχού παρόντες" (ubiquitous contaminants). Για την κατανόηση της επιτακτικής ανάγκης ανάπτυξης προηγμένων τεχνολογιών απομάκρυνσης, είναι ζωτικής σημασίας η ποσοτική αξιολόγηση των επιπέδων συγκέντρωσής τους, όπως αυτά καταγράφονται στη διεθνή βιβλιογραφία, σε τρεις κρίσιμες περιβαλλοντικές μήτρες: τα φυσικά ύδατα, τα υγρά απόβλητα και το πόσιμο νερό.

A. Φυσικά Ύδατα (Επιφανειακά και Υπόγεια)

Η παρουσία των PFAS στα φυσικά υδατικά οικοσυστήματα παρουσιάζει τεράστιες διακυμάνσεις, οι οποίες εξαρτώνται άμεσα από την εγγύτητα σε σημειακές πηγές ρύπανσης (point sources).

- **Επιφανειακά Ύδατα (Ποτάμια, Λίμνες, Ωκεανοί):** Σε περιοχές απομακρυσμένες από βιομηχανική δραστηριότητα (background levels), τα επίπεδα συγκέντρωσης των LC-PFAS (όπως τα PFOA και PFOS) κυμαίνονται συνήθως από <1 ng/L έως 50 ng/L (Evich et al., 2022). Ωστόσο, σε ποτάμια συστήματα που δέχονται απορροές από αστικά κέντρα ή γεωργικές εκτάσεις (λόγω χρήσης βιοστερεών ιλύος ως λιπάσματος), οι συγκεντρώσεις αθροιστικών PFAS συχνά υπερβαίνουν τα 100 έως 500 ng/L.
- **Υπόγεια Ύδατα:** Η πλέον κρίσιμη κατάσταση εντοπίζεται στους υπόγειους υδροφορείς. Σε περιοχές γύρω από στρατιωτικές βάσεις, αεροδρόμια και εγκαταστάσεις εκπαίδευσης πυροσβεστών, η ιστορική χρήση Αφρών Πυρόσβεσης Σχηματισμού Υδατικού Υμενίου (Aqueous Film-Forming Foams - AFFF) έχει προκαλέσει ακραία ρύπανση. Στις περιοχές αυτές, η βιβλιογραφία αναφέρει συγκεντρώσεις PFOA, PFOS και PFHxS που ξεκινούν από τα 10 µg/L (10.000 ng/L) και μπορούν να φτάσουν σε ακραίες τιμές της τάξης των 1 έως 15 mg/L (1.000.000 έως 15.000.000 ng/L) (Dickenson & Higgins, 2016). Σε τέτοιες συγκεντρώσεις, η κινητικότητα της ρυπασμένης υδατικής ζώνης (plume) είναι ραγδαία, απειλώντας άμεσα τα συνολικά αποθέματα ύδρευσης.

B. Αστικά και Βιομηχανικά Υγρά Απόβλητα

Οι Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) και οι βιομηχανικές εκροές αποτελούν τον κύριο αγωγό μεταφοράς των PFAS από την ανθρωπόσφαιρα στο φυσικό περιβάλλον.

Αστικά Λύματα: Οι συμβατικές διεργασίες βιολογικού καθαρισμού (όπως συστήματα με ενεργό ιλύ) παρουσιάζουν μηδενική ικανότητα αποδόμησης του δεσμού C-F. Μελέτες δείχνουν ότι η συγκέντρωση των PFAS στα εισερχόμενα αστικά λύματα κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 10 και 1.000 ng/L (Lenka et al., 2021). Παραδόξως, οι συγκεντρώσεις στα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα (εκροές) συχνά μετρώνται υψηλότερες από τα εισερχόμενα ρεύματα. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στη βιολογική ή χημική μετατροπή των πρόδρομων ενώσεων (PFAS precursors), όπως οι φθοριοτελομερείς αλκοόλες (FTOHs), σε σταθερά τελικά προϊόντα, όπως το PFOA, κατά τη διάρκεια του αερισμού στις δεξαμενές της ΕΕΛ.

Βιομηχανικά Απόβλητα και Στραγγίσματα ΧΥΤΑ: Στα υγρά απόβλητα εργοστασίων παραγωγής φθοροπολυμερών, επιμεταλλωτηρίων, και βιομηχανιών παραγωγής ημιαγωγών, οι συγκεντρώσεις PFAS μπορεί να κυμαίνονται από 100 μg/L έως και αρκετά mg/L. Αντίστοιχα, τα στραγγίσματα των Χώρων Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ), λόγω της διάθεσης καταναλωτικών προϊόντων που περιέχουν PFAS (συσκευασίες, υφάσματα, τηγάνια Teflon), αποτελούν ένα εξαιρετικά επιβαρυνόμενο υδατικό υπόστρωμα. Η βιβλιογραφία καταγράφει αθροιστικές συγκεντρώσεις PFAS στα στραγγίσματα που υπερβαίνουν τακτικά τα 10.000 ng/L (McDonough et al., 2022).

Γ. Πόσιμο Νερό

Το πόσιμο νερό αποτελεί την κύρια οδό έκθεσης του ανθρώπινου οργανισμού, αντιπροσωπεύοντας έως και το 75% της συνολικής ημερήσιας πρόσληψης σε ρυπασμένες περιοχές (Sunderland et al., 2019). Οι εκτεταμένες δειγματοληψίες παγκοσμίως (π.χ. το πρόγραμμα UCMR 3 και UCMR 5 στις ΗΠΑ, καθώς και αντίστοιχες ευρωπαϊκές έρευνες) καταδεικνύουν την παρουσία PFAS στα δίκτυα ύδρευσης. Οι ανιχνευόμενες συγκεντρώσεις στα δίκτυα ύδρευσης κυμαίνονται συνήθως από ελάχιστα ng/L (κάτω από το όριο ανίχνευσης, <1 ng/L) έως 100-200 ng/L. Ωστόσο, σε υδραγωγεία που αντλούν από υποβάθμισμένους υπόγειους

υδροφορείς (π.χ. κοντά σε βιομηχανικές ζώνες), καταγράφονται συγκεντρώσεις που αγγίζουν τα 1.000 ng/L (Zang et al., 2025).

Η παράθεση των παραπάνω δεδομένων αποκτά πολύ μεγάλη σημασία όταν συγκριθεί με τα νέα ρυθμιστικά πλαίσια. Όπως ανακοινώθηκε τον Απρίλιο του 2024 από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (US EPA), τα νέα νομικά δεσμευτικά όρια (MCLs) για το πόσιμο νερό ορίστηκαν σε εξαιρετικά αυστηρά επίπεδα ιχνοποσοτήτων: μόλις 4,0 ng/L για το PFOA και 4,0 ng/L για το PFOS.

Προκύπτει επομένως μια θεμελιώδης ασυμφωνία: τα φυσικά νερά και τα λύματα βρίσκονται συχνά ρυπασμένα σε επίπεδα από 10 έως και εκατομμύρια φορές πάνω από το επιτρεπτό όριο ασφαλούς κατανάλωσης (Capodaglio, 2025). Οι παραδοσιακές διεργασίες επεξεργασίας νερού (κροκίδωση, καθίζηση, διήθηση μέσω άμμου, χλωρίωση) επιφέρουν αμελητέα μείωση σε αυτές τις συγκεντρώσεις (Appleman et al., 2014). Καθίσταται σαφές ότι η προστασία της Δημόσιας Υγείας και του περιβάλλοντος δεν μπορεί να εξασφαλιστεί με τις συμβατικές τεχνολογίες, επιβάλλοντας επιτακτικά την ανάπτυξη, μοντελοποίηση και εφαρμογή προηγμένων, καινοτόμων τεχνολογιών απομάκρυνσης και πλήρους καταστροφής (mineralization) των PFAS.

1.3 Γεωγραφική Κατανομή και Μετρήσεις Πεδίου

Για την πλήρη κατανόηση της κλίμακας του προβλήματος, παρατίθενται χαρακτηριστικά παραδείγματα μετρήσεων πεδίου από ακραία ρυπασμένες περιοχές διεθνώς, καθώς και δεδομένα παρακολούθησης από τον Ελλαδικό χώρο. Η διασπορά αυτή επιβεβαιώνει ότι η ρύπανση από PFAS δεν αποτελεί τοπικό φαινόμενο, αλλά μια παγκόσμια κρίση ποιότητας υδάτων.

A. Ρύπανση στις ΗΠΑ (Βιομηχανία και Στρατιωτικές Εγκαταστάσεις)

Η πλέον ιστορική περίπτωση βιομηχανικής ρύπανσης καταγράφηκε στην περιοχή Parkersburg της Δυτικής Βιρτζίνια (ΗΠΑ), γύρω από το εργοστάσιο Washington Works της DuPont. Λόγω δεκαετιών ανεξέλεγκτης απόρριψης, οι συγκεντρώσεις PFOA στα υπόγεια ύδατα της περιοχής και στις τοπικές γεωτρήσεις πόσιμου νερού έφτασαν σε επίπεδα των 10.000 έως 14.000 ng/L (Sunderland et al., 2019), οδηγώντας σε μία από τις μεγαλύτερες επιδημιολογικές μελέτες στην ιστορία (C8 Science Panel) που συνέδεσε τα PFAS με έξι σοβαρές ασθένειες, συμπεριλαμβανομένου του καρκίνου των νεφρών. Παράλληλα, στους υπόγειους υδροφορείς γύρω από εκατοντάδες

στρατιωτικές αεροπορικές βάσεις των ΗΠΑ, η εντατική χρήση αφρών AFFF έχει δημιουργήσει ζώνες ρύπανσης (plumes) όπου το PFOS καταγράφεται σε συγκεντρώσεις-σοκ, οι οποίες συχνά υπερβαίνουν τα 1.000.000 ng/L (1 mg/L) (Dickenson & Higgins, 2016).

B. Βιομηχανική Ρύπανση στην Ευρώπη

Στην Ευρώπη, η πιο εκτεταμένη περιβαλλοντική καταστροφή εντοπίζεται στην περιοχή Βένετο (Veneto) της Βόρειας Ιταλίας. Οι απορροές από το εργοστάσιο παραγωγής φθοριοχημικών της Miteni μόλυναν έναν υπόγειο υδροφορέα που εξυπηρετούσε πάνω από 300.000 κατοίκους. Σύμφωνα με τις ευρωπαϊκές αρχές, οι συγκεντρώσεις συνολικών PFAS στα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα άγγιξαν τα 1.200.000 ng/L στα σημεία μηδέν (hotspots), καθιστώντας το νερό απολύτως ακατάλληλο για γεωργική και ανθρώπινη χρήση.

Στην Ολλανδία, χώρα με τεράστια εξάρτηση από τα επιφανειακά ύδατα, η ρύπανση είναι πιο διάχυτη. Σύμφωνα με την κλασική μελέτη των Vassiliadou et al. (2015), αναλύσεις δειγμάτων πόσιμου νερού από το ολλανδικό δίκτυο (ειδικά γύρω από το Άμστερνταμ και το αεροδρόμιο Schiphol) έδειξαν ότι το 48,6% των δειγμάτων περιείχε PFAS, με τις μέγιστες συγκεντρώσεις να φτάνουν τα 54 ng/L, αποδεικνύοντας τον κίνδυνο από τη χρήση επιφανειακών υδάτων ως πηγών ύδρευσης.

Γ. Μετρήσεις Συγκεντρώσεων στον Ελλαδικό Χώρο

Αν και η Ελλάδα δεν διαθέτει βαριά βιομηχανία παραγωγής φθοριοπολυμερών, η χρήση τους σε καταναλωτικά προϊόντα και σε επιχειρησιακές δραστηριότητες (αεροδρόμια, ΧΥΤΑ, στρατόπεδα) έχει αφήσει σαφές περιβαλλοντικό αποτύπωμα, το οποίο μάλιστα σε ορισμένες περιπτώσεις υπερβαίνει τα νέα αυστηρά διεθνή όρια (4,0 ng/L).

Δίκτυα Πόσιμου Νερού: Σε εκτεταμένη έρευνα που διεξήγαγε το Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος» (Vassiliadou et al., 2015), αναλύθηκαν 43 δείγματα πόσιμου νερού (βρύσης) από όλη την Ελλάδα. Ενώσεις PFAS ανιχνεύθηκαν σε ποσοστό 20,9% των δειγμάτων (πάνω από το Όριο Ποσοτικοποίησης των 0,6 ng/L). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις καταγράφηκαν στην Τρίπολη της Πελοποννήσου και σε νησιά του Αιγαίου (Μύκονος, Σύρος, Κάλυμνος), με τη μέγιστη τιμή ολικών PFAS να φτάνει τα 5,9 ng/L. Παρότι το νούμερο φαίνεται μικρό σε σχέση

με τα βιομηχανικά ατυχήματα της Ιταλίας, τα 5,9 ng/L υπερβαίνουν το νέο νομικό όριο (Maximum Contaminant Level) των 4,0 ng/L που έχει θέσει πλέον η EPA για το PFOA και το PFOS, υπογραμμίζοντας την ανάγκη αναβάθμισης των τοπικών εγκαταστάσεων επεξεργασίας νερού (EEN).

Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ): Πρόσφατες μετρήσεις (Besis et al., 2019) ανίχνευσαν την παρουσία συνολικών PFAS στην εκροή αστικών λυμάτων σε ελληνικές εγκαταστάσεις (π.χ. στην ΕΕΛ Αγρινίου) σε επίπεδα της τάξης των 0,3 ng/L, αποδεικνύοντας τη μεταφορά τους από το αστικό περιβάλλον στους τελικούς αποδέκτες.

Βιομηχανικές και Επιχειρησιακές Ζώνες (Hotspots): Στην ευρύτερη βιομηχανική περιοχή των Οινόφυτων - Σχηματαρίου, η έντονη παρουσία μεταλλουργικών δραστηριοτήτων (επιμεταλλωτήρια), εργοστασίων πλαστικών και στρατιωτικών εγκαταστάσεων την καθιστά περιοχή υψηλού κινδύνου (high-priority zone). Η παρουσία Χώρων Υγειονομικής Ταφής, οι οποίοι δέχονται την απορροή από καταναλωτικά προϊόντα εμποτισμένα με Teflon και Gore-Tex, δημιουργεί στραγγίσματα που λειτουργούν ως διαρκείς "δεξαμενές" (sinks) των ενώσεων SC-PFAS στο τοπικό υδατικό σύστημα.

Η παραπάνω εικόνα καταδεικνύει ότι η διαχείριση των PFAS δεν αποτελεί ένα μακρινό, ξένο πρόβλημα, αλλά μια άμεση πρόκληση για την ελληνική και ευρωπαϊκή μηχανική υδάτων.

1.4 Κατηγοριοποίηση των Ενώσεων PFAS

1.4.1 Υπερφθοριωμένες Ενώσεις (Perfluoroalkyl Substances)

Στις υπερφθοριωμένες ενώσεις, όλα τα άτομα υδρογόνου της αλειφατικής ανθρακικής αλυσίδας έχουν αντικατασταθεί πλήρως από άτομα φθορίου. Ο γενικός χημικός τύπος της υπερφθοριωμένης ομάδας είναι $C_nF_{2n+1}-R$, όπου το R αντιπροσωπεύει μια υδρόφιλη λειτουργική ομάδα. Η πλήρης φθορίωση καθιστά αυτές τις ενώσεις τις πιο ανθεκτικές στο περιβάλλον (Zang et al., 2025). Η σημαντικότερη υποομάδα είναι τα **Υπερφθοριωμένα Αλκυλικά Οξέα (PFAAs)**, τα οποία διακρίνονται περαιτέρω βάσει της λειτουργικής τους ομάδας:

- **Υπερφθοριοκαρβοξυλικά οξέα (PFCAs):** Διαθέτουν μια καρβοξυλική ομάδα ($-\text{COOH}$) στο άκρο της αλυσίδας. Ο πιο γνωστός και εκτενώς μελετημένος εκπρόσωπος αυτής της κατηγορίας είναι το υπερφθοροοκτανοϊκό οξύ (PFOA).
- **Υπερφθοριοαλκυλοσουλφονικά οξέα (PFSA):** Φέρουν μια σουλφονική ομάδα ($-\text{SO}_3\text{H}$). Το υπερφθοροοκτανοσουλφονικό οξύ (PFOS) αποτελεί τον κύριο εκπρόσωπο, όντας ιστορικά το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο μόριο σε βιομηχανικές εφαρμογές (Hussain et al., 2025).

1.4.2 Πολυφθοριωμένες Ενώσεις (Polyfluoroalkyl Substances) και Πρόδρομες Ουσίες

Στις πολυφθοριωμένες ενώσεις, τουλάχιστον ένα (αλλά όχι όλα) άτομο άνθρακα της αλυσίδας παραμένει συνδεδεμένο με άτομα υδρογόνου. Η παρουσία του δεσμού C-H (άνθρακα-υδρογόνου) δημιουργεί ένα «αδύναμο σημείο» στο μόριο, καθιστώντας το επιδεκτικό σε βιολογική ή χημική οξείδωση.

Λόγω αυτής της ιδιότητας, πολλές πολυφθοριωμένες ενώσεις λειτουργούν ως πρόδρομες ενώσεις (precursors). Κατά την παραμονή τους στο περιβάλλον ή κατά τη διέλευσή τους από τους βιοαντιδραστήρες των συμβατικών εγκαταστάσεων επεξεργασίας, υφίστανται μερική αποικοδόμηση και μετατρέπονται σταθερά στα ανθεκτικά PFAAs (όπως το PFOA και το PFOS). Μια χαρακτηριστική κατηγορία πρόδρομων ενώσεων είναι οι φθοριοτελομερείς αλκοόλες (FTOHs) (Tshangana et al., 2025).

1.4.3 Ταξινόμηση Βάσει Μήκους Αλυσίδας

Η συμπεριφορά των PFAS στα συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εξαρτάται άμεσα από το μήκος της ανθρακικής τους αλυσίδας. Η ταξινόμηση αυτή είναι καθοριστική για την επιλογή της κατάλληλης τεχνολογίας απομάκρυνσης:

- **Ενώσεις μεγάλης αλυσίδας (Long-chain PFAS):** Περιλαμβάνουν τα PFCAs με οκτώ ή περισσότερα άτομα άνθρακα ($\text{C} \geq 8$) και τα PFSA με έξι ή περισσότερα άτομα άνθρακα ($\text{C} \geq 6$). Είναι εξαιρετικά υδρόφοβα, τείνουν να βιοσυσσωρεύονται εντόνως και απομακρύνονται σχετικά ικανοποιητικά με συμβατικές μεθόδους προσρόφησης (Capodaglio, 2025).

- **Ενώσεις μικρής αλυσίδας (Short-chain PFAS):** Περιλαμβάνουν ενώσεις με 4 έως 7 άτομα άνθρακα. Λόγω των κανονιστικών περιορισμών στις ενώσεις μεγάλης αλυσίδας, η βιομηχανία έχει στραφεί σε αυτές ως υποκατάστατα. Ωστόσο, διαθέτουν μικρότερη υδροφοβικότητα, μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό και υψηλή κινητικότητα, με αποτέλεσμα να διαπερνούν γρήγορα τα συμβατικά φίλτρα κατακράτησης (early breakthrough) (Zang et al., 2025; Hussain et al., 2025).
- **Ενώσεις υπερ-μικρής αλυσίδας (Ultra-short-chain PFAS):** Περιλαμβάνουν ενώσεις με 2 ή 3 άτομα άνθρακα (π.χ. τριφθοροοξικό οξύ - TFA). Αποτελούν αναδυόμενη απειλή, καθώς είναι εξαιρετικά υδατοδιαλυτές και εντοπίζονται σε ολόένα και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στον υδροφόρο ορίζοντα.

Τύπος	Υπερβραχείας Αλυσίδας (USC)	Βραχείας Αλυσίδας (SC)	Μακράς Αλυσίδας (LC)
$R_f-(CH_2)_z-Y$	$R_f \leq 3$ κεκορεσμένοι υπερφθοράνθρακες	$3 < R_f \leq 6$ κεκορεσμένοι υπερφθοράνθρακες	$R_f > 6$ κεκορεσμένοι υπερφθοράνθρακες
$R_f-S(=O)_x-Y$	$R_f \leq 3$ κεκορεσμένοι υπερφθοράνθρακες	$3 < R_f \leq 5$ κεκορεσμένοι υπερφθοράνθρακες	$R_f \geq 5$ κεκορεσμένοι υπερφθοράνθρακες
$CF_3(CF_2)_n-COOH$ TFA (n=0) PFPrA (n=1) PFBA (n=2)	F_3C-CH_2-COOH 2333-TFPA $F_2C=CF-COOH$ 2233-TFPA	$CF_3(CF_2)_n(CH_2)_m-COOH$ PFPeA (n=3, m=0) PFHxA (n=4, m=0) 6:2-FTCA (n=5, m=1)	$CF_3(CF_2)_n(CH_2)_m-SO_3H$ PFBS (n=3, m=0) 6:2-FTSA (n=5, m=2)
CF_3O-CF_2-COOH PFMPA F_3C-SO_3H TFMS $F_3C-SO_2-NH-SO_2-CF_3$ TFSI		$CF_3(CF_2)_2O-CF_2-COOH$ HFPO-DA $CF_3(CF_2)_3-SO_2-N(R^1)(R^2)$ FBSA (R ¹ , R ² = H) MeFBSA (R ¹ = H, R ² = Me)	$CF_3(CF_2)_6-COOH$ PFOA $CF_3(CF_2)_7-SO_3H$ PFOS

Σχήμα 1.2 PFAS εξαιρετικά βραχείας, βραχείας και μακράς αλυσίδας. (Sean M. Smith et al. 2026)

1.4.4 Υποκατάστατα Νέας Γενιάς (Emerging PFAS)

Με την απαγόρευση των PFOA και PFOS, αναπτύχθηκαν εναλλακτικές φθοριωμένες ενώσεις που περιέχουν άτομα οξυγόνου (αιθερικοί δεσμοί) εντός της ανθρακικής αλυσίδας, με στόχο την ταχύτερη αποικοδόμησή τους στο περιβάλλον. Οι γνωστότερες ενώσεις αυτής της γενιάς είναι το GenX (εμπορική ονομασία για το HFPO-DA) και το ADONA. Παρ' όλα αυτά, η σύγχρονη βιβλιογραφία καταδεικνύει ότι τα νεότερα αυτά υποκατάστατα παρουσιάζουν παρόμοια περιβαλλοντική επιμονή, ενώ η τεχνολογική πρόκληση για την απομάκρυνσή τους από τα υγρά απόβλητα παραμένει εξίσου κρίσιμη (Capodaglio, 2025).

1.4.5 Κατηγοριοποίηση Βάσει Ηλεκτρικού Φορτίου (Ιοντικός Χαρακτήρας)

Η συμπεριφορά των PFAS στα υδατικά συστήματα και η αλληλεπίδρασή τους με τα υλικά προσρόφησης (π.χ. ρητίνες ανταλλαγής ιόντων) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το καθαρό ηλεκτρικό τους φορτίο στο pH λειτουργίας των εγκαταστάσεων επεξεργασίας. Βάσει αυτού του κριτηρίου, τα PFAS διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες (Tshangana et al., 2025):

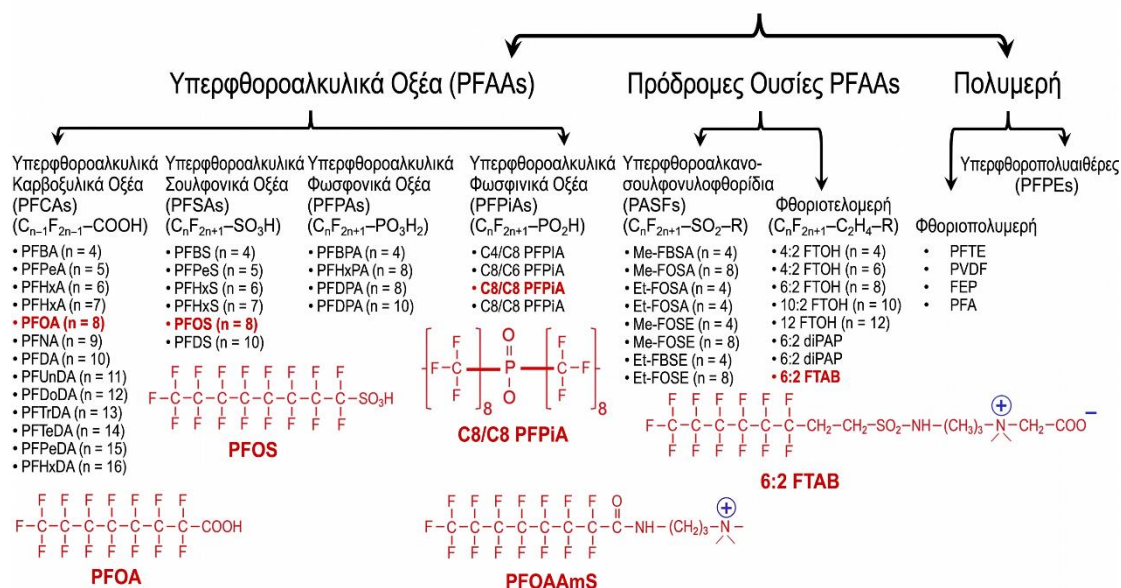
- **Ανιονικά PFAS (Anionic PFAS):** Αποτελούν την πιο διαδεδομένη κατηγορία στο υδάτινο περιβάλλον (περιλαμβάνει τα PFOA και PFOS). Φέρουν αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο λόγω της αποπρωτονίωσης των καρβοξυλικών ή σουλφονικών τους ομάδων στο τυπικό pH των υγρών αποβλήτων. Απομακρύνονται αποτελεσματικά με τη χρήση ανιονικών ρητινών ανταλλαγής ιόντων.
- **Κατιονικά PFAS (Cationic PFAS):** Φέρουν θετικό ηλεκτρικό φορτίο (συχνά περιέχουν ομάδες τεταρτοταγούς αμμωνίου). Συναντώνται κυρίως σε πυροσβεστικούς αφρούς (AFFF) και αντιδρούν διαφορετικά στις μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης σε σχέση με τα ανιονικά.
- **Αμφοτερικά PFAS (Zwitterionic PFAS):** Τα μόρια αυτά διαθέτουν ταυτόχρονα μία θετικά και μία αρνητικά φορτισμένη λειτουργική ομάδα (π.χ. αμινο- και καρβοξυλικές ομάδες στο ίδιο μόριο). Η συνολική τους συμπεριφορά είναι εξαιρετικά περίπλοκη, καθώς το καθαρό τους φορτίο μεταβάλλεται ανάλογα με το pH του αποβλήτου, καθιστώντας την αφαίρεσή τους με συμβατικές τεχνικές ηλεκτροστατικής έλξης ιδιαίτερα ασταθή.
- **Ουδέτερα PFAS (Neutral PFAS):** Δεν φέρουν κανένα ηλεκτρικό φορτίο (π.χ. οι φθοριοτελομερείς αλκοόλες - FTOHs και τα υπερφθοριοαλκυλικά σουλφοναμίδια - FASAs). Λόγω της απουσίας φορτίου, δεν συγκρατούνται από ρητίνες ανταλλαγής ιόντων και συχνά παρουσιάζουν μεγαλύτερη πτητικότητα, μεταφερόμενα από την υδατική στην αέρια φάση (Zang et al., 2025).

1.4.6 Εξειδικευμένες Οικογένειες PFAS και Πρόδρομες Ενώσεις

Πέραν των κλασικών καρβοξυλικών και σουλφονικών οξέων, η σύγχρονη έρευνα εντοπίζει στα υγρά απόβλητα εξειδικευμένες κατηγορίες, οι οποίες απαιτούν προσαρμοσμένες μεθόδους επεξεργασίας:

- **Φθοριοτελομερικά Σουλφονικά Οξέα (Fluorotelomer Sulfonates - FTSAs):** Παράγονται μέσω της διαδικασίας τελομερισμού. Τα πιο γνωστά είναι το 4:2 FTS, 6:2 FTS και 8:2 FTS. Αποτελούν κύρια συστατικά των νεότερων πυροσβεστικών αφρών και συχνά λειτουργούν ως ενδιάμεσες πρόδρομες ενώσεις πριν την τελική τους οξείδωση σε υπερφθοριωμένα οξέα (Hussain et al., 2025).
- **Υπερφθοροαλκυλικά Φωσφονικά και Φωσφινικά Οξέα (PFPAs & PFPiAs):** Πρόκειται για ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως ως επιφανειοδραστικά (surfactants) και αντιαφριστικά σε εξειδικευμένες βιομηχανικές εφαρμογές. Η παρουσία της φωσφορικής ομάδας τροποποιεί τη χημική τους συγγένεια, απαιτώντας συχνά διαφορετικούς καταλύτες κατά την εφαρμογή προηγμένων οξειδωτικών διεργασιών.

Υπερφθοροαλκυλικές και Πολυφθοροαλκυλικές Ουσίες (PFAS; $C_nF_{2n+1}-R$)



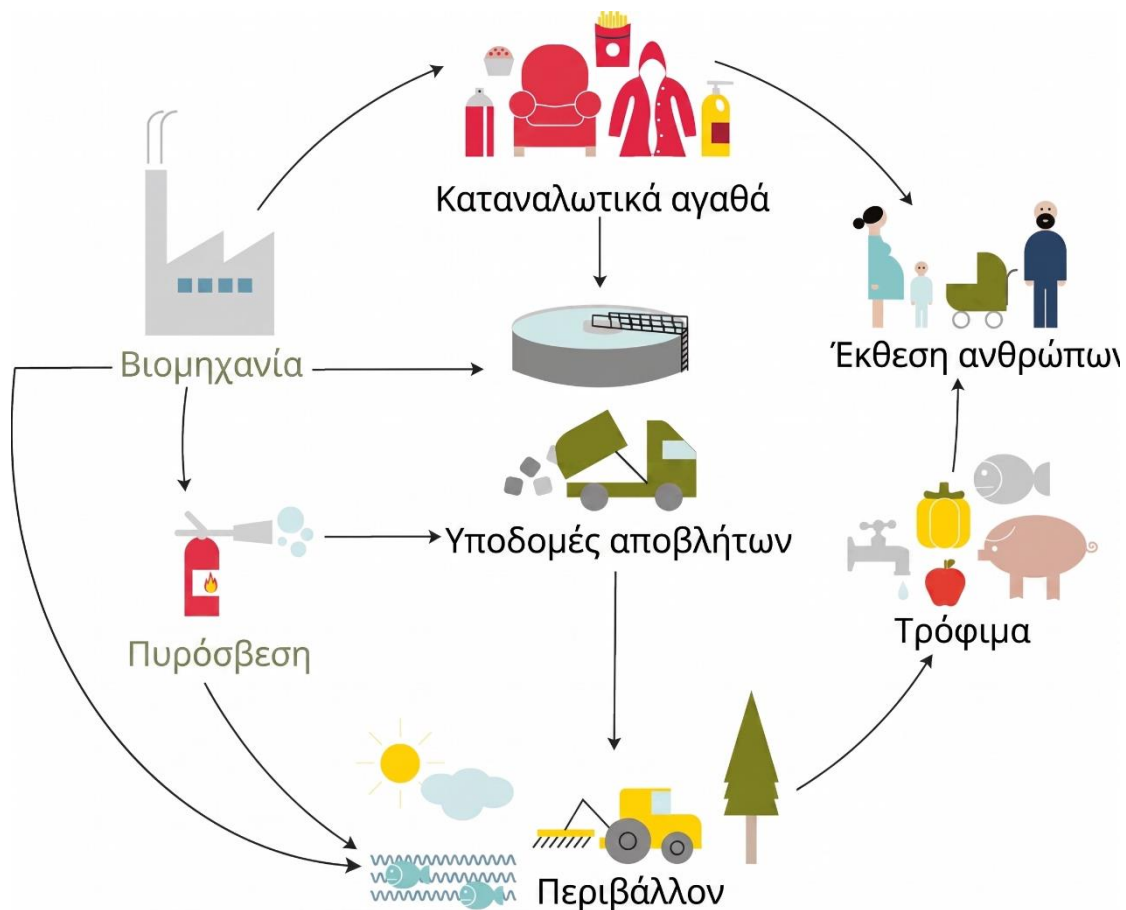
Σχήμα 1.3 Δενδροειδής ταξινόμηση της ευρύτερης οικογένειας των ενώσεων PFAS (Interstate Technology and Regulatory Council - ITRC, 2023).

1.5 Πηγές Προέλευσης και Μηχανισμοί Εισόδου στα Υγρά Απόβλητα

Οι μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες των PFAS, και συγκεκριμένα ο αμφίφιλος χαρακτήρας τους (ταυτόχρονα υδρόφοβος και λιπόφοβος), οδήγησαν στην ευρεία χρήση τους σε πλήθος βιομηχανικών εφαρμογών και καταναλωτικών αγαθών ήδη από τα μέσα του 20ού αιώνα. Σε αυτά περιλαμβάνονται, μεταξύ άλλων, οι υδατικοί αφροί σχηματισμού υμενίου (Aqueous Film-Forming Foams - AFFF) που χρησιμοποιούνται στην πυρόσβεση, τα αντικολλητικά μαγειρικά σκεύη, οι αδιάβροχες και ελαιοαπωθητικές επιστρώσεις σε υφάσματα και δέρματα, καθώς και τα χαρτιά συσκευασίας τροφίμων (Hussain et al., 2025).



Σχήμα 1.4 Πηγές προέλευσης των PFAS (Mastropietro et al. 2021)



Σχήμα 1.5 Σχηματική αναπαράσταση των οδών μεταφοράς και του περιβαλλοντικού κύκλου ζωής των PFAS (European Environment Agency, 2019)

Η εκτεταμένη αυτή χρήση έχει ως αποτέλεσμα την ανεξέλεγκτη απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον. Η είσοδος των PFAS στα υδάτινα οικοσυστήματα και στα δίκτυα αποχέτευσης πραγματοποιείται κατά κύριο λόγο μέσω τριών βασικών διαδρομών (Zang et al., 2025):

1. **Βιομηχανικά Υγρά Απόβλητα (Πρωτογενείς Πηγές):** Οι εγκαταστάσεις παραγωγής φθοροπολυμερών, οι βιομηχανίες επιμετάλλωσης, τα κλωστοϋφαντουργεία και οι στρατιωτικές βάσεις / αεροδρόμια (λόγω των δοκιμών πυρόσβεσης με AFFF) αποτελούν τις κύριες πρωτογενείς πηγές εκπομπής. Τα υγρά απόβλητα αυτών των εγκαταστάσεων χαρακτηρίζονται από εξαιρετικά υψηλά ρυπαντικά φορτία, κυρίως σε ενώσεις μεγάλης αλυσίδας και πρόδρομες ουσίες.

2. **Στραγγίσματα Χώρων Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ):** Η απόρριψη καταναλωτικών προϊόντων που περιέχουν φθοριούχες επιστρώσεις στους ΧΥΤΑ οδηγεί στη σταδιακή τους έκπλυση. Λόγω της υψηλής υδατοδιαλυτότητας των ενώσεων αυτών, τα PFAS μεταφέρονται μαζικά στα στραγγίσματα (leachates), τα οποία με τη σειρά τους συχνά οδηγούνται προς επεξεργασία σε κεντρικές μονάδες λυμάτων, επιβαρύνοντάς τες περαιτέρω (Prasetya et al., 2025).
3. **Αστικά Λύματα:** Η καθημερινή οικιακή χρήση προϊόντων που φέρουν PFAS, το πλύσιμο αδιάβροχων ενδυμάτων, καθώς και η φυσιολογική απέκκριση από τον ανθρώπινο οργανισμό, συνεισφέρουν ένα σταθερό φορτίο υποβάθρου (background load) που καταλήγει στα δίκτυα ακαθάρτων (Capodaglio, 2025)

Ένα από τα πιο κρίσιμα ζητήματα που αναδεικνύει η σύγχρονη βιβλιογραφία είναι ο ρόλος των συμβατικών Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ). Οι βιολογικοί καθαρισμοί, έχοντας σχεδιαστεί για την απομάκρυνση βιοαποικοδομήσιμου οργανικού φορτίου και θρεπτικών, αδυνατούν να διασπάσουν τον δεσμό άνθρακα-φθορίου (C-F). Ως εκ τούτου, οι ενώσεις PFAS δεν καταστρέφονται κατά τη διάρκεια της συμβατικής επεξεργασίας (Tshangana et al., 2025).

Αντιθέτως, εκτενείς αναλύσεις πεδίου καταδεικνύουν το "παράδοξο" φαινόμενο η συγκέντρωση συγκεκριμένων PFAAs (όπως το PFOA και το PFOS) στην εκροή των ΕΕΛ να είναι συχνά υψηλότερη από τη συγκέντρωσή τους στην εισροή. Αυτό το φαινόμενο αποδίδεται στη βιομετατροπή (biotransformation) των πολυφθοριωμένων πρόδρομων ενώσεων (precursors), όπως οι φθοριοτελομερείς αλκοόλες (FTOHs). Κατά τα στάδια του βιολογικού αερισμού, οι πρόδρομες αυτές ενώσεις οξειδώνονται μερικώς και μετατρέπονται σταθερά σε ανθεκτικά υπερφθοριωμένα αλκυλικά οξέα (Zang et al., 2025; Hussain et al., 2025).

Κατά συνέπεια, οι συμβατικές ΕΕΛ όχι μόνο αποτυγχάνουν να καθαρίσουν τα απόβλητα, αλλά λειτουργούν πρακτικά ως δευτερογενείς σημειακές πηγές, διευκολύνοντας τη συνεχή διασπορά των PFAS στους τελικούς αποδέκτες επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

1.6 Οικοτοξικότητα, Βιοσυσσώρευση και Επιπτώσεις στην Ανθρώπινη Υγεία

Η περιβαλλοντική ανθεκτικότητα των PFAS σε συνδυασμό με τη συνεχή απόρριψή τους στο υδάτινο περιβάλλον, έχει οδηγήσει στην παγκόσμια εξάπλωσή τους. Αποτελούν πλέον έναν πανταχού παρόντα ρύπο (ubiquitous contaminant), εντοπιζόμενο από τους ωκεανούς και τα επιφανειακά ύδατα, μέχρι το πόσιμο νερό και τους ιστούς ζωντανών οργανισμών σε απομακρυσμένες περιοχές, όπως η Αρκτική.

1.6.1 Βιοσυσσώρευση και Βιομεγέθυνση (Biomagnification)

Ο μηχανισμός βιοσυσσώρευσης των PFAS διαφέρει ριζικά από αυτόν των παραδοσιακών Έμμιονων Οργανικών Ρύπων (POPs), όπως οι διοξίνες ή τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs). Ενώ οι παραδοσιακοί ρύποι είναι λιπόφιλοι και συσσωρεύονται στον λιπώδη ιστό, τα PFAS διαθέτουν υψηλή συγγένεια με τις πρωτεΐνες. Συνδέονται ισχυρά με τις πρωτεΐνες του αίματος (όπως η λευκωματίνη του ορού - serum albumin) και συσσωρεύονται σε όργανα πλούσια σε πρωτεΐνες, με κύριους αποδέκτες το ήπαρ και τους νεφρούς (Zang et al., 2025).

Λόγω του εξαιρετικά αργού ρυθμού αποβολής τους από τους οργανισμούς, τα PFAS παρουσιάζουν το φαινόμενο της βιομεγέθυνσης (biomagnification). Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωσή τους αυξάνεται εκθετικά καθώς κινούμαστε σε υψηλότερα τροφικά επίπεδα, με τους κορυφαίους θηρευτές (και κατ' επέκταση τον άνθρωπο) να συγκεντρώνουν τα υψηλότερα ρυπαντικά φορτία.

1.6.2 Οδοί Έκθεσης και Επιπτώσεις στην Ανθρώπινη Υγεία

Για τον γενικό πληθυσμό, οι κύριες οδοί έκθεσης είναι η κατανάλωση μολυσμένου πόσιμου νερού, η κατάποση μολυσμένων τροφίμων (ιδίως αλιευμάτων και αγροτικών προϊόντων που έχουν αρδευτεί με μολυσμένο νερό ή ιλύ από ΕΕΛ), και η εισπνοή οικιακής σκόνης.

Οι εκτενείς τοξικολογικές και επιδημιολογικές μελέτες της τελευταίας δεκαετίας έχουν συσχετίσει τη χρόνια έκθεση σε PFAS, και ιδίως στα PFOA και PFOS, με σοβαρές δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία (Hussain et al., 2025; Capodaglio, 2025):

- **Ανοσοτοξικότητα:** Καταστολή της λειτουργίας του ανοσοποιητικού συστήματος, η οποία εκδηλώνεται με μειωμένη παραγωγή αντισωμάτων και μειωμένη απόκριση σε εμβολιασμούς (ιδιαίτερα στην παιδική ηλικία).

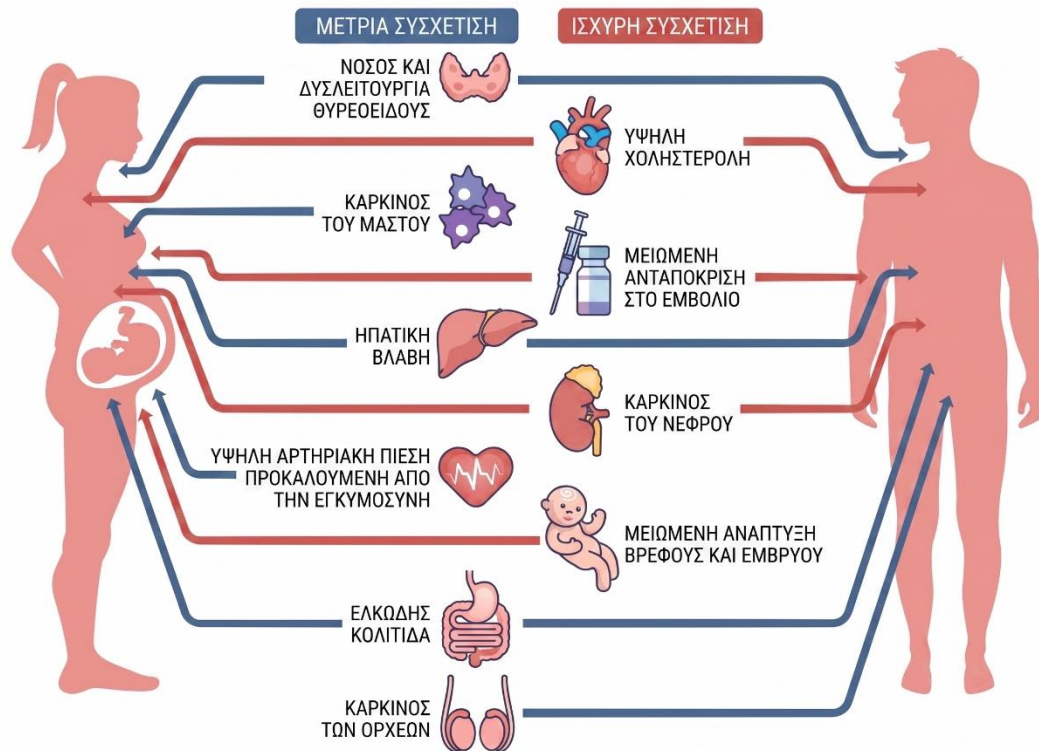
- **Ενδοκρινική Διαταραχή:** Παρεμβολή στη λειτουργία του θυρεοειδούς αδένος και απορρύθμιση του μεταβολισμού των λιπιδίων (οδηγώντας σε αυξημένα επίπεδα χοληστερόλης).
- **Ηπατοτοξικότητα:** Αλλοίωση της ηπατικής λειτουργίας και αυξημένος κίνδυνος μη αλκοολικής λιπώδους νόσου του ήπατος (NAFLD).
- **Τοξικότητα στην Αναπαραγωγή και Ανάπτυξη:** Μειωμένο βάρος γέννησης βρεφών, προεκλαμψία σε εγκύους και μειωμένη γονιμότητα.

1.6.3 Καρκινογένεση

Η συσχέτιση των PFAS με την καρκινογένεση αποτελεί ίσως το πιο κρίσιμο εύρημα. Βάσει ισχυρών επιδημιολογικών δεδομένων που συνδέουν την έκθεση σε αυτές τις ενώσεις με αυξημένα ποσοστά καρκίνου των νεφρών και των όρχεων, ο Διεθνής Οργανισμός Ερευνών για τον Καρκίνο (IARC) του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας επικαιροποίησε πρόσφατα την ταξινόμησή του. Το PFOA έχει πλέον ταξινομηθεί ως «καρκινογόνο για τον άνθρωπο» (Ομάδα 1), ενώ το PFOS ως «πιθανώς καρκινογόνο» (Ομάδα 2B).

Αυτός ο ακραίος κίνδυνος για τη δημόσια υγεία αποτέλεσε τον κύριο καταλύτη για την αυστηροποίηση των νομοθετικών ορίων σε παγκόσμιο επίπεδο, καθιστώντας τον σχεδιασμό αποδοτικότερων τεχνολογιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων μια επείγουσα προτεραιότητα.

ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΡΦΑΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ



Σχήμα 1.6 Συνοπτική απεικόνιση των τεκμηριωμένων επιπτώσεων από τη χρόνια έκθεση του ανθρώπου στις ενώσεις PFAS. (Agency for Toxic Substances and Disease Registry - ATSDR, 2021).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Υφιστάμενο Νομοθετικό και Ρυθμιστικό Πλαίσιο

Η ραγδαία συσσώρευση τοξικολογικών δεδομένων και η διαπίστωση της καθολικής περιβαλλοντικής διασποράς των υπερ- και πολυφθοριωμένων αλκυλιωμένων ενώσεων (PFAS) οδήγησαν τους διεθνείς και εθνικούς ρυθμιστικούς φορείς σε μια δραστική αλλαγή στρατηγικής. Την τελευταία πενταετία, η παγκόσμια πολιτική μετατοπίστηκε από τις απλές, μη δεσμευτικές συστάσεις στην επιβολή αυστηρών, νομικά κατοχυρωμένων ορίων, λόγω του τεράστιου κοινωνικοοικονομικού κόστους που επιφέρει η αδράνεια (Goldenman et al., 2019). Η επιστημονική κοινότητα πλέον υποστηρίζει σθεναρά τη διαχείριση των PFAS ως ενιαία χημική κλάση (chemical class), αντί για τη μεμονωμένη ρύθμιση συγκεκριμένων μορίων (Kwiatkowski et al., 2020; Capodaglio, 2025)

2.1 Το Ευρωπαϊκό Θεσμικό Πλαίσιο και οι Οδηγίες Αιχμής

Η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) εφαρμόζει μια πολυεπίπεδη στρατηγική που στοχεύει ταυτόχρονα στην εξάλειψη των πρωτογενών πηγών παραγωγής και στην αυστηρή θεσμοθέτηση ορίων στους υδάτινους πόρους και στα υγρά απόβλητα (EEA, 2019; Glüge et al., 2020).

2.1.1 Αναθεωρημένη Οδηγία για το Πόσιμο Νερό (DWD, EU/2020/2184)

Η απαρχή της αυστηροποίησης των ορίων στην ΕΕ επισφραγίστηκε με την έκδοση της αναθεωρημένης Οδηγίας (ΕΕ) 2020/2184 για την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης (European Parliament and Council, 2020). Η συγκεκριμένη οδηγία εισήγαγε για πρώτη φορά δεσμευτικές παραμετρικές τιμές. Συγκεκριμένα, θεσπίστηκε ένα όριο της τάξης των 0,1 μg/L (ή 100 ng/L) για το "Σύνολο των PFAS", το οποίο αντιπροσωπεύει το άθροισμα 20 στοχευμένων, εξαιρετικά τοξικών ενώσεων. Παράλληλα, τέθηκε ένα ευρύτερο όριο στα 0,5 μg/L (ή 500 ng/L) για το συνολικό φορτίο "PFAS Total", προκειμένου να καλυφθούν και υποκατάστατα νέας γενιάς (European Parliament and Council, 2020; Capodaglio, 2025).

2.1.2 Αναθεωρημένη Οδηγία για την Επεξεργασία Αστικών Λυμάτων (UWWTD, EU/2024/3019)

Μια από τις πιο πρόσφατες και καθοριστικές εξελίξεις, η οποία αναγνωρίζει ότι οι συμβατικοί βιολογικοί καθαρισμοί αποτελούν βασικές οδούς διασποράς (secondary pathways), είναι η αναθεωρημένη Οδηγία για τα Αστικά Λύματα (EU/2024/3019) (European Parliament and Council, 2024; Zang et al., 2025). Στο Άρθρο 21 προβλέπεται η υποχρεωτική παρακολούθηση των PFAS στις εκροές των Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) που εξυπηρετούν ισοδύναμο πληθυσμό ≥ 10.000 PE και απορρίπτουν σε ευαίσθητους αποδέκτες. Αυτή η εξέλιξη σηματοδοτεί την ανάγκη για επενδύσεις σε τεταρτοβάθμια επεξεργασία (quaternary treatment) σε όλη την Ευρώπη (Capodaglio, 2025).

2.1.3 Περιορισμοί μέσω των Κανονισμών REACH και POPs

Η ΕΕ προωθεί τη σταδιακή απαγόρευση αυτών των ουσιών στο σύνολό τους. Ήδη από τον Ιανουάριο του 2023, πέντε ευρωπαϊκά κράτη υπέβαλαν στον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Χημικών Προϊόντων (ECHA) πρόταση στο πλαίσιο του κανονισμού REACH για τον καθολικό περιορισμό παραγωγής και χρήσης άνω των 10.000 ενώσεων PFAS (ECHA, 2023). Η κίνηση αυτή εδράζεται στην αρχή της προφύλαξης (precautionary principle), αναγνωρίζοντας τις ακραίες δυσκολίες και το τεράστιο ενεργειακό κόστος που απαιτείται για την απομάκρυνσή τους άπαξ και διαφύγουν στο περιβάλλον (Cousins et al., 2020; Tshangana et al., 2025).

2.1.4. Εθνικό Νομοθετικό Πλαίσιο (Ελλάδα)

Ως κράτος-μέλος της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η Ελλάδα υπέχει τη νομική υποχρέωση πλήρους εναρμόνισης του εθνικού της δικαίου με τις κοινοτικές οδηγίες. Η ενσωμάτωση της κρίσιμης Οδηγίας (ΕΕ) 2020/2184 για την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης υλοποιήθηκε θεσμικά μέσω της Κοινής Υπουργικής Απόφασης (ΚΥΑ) με αριθμό Δ1(δ)/ΓΠ οικ. 27829 (ΦΕΚ 3525/Β/25-5-2023) (Υπουργείο Υγείας, 2023).

Βάσει της νέας ελληνικής νομοθεσίας, οι απαιτήσεις παρακολούθησης και τα αυστηρά όρια τίθενται πλέον σε άμεση εφαρμογή για όλους τους παρόχους υπηρεσιών ύδρευσης της χώρας (ΕΥΔΑΠ, ΕΥΑΘ, καθώς και τις κατά τόπους Δημοτικές Επιχειρήσεις

Υδρευσης και Αποχέτευσης - ΔΕΥΑ). Το ελληνικό πλαίσιο υιοθετεί αυτούσιες τις ευρωπαϊκές παραμετρικές τιμές (Υπουργείο Υγείας, 2023):

- 0,10 µg/L ως μέγιστη συγκέντρωση για το άθροισμα των επιμέρους PFAS (Sum of PFAS).
- 0,50 µg/L ως μέγιστη συγκέντρωση για το σύνολο των ενώσεων PFAS (PFAS Total).

Προθεσμίες Συμμόρφωσης και Προκλήσεις: Ο Έλληνας νομοθέτης έχει χορηγήσει μια αυστηρή μεταβατική περίοδο στους φορείς διαχείρισης υδάτων. Σύμφωνα με την ΚΥΑ, τα κράτη-μέλη οφείλουν να διασφαλίσουν την πλήρη συμμόρφωση των δικτύων τους με τις νέες παραμετρικές τιμές, καθώς και την ανάπτυξη των κατάλληλων αναλυτικών μεθοδολογιών στα εργαστήριά τους, αυστηρά έως τις 12 Ιανουαρίου 2026 (Υπουργείο Υγείας, 2023).

Παράλληλα, με την επικείμενη ενσωμάτωση της αναθεωρημένης Οδηγίας Αστικών Λυμάτων (EU/2024/3019) στο εθνικό δίκαιο, αναμένεται να επηρεαστούν άμεσα οι μεγαλύτερες Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) της χώρας (όπως η Ψυττάλεια και η Σίνδος, αλλά και ΕΕΛ σε τουριστικές περιοχές). Καθώς οι υφιστάμενες εγκαταστάσεις στην Ελλάδα στηρίζονται σχεδόν αποκλειστικά στον συμβατικό βιολογικό καθαρισμό, η νέα υποχρέωση ελέγχου των PFAS στις εκροές τους προς ευαίσθητους αποδέκτες (όπως ο Σαρωνικός και ο Θερμαϊκός κόλπος) καθιστά επιτακτική την αναβάθμισή τους με τεχνολογίες τεταρτοβάθμιας επεξεργασίας στο άμεσο μέλλον (Capodaglio, 2025).

2.2 Διεθνές Πλαίσιο και η Επιθετική Ρύθμιση των ΗΠΑ (US EPA)

Εκτός ευρωπαϊκού εδάφους, οι εξελίξεις είναι εξίσου καταγιστικές, με τις Ηνωμένες Πολιτείες να επιβάλλουν ρυθμίσεις που επαναπροσδιορίζουν τα τεχνολογικά όρια ανίχνευσης (Post, 2021).

2.2.1 Τα Εθνικά Επίπεδα Μέγιστης Ρύπανσης (MCLs)

Τον Απρίλιο του 2024, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (US EPA) θέσπισε νομικά δεσμευτικά Εθνικά Επίπεδα Μέγιστης Ρύπανσης (MCLs) (US EPA, 2024). Η απόφαση ορίζει το εξαιρετικά αυστηρό όριο των 4,0 ng/L (0,004 µg/L) ξεχωριστά για το PFOA και το PFOS, τιμή που είναι επί της ουσίας το χαμηλότερο

όριο ποσοτικοποίησης που επιτυγχάνουν τα σύγχρονα αναλυτικά όργανα (Evich et al., 2022; Capodaglio, 2025). Για ενώσεις όπως το PFHxS και το PFNA, το όριο ορίστηκε στα 10 ng/L

2.2.2 Η Καινοτομία του Δείκτη Κινδύνου (Hazard Index)

Πρωτοπορώντας στη ρυθμιστική πρακτική, η US EPA εισήγαγε τον Δείκτη Κινδύνου (Hazard Index) για την αξιολόγηση των μιγμάτων PFAS (US EPA, 2024). Η προσέγγιση αυτή βασίζεται σε πληθώρα τοξικολογικών ερευνών οι οποίες καταδεικνύουν ότι η ταυτόχρονη έκθεση σε πολλαπλά PFAS –ακόμη και σε συγκεντρώσεις κάτω από τα μεμονωμένα όρια– έχει συνεργιστικές, αθροιστικές συνέπειες για την ανθρώπινη υγεία (Evich et al., 2022; Hussain et al., 2025).

2.2.3 Η Παγκόσμια Δέσμευση της Σύμβασης της Στοκχόλμης

Σε διεθνές επίπεδο, ο ρυθμιστικός έλεγχος υπάγεται στη Σύμβαση της Στοκχόλμης για τους Έμμονους Οργανικούς Ρύπους (UNEP, 2022). Το PFOS και το PFOA (το 2009 και 2019 αντίστοιχα), καθώς και το PFHxS (το 2022), έχουν ενταχθεί στα Παραρτήματα Α και Β της Συνθήκης, δεσμεύοντας την παγκόσμια κοινότητα στην οριστική εξάλειψη της παραγωγής τους (UNEP, 2022; Prasetya et al., 2025).

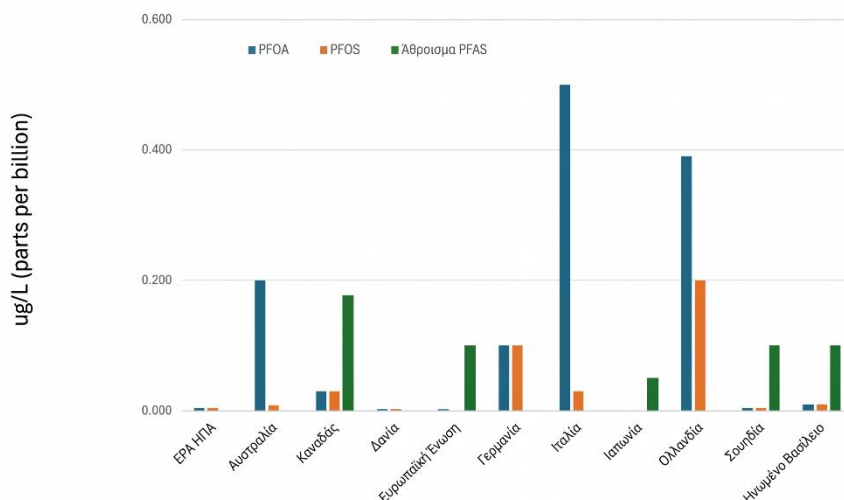
2.3 Η Νομοθεσία ως Κινητήριος Δύναμη για Καταστροφικές Τεχνολογίες

Η αυστηροποίηση του πλαισίου ώθησε αρχικά τη βιομηχανία σε ενώσεις μικρής αλυσίδας (SC-PFAS) ή αιθερικά υποκατάστατα (όπως το GenX) (Glüge et al., 2020). Ωστόσο, η αυξημένη υδατοδιαλυτότητα των SC-PFAS μειώνει κατακόρυφα την απόδοση των συμβατικών μεθόδων διαχωρισμού, όπως ο Κοκκώδης Ενεργός Άνθρακας (GAC) (Zang et al., 2025; Tshangana et al., 2025).

Καθώς οι νομοθεσίες (όπως της EPA) μετατοπίζουν πλέον το βάρος σε συγκεντρώσεις της τάξης των μερικών ng/L, οι μέθοδοι φυσικού διαχωρισμού δεν αρκούν, αφού απλώς δημιουργούν εξαιρετικά τοξικά δευτερογενή απόβλητα (Hussain et al., 2025). Συνεπώς, όπως θα αναλυθεί εκτενώς στο επόμενο κεφάλαιο, το σύγχρονο ρυθμιστικό περιβάλλον καθιστά μονόδρομο τη μετάβαση σε προηγμένες καταστροφικές τεχνολογίες (π.χ. θερμική επεξεργασία, πλάσμα, ηλεκτροχημική οξείδωση) που διασπούν οριστικά τον δεσμό C-F, επιτυγχάνοντας την πλήρη ανοργανοποίηση (mineralization) των ρύπων (Capodaglio, 2025; Prasetya et al., 2025).

Σύγκριση των Προτύπων της EPA των ΗΠΑ με τα Τρέχοντα Διεθνή Πρότυπα & Κατευθυντήριες Γραμμές για PFAS

*Ενημερώθηκε: Οκτώβριος 2025



Σχήμα 2.1 Γραφική απεικόνιση της αυστηροποίησης των θεσμοθετημένων ορίων (Maximum Contaminant Levels) για τις ενώσεις PFAS. Διακρίνεται η σαφής τάση των ρυθμιστικών φορέων για επιβολή ορίων σε επίπεδα ιχνοποσοτήτων (ng/L ή ppt), αντανακλώντας τις νεότερες τοξικολογικές μελέτες. (US EPA, 2024)



Σχήμα 2.2 Το χρονοδιάγραμμα των διεθνών ρυθμιστικών δράσεων που περιορίζουν τη χρήση, την σύνθεση-παραγωγή και την εισαγωγή PFAS για την περίοδο 2020-2025 (CAS, a division of the American Chemical Society,2025)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Τεχνολογίες Επεξεργασίας και Απομάκρυνσης PFAS

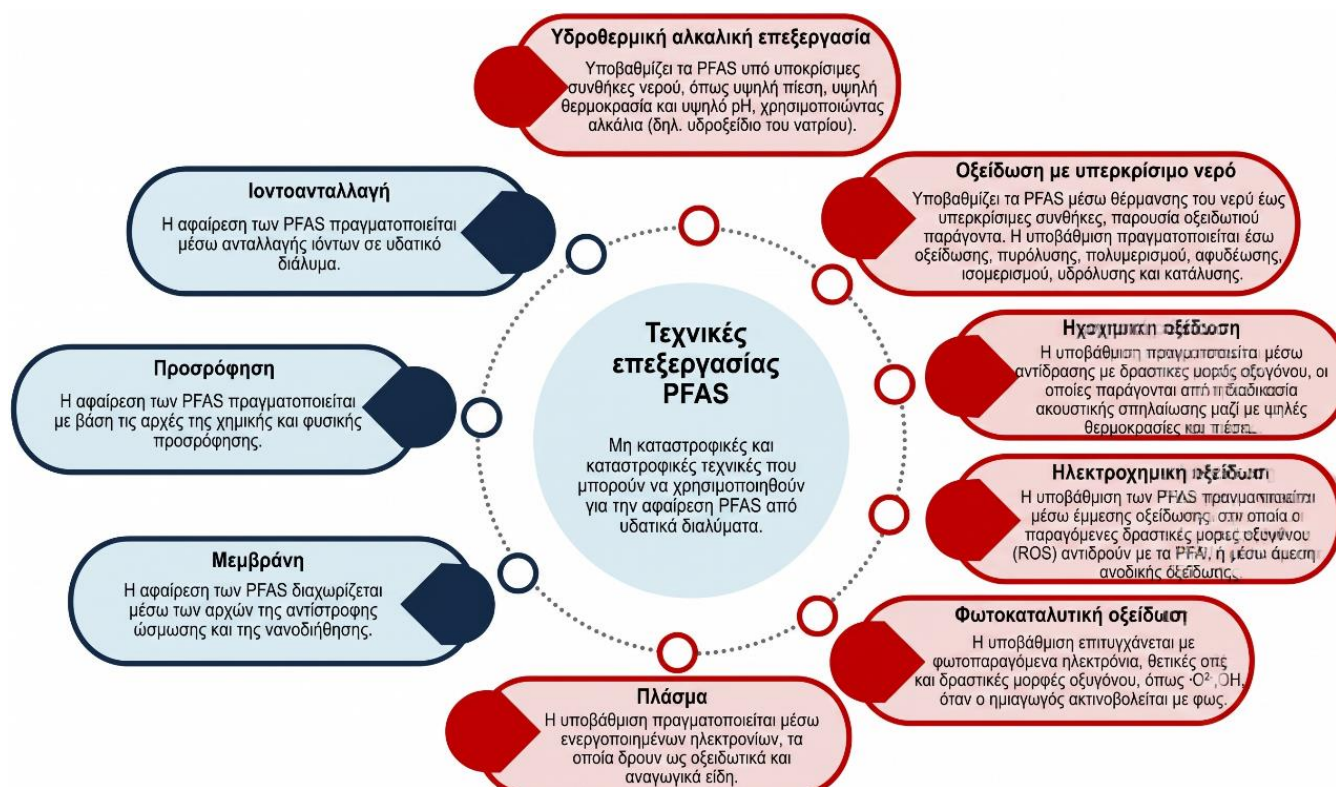
Η απομάκρυνση των υπερ- και πολυφθοριωμένων αλκυλιωμένων ενώσεων (PFAS) από τα υδατικά συστήματα αποτελεί μία από τις πολυπλοκότερες προκλήσεις της σύγχρονης περιβαλλοντικής μηχανικής και χημείας. Η εξαιρετική σταθερότητα αυτών των ξενοβιοτικών ενώσεων πηγάζει άμεσα από τη μοριακή τους αρχιτεκτονική. Ο δεσμός άνθρακα-φθορίου (C-F) παρουσιάζει Ενέργεια Δεσμού (Bond Dissociation Energy - BDE) που κυμαίνεται μεταξύ 450 και 544 kJ/mol, η οποία είναι η υψηλότερη καταγεγραμμένη για απλό ομοιοπολικό δεσμό στην οργανική χημεία (Kucharzyk et al., 2015; Capodaglio, 2025).

Η υψηλή ηλεκτραρνητικότητα του φθορίου ($\chi=3,98$) προκαλεί έντονη πόλωση του δεσμού, με συγκέντρωση του ηλεκτρονιακού νέφους γύρω από τα άτομα φθορίου. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με το μικρό μέγεθος του ατόμου του φθορίου, επιτρέπει τη δημιουργία μιας συμπαγούς, ελικοειδούς ηλεκτροστατικής «θωράκισης» γύρω από τον ανθρακικό σκελετό, εμποδίζοντας την πρόσβαση σε κοινά οξειδωτικά μέσα (Rahman et al., 2014).

Επιπλέον, ο αμφίφιλος χαρακτήρας τους –που οφείλεται στην ταυτόχρονη παρουσία μιας υδρόφοβης/ελαιόφιλης φθοριωμένης αλυσίδας και μιας υδρόφιλης πολικής κεφαλής (π.χ. καρβοξυλικής, σουλφονικής)– τους προσδίδει ιδιαίτερες επιφανειοδραστικές ιδιότητες. Λόγω αυτού του υπόβαθρου, οι συμβατικές μέθοδοι επεξεργασίας, όπως η κροκίδωση/καθίζηση, η διήθηση μέσω άμμου, η κλασική οζόνωση και οι βιολογικές διεργασίες (ενεργός ιλύς, αναερόβια χώνευση), παρουσιάζουν μηδενική έως αμελητέα αποτελεσματικότητα (Tshangana et al., 2025).

Για τον λόγο αυτό, οι διαθέσιμες τεχνολογίες διαχωρίζονται αυστηρά σε:

1. **Μη-καταστροφικές μεθόδους** (Διεργασίες Φυσικοχημικού Διαχωρισμού)
2. **Καταστροφικές μεθόδους** (Διεργασίες αποδόμησης μέχρι Πλήρους Ανοργανοποίησης)



Σχήμα 3.1 Σύνοψη τεχνικών επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των PFAS σε υδατικά διαλύματα. Μη καταστροφικές (μπλε) και καταστροφικές (κόκκινες) τεχνικές για την επεξεργασία νερού μολυσμένου με PFAS. (C. S. Tshangana et.al. 2025)

3.1 Μη-Καταστροφικές Τεχνολογίες (Τεχνικές Φυσικοχημικού Διαχωρισμού)

Οι μη-καταστροφικές μέθοδοι στηρίζονται σε μηχανισμούς μεταφοράς φάσης (phase transfer). Δεν διασπούν τον δεσμό C-F, αλλά απομονώνουν τους ρύπους, μετατοπίζοντάς τους από την υδατική φάση σε ένα στερεό προσροφητικό μέσο ή σε ένα υγρό ρεύμα υψηλής συγκέντρωσης (Hussain et al., 2025).

3.1.1 Τεχνολογίες Προσρόφησης (Adsorption Technologies)

Η προσρόφηση αποτελεί την πλέον ώριμη βιομηχανικά και εφαρμοσμένη τεχνολογία πλήρους κλίμακας (Best Available Technology - BAT) για την επεξεργασία πόσιμου νερού και υπόγειων υδάτων. Η κινητική της διεργασίας ελέγχεται κυρίως από τρία

διαδοχικά στάδια μεταφοράς μάζας: την εξωτερική διάχυση λεπτής στιβάδας (external film diffusion), την ενδοσωματιδιακή διάχυση στους πόρους του προσροφητικού (intraparticle pore diffusion) και, τέλος, την καθαυτό φυσιορρόφηση ή χημειορρόφηση στις ενεργές θέσεις. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητά της εξαρτάται δραματικά από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του μέσου, τις λειτουργικές συνθήκες (όπως ο Χρόνος Επαφής, το ύψος της κλίνης κ.α.) και, πρωτίστως, από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των PFAS (Zang et al., 2025; Gagliano et al., 2020).

A. Κοκκώδης Ενεργός Άνθρακας (Granular Activated Carbon - GAC)

Μηχανισμός Λειτουργίας: Η κατακράτηση των PFAS στην πορώδη μήτρα του GAC διέπεται κατά κύριο λόγο από υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις (hydrophobic interactions) μεταξύ της φθοριοαλκυλικής αλυσίδας και της μη-πολικής ανθρακικής επιφάνειας, καθώς και από ασθενείς δυνάμεις van der Waals (Appleman et al., 2014). Δευτερευόντως, δύνανται να αναπτυχθούν ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, εφόσον το pH του νερού και η ύπαρξη κατάλληλων λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του άνθρακα επιτρέπει τη δημιουργία θετικών φορτίων στην επιφάνεια του άνθρακα (Du et al., 2014).

Απόδοση Απομάκρυνσης: Μακράς έναντι Μικρής Αλυσίδας (LC-PFAS vs SC-PFAS) Η ικανότητα του GAC να συγκρατεί τα PFAS παρουσιάζει γραμμική εξάρτηση από την υδροφοβικότητα της ένωσης, η οποία εκφράζεται μέσω του συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού (logKow).

- **Για τις ενώσεις μακράς αλυσίδας (LC-PFAS, ≥ 8 άτομα άνθρακα):** Ο GAC εμφανίζει εξαιρετικές αποδόσεις. Σε κλασικές μελέτες πεδίου (McCleaf et al., 2017) σε πραγματικές Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Νερού, φίλτρα GAC πέτυχαν σταθερή απομάκρυνση του PFOS σε ποσοστά $>98\%$ για περισσότερους από 40.000 Όγκους Κλίνης (Bed Volumes - BV). Σε αυτές τις περιπτώσεις, η συγκέντρωση στην εκροή διατηρήθηκε αξιόπιστα κάτω από το νέο αυστηρό όριο των 4,0 ng/L της US EPA.
- **Για τις ενώσεις μικρής αλυσίδας (SC-PFAS, <6 άτομα άνθρακα):** Η απόδοση καταρρέει. Ενώσεις όπως το PFBS και PFBA παρουσιάζουν υψηλή πολικότητα και υδατοδιαλυτότητα, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν χαμηλή συγγένεια με τον άνθρακα. Σύμφωνα με τους Appleman et al. (2014), τα SC-PFAS παρουσιάζουν "πρόωρη διαπέραση" ή αλλιώς μικρό όγκο διακοπής

(early breakthrough) στον GAC εντός μόλις 5.000 έως 10.000 BV. Το ποσοστό απομάκρυνσής τους πέφτει συχνά κάτω από το 50% μέσα στους πρώτους μήνες λειτουργίας, οδηγώντας σε άμεση παραβίαση των ρυθμιστικών ορίων στην εκροή.

Συνθήκες Λειτουργίας, Περιορισμοί και Συμμόρφωση: Η τυπική λειτουργία απαιτεί Χρόνο Επαφής Κενής Κλίνης (Empty Bed Contact Time - EBCT) μεταξύ 10 και 20 λεπτών. Ένας κρίσιμος λειτουργικός περιορισμός είναι η επίδραση ανταγωνιστικής προσρόφησης: Η Φυσική Οργανική Ύλη (NOM) του νερού καταλαμβάνει τους πόρους του άνθρακα (pore blocking), μειώνοντας τη χωρητικότητά του για PFAS έως και 60% (Gagliano et al., 2020; Dixit et al., 2021). Για τη διατήρηση της συμμόρφωσης (εκροή < 4,0 ng/L για το σύνολο των PFAS), απαιτείται συχνότατη αντικατάσταση του GAC (έως και 2-3 φορές ετησίως), εκτινάζοντας το λειτουργικό κόστος.

B. Ανιονικές Ρητίνες Ισχυρής Βάσης (Strong Base Anion Exchange Resins - SBA)

Μηχανισμός Λειτουργίας: Οι εξειδικευμένες ανιονικές ρητίνες προσφέρουν έναν συνεργιστικό (διττό) μηχανισμό κατακράτησης που υπερτερεί σαφώς του GAC. Συνδυάζουν (Dixit et al., 2021):

1. **Ισχυρές Ηλεκτροστατικές Ελκτικές Δυνάμεις (Coulombic):** Αναπτύσσονται μεταξύ των θετικά φορτισμένων τεταρτοταγών αμμωνιακών λειτουργικών ομάδων της ρητίνης και των αρνητικά φορτισμένων πολικών κεφαλών των PFAS (σουλφονική ομάδα SO_3^- ή καρβοξυλική COO^-).
2. **Υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις:** Λαμβάνουν χώρα μεταξύ της φθοριωμένης αλυσίδας του ρύπου και της πολυμερικής μήτρας (π.χ. πολυστυρένιο ή ακρυλικό) της ρητίνης.

Απόδοση Απομάκρυνσης: Μακράς έναντι Μικρής Αλυσίδας Λόγω της ισχυρής ηλεκτροστατικής συνιστώσας, οι ρητίνες SBA δείχνουν πολύ μικρότερη εξάρτηση από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας (Tshangana et al., 2025).

- **Για τις LC-PFAS:** Επιτυγχάνουν πρωτοφανή χωρητικότητα. Σε πιλοτικές δοκιμές (Woodard et al., 2017), οι ρητίνες διατήρησαν την απομάκρυνση PFOA και PFOS στο >99,9% (εκροή σταθερά κάτω από το όριο ανίχνευσης των 2

ng/L) για περισσότερους από 100.000 έως 150.000 Όγκους Κλίνης (BV). Η απόδοση αυτή είναι 4 έως 5 φορές υψηλότερη από τον βέλτιστο GAC.

- **Για τις SC-PFAS:** Οι ρητίνες αναδεικνύονται στην κορυφαία τεχνολογία διαχωρισμού. Ο χρόνος διαπέρασης (breakthrough time) για ενώσεις όπως το PFBA (μικρής αλυσίδας) παρατείνεται στους 40.000 με 50.000 BV, επιτυγχάνοντας αποδόσεις >90% εκεί που ο GAC αποτυγχάνει πλήρως (McCleaf et al., 2017).

Συνθήκες Λειτουργίας, Περιορισμοί και Συμμόρφωση: Λόγω της ταχύτερης κινητικής προσρόφησης, οι ρητίνες απαιτούν πολύ μικρότερους Χρόνους Επαφής (EBCT = 2 έως 5 λεπτά). Αυτό επιτρέπει την κατασκευή πολύ μικρότερων και πιο συμπαγών δεξαμενών, με ικανότητα άνετης συμμόρφωσης στο όριο των 4,0 ng/L. Ωστόσο, παρουσιάζουν ένα σοβαρό μειονέκτημα: την ευπάθεια σε Ανταγωνιστικά Ανιόντα. Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων θεικών (SO_4^{2-}) και νιτρικών (NO_3^-) στο νερό μειώνει κατακόρυφα την απόδοση, καθώς ανταγωνίζονται τα PFAS για τις ίδιες ηλεκτροστατικές ενεργές θέσεις.

Γ. Καινοτόμα Προσροφητικά Υλικά (MOFs, COFs & Πολυμερή Κυκλοδεξτρίνης)

Στο επίπεδο της έρευνας αιχμής, τα Μεταλλοοργανικά Πλέγματα (Metal-Organic Frameworks - MOFs) και τα Πολυμερή Διασταυρούμενης Σύνδεσης Κυκλοδεξτρίνης (Cyclodextrin-based Polymers) παρουσιάζουν εξαιρετικά αποτελέσματα. Τα MOFs προσφέρουν τεράστια ειδική επιφάνεια (>3000 m²/g) και ρυθμιζόμενο μέγεθος πόρων, επιτρέποντας την επιλεκτική παγίδευση SC-PFAS μέσω ηλεκτροστατικών ελκτικών δυνάμεων εντός των ενδοκρυσταλλικών κοιλοτήτων. Αντίστοιχα, τα πολυμερή κυκλοδεξτρίνης αξιοποιούν μηχανισμούς «υποδοχέα-φιλοξενούμενου» (host-guest macromolecular inclusion), εγκλωβίζοντας τη φθοριωμένη αλυσίδα στο υδρόφοβο εσωτερικό της κοιλότητας της κυκλοδεξτρίνης με εξαιρετικά ταχεία κινητική, η οποία ακολουθεί το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης (pseudo-second-order kinetics) (Zang et al., 2025).

Δ. Αναγέννηση και Διαχείριση Εξαντλημένου Μέσου (Regeneration and Spent Media Management)

Ένα από τα σημαντικότερα μειονεκτήματα των τεχνολογιών προσρόφησης είναι ότι δεν καταστρέφουν τους ρύπους, αλλά τους μεταφέρουν σε μια στερεή ή συμπυκνωμένη υγρή φάση, δημιουργώντας δευτερογενή απόβλητα που απαιτούν αυστηρή περαιτέρω διαχείριση (Stoiber et al., 2020).

- **Επανενεργοποίηση GAC:** Η αναγέννηση του κορεσμένου ενεργού άνθρακα πραγματοποιείται μέσω θερμικής επανενεργοποίησης σε υψικαμίνους σε θερμοκρασίες $>850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Αυτή η διεργασία εξασφαλίζει την καταστροφή των προσροφημένων PFAS (εφόσον η θερμοκρασία και ο χρόνος παραμονής επαρκούν για τη ρήξη του ισχυρού δεσμού C-F), ωστόσο είναι εξαιρετικά ενεργοβόρα (υψηλό OPEX) και οδηγεί σε μηχανική και θερμική φθορά του μέσου. Σε κάθε κύκλο αναγέννησης καταγράφεται απώλεια 5-10% της μάζας του GAC λόγω τριβής, απαιτώντας τη διαρκή αναπλήρωσή του με νέο (παρθένο) υλικό (Capodaglio, 2025).
- **Χημική Έκλυση Ρητινών (IX):** Σε αντίθεση με τον άνθρακα, η αναγέννηση των ρητινών πραγματοποιείται χημικά (in-situ). Η διεργασία απαιτεί ένα ισχυρό μείγμα διαλυτών ικανό να υπερνικήσει τον διττό μηχανισμό προσρόφησης: τυπικά χρησιμοποιείται ένα μείγμα 1-2% ανόργανου άλατος (NaCl ή NH_4Cl) για την αναστροφή της ηλεκτροστατικής έλξης και 70-80% οργανικού διαλύτη (μεθανόλη ή αιθανόλη) για την εξουδετέρωση των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων (Dixit et al., 2021). Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή ενός υγρού εκλούσματος (eluate) ακραίας τοξικότητας, με τις συγκεντρώσεις των PFAS να αγγίζουν επίπεδα χιλιοστογραμμαρίων ανά λίτρο (mg/L). Η διαχείριση αυτού του υγρού απαιτεί τη σύζευξη της μεθόδου με τεχνολογίες καταστροφής (όπως η SCWO), καθιστώντας τον κύκλο ζωής της τεχνολογίας περιβαλλοντικά και οικονομικά επιβαρυνμένο εάν αξιολογηθεί αυτόνομα (Prasetya et al., 2025).

3.1.2 Διαργασίες Μεμβρανών Υψηλής Πίεσης (High-Pressure Membrane Separation)

Η διήθηση μέσω μεμβρανών Αντίστροφης Όσμωσης (Reverse Osmosis - RO) και Νανοδιήθησης (Nanofiltration - NF) αποτελεί την πλέον αξιόπιστη φυσικοχημική τεχνολογία, ικανή να εγγυηθεί σχεδόν καθολικό διαχωρισμό (near-absolute rejection) των PFAS από την υδατική φάση. Σε αντίθεση με τις τεχνολογίες προσρόφησης, οι οποίες στηρίζονται σε χημικές συγγένειες και υφίστανται σταδιακό κορεσμό (breakthrough), οι μεμβράνες λειτουργούν ως ημιπερατοί φυσικοί φραγμοί (semi-permeable physical barriers). Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω της επιβολής υδραυλικής πίεσης (ΔP) η οποία πρέπει να υπερβαίνει τη φυσική οσμωτική πίεση ($\Delta \pi$) του ρυπασμένου διαλύματος (Zang et al., 2025).

Θεμελιώδεις Μηχανισμοί Μεταφοράς και Μαθηματική Μοντελοποίηση

Η μεταφορά μάζας διαμέσου του ενεργού στρώματος των μεμβρανών RO, οι οποίες θεωρητικά στερούνται πραγματικών πόρων (non-porous), διέπεται αυστηρά από το μοντέλο διάχυσης από το διάλυμα (solution-diffusion model). Σύμφωνα με αυτό το θερμοδυναμικό μοντέλο, η ογκομετρική ροή του νερού (J_w σε $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$) και η αντίστοιχη ροή του ρύπου (solute flux, J_s) περιγράφονται από τις θεμελιώδεις εξισώσεις (Tang et al., 2007):

$$J_w = A \cdot (\Delta P - \Delta \pi)$$

$$J_s = B \cdot \Delta C$$

Όπου:

- A : Ο συντελεστής υδροπερατότητας της μεμβράνης (water permeability constant).
- B : Ο συντελεστής περατότητας του ρύπου (PFAS permeability constant).
- ΔP : Η επιβαλλόμενη διαμεμβρανική πίεση (Transmembrane Pressure - TMP).
- $\Delta \pi$: Η διαφορά οσμωτικής πίεσης εκατέρωθεν της μεμβράνης.
- ΔC : Η διαφορά συγκέντρωσης των PFAS μεταξύ τροφοδοσίας και εκροής.

Το ποσοστό απόρριψης ($R\%$) των PFAS υπολογίζεται με βάση τη σχέση:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\%$$

όπου C_p και C_f είναι οι συγκεντρώσεις των PFAS στην εκροή (permeate) και στην τροφοδοσία (feed), αντίστοιχα. Για τα PFAS, ο συντελεστής διάχυσης B είναι απειροελάχιστος σε σχέση με τον συντελεστή A του νερού, γεγονός που οδηγεί σε ακραία υψηλά ποσοστά απόρριψης.

Στις μεμβράνες NF, η δομή είναι λιγότερο συμπαγής (μεγέθη νανοπόρων 1-2 nm), και η μεταφορά περιγράφεται από την πιο σύνθετη εξίσωση Nernst-Planck, η οποία συνυπολογίζει πέραν της διάχυσης και της συναγωγής (convection), και την ηλεκτρομετανάστευση (electromigration) λόγω των ιοντικών φορτίων (Bellona et al., 2004). Η συγκράτηση σε αυτά τα συστήματα βασίζεται σε δύο συνεργιστικούς μηχανισμούς:

1. **Στερεοχημικός Αποκλεισμός (Steric / Size Exclusion):** Αποτελεί τον πρωτεύοντα μηχανισμό απόρριψης. Η ικανότητα της μεμβράνης να αποκλείει φυσικά τον ρύπο αξιολογείται συγκρίνοντας το Οριακό Μοριακό Βάρος Αποκοπής της μεμβράνης (Molecular Weight Cut-Off - MWCO) με το μοριακό βάρος (MW) και την ακτίνα Stokes (r_s) του μορίου PFAS. Οι μεμβράνες RO χαρακτηρίζονται από $MWCO < 100$ Da, ενώ οι τυπικές μεμβράνες NF (π.χ. NF270, NF90) κυμαίνονται από 150 έως 300 Da. Τα LC-PFAS, όπως το PFOS (MW = 500 Da), διαθέτουν υδροδυναμική ακτίνα Stokes περίπου 0,4 - 0,6 nm, η οποία λόγω της υδάτωσης της σουλφονικής τους κεφαλής αυξάνεται σημαντικά (Tang et al., 2007). Λόγω του ογκώδους φθοριωμένου σκελετού, το φυσικό τους μέγεθος είναι συχνά μεγαλύτερο από τη διάμετρο των πόρων της NF, καθιστώντας τη διάχυσή τους θερμοδυναμικά και γεωμετρικά αδύνατη.
2. **Ηλεκτροστατική Απώση (Donnan Exclusion):** Το ενεργό διαχωριστικό στρώμα των λεπτών πολυμερικών μεμβρανών (Thin-Film Composite - TFC) κατασκευάζεται τυπικά από διασταυρούμενο αρωματικό πολυαμίδιο. Αυτό το στρώμα φέρει ένα ισοηλεκτρικό σημείο (Isoelectric Point - IEP) συνήθως γύρω στο pH 3-4. Σε συνθήκες pH > 5.5, που συναντώνται στα υγρά απόβλητα, οι ελεύθερες καρβοξυλικές ομάδες της μεμβράνης αποπρωτονιώνονται, προσδίδοντας στο υλικό έντονα αρνητικό επιφανειακό φορτίο (αρνητικό ζ-δυναμικό). Δεδομένου ότι τα μόρια PFAS είναι ισχυρά οργανικά οξέα ($pK_a <$

1) και βρίσκονται 100% στην ανιονική τους μορφή, αναπτύσσεται ένα ισχυρό πεδίο ηλεκτροστατικής άπωσης Donnan. Η ηλεκτροστατική αυτή ασπίδα λειτουργεί καθοριστικά απωθώντας τα PFAS πριν καν πλησιάσουν τους πόρους (Bellona et al., 2004).

Επίδραση των Λειτουργικών Παραμέτρων και του Μήκους Αλυσίδας

Η απόδοση διαχωρισμού επηρεάζεται άμεσα από τον τύπο της μεμβράνης, την επιβαλλόμενη πίεση και τη χημεία της υδατικής μήτρας:

- **Αντίστροφη Όσμωση (RO):** Σε μια κλασική μελέτη αναφοράς, οι Tang et al. (2007) αξιολόγησαν μεμβράνες RO (όπως η BW30) εφαρμόζοντας Διαμεμβρανικές Πιέσεις (TMP) 15 έως 30 bar. Τα αποτελέσματα απέδειξαν ότι η RO προσφέρει σταθερά ποσοστά απόρριψης >99,5% έως και >99,9% για το σύνολο των PFAS (από C_4 έως C_{12}), ανεξαρτήτως του μήκους αλυσίδας. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι σε πυκνές μεμβράνες RO, ο στερεοχημικός αποκλεισμός (steric hindrance) είναι τόσο ισχυρός, που υποσκελίζει κάθε άλλο φαινόμενο. Η συγκέντρωση των PFAS στην εκροή (permeate) διατηρείται σταθερά σε επίπεδα < 1 ng/L, καλύπτοντας πλήρως το νέο αυστηρό όριο της US EPA (4,0 ng/L).
- **Νανοδιήθηση (NF):** Παρουσιάζει σημαντικά χαμηλότερο OPEX, καθώς λειτουργεί σε πιέσεις 5-15 bar με αυξημένη ειδική ροή (specific flux). Εντούτοις, η λειτουργία της είναι εξόχως ευαίσθητη στο μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και την ιοντική ισχύ του νερού. Για τα **LC-PFAS** (π.χ. PFHxS, PFOS), η απόρριψη αγγίζει το 98-99% λόγω του επαρκούς στερεοχημικού φραγμού. Αντίθετα, για τα **SC-PFAS** (όπως το PFBA και το PFPeA), τα οποία διαθέτουν μικρότερο μοριακό βάρος (π.χ. PFBA = 214 Da), η απόρριψη μειώνεται σημαντικά στο 70-85% (Tshangana et al., 2025). Το φαινόμενο αυτό επιδεινώνεται ραγδαία σε μήτρες με υψηλή αλατότητα: ανόργανα κατιόντα (π.χ. Na^+ , Ca^{2+}) δρουν δημιουργώντας "ασπίδα" γύρω από το αρνητικό φορτίο της μεμβράνης (electrostatic screening), εξουδετερώνοντας το φαινόμενο Donnan και επιτρέποντας στα μικρά PFAS να διαπεράσουν τη χαλαρή δομή των πόρων (Bellona et al., 2004).

Λειτουργικοί Περιορισμοί: Υποβάθμιση της μεμβράνης (Fouling) και η πρόκληση σχηματισμού άλμης "Brine"

Η εφαρμογή των μεμβρανών υψηλής πίεσης σε συστήματα πλήρους κλίμακας προσκρούει σε δύο θεμελιώδη και δαπανηρά προβλήματα της μηχανικής διαχωρισμών:

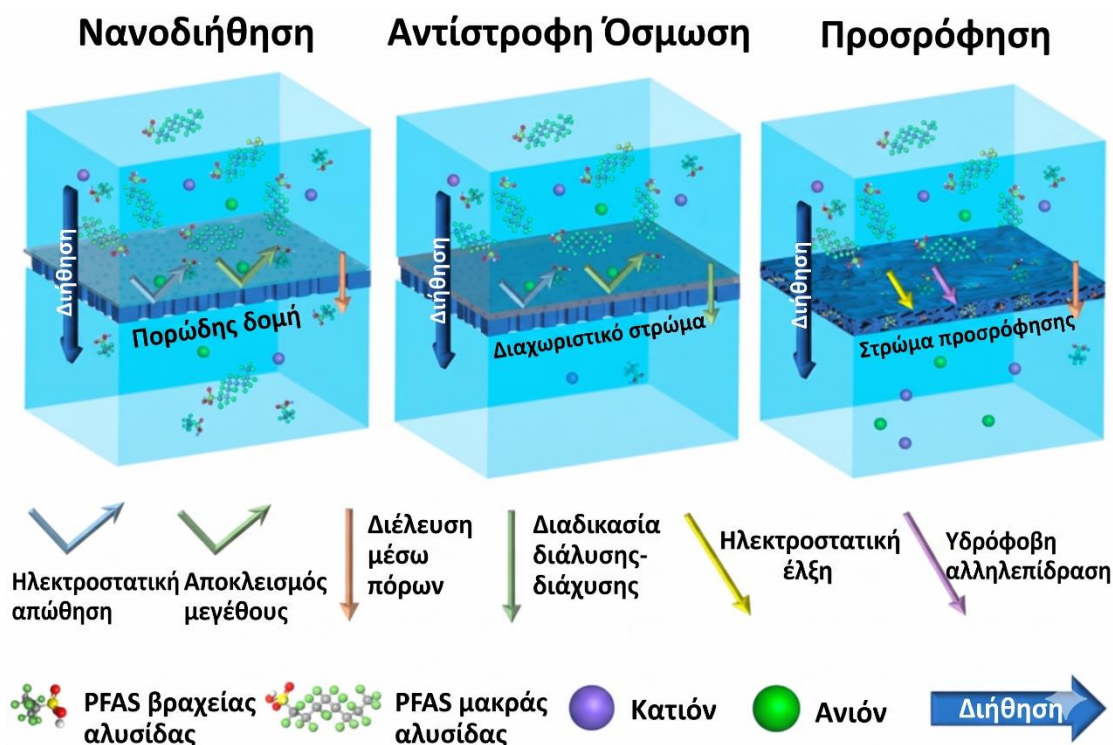
1. Συγκέντρωση Πόλωσης (Concentration Polarization) & Φαινόμενα

Fouling: Κατά τη συνεχή διήθηση, τα μακρομόρια, τα ανόργανα άλατα και τα μόρια PFAS συσσωρεύονται ραγδαία στο οριακό στρώμα (hydrodynamic boundary layer) στην επιφάνεια της μεμβράνης. Λόγω του ισχυρά αμφίφιλου και επιφανειοδραστικού χαρακτήρα των PFAS, οι φθοριωμένες αλυσίδες τους προσροφώνται μέσω υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων πάνω στο πολυαμίδιο της μεμβράνης (Tang et al., 2007). Το πρόβλημα εντείνεται παρουσία Φυσικής Οργανικής Ύλης (NOM) και δισθενών κατιόντων (π.χ. Ca^{2+}). Τα ιόντα ασβεστίου λειτουργούν ως "γέφυρες" (cation bridging mechanism), ενώνοντας την αρνητικά φορτισμένη μεμβράνη με τις αρνητικά φορτισμένες κεφαλές των PFAS και της NOM, δημιουργώντας ένα εξαιρετικά πυκνό, συνεκτικό στρώμα επικάλυψης (cake layer). Το φαινόμενο αυτό (fouling) αυξάνει δραματικά την τοπική οσμωτική πίεση, προκαλώντας κατακόρυφη πτώση της ροής νερού (flux decline) και επιβάλλει τη διενέργεια συχνών, καταπονητικών χημικών καθαρισμών (CIP), οι οποίοι μειώνουν εκθετικά τον χρόνο ζωής της μεμβράνης (Hussain et al., 2025).

2. Διαχείριση Συμπυκνώματος (Retentate / Reject Brine Management): Η

Αντίστροφη Όσμωση δεν αποτελεί τεχνολογία καταστροφής (zero-degradation process). Ο συντελεστής ανάκτησης (recovery rate) των βιομηχανικών συστημάτων RO κυμαίνεται τυπικά στο 75-85%. Αυτό σημαίνει ότι το 15% έως 25% του συνολικού όγκου της τροφοδοσίας απορρίπτεται αδιάκοπα ως ένα υγρό ρεύμα-απόβλητο (brine) υψηλής πυκνότητας (Zang et al., 2025). Το ρεύμα αυτό είναι εξαιρετικά αλατούχο και εγκλωβίζει το 100% της μάζας των PFAS, με τις συγκεντρώσεις τους να έχουν αυξηθεί κατά 4 έως 6 φορές (Concentration Factor) σε σχέση με την εισροή. Η πρακτική της άμεσης διάθεσης του brine σε ωκεανούς ή βαθιές γεωτρήσεις (deep well injection) αντιμετωπίζει πλέον καθολική απαγόρευση από τη σύγχρονη ευρωπαϊκή νομοθεσία, καθώς συνιστά απλή μετατόπιση της ρύπανσης. Συνεπώς, τα συστήματα RO/NF καθίστανται

σήμερα βιώσιμα μόνο ως στάδια προ-συμπύκνωσης σε έναν ευρύτερο κύκλο επεξεργασίας (Treatment Train), όπου η τοξική άλμη-brine τροφοδοτείται υποχρεωτικά σε διατάξεις θερμικής, ηλεκτροχημικής ή υπερηχητικής καταστροφής για την τελική ρήξη του δεσμού C-F (Capodaglio, 2025).



Σχήμα 3.2 Αρχή λειτουργίας και μηχανισμοί απομάκρυνσης των PFAS μέσω μεμβρανών. Διακρίνονται οι διεργασίες Νανοδιήθησης (NF) και Αντίστροφης Όσμωσης (RO), όπου η συγκράτηση επιτυγχάνεται συνδυαστικά μέσω στερεοχημικού αποκλεισμού (size exclusion) και ηλεκτροστατικής άπωσης (Hussain et al., 2025).

3.1.3 Επίπλευση διαλυμένου αέρα με σχηματισμό αφρού (Foam Fractionation / SAFF)

Η επίπλευση διαλυμένου αέρα με σχηματισμό Αφρού Ενεργής Επιφάνειας (Surface Active Foam Fractionation - SAFF), συνιστά μια καινοτόμο, αναδυόμενη τεχνολογία διαχωρισμού μέσω διεπιφανειακής μεταφοράς μάζας. Σε αντίθεση με τις μεμβράνες (RO/NF) ή τον ενεργό άνθρακα (GAC), που είναι εξαιρετικά ευάλωτα στο οργανικό φορτίο, η SAFF αναδεικνύεται ως η βέλτιστη διαθέσιμη λύση (BAT) για την επεξεργασία εξαιρετικά πολύπλοκων και υψηλού φορτίου επιβαρυνμένων υδατικών μητρώων, όπως τα στραγγίσματα XYTA (landfill leachates) και τα υπόγεια ύδατα που

έχουν υποστεί μεγάλη ρύπανση από αφρούς πυρόσβεσης (AFFF impacted groundwater) (McDonough et al., 2022).

Θερμοδυναμική της Διεπιφάνειας και Ισόθερμη Gibbs

Η μέθοδος διαφοροποιείται θεμελιωδώς από τις κλασικές τεχνικές, καθώς δεν χρησιμοποιεί κανένα στερεό προσροφητικό μέσο, αλλά βασίζεται αποκλειστικά στον έντονα αμφίφιλο και επιφανειοδραστικό (surfactant-like) χαρακτήρα των ίδιων των μορίων PFAS.

Η θερμοδυναμική κινητήριος δύναμη της διεργασίας περιγράφεται από την Εξίσωση Ισόθερμης Προσρόφησης του Gibbs (Gibbs Adsorption Isotherm):

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C}$$

Όπου:

- Γ : Η επιφανειακή αύξηση συγκέντρωσης (surface excess concentration), δηλαδή η συγκέντρωση των PFAS στη διεπιφάνεια (mol/m^2).
- R : Η παγκόσμια σταθερά των αερίων.
- T : Η απόλυτη θερμοκρασία.
- γ : Η επιφανειακή τάση του διαλύματος (N/m).
- C : Η συγκέντρωση των PFAS στον κύριο όγκο του υγρού (bulk liquid).

Δεδομένου ότι τα PFAS (λόγω του φθορίου) μειώνουν δραστικά την επιφανειακή τάση του νερού ($d\gamma/d \ln C < 0$), η επιφανειακή συγκέντρωση Γ λαμβάνει θετικές τιμές. Αυτό σημαίνει ότι τα μόρια τείνουν αυθόρμητα να μεταναστεύουν από τον κύριο όγκο του διαλύματος και να συσσωρεύονται (pack) στις διεπιφάνειες αερίου-υγρού, προκειμένου να ελαχιστοποιήσουν την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος.

Ρευστοδυναμική Αντιδραστήρα και Συμπύκνωση Αφρού

Στην πράξη, μικροφουσαλίδες αέρα ή αζώτου (μικροφουσαλίδες αυστηρά ελεγχόμενης διαμέτρου 100-500 μm) διαχέονται από τον πυθμένα μιας κατακόρυφης στήλης μέσω ειδικών διαχυτών. Η χρήση μικροφουσαλίδων μεγιστοποιεί την ειδική επιφάνεια ($a =$

$6/d_b$), προσφέροντας τεράστιο εμβαδόν διεπιφάνειας (air-water interface) για την προσκόλληση των ρύπων (Capodaglio, 2025).

Κατά την επαφή, τα μόρια των PFAS προσανατολίζονται γεωμετρικά: η εξαιρετικά υδρόφοβη και λιπόφοβη φθοριωμένη αλυσίδα (C-F) εισχωρεί στο εσωτερικό της αέριας φυσαλίδας, ενώ η υδρόφιλη πολική κεφαλή (π.χ. $-COO^-$, $-SO_3^-$) παραμένει αγκιστρωμένη στο νερό, σταθεροποιώντας το υμένιο της φυσαλίδας. Καθώς οι φυσαλίδες ανέρχονται λόγω άνωσης (η ταχύτητά τους προσεγγίζεται από τον νόμο του Stokes), λειτουργούν ως "κινητοί φορείς". Στην κορυφή της στήλης, σχηματίζεται ένας πυκνός αφρός. Μέσω βαρυτικής αποστράγγισης (film drainage), η περίσσεια νερού επιστρέφει στη στήλη, καθιστώντας τον αφρό (foamate) ακόμα πιο ξηρό και συμπυκνωμένο (Tshangana et al., 2025). Ο αφρός αυτός συλλέγεται τελικά μέσω συστημάτων υποπίεσης (vacuum extraction).

Η αποδοτικότητα της SAFF εκφράζεται μέσω του Συντελεστή Εμπλουτισμού (Enrichment Factor - EF):

$$EF = \frac{C_{foamate}}{C_{feed}}$$

Βιβλιογραφικά, η SAFF επιτυγχάνει ακραίους Συντελεστές Εμπλουτισμού, οι οποίοι συχνά υπερβαίνουν το 10.000 έως και 50.000. Αυτό μεταφράζεται σε έναν τεράστιο Συντελεστή Μείωσης Όγκου (Volume Reduction Factor - VRF), επιτρέποντας τη μείωση του προς καταστροφή αποβλήτου κατά 99,9% (Cooper, 2024).

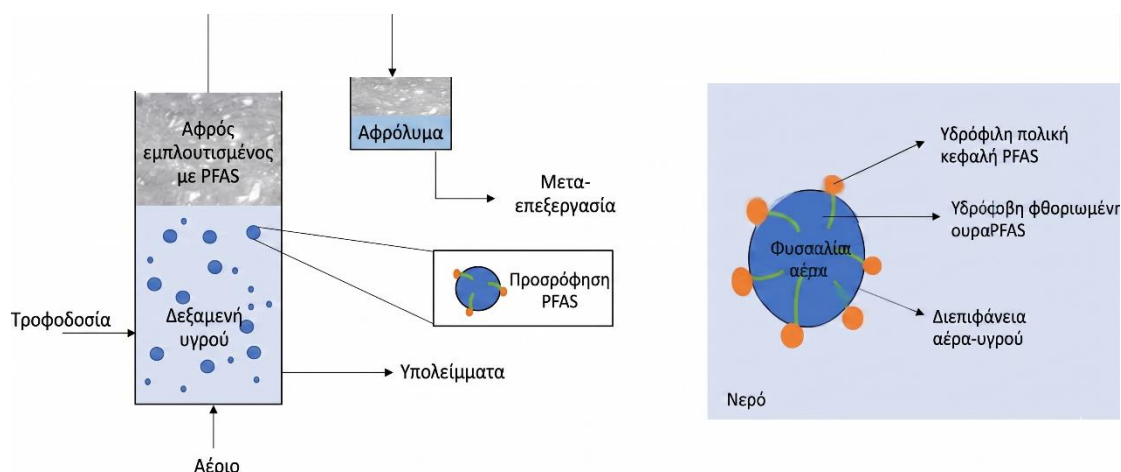
Επίδραση Μήκους Αλυσίδας και Στρατηγικές Κατιονικών Προσθέτων

Η κρίσιμη αδυναμία της τεχνολογίας SAFF έγκειται στην ισχυρή εξάρτησή της από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας των ρύπων:

- **LC-PFAS (π.χ. PFOS, PFOA, PFHxS):** Διαθέτουν υψηλή υδροφοβικότητα, συνεπώς δρουν ως ισχυρά επιφανειοδραστικά. Μεταναστεύουν ταχύτατα στις φυσαλίδες, επιτρέποντας στη SAFF να επιτύχει εντυπωσιακές αποδόσεις απομάκρυνσης >99%.
- **SC-PFAS (π.χ. PFBA, PFBS):** Οι ενώσεις μικρής αλυσίδας είναι εξαιρετικά υδρόφιλες και δεν παρουσιάζουν ισχυρή θερμοδυναμική τάση προσρόφησης στη διεπιφάνεια των φυσαλίδων. Η απόδοσή τους με απλή κλασμάτωση αφρού

κατακρημνίζεται, φτάνοντας συχνά κάτω από το 30% ή απαιτώντας εξαιρετικά μεγάλους χρόνους αερισμού (McDonough et al., 2022).

Η Χημεία των συν-επιφανειοδραστικών αφριστικών (Co-surfactants): Για την επίλυση αυτού του προβλήματος και την επίτευξη καθολικής απομάκρυνσης, η σύγχρονη βιομηχανική πρακτική εφαρμόζει την προσθήκη εγκεκριμένων κατιονικών επιφανειοδραστικών υδρογονανθράκων, όπως το βρωμιούχο κετυλοτριμεθυλαμμώνιο (CTAB) ή πολυμερή (όπως το polyDADMAC). Η χημική λογική βασίζεται στην ηλεκτροστατική συμπλοκοποίηση (electrostatic complexation): Η θετικά φορτισμένη κεφαλή του κατιονικού προσθέτου (N^+) συνδέεται άμεσα με την αρνητική ανιονική κεφαλή του SC-PFAS. Το προκύπτον ηλεκτρικά ουδέτερο σύμπλοκο διαθέτει πλέον μια τεράστια, εξαιρετικά υδρόφοβη ουρά υδρογονάνθρακα, η οποία προσροφάται ακαριαία στις φυσαλίδες του αέρα. Με αυτή τη στρατηγική "λαθρεπιβάτη" (piggy-backing), τα SC-PFAS παρασύρονται στον αφρό, αυξάνοντας την απόδοση απομάκρυνσής τους από το 30% στο >95% (Hussain et al., 2025). Το τελικό ρεύμα υπερ-συμπυκνωμένου αφρού προωθείται πλέον σε αντιδραστήρες (όπως το Πλάσμα) για πλήρη καταστροφή (zero liquid discharge philosophy).



Σχήμα 3.3 Επίπλευση διαλυμένου αέρα με σχηματισμό αφρού για την αφαίρεση των PFAS. (We et al., 2023)

3.2 Προηγμένες Καταστροφικές Τεχνολογίες (Διεργασίες Πλήρους Ανοργανοποίησης)

Στον αντίποδα των φυσικοχημικών διαχωρισμών (οι οποίοι απλώς μετατοπίζουν τη ρύπανση σε ένα δευτερογενές ρεύμα αποβλήτου), οι καταστροφικές τεχνολογίες στοχεύουν στην οριστική επίλυση του περιβαλλοντικού προβλήματος. Ο στόχος είναι η διάσπαση των δεσμών C-C και, κυρίως, του εξαιρετικά ισχυρού δεσμού άνθρακα-φθορίου (C-F), του οποίου η Ενέργεια Διάσπασης (Bond Dissociation Energy - BDE) κυμαίνεται μεταξύ 450 και 544 kJ/mol, καθιστώντας τον τον ισχυρότερο απλό δεσμό στην οργανική χημεία (Kucharzyk et al., 2015).

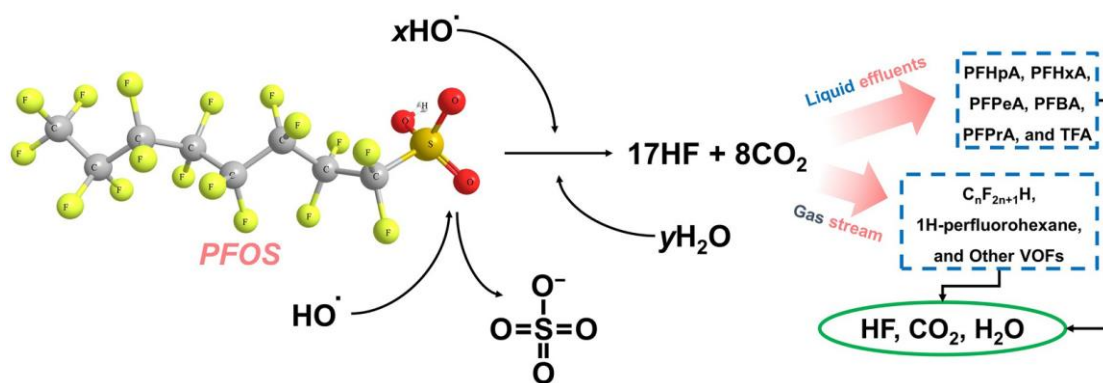
Η επιτυχής εφαρμογή αυτών των τεχνολογιών οδηγεί στην πλήρη ανοργανοποίηση (mineralization) των PFAS. Η ιδεατή θερμοδυναμική κατάληξη της διεργασίας περιγράφεται από την ακόλουθη γενική στοιχειομετρική αντίδραση οξείδωσης:



Η μετατροπή του τοξικού μορίου σε αβλαβή ανόργανα ιόντα φθορίου (F^-) και αέριο διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί τον απώτερο σκοπό της σύγχρονης περιβαλλοντικής μηχανικής (Capodaglio, 2025).

3.2.1 Υδροθερμικές Διεργασίες και Υπερκρίσιμη Οξείδωση Νερού (SCWO)

Η Υπερκρίσιμη Οξείδωση Νερού (Supercritical Water Oxidation - SCWO) αποτελεί μία από τις ελάχιστες τεχνολογίες πλήρους καταστροφής που έχουν επιδείξει σταθερή λειτουργία σε ημι-βιομηχανική κλίμακα (Επίπεδο Ετοιμότητας: TRL 6-7). Η τεχνολογία αυτή είναι ιδανική για τη διαχείριση εξαιρετικά συμπυκνωμένων υγρών αποβλήτων (όπως τα στραγγίσματα XYTA) και υγρών συμπυκνωμάτων (brines ή eluates) που προέρχονται από συστήματα αντίστροφης όσμωσης ή την αναγέννηση ρητινών (Krause et al., 2022).

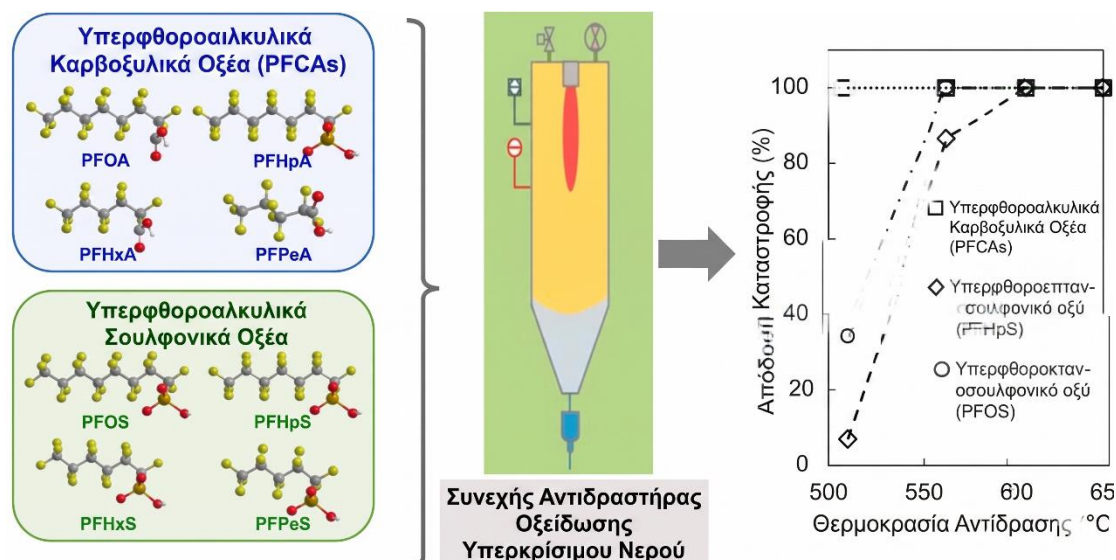


Σχήμα 3.4 Μηχανισμός θερμικής αποικοδόμησης των PFAS (π.χ. σε συνθήκες Υπερκρίσιμης Οξείδωσης). Απεικονίζεται η διαδοχική απόσπαση ομάδων $-\text{CF}_2$ ("unzipping") και η τελική ανοργανοποίηση σε αβλαβή ανόργανα ιόντα (Prasetya et al., 2025).

Θερμοδυναμική και Φυσικοχημεία του Υπερκρίσιμου Νερού

Ο πυρήνας της τεχνολογίας βασίζεται στη δραματική μεταβολή των ιδιοτήτων του νερού όταν αυτό θερμανθεί και συμπιεστεί πέραν του θερμοδυναμικού κρίσιμου σημείου του (κρίσιμη θερμοκρασία $T_c > 374^\circ\text{C}$ και κρίσιμη πίεση $P_c > 22,1\text{ MPa}$). Η διηλεκτρική σταθερά πέφτει στο <5 , δημιουργώντας έναν μη-πολικό διαλύτη όπου τα PFAS οξειδώνονται ακαριαία. Ο μηχανισμός "unzipping" προκαλεί αποφοθρίωση $>99,99\%$ σε $t < 30\text{sec}$. Τα κύρια μειονεκτήματα αφορούν το ακραίο CAPEX λόγω διάβρωσης (απαιτούνται κράματα Inconel) και την έμφραξη από άλατα (Krause et al., 2022).

Υπό αυτές τις ακραίες συνθήκες, το τρισδιάστατο πλέγμα των δεσμών υδρογόνου καταρρέει πλήρως.



Σχήμα 3.5 Καταστροφή και αποφθορίωση της μήτρας PFAS σε αντιδραστήρα οξείδωσης υπερκρίσιμου νερού συνεχούς ροής (Conrad Austin et al, 2023)

Οι φυσικοχημικές μεταβολές είναι ριζικές:

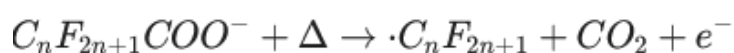
- **Μείωση Διηλεκτρικής Σταθεράς:** Η διηλεκτρική σταθερά (ϵ) του νερού πέφτει κατακόρυφα από το 78 (σε θερμοκρασία δωματίου) σε τιμές μικρότερες του 5 (ανάλογες με αυτές του βενζολίου ή του εξανίου).
- **Ιοντικό Γινόμενο (K_w):** Το ιοντικό γινόμενο του νερού κατακρημνίζεται, μετατρέποντας το νερό από έναν ιοντικό διαλύτη σε ένα καθαρά ριζικό μέσο αντιδράσεων.
- **Εκμηδένιση Διεπιφανειών:** Το υπερκρίσιμο νερό συμπεριφέρεται πλέον ως μη-πολικός οργανικός διαλύτης. Καθίσταται πλήρως και σε κάθε αναλογία αναμίξιμο (completely miscible) τόσο με τις υδρόφοβες αλυσίδες των PFAS όσο και με τα αέρια οξειδωτικά μέσα (όπως το υγρό/αέριο O_2 ή ο πεπιεσμένος αέρας).

Η δημιουργία αυτής της ενιαίας, ομοιογενούς (single-phase) κατάστασης εξαλείφει τις διεπιφάνειες υγρού-αερίου. Αυτό πρακτικά εκμηδενίζει τις αντιστάσεις μεταφοράς μάζας (mass transfer limitations) που βάζουν περιορισμούς στα συμβατικά συστήματα οξείδωσης, επιτρέποντας στις αντιδράσεις να προχωρήσουν με ασύλληπτες ταχύτητες (Pinkard et al., 2021).

Κινητική και Μηχανισμός Αλυσιδωτής Αντίδρασης ("Unzipping")

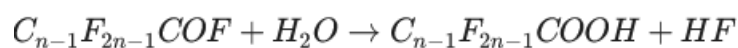
Η αποικοδόμηση των PFAS υπό συνθήκες SCWO (τυπικά στους 550-650 °C) ακολουθεί κινητική ψευδο-πρώτης τάξης, με την ενέργεια ενεργοποίησης (Ea) για το PFOS να υπολογίζεται στα 100-120 kJ/mol. Η καταστροφή δεν συντελείται μέσω τυχαίων ριζικών επιθέσεων, αλλά ακολουθεί ένα αυστηρά δομημένο μονοπάτι (Prasetya et al., 2025):

1. **Πυρηνόφιλη Υποκατάσταση / Θερμική Ρήξη:** Η αντίδραση εκκινεί είτε μέσω θερμικής ομολυτικής ρήξης είτε μέσω πυρηνόφιλης επίθεσης ιόντων OH^- στο ηλεκτρονιόφιλο άτομο άνθρακα της πολικής κεφαλής ($-COO^-$ ή $-SO_3^-$). Η κεφαλή αποκόπτεται βίαια εκλύοντας CO_2 ή θειικά ιόντα (SO_4^{2-}), αφήνοντας μια εξαιρετικά ασταθή υπερφθοροαλκυλική ρίζα:



2. **Οξείδωση και Σχηματισμός Ακυλοφθοριδίου:** Η παραγόμενη υπερφθοροαλκυλική ρίζα ($\cdot C_nF_{2n+1}$) αντιδρά ακαριαία με το άφθονο διαλυμένο οξυγόνο (O_2) της υπερκρίσιμης φάσης, σχηματίζοντας μια υπεροξυ-ρίζα ($C_nF_{2n+1}O_2$). Μέσω διαδοχικών ενδομοριακών αναδιατάξεων, η ρίζα αυτή αποσυντίθεται προς ένα υπερφθοροακυλοφθορίδιο ($C_{n-1}F_{2n-1}COF$).

3. **Υδρόλυση και Διαδοχική Αποφθορίωση ("Unzipping"):** Το ακυλοφθορίδιο υδρολύεται τάχιστα από το υπερκρίσιμο νερό, αποβάλλοντας ένα μόριο υδροφθορικού οξέος (HF) και παράγοντας ένα νέο καρβοξυλικό PFAS με ένα άτομο άνθρακα λιγότερο (C_{n-1}):



Ο νέος, βραχύτερος ρύπος εισέρχεται ξανά στο Στάδιο 1. Ο κύκλος αυτός επαναλαμβάνεται αλυσιδωτά (διαδοχικό "stripping" των ομάδων $-CF_2$ σαν άνοιγμα φερμουάρ - "unzipping") μέχρι την πλήρη ανοργανοποίηση όλου του ανθρακικού σκελετού.

Λόγω της απουσίας περιορισμών μεταφοράς μάζας, η SCWO επιτυγχάνει ποσοστά αποφθορίωσης >99,99% σε χρόνους παραμονής (residence times) μόλις 10 έως 30 δευτερολέπτων, αποτελώντας την ταχύτερη διαθέσιμη καταστροφική τεχνολογία.

Αυτοθερμική Λειτουργία και Συν-καύσιμα (Autothermal Operation)

Ένα κρίσιμο στοιχείο για τη βιωσιμότητα της SCWO είναι το ενεργειακό ισοζύγιο. Τα υδατικά απόβλητα περιέχουν PFAS σε συγκεντρώσεις (ακόμη και μετά από συμπύκνωση) που σπάνια ξεπερνούν τα 1-5 g/L. Η θερμότητα καύσης (heat of combustion) αυτής της μικρής μάζας οργανικού υλικού δεν αρκεί για να συντηρήσει θερμοκρασίες $>500\text{ }^{\circ}\text{C}$, απαιτώντας ακριβή εξωτερική θέρμανση. Για να καταστεί η διεργασία οικονομικά βιώσιμη, εισάγονται συν-καύσιμα (co-fuels), όπως μεθανόλη, αιθανόλη ή ισοπροπανόλη, σε συγκεντρώσεις 5-10% (Pinkard et al., 2021). Στην περίπτωση αναγέννησης ρητινών, η μεθανόλη που χρησιμοποιείται ως εκλούστης δρα ιδανικά ως συν-καύσιμο. Η βίαιη εξώθερμη οξείδωση της μεθανόλης στο υπερκρίσιμο νερό εκλύει τεράστια ποσά ενέργειας, επιτρέποντας στον αντιδραστήρα να λειτουργήσει σε αυτοθερμική (autothermal) κατάσταση, εκμηδενίζοντας το ενεργειακό κόστος λειτουργίας (OPEX) της θέρμανσης.

Προκλήσεις Μηχανικού Σχεδιασμού: Διάβρωση και Κατακρήμνιση Αλάτων

Η βιομηχανική εφαρμογή της SCWO, ωστόσο, παρεμποδίζεται από δύο τεράστιες κατασκευαστικές προκλήσεις, οι οποίες αυξάνουν δραματικά το κόστος (CAPEX):

- **Διάβρωση (Corrosion):** Η πλήρης διάσπαση των PFAS απελευθερώνει 100% της μάζας του φορτίου ως ιόντα F^{-} . Σε συνδυασμό με το H^{+} του νερού, παράγονται τεράστιες ποσότητες Υδροφθορικού οξέος (HF). Σε θερμοκρασίες $>500\text{ }^{\circ}\text{C}$ και παρουσία ισχυρών οξειδωτικών (O_2), το μίγμα διαβρώνει ταχύτατα τους κοινούς ανοξείδωτους χάλυβες (π.χ. 316L), μετατρέποντας τον σίδηρο και το χρώμιο σε διαλυτά φορτιούχα σύμπλοκα. Η κατασκευή του αντιδραστήρα απαιτεί αποκλειστικά τη χρήση υπερ-κραμάτων νικελίου (Inconel 625, Hastelloy C-276) ή εσωτερικών κεραμικών επενδύσεων/τιτανίου, αυξάνοντας σημαντικά το κόστος.
- **Καθίζηση Αλάτων (Salt Plugging):** Όπως προαναφέρθηκε, η διηλεκτρική σταθερά του υπερκρίσιμου νερού είναι <5 . Κατά συνέπεια, τα συνυπάρχοντα ανόργανα άλατα του αποβλήτου (όπως το θειικό νάτριο Na_2SO_4 , το φορτιούχο νάτριο NaF ή άλατα ασβεστίου) καθίστανται ακαριαία **αδιάλυτα** και κατακρημνίζονται. Η επικάθεισή τους (scaling) στα τοιχώματα προκαλεί ταχύτατη έμφραξη (plugging) των σωληνώσεων και πτώση της θερμικής μεταφοράς. Η σύγχρονη βιομηχανική έρευνα αντιμετωπίζει το φαινόμενο αυτό

μέσω Αντιδραστήρων Διαπνέοντος Τοιχώματος (Transpiring Wall Reactors - TWR), όπου κρύο, καθαρό νερό εισάγεται συνεχώς μέσω ενός πορώδους εσωτερικού τοιχώματος, δημιουργώντας ένα ψυχρό προστατευτικό φιλμ που διαλύει τα άλατα πριν αυτά προλάβουν να επικαθίσουν στο μέταλλο (Krause et al., 2022).

3.2.2 Υδροθερμική Αλκαλική Κατεργασία (Hydrothermal Alkaline Treatment - HALT)

Η Υδροθερμική Αλκαλική Κατεργασία (Hydrothermal Alkaline Treatment - HALT) αποτελεί μία από τις πλέον καινοτόμες και ραγδαία εξελισσόμενες θερμοχημικές τεχνολογίες πλήρους καταστροφής. Η μέθοδος αναπτύχθηκε στοχευμένα για να υπερκεράσει τα δύο θεμελιώδη μειονεκτήματα της Υπερκρίσιμης Οξείδωσης Νερού (SCWO): τις ακραίες ενεργειακές απαιτήσεις θέρμανσης και κυρίως την καταστροφική διάβρωση των αντιδραστήρων από το παραγόμενο υδροφθορικό οξύ (HF) (Krause et al., 2022).

Θερμοδυναμικές (Υποκρίσιμες) Συνθήκες και ο Ρόλος των Αλκαλίων

Σε αντίθεση με τη SCWO, η τεχνολογία HALT δεν απαιτεί την παρουσία οξειδωτικών μέσων (όπως το O_2 ή το H_2O_2) και λειτουργεί σε ηπιότερες, υποκρίσιμες συνθήκες (subcritical conditions). Ο αντιδραστήρας διατηρείται σε θερμοκρασίες κάτω από το κρίσιμο σημείο του νερού, τυπικά μεταξύ 300 °C και 350 °C, και σε πιέσεις 15 - 20 MPa, διατηρώντας το νερό στην υγρή του φάση (Zang et al., 2025).

Ο πυρήνας της μεθόδου είναι η προσθήκη μεγάλης ποσότητας ισχυρών αλκαλικών αντιδραστηρίων, κατά κύριο λόγο Υδροξειδίου του Νατρίου (NaOH) ή Υδροξειδίου του Καλίου (KOH), δημιουργώντας ένα περιβάλλον εξαιρετικά υψηλού pH (συνήθως > 13). Κάτω από αυτές τις θερμοδυναμικές συνθήκες, το υγρό νερό εμφανίζει αυξημένο ιοντικό γινόμενο (K_w), διευκολύνοντας δραστικά τις αντιδράσεις υδρόλυσης. Το αλκαλικό μέσο δρα ως καταλύτης και αντιδραστήριο ταυτόχρονα, μειώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) που απαιτείται για τη ρήξη του ισχυρού δεσμού άνθρακα-φθορίου (C-F) (Wu et al., 2025).

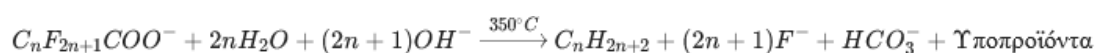
Μηχανισμός Αποικοδόμησης: Πυρηνόφιλη Προσβολή και Ανταλλαγή H/F

Η διάσπαση των PFAS μέσω της διεργασίας HALT δεν βασίζεται σε ριζικούς μηχανισμούς (radical pathways) όπως συμβαίνει στις AOPs, αλλά σε διαδοχικές χημικές υποκαταστάσεις. Ο μηχανισμός εκτυλίσσεται σε δύο διακριτά, ταχύτατα στάδια:

Στάδιο 1ο: Αποκοπή της Πολικής Κεφαλής (Headgroup Cleavage): Η υψηλή συγκέντρωση ιόντων υδροξυλίου (OH^-) προκαλεί μια ισχυρή πυρηνόφιλη προσβολή (nucleophilic attack) στο ηλεκτρονιόφιλο άτομο άνθρακα της πολικής ομάδας του μορίου PFAS. Για τα υπερφθοριοκαρβοξυλικά οξέα (PFCAs), όπως το PFOA, η αντίδραση προκαλεί αλκαλική αποκαρβοξυλίωση (decarboxylation), αποκόπτοντας την κεφαλή και απελευθερώνοντας ανθρακικά ιόντα (CO_3^{2-}). Για τα σουλφονικά οξέα (PFSA), όπως το PFOS, η αντίδραση οδηγεί σε αποσουλφονίωση (desulfonation), απελευθερώνοντας θειικά ιόντα (SO_4^{2-}).

Στάδιο 2ο: Ανταλλαγή Υδρογόνου/Φθορίου (H/F Exchange): Μετά την απώλεια της κεφαλής, το υπερφθοροαλκυλικό ανιόν που απομένει είναι εξαιρετικά ασταθές στο υποκρίσιμο αλκαλικό περιβάλλον. Τότε ξεκινά ο κύριος μηχανισμός της HALT, δηλαδή Ανταλλαγή Υδρογόνου/Φθορίου (Hydrogen/Fluorine Exchange). Μέσω διαδοχικών υδρολυτικών επιθέσεων, τα άτομα φθορίου (F) του ανθρακικού σκελετού αντικαθίστανται σταδιακά από άτομα υδρογόνου (H) που προέρχονται από το νερό.

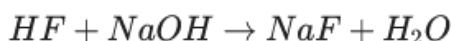
Η συνολική στοιχειομετρική αντίδραση (απλοποιημένη για τα PFCAs) καταλήγει στη μετατροπή της φθοριωμένης αλυσίδας σε απλούς υδρογονάνθρακες (αλκάνια), με ταυτόχρονη απελευθέρωση όλων των ατόμων φθορίου με τη μορφή ανόργανων ιόντων φθορίου (F^-):



Επίλυση του Προβλήματος της Διάβρωσης (Corrosion Mitigation)

Το κρίσιμότερο πλεονέκτημα της τεχνολογίας HALT σε βιομηχανική κλίμακα (CAPEX) είναι η εγγενής λύση του προβλήματος της διάβρωσης. Καθώς τα άτομα φθορίου αποκόπτονται, δεν σχηματίζουν το εξαιρετικά διαβρωτικό Υδροφθορικό Οξύ (HF) που παράγεται στην SCWO. Αντιθέτως, τα απελευθερούμενα ιόντα F^- αντιδρούν ακαριαία με την περίσσεια των κατιόντων νατρίου (Na^+) από το NaOH (ή καλίου),

σχηματίζοντας αμέσως Φθοριούχο Νάτριο (NaF), το οποίο είναι ένα σταθερό και μη διαβρωτικό άλας:



Η άμεση in-situ εξουδετέρωση του φθορίου επιτρέπει την κατασκευή των αντιδραστήρων HALT από συμβατικά κράματα ανοξειδώτου χάλυβα (π.χ. SS 316), αποφεύγοντας τα πανάκριβα υπερ-κράματα τιτανίου ή Inconel, μειώνοντας το κόστος κατασκευής (CAPEX) σε κλάσμα αυτού της SCWO (Capodaglio, 2025).

Αποδόσεις Αποφθορίωσης και η Λύση στο TFA (USC-PFAS)

Βιβλιογραφικά, η μέθοδος HALT καταγράφει ποσοστά πλήρους αποφθορίωσης (defluorination ratios) >99% για LC-PFAS, εντός χρόνων παραμονής 30-90 λεπτών. Το πιο σημαντικό, όμως, είναι η απόδοσή της στις ενώσεις υπερ-μικρής αλυσίδας (USC-PFAS). Σύμφωνα με την πρόσφατη έρευνα των Wu et al. (2025), η HALT είναι ίσως η μοναδική θερμοχημική τεχνολογία που καταφέρνει να διασπάσει οριστικά τον ακραία ανθεκτικό δεσμό του Τριφθοροοξικού Οξέος (TFA), μετατρέποντάς το πλήρως σε φθοριούχα άλατα.

Λόγω αυτών των χαρακτηριστικών, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (US EPA) προωθεί επιθετικά την τεχνολογία, η οποία πλέον δοκιμάζεται επιτυχώς σε κινητές μονάδες πεδίου (TRL 7-8), καθιστώντας την ιδανική για την in-situ καταστροφή τοξικών συμπυκνωμάτων από RO (brines) και εξαντλημένων ρητινών.

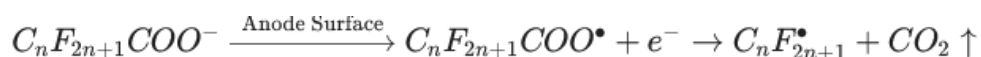
3.2.3 Ηλεκτροχημική Οξείδωση (Electrochemical Oxidation - EO)

Η Ηλεκτροχημική Οξείδωση (EO) αποτελεί την πλέον υποσχόμενη "πράσινη" τεχνολογία πλήρους καταστροφής, κυρίως λόγω του συμπαγούς σχεδιασμού της, της απουσίας εξωτερικών χημικών αντιδραστηρίων και της ικανότητάς της να λειτουργεί σε φυσιολογικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (ambient T, P). Στην EO, η κινητήριος δύναμη για τη διάσπαση του μορίου παρέχεται αποκλειστικά από την επιβολή ηλεκτρικού ρεύματος.

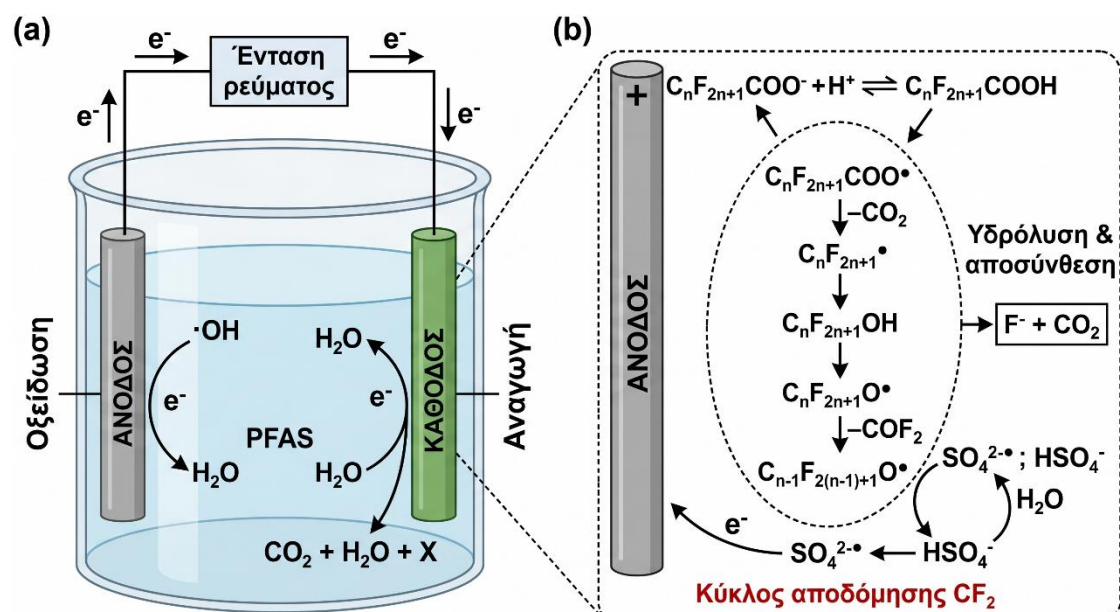
Μηχανισμός Λειτουργίας και Αντίδραση Kolbe

Σε αντίθεση με άλλους συνήθεις οργανικούς ρύπους, τα PFAS είναι χημικά αδρανή απέναντι στις ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) που σχηματίζονται στον κύριο όγκο του υδατικού διαλύματος. Ως εκ τούτου, η αποικοδόμηση εξαρτάται αποκλειστικά από ετερογενείς αντιδράσεις, δηλαδή αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα ακριβώς πάνω στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος.

Ο μηχανισμός εκκινεί μέσω της Άμεσης Μεταφοράς Ηλεκτρονίων (Direct Electron Transfer - DET). Το ανιονικό PFAS μεταναστεύει στην άνοδο και αποβάλλει ένα ηλεκτρόνιο απευθείας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτό προκαλεί μια βίαιη αποκαρβοξυλίωση τύπου Kolbe:



Η ασταθής φθοριοαλκυλική ρίζα ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}^\bullet$) που απομένει, αντιδρά στη συνέχεια με τις φυσιοροφημένες (προσκολλημένες στην άνοδο) ρίζες υδροξυλίου ($\text{M}(\cdot\text{OH})$) και το διαλυμένο οξυγόνο. Μέσω αυτού, εκκινεί ένας κύκλος αποβολής υδροφθορικού οξέος (HF) και δημιουργίας ενός νέου, μικρότερου PFAS με $n-1$ άτομα άνθρακα (chain-shortening cycle), παραπέμποντας στον μηχανισμό unzipping που συναντάται και στην SCWO (Radjenovic & Sedlak, 2015).



Σχήμα 3.6 Διαδικασία ηλεκτροχημικής οξειδωσης (EO) των PFAS. (a) Τυπική πειραματική διάταξη σε πειράματα EO, (b) Τυπική οδός αποικοδόμησης χρησιμοποιώντας EO όπου ένα ηλεκτρόνιο μεταφέρεται στην άνοδο ή $SO_4^{\bullet-}$ με αποτέλεσμα την αντίδραση αποκαρβοξυλίωσης Kolbe, και στη συνέχεια λαμβάνει χώρα επανάληψη μιας σειράς κύκλων αποσυμπίεσης CF_2 (Wang, K et al 2020)

Υλικά Ηλεκτροδίων και Σημασία της Υπερτάσης (OEP)

Ο ρόλος του υλικού της ανόδου είναι ο απολύτως καθοριστικός παράγοντας για την επιτυχία της EO. Για την άμεση οξειδωση των PFAS απαιτούνται τα λεγόμενα "Μη-Ενεργά Ηλεκτρόδια" (Non-Active Anodes). Αυτά τα ηλεκτρόδια πρέπει να διαθέτουν εξαιρετικά υψηλή Υπερτάση Έκλυσης Οξυγόνου (Oxygen Evolution Overpotential - OEP > 2.3 V έναντι SHE).

Εάν χρησιμοποιηθεί ένα κοινό ενεργό ηλεκτρόδιο (όπως η Πλατίνα - Pt, με χαμηλή υπερτάση), το επιβαλλόμενο ηλεκτρικό ρεύμα θα καταναλωθεί παρασιτικά στην ηλεκτρόλυση του ίδιου του νερού (παραγωγή αερίου O_2), χωρίς να διασπάσει τα PFAS. Για τον λόγο αυτό, η βιομηχανία έχει στραφεί στο Διαμάντι με Προσθήκη Βορίου (Boron-Doped Diamond - BDD). Το BDD εμφανίζει τη μέγιστη γνωστή υπερτάση οξυγόνου, εμποδίζοντας την ηλεκτρόλυση του νερού και αναγκάζοντας το ρεύμα να διοχετευθεί αποκλειστικά στην παραγωγή πανίσχυρων BDD($^{\bullet}OH$) και στην άμεση οξειδωση (DET) των PFAS, επιτυγχάνοντας βαθμούς αποφθορίωσης που προσεγγίζουν το 100% (Chaplin, 2014; Niu et al., 2016). Ως εναλλακτικές εξετάζονται και άνοδοι από οξείδιο του κασσίτερου με αντιμόνιο (SnO_2 -Sb) ή υποοξείδιο του τιτανίου (Ti_4O_7).

Λειτουργικές Παράμετροι και Επίδραση Μήκους Αλυσίδας

Η κινητική της EO ελέγχεται από κρίσιμες λειτουργικές παραμέτρους:

- **Επίδραση Μήκους Αλυσίδας:** Όπως και στις τεχνολογίες διαχωρισμού, τα LC-PFAS (όπως το PFOA) οξειδώνονται ταχύτερα από τα SC-PFAS. Αυτό συμβαίνει διότι η υψηλή τους υδροφοβικότητα ευνοεί την προσρόφησή τους στη διεπιφάνεια της ανόδου BDD. Κατά τη διάσπασή τους, μετατρέπονται πρώτα σε SC-PFAS, τα οποία παραμένουν στο διάλυμα περισσότερο χρόνο πριν ανοργανοποιηθούν πλήρως.

- **Πυκνότητα Ρεύματος (j , Ma/cm^2) & Ηλεκτρολύτες:** Η αύξηση της επιβαλλόμενης πυκνότητας ρεύματος αυξάνει θεωρητικά τον ρυθμό διάσπασης. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα εξαρτάται από την αγωγιμότητα του νερού, απαιτώντας συχνά την προσθήκη υποστηρικτικών ηλεκτρολυτών (όπως ο θειικός ηλεκτρολύτης, Na_2SO_4) σε μήτρες με χαμηλή φυσική αγωγιμότητα.

Πλεονεκτήματα, Μειονεκτήματα και η Πρόκληση των Παραπροϊόντων

Πλεονεκτήματα:

Η ηλεκτροχημική οξείδωση πλεονεκτεί χάρη στη λειτουργία της σε θερμοκρασία δωματίου, στο μικρό μέγεθος των αντιδραστήρων και στην ικανότητά της να αντιμετωπίζει αποτελεσματικά υπερ-συμπυκνωμένα ρεύματα, καταστρέφοντας πλήρως τον δεσμό C-F χωρίς την προσθήκη τοξικών χημικών.

Μειονεκτήματα και Περιορισμοί:

Η εφαρμογή της ηλεκτροχημικής οξείδωσης έχει δύο θεμελιώδη προβλήματα της ηλεκτροχημείας:

Έλεγχος Μεταφοράς Μάζας (Mass Transfer Limitation): Η ταχύτητα ελέγχεται από τον ρυθμό διάχυσης των μορίων προς την άνοδο. Η Οριακή Πυκνότητα Ρεύματος ορίζεται ως $j_{lim} = z * F * K_m * C_{PFAS}$. Όταν το σύστημα λειτουργεί σε υγρά με πολύ χαμηλή συγκέντρωση PFAS (π.χ. υπόγεια ύδατα), το j_{lim} είναι ελάχιστο. Κάθε επιπλέον ρεύμα που χορηγείται δαπανάται σε θερμότητα και παρασιτικές αντιδράσεις, εκτοξεύοντας τον δείκτη Ειδικής Ενεργειακής Κατανάλωσης (E_{EO} , σε kWh/m^3) σε απαγορευτικά επίπεδα (Tshangana et al., 2025).

Σχηματισμός Τοξικών Παραπροϊόντων (By-products): Το τεράστιο δυναμικό του BDD δεν είναι απαραίτητα καλό. Παρουσία χλωριούχων ιόντων (Cl^-) που βρίσκονται φυσικά στα λύματα, το BDD οξειδώνει το χλώριο προκαλώντας μια ηλεκτρολυτική αλυσίδα ($\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HOCl} \rightarrow \text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}_4^-$). Το τελικό προϊόν είναι τα υπερχλωρικά ανιόντα (ClO_4^-), τα οποία είναι εξαιρετικά τοξικά, υδατοδιαλυτά και αποτελούν ισχυρούς απορρυθμιστές του θυρεοειδούς αδένα (Hussain et al., 2025). Η διαχείριση αυτού του δευτερογενούς ρίσκου αποτελεί σήμερα το μεγαλύτερο εμπόδιο για την αδειοδότηση της τεχνολογίας ΕΟ.

3.2.4 Τεχνολογίες Μη-Θερμικού Πλάσματος (Non-Thermal Plasma - NTP)

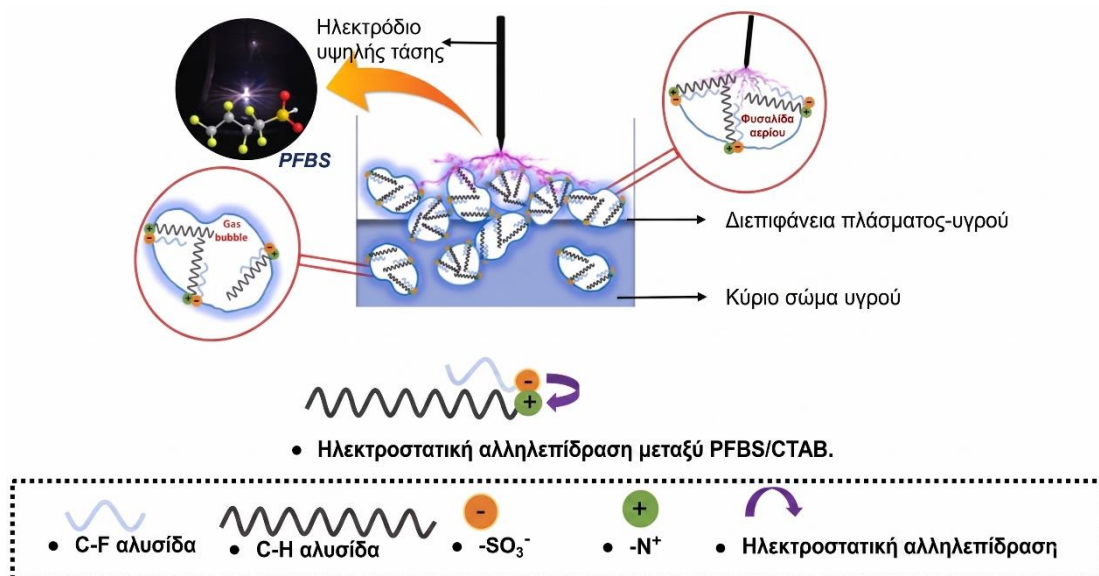
Το μη-θερμικό πλάσμα (ψυχρό πλάσμα) θεωρείται σήμερα μία από τις πιο υποσχόμενες τεχνολογίες αιχμής, καθώς επιτυγχάνει την ταχύτερη κινητική αποικοδόμησης με σημαντικά χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με την ΕΟ και τη SCWO (Singh et al., 2019; Capodaglio, 2025).

Σε επίπεδο λειτουργικών συνθηκών, τα συστήματα πλάσματος τυπικά εφαρμόζουν υψηλή τάση (20-30 kV) σε ένα φέρον αέριο (συνήθως Αργό, Ήλιο ή ατμοσφαιρικό αέρα) που διοχετεύεται μέσα στο υγρό απόβλητο με μορφή φουσαλίδων. Ο κύριος μηχανισμός διάσπασης διαφοροποιείται ριζικά από τις συμβατικές οξειδωτικές μεθόδους. Επειδή ο δεσμός C-F είναι ηλεκτραρνητικός και ανθεκτικός στις ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$), το πλάσμα υπερτερεί διότι παράγει τεράστιες ποσότητες ενυδατωμένων Ηλεκτρονίων (eaq^-). Το ενυδατωμένο ηλεκτρόνιο είναι το ισχυρότερο γνωστό αναγωγικό μέσο στο νερό ($E^0 = -2.9 \text{ V}$). Η καταστροφή των PFAS συντελείται μέσω αναγωγικής αποφθορίωσης ακριβώς στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού (plasma-liquid interface), όπου τα ηλεκτρόνια επιτίθενται στον δεσμό, απελευθερώνοντας σταδιακά ιόντα φθορίου (F^-) (Stratton et al., 2017).

Η απόδοση απομάκρυνσης της διεργασίας εξαρτάται άμεσα από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας. Τα LC-PFAS (όπως το PFOA και PFOS) λειτουργούν ως ισχυρά επιφανειοδραστικά και συγκεντρώνονται αυθόρμητα γύρω από τις φουσαλίδες του αερίου, ακριβώς δηλαδή στη ζώνη όπου το Πλάσμα είναι πιο πυκνό. Σύμφωνα με την κλασική μελέτη των Singh et al. (2019), η εφαρμογή πλάσματος αργού πέτυχε απομάκρυνση του PFOA σε ποσοστά $>90\%$ εντός μόλις 30 λεπτών ακτινοβολήσης. Αντίθετα, τα SC-PFAS (όπως το PFBA) είναι εξαιρετικά υδρόφιλα, παραμένουν διαλυμένα στον κύριο όγκο (bulk) του υδατικού διαλύματος και δεν έρχονται σε επαφή με το πλάσμα, με αποτέλεσμα οι αποδόσεις απομάκρυνσής τους συχνά να κατακρημνίζονται κάτω από 40% , απαιτώντας την προσθήκη κατιονικών επιφανειοδραστικών για να βελτιωθεί η μεταφορά τους στη διεπιφάνεια

Οι αντιδραστήρες πλάσματος (π.χ. Dielectric Barrier Discharge - DBD, Gliding Arc) δημιουργούν ηλεκτρικές εκκενώσεις υψηλής τάσης σε μια αέρια φάση (συνήθως Αργό, Ar) που βρίσκεται σε άμεση επαφή με την επιφάνεια του νερού. Το σύστημα εκμεταλλεύεται ιδανικά την επιφανειοδραστική φύση των PFAS: τα μόρια συσσωρεύονται αυστηρά στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού (gas-liquid interface),

προσανατολίζοντας τις υδρόφοβες ουρές τους προς την αέρια φάση, όπου η πυκνότητα των δραστικών ειδών του πλάσματος είναι μέγιστη (Tshangana et al., 2025).

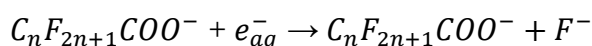


Σχήμα 3.7 Μηχανισμός δέσμευσης και προσανατολισμός των μορίων PFAS στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού (gas-liquid interface) σε αντιδραστήρα πλάσματος. Οι υδρόφοβες αλυσίδες προσανατολίζονται προς τη φάση του πλάσματος, μεγιστοποιώντας την επαφή με τα δραστικά είδη (Isowamwen, O.et. al. 2023)

Ο Ρόλος των Ενυδατωμένων Ηλεκτρονίων (e_{aq}^-)

Ενώ οι περισσότερες Προηγμένες Διεργασίες Οξείδωσης (AOPs) βασίζονται σε οξειδωτικές ρίζες, το πλάσμα εισάγει μια επαναστατική αναγωγική προσέγγιση μέσω της παραγωγής ενυδατωμένων ηλεκτρονίων (e_{aq}^-) και ριζών υδρογόνου ($\text{H}\cdot$). Το ενυδατωμένο ηλεκτρόνιο είναι το ισχυρότερο γνωστό αναγωγικό μέσο σε υδατικό διάλυμα, με πρότυπο δυναμικό αναγωγής $E^0 = -2,9 \text{ V}$ (Singh et al., 2019).

- Αναγωγική Αποφθορίωση (Reductive Defluorination): Το e_{aq}^- επιτίθεται απευθείας στον έντονα πολωμένο δεσμό C-F, προκαλώντας την αποβολή του φθορίου ως ιόντος F^- χωρίς να απαιτείται η προηγούμενη απομάκρυνση της πολικής κεφαλής:



- Αυτή η αναγωγική προσβολή αποσταθεροποιεί ακαριαία τον ανθρακικό σκελετό. Στη συνέχεια, τα οξειδωτικά είδη ($\cdot\text{OH}$, O_3) που παράγονται επίσης από το πλάσμα επιτίθενται στη δημιουργούμενη ρίζα άνθρακα, διασπώντας τον δεσμό C-C και οδηγώντας σε πλήρη ανοργανοποίηση (Capodaglio, 2025). Το πλάσμα παρουσιάζει εξαιρετική αποτελεσματικότητα τόσο για LC-PFAS όσο και για SC-PFAS.

Αξιολόγηση της τεχνολογίας του Μη-Θερμικού Πλάσματος

Συνολικά, η πλήρης αξιολόγηση της τεχνολογίας του Μη-Θερμικού Πλάσματος αναδεικνύει σημαντικά πλεονεκτήματα: διαθέτει ταχύτατη κινητική (λεπτά έναντι ωρών), λειτουργεί σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και δεν απαιτεί την προσθήκη χημικών αντιδραστηρίων, αποτρέποντας την παραγωγή δευτερογενών αποβλήτων. Ως προς τη ρυθμιστική συμμόρφωση, τα πειραματικά δεδομένα αποδεικνύουν ότι έχει την ικανότητα να μειώσει τις συγκεντρώσεις PFOA/PFOS κάτω από τα νέα αυστηρά όρια των 4,0 ng/L της US EPA. Ωστόσο, το κύριο μειονέκτημά της αφορά το στάδιο αυτό. Καθώς η συγκέντρωση των PFAS πλησιάζει σε επίπεδα ιχνοποσοτήτων (ng/L), η διεργασία ελέγχεται πλήρως από τη μεταφορά μάζας (mass transfer limitation). Αυτό εκτοξεύει την Ειδική Ενεργειακή Κατανάλωση (EEO) σε απαγορευτικά επίπεδα, καθιστώντας την τεχνολογία ασύμφορη (υψηλό OPEX) για μεγάλης κλίμακας αστικές εφαρμογές, εάν δεν συνδυαστεί προηγουμένως με τεχνολογίες συμπύκνωσης (Hussain et al., 2025)

Ένα από τα πλέον αντιπροσωπευτικά παραδείγματα μετάβασης από το εργαστήριο στο πεδίο (scale-up) είναι η κινητή μονάδα πλάσματος που αναπτύχθηκε από το Πανεπιστήμιο Clarkson (μέσω της spin-off DMAX Plasma) και δοκιμάστηκε εκτενώς σε στρατιωτικές βάσεις των ΗΠΑ (π.χ. Wright-Patterson Air Force Base). Το σύστημα κατασκευάστηκε για την επιτόπια (on-site) επεξεργασία υπόγειων υδάτων ρυπασμένων από αφρούς AFFF. Λειτουργώντας ως αντιδραστήρας πλάσματος συνεχούς ροής, επεξεργάστηκε νερό με αρχικές συγκεντρώσεις PFOS/PFOA της τάξης των δεκάδων μg/L. Τα αποτελέσματα πεδίου έδειξαν μείωση των LC-PFAS κατά >99% σε λιγότερο από 2 λεπτά υδραυλικού χρόνου παραμονής (hydraulic retention time), επιτυγχάνοντας συγκεντρώσεις εκροής κάτω από τα 70 ng/L. Παρά την εντυπωσιακή τεχνική επιτυχία, η πιλοτική δοκιμή ανέδειξε ότι η ενεργειακή απαίτηση αυξανόταν γεωμετρικά για την περαιτέρω μείωση των ιχνοποσοτήτων προς το απόλυτο όριο των 4 ng/L,

επιβεβαιώνοντας τον περιορισμό της μεταφοράς μάζας σε βιομηχανική κλίμακα (Stratton et al., 2017).

3.2.5 Υπερηχητική Διάσπαση (Sonolysis / Sonochemical Degradation)

Η ηχοχημική αποδόμηση αποτελεί μια καθαρά «πράσινη» καταστροφική τεχνολογία, η οποία δεν απαιτεί την προσθήκη κανενός χημικού αντιδραστηρίου, καθώς βασίζεται σε ακραία φαινόμενα τοπικής μεταφοράς ενέργειας (Hussain et al., 2025).

Μηχανισμός Ακουστικής Σπηλαιώσης (Acoustic Cavitation)

Ο μηχανισμός διάσπασης των PFAS δεν οφείλεται στην άμεση αλληλεπίδραση των μορίων με τα ηχητικά κύματα, αλλά στο φαινόμενο της Ακουστικής Σπηλαιώσης (Acoustic Cavitation). Η ταχεία εναλλαγή φάσεων συμπίεσης και αραιώσης του ηχητικού κύματος δημιουργεί μικροσκοπικές φυσαλίδες (ή κοιλότητες) κενού και αέριας φάσης εντός του νερού.

Καθώς οι φυσαλίδες αυτές μεγαλώνουν και καταρρέουν (implosion) βίαια μέσα σε κλάσματα δευτερολέπτου, δημιουργούν στο εσωτερικό τους και στη διεπιφάνειά τους μικρο-αντιδραστήρες (hotspots) με ακραίες θερμοδυναμικές συνθήκες: θερμοκρασίες που αγγίζουν τους 5.000 K και πιέσεις άνω των 1.000 atm. Σε αυτές τις πλασματικές συνθήκες, η καταστροφή των PFAS βασίζεται καθαρά σε Θερμική Πυρόλυση (Thermal Pyrolysis) και όχι σε επίθεση ριζών υδροξυλίου. Η ακραία θερμική ενέργεια διασπά αρχικά τον δεσμό C-C μεταξύ της ανθρακικής αλυσίδας και της πολικής κεφαλής, εκκινώντας έναν κύκλο αποικοδόμησης που καταλήγει σε F^- , CO_2 και CO (Vecitis et al., 2008).

Βέλτιστες Συνθήκες Λειτουργίας: Η συχνότητα των υπερήχων είναι η κρίσιμότερη παράμετρος. Ενώ οι χαμηλές συχνότητες (π.χ. 20 kHz) δημιουργούν μεγάλες φυσαλίδες με ισχυρή κρούση (κατάλληλες για καθαρισμό επιφανειών), δεν επαρκούν για τα PFAS. Οι υψηλές συχνότητες (>1 MHz) δημιουργούν πάρα πολλές αλλά μικρές φυσαλίδες που δεν καταρρέουν αρκετά βίαια. Η βέλτιστη συχνότητα για τη σονόλυση των PFAS εντοπίζεται στο εύρος 350 kHz έως 600 kHz, όπου ο ρυθμός δημιουργίας και το μέγεθος κατάρρευσης των φυσαλίδων μεγιστοποιούν την πυρολυτική απόδοση (Campbell et al., 2015).

Η Θερμοδυναμική των Hot Spots

Η αδιαβατική κατάρρευση της φυσαλίδας μετατρέπει την ακουστική ενέργεια σε θερμική, δημιουργώντας στιγμιαία εντοπισμένα μικρο-περιβάλλοντα ακραίων συνθηκών (hot spots), τα οποία διαχωρίζονται σε τρεις ζώνες (Vecitis et al., 2008):

1. Ο Εσωτερικός Πυρήνας (Gas Core): Όπου οι θερμοκρασίες αγγίζουν τους 4500 - 5000 K (αντίστοιχες με την επιφάνεια του Ήλιου) και οι πιέσεις ξεπερνούν τις 1000 atm.
2. Η Διεπιφανειακή Ζώνη (Interfacial Shell): Μια περιοχή που περιβάλλει τη φυσαλίδα, με θερμοκρασίες της τάξης των 1000 - 2000 K, όπου το νερό συμπεριφέρεται ως υπερκρίσιμο.
3. Η Κύρια Μάζα του Υγρού (Bulk Liquid) η οποία παραμένει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Μηχανισμός Πυρόλυσης

Λόγω της αμφίφιλης φύσης τους, τα μόρια των PFAS συσσωρεύονται στη διεπιφανειακή ζώνη της φυσαλίδας, με την υδρόφοβη ουρά τους προσανατολισμένη προς το εσωτερικό της. Κατά τη στιγμή της κατάρρευσης, τα μόρια εκτίθενται απευθείας στις ακραίες θερμοκρασίες του πυρήνα και υφίστανται άμεση θερμική πυρόλυση (pyrolytic cleavage). Ο δεσμός C-C σπάει πρώτος λόγω χαμηλότερης ενέργειας (BDE ~350 kJ/mol) και ακολουθεί η πλήρης θερμική διάσπαση των δεσμών C-F (Vecitis et al., 2008).

Στο εσωτερικό αυτών των μικρο-αντιδραστήρων (hotspots) αναπτύσσονται ακραίες θερμοδυναμικές συνθήκες, με θερμοκρασίες που αγγίζουν τους 5.000 K και πιέσεις άνω των 1.000 atm. Σε επίπεδο λειτουργικών συνθηκών, η συχνότητα των υπερήχων αποτελεί την πλέον κρίσιμη παράμετρο. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Campbell et al., 2015), η βέλτιστη συχνότητα για τη σονόλυση των PFAS εντοπίζεται στο εύρος 350 kHz έως 600 kHz, όπου ο ρυθμός δημιουργίας και το μέγεθος κατάρρευσης των φυσαλίδων μεγιστοποιούν την απόδοση, σε αντίθεση με τις κοινές βιομηχανικές συχνότητες των 20 kHz που κρίνονται ανεπαρκείς.

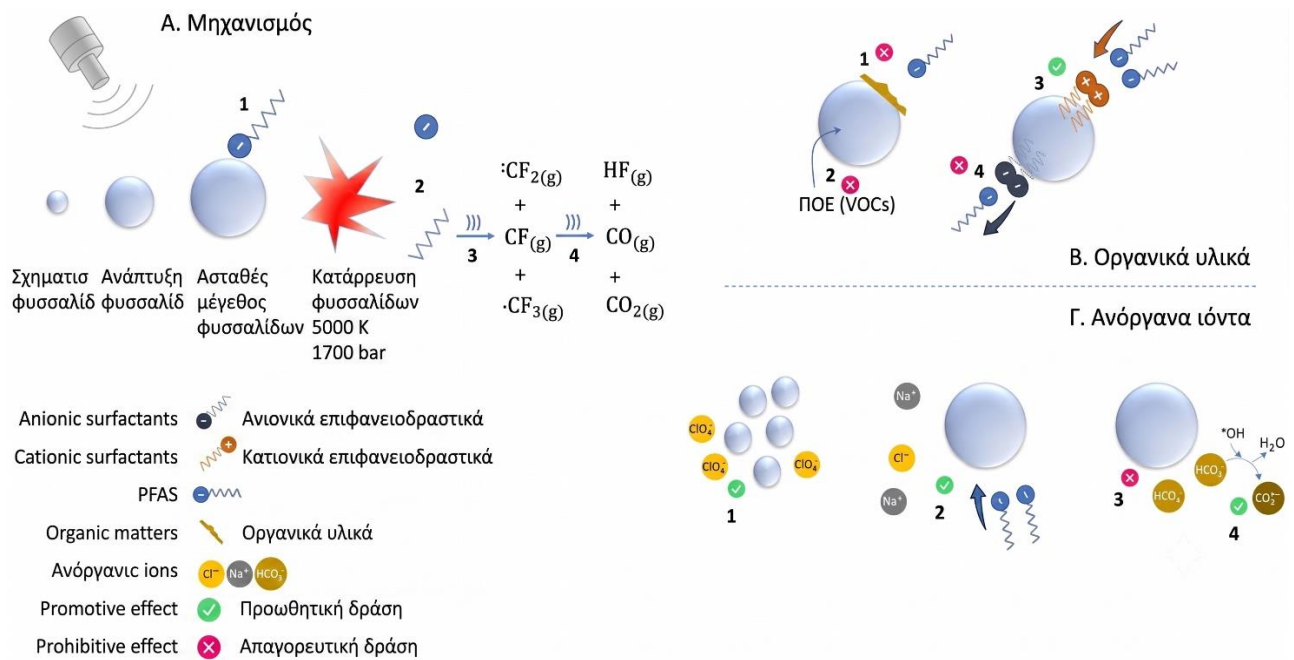
Το Πρόβλημα μεγένθυσης κλίμακας (Scale-Up)

Αν και η συνόλωση επιτυγχάνει εξαιρετικά ποσοστά αποφθορίωσης χωρίς παραγωγή τοξικών παραπροϊόντων, η ενεργειακή της απόδοση (Electrical Energy per Order - EEO) είναι εξαιρετικά χαμηλή. Η ανάγκη παροχής τεράστιας ηλεκτρικής ισχύος για τη λειτουργία των πιεζοηλεκτρικών μετατροπέων περιορίζει, προς το παρόν, την τεχνολογία αποκλειστικά σε εργαστηριακή κλίμακα (Zang et al., 2025).

Επίδραση του Μήκους Αλυσίδας (Κινητική Langmuir-Hinshelwood)

Η θέση (locus) της αντίδρασης είναι το «κλειδί» της διεργασίας. Οι ακραίες θερμοκρασίες πυρόλυσης (5.000 K) υφίστανται αποκλειστικά μέσα στη φυσαλίδα και στη διεπιφάνεια φυσαλίδας-υγρού, όχι στον ψυχρό όγκο του νερού. Η διεργασία ακολουθεί κινητική Langmuir-Hinshelwood.

- **Απομάκρυνση LC-PFAS:** Ενώσεις όπως το PFOS και το PFOA (με ≥ 8 άτομα άνθρακα) είναι έντονα υδρόφοβες. Λειτουργώντας ως επιφανειοδραστικά, μεταναστεύουν αυθόρμητα και προσκολλώνται στη διεπιφάνεια των φυσαλίδων σπηλαίωσης. Εκεί, εκτίθενται άμεσα στη θερμική πυρόλυση κατά την κατάρρευση της φυσαλίδας. Για τα LC-PFAS, η συνόλωση επιτυγχάνει εξαιρετικές αποδόσεις καταστροφής και αποφθορίωσης που υπερβαίνουν το 95-99%.
- **Απομάκρυνση SC-PFAS:** Για τις ενώσεις μικρής αλυσίδας (π.χ. PFBA, PFBS), η μέθοδος είναι θεμελιωδώς αναποτελεσματική. Λόγω της υψηλής υδατοδιαλυτότητας και της υδρόφιλης φύσης τους, τα SC-PFAS κατανέμονται και παραμένουν πλήρως διαλυμένα στον ψυχρό κύριο όγκο (bulk) του νερού. Μην πλησιάζοντας τη ζώνη σπηλαίωσης, παρακάμπτουν εντελώς την πυρόλυση, με τα ποσοστά καταστροφής τους να παραμένουν απογοητευτικά χαμηλά (<20-30%) εκτός εάν προστεθούν ειδικά κατιονικά στις φυσαλίδες.



Σχήμα 3.8 Αποικοδόμηση PFAS με συνόλωση: Α. Μηχανισμός (1. Προσρόφηση PFAS στη διεπιφάνεια νερού-φυσαλίδων, 2. πυρολυτική αποσύνθεση PFAS μέσω διάσπασης λειτουργικής ομάδας, 3. πυρόλυση της φθορο-ανθρακικής αλυσίδας σε φθορο-ρίζες, 4. μετασχηματισμός φθορο-ριζών εντός των ατμών των φυσαλίδων σε CO, CO₂ και HF). Β. Επιδράσεις οργανικών υλών (1. ανταγωνιστική προσρόφηση στη διεπιφάνεια φυσαλίδων-νερού, 2. εξάτμιση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) στη φάση των φυσαλίδων, 3. ελκτική επίδραση κατιονικού επιφανειοδραστικού, 4. ανταγωνιστική προσρόφηση ανιονικού επιφανειοδραστικού). Γ. Επιδράσεις ανόργανων ιόντων (1. αύξηση της διαθέσιμης επιφάνειας από ClO₄⁻, 2. αύξηση της υδροφοβικότητας από NaCl, 3. δυσμενής επίδραση του HCO₃⁻ στις συνθήκες πυρόλυσης της διεπιφάνειας, 4. σχηματισμός CO₃²⁻). (Asadi et al. [2023](#))

Ικανότητα Επίτευξης Νομοθετικών Ορίων & Τελική Αξιολόγηση

Αναφορικά με τη συμμόρφωση προς την τρέχουσα νομοθεσία της US EPA (όριο 4,0 ng/L), η τεχνολογία παρουσιάζει ένα σημαντικό εμπόδιο: την Ειδική Κατανάλωση Ενέργειας (ΕΕΟ). Καθώς η συγκέντρωση των PFAS πέφτει σε επίπεδα ιχνοποσοτήτων (ng/L), ο ρυθμός σύγκρουσης των μορίων με τις φυσαλίδες μειώνεται εκθετικά. Για να επιτευχθεί το όριο των 4,0 ng/L, απαιτούνται πολύωροι χρόνοι ακτινοβολήσης,

εκτοξεύοντας τον ενεργειακό δείκτη EEO σε δεκάδες χιλιάδες kWh/m³ (έως και 100 φορές μεγαλύτερος σε σχέση με την Αντίστροφη Όσμωση). Συνεπώς, η Σονόλυση αξιολογείται ως μη βιώσιμη αυτόνομη τεχνολογία για επεξεργασία μεγάλων παροχών (λόγω υπερβολικού OPEX), αλλά ενδείκνυται αποκλειστικά ως εξειδικευμένο τελικό στάδιο καταστροφής (polishing / destruction step) για υπερ-συμπυκνωμένα υγρά (brines) μικρού όγκου.

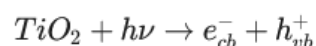
3.2.6 Φωτοκαταλυτική Οξείδωση / Αποικοδόμηση (Photocatalytic Degradation)

Η φωτοκατάλυση αποτελεί μια Προηγμένη Διεργασία Οξείδωσης (AOP) που λειτουργεί σε συνθήκες περιβάλλοντος (θερμοκρασία και πίεση), προσελκύοντας έντονο ερευνητικό ενδιαφέρον λόγω της δυνατότητάς της να αξιοποιήσει την ηλιακή ενέργεια, εξαλείφοντας τη χρήση τοξικών χημικών και μειώνοντας το συνολικό ενεργειακό αποτύπωμα της επεξεργασίας (Tshangana et al., 2025).

Αρχή Λειτουργίας και Μηχανισμός Παραγωγής Ριζών

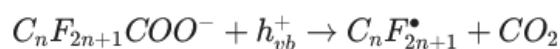
Η διεργασία βασίζεται στη χρήση ημιαγωγικών υλικών (semiconductor catalysts), με χαρακτηριστικά παραδείγματα το οξείδιο μετάλλων μετάπτωσης όπως το διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2) και το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO), οξυαλογονίδια του βισμούθιου όπως το οξυχλωριούχο Βισμούθιο ($BiOCl$) και πιο σύγχρονα πολυμερικά υλικά όπως το γραφιτικό νιτρίδιο του άνθρακα

Όταν ο καταλύτης ακτινοβοληθεί με φως (υπεριώδες - UV ή ορατό) ενέργειας μεγαλύτερης από το διάκενο ενεργειακής ζώνης του (band gap), διεγείρονται ηλεκτρόνια (e^-) από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας αντίστοιχες θετικές «οπές» (h^+). Σχηματίζεται έτσι το ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής:



Οι φωτοπαραγόμενες οπές (h_{vb}^+) διαθέτουν εξαιρετικά υψηλό οξειδωτικό δυναμικό (+2.5 έως +3.2 V) και αποτελούν το κύριο «όπλο» της μεθόδου. Αντίθετα με άλλες AOPs που βασίζονται αποκλειστικά στις ρίζες υδροξυλίου (OH^*) – οι οποίες δεν μπορούν να διασπάσουν τον δεσμό C-F – οι οπές οξειδώνουν άμεσα το μόριο PFAS μέσω μεταφοράς ηλεκτρονίου (Single Electron Transfer).

Η καρβοξυλική πολική κεφαλή προσροφάται στην επιφάνεια του καταλύτη και η οπή αφαιρεί ένα ηλεκτρόνιο προκαλώντας αποκαρβοξυλίωση (photo-Kolbe decarboxylation):



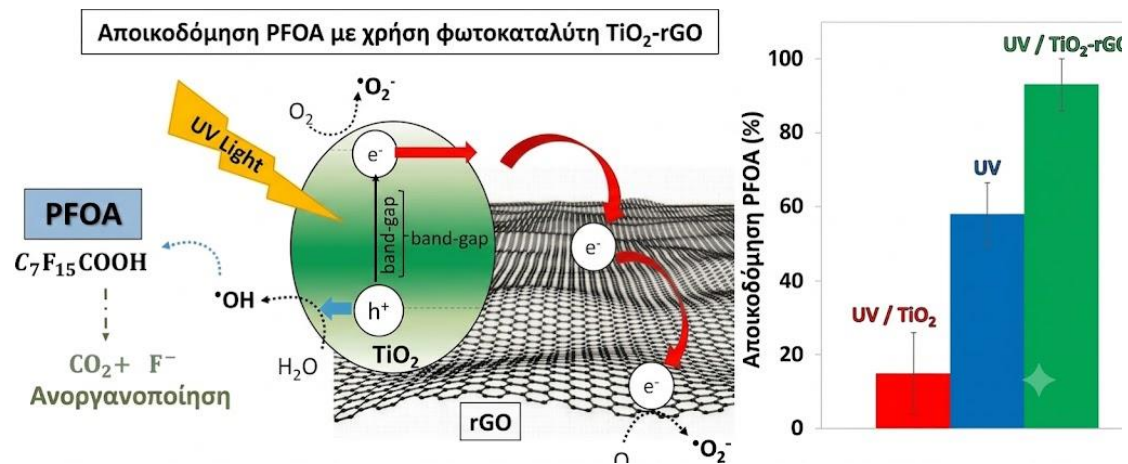
Η φθοριοαλκυλική ρίζα που δημιουργείται, μέσω αντιδράσεων με το διαλυμένο οξυγόνο ανοργανοποιείται σταδιακά (Zang et al., 2025). Παράλληλα, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας (e_{cb}^-) δρουν ως ισχυρά αναγωγικά, επιτιθέμενα απευθείας στους δεσμούς C-F, υποβοηθώντας την αποικοδόμηση.

Περιορισμοί, Υδατική Μήτρα και TRL

Παρά τον οικολογικό της χαρακτήρα, η τεχνολογία αντιμετωπίζει τεχνικούς περιορισμούς

1. **Ταχεία Επανασύνδεση Ζευγών (Recombination):** Η πλειονότητα των παραγόμενων ηλεκτρονίων και οπών επανασυνδέονται εντός του καταλύτη πριν προλάβουν να αντιδράσουν με τα PFAS.
2. **Ισχυρή Επίδραση Υδατικής Μήτρας (Matrix Effects):** Η φωτοκατάλυση είναι πρακτικά ανεφάρμοστη σε πραγματικά ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα ή στραγγίσματα. Η Φυσική Οργανική Ύλη (NOM), τα αιωρούμενα στερεά και το χρώμα του αποβλήτου απορροφούν την ακτινοβολία UV, εμποδίζοντας την ενεργοποίηση του καταλύτη. Παράλληλα, τα συνυπάρχοντα ανόργανα άλατα αποσβένουν τις οπές, αναστέλλοντας πλήρως την αποικοδόμηση (Hussain et al., 2025).

Εξαιτίας αυτών των φαινομένων, η φωτοκατάλυση ως μοναδική μέθοδος επεξεργασίας απαιτεί μη ρεαλιστικούς χρόνους ακτινοβολήσης (πολλές ώρες) ακόμη και για την επεξεργασία μικρών παροχών. Η έως τώρα εξέλιξη της τεχνολογικής ωριμότητας, δεν έχει επιτρέψει ακόμη την εφαρμογή σε μεγάλη πιλοτική κλίμακα ή πλήρη κλίμακα και μέχρι σήμερα μελετάται σε εργαστηριακό επίπεδο ή πιλοτικό επίπεδο μικρής κλίμακας (TRL 3-5). Παρ' όλα αυτά η τεχνολογία αυτή μπορεί να εφαρμοστεί βιώσιμα ως στάδιο τελικής επεξεργασίας (polishing step) ή στο πλαίσιο Υβριδικών Συστημάτων, έπειτα από την εφαρμογή προ-επεξεργασίας που θα έχει αφαιρέσει το μεγαλύτερο ποσοστό του οργανικού φορτίου.



Σχήμα 3.9 Φωτοκαταλυτικός μηχανισμός αποικοδόμησης PFOA χρησιμοποιώντας τον καταλύτη TiO_2 -rGO και ο ρυθμός απομάκρυνσης του PFOA σε διαφορετικές συνθήκες. (Gomez-Ruiz et al., 2018)

Πίνακας 3.1 Συγκριτική αξιολόγηση των προηγμένων τεχνολογιών απομάκρυνσης και καταστροφής PFAS (Κατάσταση της Τεχνολογίας) (Πηγή: Capodaglio (2025), Prasetya et al. (2025), Tshangana et al. (2025) και Zang et al. (2025))

Τεχνολογία	Κυρίαρχος Μηχανισμός	Επίπεδο Ετοιμότητας (TRL)	Κύρια Πλεονεκτήματα	Κύριοι Περιορισμοί / Μειονεκτήματα
Κοκκώδης Ενεργός Άνθρακας (GAC)	Φυσική Προσρόφιση (Υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις)	9 (Πλήρης Κλίμακα)	Χαμηλό CAPEX, απλή λειτουργία, ικανότητα διαχείρισης τεράστιων παροχών νερού.	Αδυναμία συγκράτησης SC-PFAS, γρήγορος κορεσμός (early breakthrough), ανάγκη ενεργοβόρας θερμικής αναγέννησης.
Ανιονικές Ρητίνες (AER / IX)	Ηλεκτροστατική Έλξη & Υδρόφοβη αλληλεπίδραση	9 (Πλήρης Κλίμακα)	Υψηλή χωρητικότητα, μικρός χρόνος επαφής (EBCT), αποδοτική απομάκρυνση SC-PFAS.	Ευαισθησία σε ανταγωνιστικά ιόντα (π.χ. θειικά), παραγωγή εξαιρετικά τοξικού υγρού εκλούσματος κατά την αναγέννηση.
Μεμβράνες (RO / NF)	Στερεοχημικός Αποκλεισμός & Απώση Donnan	8 - 9 (Βιομηχανική Κλίμακα)	Σταθερή απόδοση >99% ανεξαρτήτως μήκους αλυσίδας (LC & SC-PFAS).	Ρύπανση μεμβρανών (fouling), υψηλή ενεργειακή απαίτηση, παραγωγή ~20% τοξικού

				συμπυκνώματος (brine).
Υπερκρίσιμη Οξείδωση (SCWO)	Πυρηνόφιλη Υποκατάσταση & "Unzipping" μηχανισμός	6 - 7 (Πιλοτική / Ημ-βιομηχανική)	Πλήρης αποφθορίωση (>99.99%) σε κλάσματα δευτερολέπτου, ιδανική για συμπυκνώματα.	Ακραία διάβρωση από το HF (απαιτεί κράματα Inconel), προβλήματα έμφραξης από άλατα (salt plugging).
Ηλεκτροχημική Οξείδωση (EO)	Άμεση Μεταφορά Ηλεκτρονίων (Αποκαρβοξυλίωση Kolbe)	6 (Πιλοτική Κλίμακα)	Compact συστήματα, δυνατότητα on-site λειτουργίας, απουσία χημικών προσθέτων.	Σχηματισμός τοξικών παραπροϊόντων (π.χ. υπερχλωρικά), περιορισμός μεταφοράς μάζας σε χαμηλές συγκεντρώσεις.
Μη-Θερμικό Πλάσμα (NTP)	Αναγωγική Αποφθορίωση από ενυδατωμένα ηλεκτρόνια	5 - 6 (Πιλοτική Κλίμακα)	Ταχύτατη κινητική καταστροφής, διάσπαση SC-PFAS, υψηλή ενεργειακή απόδοση.	Πολυπλοκότητα σχεδιασμού (scale-up), περιορισμένη εμπειρία σε εφαρμογές πεδίου
Ηχοχημεία / Σονόλυση	Θερμική Πυρόλυση σε συνθήκες ακουστικής σπηλαιώσης	3 - 4 (Εργαστηριακή)	Καθαρή μέθοδος, πλήρης ανοργανοποίηση στα "hot-spots" (5000 K).	Ακραία υψηλό ενεργειακό κόστος (E_{EO}), τεχνικά αδύνατη η εφαρμογή σε βιομηχανικές παροχές προς το παρόν.

Πίνακας 3.2 Ο παρακάτω πίνακας συνοψίζει τις επιδόσεις των κυριότερων τεχνολογιών, λαμβάνοντας υπόψη τον διαχωρισμό των PFAS βάσει μήκους αλυσίδας. (Σύνθεση δεδομένων από: Capodaglio, 2025; Tshangana et al., 2025; Zang et al., 2025; Prasetya et al., 2025; Wang et al., 2024)

Τεχνολογία	Μηχανισμός / Φύση	Επίδοση σε LC-PFAS (Μεγάλες Αλυσίδες)	Επίδοση σε SC & USC-PFAS (Μικρές & Υπερ-μικρές, π.χ. TFA)	Ποσοστό Αποφθορίωσης / Ανοργανοποίησης	Επίπεδο Ετοιμότητας (TRL)
GAC	Διαχωρισμός (Υδροφόρες Δυνάμεις)	Άριστη (>95-98%)	Ανεπαρκής (Πρόωρη Διαπέραση, <20% για TFA)	0% (Μη Καταστροφική)	TRL 9
AER/IX	Διαχωρισμός (Ηλεκτροστατική)	Άριστη (>99%)	Πολύ Καλή (>90% για SC-PFAS, Μέτρια για USC)	0% (Μη Καταστροφική)	TRL 9
RO / NF	Διαχωρισμός (Στεροχημικός)	Απόλυτη (>99.5%)	Άριστη (>99% για RO)	0% (Μη Καταστροφική)	TRL 9
SAFF	Διαχωρισμός (Διεπιφάνεια)	Άριστη (>95%)	Πτωχή χωρίς CTAB. Σχεδόν 0% για USC-PFAS.	0% (Μη Καταστροφική)	TRL 8-9
SCWO	Καταστροφική (>374°C, >221 MPa)	Απόλυτη (>99.999%)	Άριστη (>99.99%) (Καταστροφή του TFA)	~100%	TRL 7-9
HALT	Καταστροφική (<350°C, Υψηλό pH)	Άριστη (>99.9%)	Άριστη (>99%) (Καταστροφή του TFA/TFMS)	73% - 100%	TRL 7-8
Ηλεκτροχημική (EO)	Καταστροφική (ΡΙΖες, DET)	Άριστη (>95%)	Μέτρια (Ατελής καταστροφή, παραγωγή SC-PFAS)	60% - 100%	TRL 7-9
Πλάσμα (APPJ/EDP)	Καταστροφική (ΡΙΖες, e_{aq}^-)	Άριστη (>90-99%)	Πολύ Πτωχή (<10-25%). Παράγει SC-PFAS	10% - 82%	TRL 6-7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: Υβριδικά Συστήματα Επεξεργασίας (Treatment Trains) και Μοντέλα Συνδυασμένων Τεχνολογιών

4.1 Η Φιλοσοφία και η Αναγκαιότητα του Παραδείγματος «Συγκέντρωση και Καταστροφή» (Concentrate-and-Destroy)

Η εφαρμογή μεμονωμένων τεχνολογιών για την αντιμετώπιση των υπερ- και πολυφθοριωμένων αλκυλιωμένων ενώσεων (PFAS) προσκρούει σε θεμελιώδεις περιορισμούς της χημικής μηχανικής και της περιβαλλοντικής φυσικοχημείας (Tshangana et al., 2025). Από τη μία πλευρά, οι συμβατικές μέθοδοι φυσικοχημικού διαχωρισμού (όπως η προσρόφιση σε κοκκώδη ενεργό άνθρακα - GAC ή η διήθηση μέσω μεμβρανών αντίστροφης όσμωσης - RO) επιτυγχάνουν υψηλή ποιότητα εκροής αλλά αποτυγχάνουν να διασπάσουν τον ανθρακικό σκελετό των ρύπων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή συσσώρευση τοξικών δευτερογενών αποβλήτων, όπως κορεσμένα στερεά μέσα ή υγρά συμπυκνώματα (brines), τα οποία μεταθέτουν απλώς τον περιβαλλοντικό κίνδυνο (Hussain et al., 2025). Από την άλλη πλευρά, οι προηγμένες καταστροφικές τεχνολογίες (advanced destruction technologies, όπως η ηλεκτροχημική οξείδωση, το μη-θερμικό πλάσμα και η υπερκρίσιμη οξείδωση), παρότι επιτυγχάνουν πλήρη ανοργανοποίηση (mineralization) του δεσμού C-F, παρουσιάζουν απαγορευτικά υψηλό ενεργειακό κόστος όταν εφαρμόζονται απευθείας στην κύρια μάζα του νερού, όπου οι συγκεντρώσεις των PFAS είναι εξαιρετικά χαμηλές, της τάξης των ng/L (ppt) έως µg/L (ppb) (Capodaglio, 2025).

Η κινητική των περισσότερων καταστροφικών αντιδράσεων αποικοδόμησης των PFAS ακολουθεί μοντέλα ψευδο-πρώτης τάξης (pseudo-first-order kinetics), όπου ο ρυθμός απομάκρυνσης είναι γραμμικά ανάλογος της συγκέντρωσης του ρύπου:

$$\frac{dC}{dt} = -k_{obs}C$$

Όπου C είναι η συγκέντρωση των PFAS και k_{obs} η φαινομενική σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης. Σε εξαιρετικά αραιά διαλύματα (επίπεδα ng/L), η πιθανότητα σύγκρουσης μεταξύ των δραστικών ριζών (ή της ενεργού επιφάνειας ενός ηλεκτροδίου) και των μορίων PFAS είναι μικρότερη, με αποτέλεσμα η διεργασία να περιορίζεται δραματικά από τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας (mass transfer limitations) σύμφωνα με τον πρώτο νόμο του Fick (Chaplin, 2014). Κατά συνέπεια, το μεγαλύτερο ποσοστό της παρεχόμενης ενέργειας καταναλώνεται σε παρασιτικές αντιδράσεις, όπως

η ηλεκτρόλυση του νερού ή η οξειδωση της φυσικής οργανικής ύλης (NOM), εκτοξεύοντας την ηλεκτρική ενέργεια ανά τάξη μεγέθους (E_{EO} , kWh/m³) σε οικονομικά μη βιώσιμα επίπεδα (Radjenovic & Sedlak, 2015).

Για την υπέρβαση αυτού του θερμοδυναμικού και οικονομικού αδιεξόδου, η σύγχρονη μηχανική περιβάλλοντος επιτάσσει τη στροφή προς τα Υβριδικά Συστήματα Επεξεργασίας (Treatment Trains), τα οποία υλοποιούν το ρυθμιστικό και τεχνολογικό παράδειγμα «Συγκέντρωση και Καταστροφή» (Concentrate-and-Destroy Paradigm) (Merino et al., 2016; Zang et al., 2025). Η στρατηγική αυτή βασίζεται στον διαχωρισμό της διεργασίας σε δύο αυστηρά καθορισμένα στάδια:

1. Στάδιο Φυσικοχημικής Προ-συγκέντρωσης (Pre-concentration Stage):

Εφαρμόζονται ενεργειακά αποδοτικές τεχνολογίες διαχωρισμού (π.χ. προσρόφηση, RO, NF, AER, Foam Fractionation) για την επεξεργασία του συνολικού, μεγάλου όγκου του νερού (Q_{in}). Το στάδιο αυτό παράγει μια καθαρή, απαλλαγμένη από PFAS υδατική εκροή (Q_{out}) έτοιμη προς διάθεση ή ανθρώπινη κατανάλωση, και ένα συμπυκνωμένο ρεύμα αποβλήτου (Q_{comp}) το οποίο εγκλωβίζει το σύνολο της μάζας των ρύπων. Ο Συντελεστής Μείωσης Όγκου (Volume Reduction Factor - VRF), ο οποίος ορίζεται ως:

$$VRF = Q_{in} / Q_{comp}$$

μεγιστοποιείται, επιτυγχάνοντας τιμές από 100 έως και άνω του 10.000, αναλόγως της επιλεγμένης μεθοδολογίας.

2. Στάδιο Προηγμένης Καταστροφής (Destruction Stage): Το εξαιρετικά συμπυκνωμένο υδατικό ρεύμα (Q_{comp}), ο όγκος του οποίου αποτελεί πλέον ένα ελάχιστο κλάσμα του αρχικού (συνχνά <0,1% έως 15%), διοχετεύεται στον καταστροφικό αντιδραστήρα. Λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των PFAS, η κινητική της αντίδρασης μετατοπίζεται από την περιοχή περιορισμού μεταφοράς μάζας στην περιοχή κινητικού ελέγχου της αντίδρασης αποδόμησης (kinetic control region). Πλέον, οι ενεργές θέσεις των ηλεκτροδίων ή οι παραγόμενες ρίζες, δεσμεύονται αποτελεσματικά από τα μόρια των ρύπων, εκμηδενίζοντας τις παρασιτικές απώλειες ενέργειας. Κατ' αυτόν τον τρόπο, η πλήρης αποφθορίωση (defluorination) του αποβλήτου καθίσταται πρακτικά μια τεχνοοικονομικά εφικτή και εξαιρετικά αποδοτική διεργασία (Pinkard et al., 2021).

4.2 Σύζευξη Μεμβρανών Υψηλής Πίεσης (RO/NF) και Ηλεκτροχημικής Οξειδωσης (EO)

Η σύζευξη μεμβρανών αντίστροφης όσμωσης (Reverse Osmosis - RO) ή νανοδιήθησης (Nanofiltration - NF) με διατάξεις ηλεκτροχημικής οξειδωσης (Electrochemical Oxidation - EO) αποτελεί μία από τις πιο μελετημένες και ώριμες υβριδικές προσεγγίσεις για την επεξεργασία πόσιμου νερού και βιομηχανικών εκροών (Zang et al., 2025).

4.2.1 Μηχανική και Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας στη Διεπιφάνεια

Στο πρώτο στάδιο, η τροφοδοσία εισέρχεται υπό υψηλή υδροστατική πίεση, η οποία υπερβαίνει την οσμωτική πίεση του συστήματος, σε διατάξεις μεμβρανών σπειροειδούς περιέλιξης (spiral-wound modules). Λόγω του συνδυασμού του στερεοχημικού αποκλεισμού και της ηλεκτροστατικής άπωσης Donnan (Donnan exclusion), οι μεμβράνες RO/NF απορρίπτουν καθολικά (σε ποσοστά >99,5%) τόσο τα μακράς αλυσίδας (LC-PFAS) όσο και τα μικρής αλυσίδας (SC-PFAS) μόρια, παράγοντας ένα συμπύκνωμα (brine) που αποτελεί τυπικά το 15-25% του αρχικού όγκου (Tang et al., 2007).

Το συμπύκνωμα αυτό παρουσιάζει μια μοναδική φυσικοχημική ιδιότητα που το καθιστά ιδανικό για ηλεκτρολυτική επεξεργασία: εκτός από τα PFAS, η μεμβράνη συμπυκνώνει εξίσου όλα τα συνυπάρχοντα ανόργανα άλατα (κυρίως ιόντα Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Αυτή η κατακόρυφη αύξηση της ιοντικής ισχύος (ionic strength) προκαλεί δραματική αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (conductivity) του υγρού, η οποία συχνά ξεπερνά τα 10-15 mS/cm (Chaplin, 2014).

4.2.2 Θερμοδυναμικές και Ηλεκτροχημικές Συνέργειες

Σύμφωνα με τον νόμο του Ohm και τη θεωρία των ηλεκτρολυτικών κελιών, η ηλεκτρική ισχύς (W) που καταναλώνεται σε έναν ηλεκτροχημικό αντιδραστήρα εξαρτάται άμεσα από την ωμική αντίσταση (R) του διαλύματος:

$$W=I^2 \cdot R \cdot t=I \cdot V \cdot t$$

Όπου I είναι το εφαρμοζόμενο ρεύμα, V η τάση του κελιού και t ο χρόνος. Η αντίσταση του ηλεκτρολύτη συνδέεται αντιστρόφως ανάλογα με την ειδική αγωγιμότητα (κ) και τη γεωμετρία του αντιδραστήρα (απόσταση ηλεκτροδίων d, επιφάνεια A):

$$R = \frac{d}{k A}$$

Λόγω της εξαιρετικά υψηλής αγωγιμότητας (κ) του συμπυκνώματος της αντίστροφης όσμωσης, η ωμική αντίσταση του διαλύματος ελαχιστοποιείται. Αυτό επιτρέπει τη λειτουργία του αντιδραστήρα ηλεκτροχημικής οξείδωσης με εξαιρετικά χαμηλή τάση κελιού (V), μειώνοντας την ειδική κατανάλωση ενέργειας ανά κιλό καταστρεφόμενου PFAS έως και 70-80% σε σύγκριση με την απευθείας ηλεκτρόλυση του αραιού, μη-αγώγιμου αρχικού νερού (Radjenovic & Sedlak, 2015).

Το συμπυκνωμένο ρεύμα εισέρχεται στη συνέχεια σε αντιδραστήρα ΕΟ που χρησιμοποιεί ανόδους Διαμαντιού με Προσθήκη Βορίου (Boron-Doped Diamond - BDD). Στην επιφάνεια της ανόδου, η αποικοδόμηση ξεκινά άμεσα μέσω του μηχανισμού DET (Direct Electron Transfer). Τα ανιόντα PFAS μεταφέρουν ένα ηλεκτρόνιο στην άνοδο BDD, σχηματίζοντας μια ασταθή ρίζα η οποία αποβάλλει ακαριαία CO_2 (αποκαρβοξυλίωση Kolbe):



Η παραγόμενη υπερφθοροαλκυλική ρίζα ($R_f^\bullet$) αντιδρά αμέσως με τις ρίζες υδροξυλίου ($OH^\bullet$) που είναι προσκολλημένες στην ενεργό επιφάνεια του BDD, οδηγώντας στη δημιουργία μιας ασταθούς υπερφθοροαλκοόλης, η οποία υφίσταται ενδομοριακή αναδιάταξη και αυστηρά ελεγχόμενη, διαδοχική αποβολή ομάδων $-CF_2-$ (chain-shortening mechanism) μέχρι την πλήρη ανοργανοποίηση σε ιόντα F^- (Zang et al., 2025).

4.2.3 Προκλήσεις και Στρατηγικές Μείωσης των Παραπροϊόντων

Παρά την υψηλή ενεργειακή απόδοση, η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων χλωριούχων ιόντων (Cl^-) στο brine της RO δημιουργεί μια σοβαρή τεχνική πρόκληση: την παράλληλη οξείδωσή τους προς υπερχλωρικά ανιόντα (ClO_4^-) και πτητικές οργανοχλωριωμένες ενώσεις (όπως το χλωροφόρμιο), οι οποίες παρουσιάζουν υψηλή τοξικότητα και καρκινογένεση (Radjenovic & Sedlak, 2015).

Για τον μετριασμό αυτού του φαινομένου, η σύγχρονη έρευνα επιτάσσει τη λειτουργία του αντιδραστήρα υπό ελεγχόμενη πυκνότητα ρεύματος (current density, J) κάτω από το κρίσιμο όριο περιορισμού μεταφοράς μάζας του χλωρίου, ή τη χρήση εναλλακτικών ηλεκτροδίων, όπως τα τροποποιημένα οξείδια μετάλλων (Ti/SnO_2-Sb) ή ανόδων

μονοξειδίου του τιτανίου (Ti_4O_7), τα οποία παρουσιάζουν χαμηλότερη εκλεκτικότητα προς την παραγωγή ClO_4^-) (Chaplin, 2014; Zang et al., 2025).

Ενεργειακή Απόδοση

Η τεράστια σημασία αυτού του συνδυασμού αναδεικνύεται από την ενεργειακή του απόδοση. Σύμφωνα με την εκτενή τεχνοοικονομική ανάλυση των Schaefer et al. (2022), η απευθείας ηλεκτροχημική οξείδωση υπόγειων υδάτων (όπου η φυσική αγωγιμότητα είναι συνήθως <1 mS/cm) απαιτεί Ειδική Κατανάλωση Ενέργειας (E_{EO}) που υπερβαίνει τα $50-100$ kWh/ m^3 , γεγονός που καθιστά το λειτουργικό κόστος (OPEX) εξωπραγματικό ($>10/m_3$). Ωστόσο, όπως αποδεικνύουν οι Garcia-Segura et al. (2020), η εφαρμογή της ΕΟ στο υπερ-αγώγιμο συμπύκνωμα (brine) της Αντίστροφης Όσμωσης (>15 mS/cm) κατακρημνίζει την ενεργειακή απαίτηση στα $2-5$ kWh/ m^3 . Η εξάλειψη των ωμικών απωλειών και η μετατόπιση της διεργασίας εκτός του καθεστώτος περιορισμού μεταφοράς μάζας καθιστά τη διάταξη RO+EO ευθέως ανταγωνιστική έναντι της συμβατικής αποτέφρωσης, με το επιπρόσθετο πλεονέκτημα της μηδενικής εκπομπής αέριων ρύπων και αερίων του θερμοκηπίου.

4.3 Σύζευξη επίπλευσης με σχηματισμό αφρού (SAFF) και Αντιδραστήρων Μη-Θερμικού Πλάσματος (NTP)

Για την επεξεργασία εξαιρετικά πολύπλοκων και επιβαρυνμένων υδατικών μητρών, όπως τα στραγγίσματα ΧΥΤΑ (landfill leachates) ή τα υπόγεια ύδατα που έχουν ρυπανθεί έντονα από αφρούς πυρόσβεσης (Aqueous Film-Forming Foams - AFFF), η χρήση μεμβρανών είναι τεχνικά αδύνατη λόγω του ακαριαίου και μη-αναστρέψιμου fouling από το υψηλό οργανικό και κολλοειδές φορτίο. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η βέλτιστη υβριδική διάταξη αιχμής είναι ο συνδυασμός επίπλευσης με σχηματισμό Αφρού (SAFF) και Μη-Θερμικού Πλάσματος (NTP) (Capodaglio, 2025; Tshangana et al., 2025).

4.3.1 Διεπιφανειακή Μηχανική και μηχανισμός Εμπλουτισμού

Η τεχνολογία SAFF αξιοποιεί τον έντονα αμφίφιλο χαρακτήρα των PFAS. Καθώς μικροσκοπικές φυσαλίδες αέρα ή αζώτου διοχετεύονται στη βάση μιας κατακόρυφης στήλης, τα μόρια των PFAS προσκολλώνται στη διεπιφάνεια αερίου-υγρού (air-water

interface). Η κινητική της προσρόφησης στη φυσαλίδα περιγράφεται από την ισόθερμη Langmuir-Szyszkowski για επιφανειοδραστικές ουσίες (McDonough et al., 2022).

Λόγω της υδρόφοβης φύσης της φθοριωμένης αλυσίδας, τα μόρια προσανατολίζονται με την ουρά τους προς το εσωτερικό της φυσαλίδας. Κατά την άνοδο του αφρού στην κορυφή της στήλης, επιτυγχάνεται ένας ακραίος Συντελεστής Εμπλουτισμού (Enrichment Factor) που κυμαίνεται μεταξύ 10.000 και 50.000, επιτρέποντας τη μείωση του όγκου του προς επεξεργασία αποβλήτου κατά 99,99% ($VRF > 10.000$) (Cooper, 2024).

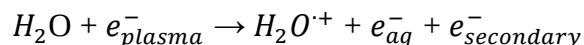
Η υπεροχή αυτής της προσέγγισης τεκμηριώνεται ενεργειακά από τις μελέτες των Robey et al. (2020) και Burns et al. (2022), οι οποίοι κατέδειξαν ότι η SAFF απαιτεί ελάχιστη ενέργεια ($< 0,1$ kWh ανά κυβικό μέτρο επεξεργασμένου νερού), καθώς βασίζεται αποκλειστικά στη λειτουργία αεροσυμπιεστών (air sparging). Πρακτικά, σε συστήματα πλήρους κλίμακας (full-scale), η επεξεργασία 1.000 m^3 ρυπασμένου νερού οδηγεί στην παραγωγή μόλις 50-100 λίτρων τελικού υπερ-συμπυκνωμένου αφρού. Όπως επισημαίνουν οι Borthakur et al. (2022), ο εγκλωβισμός της μάζας των PFAS σε αυτόν τον ελάχιστο όγκο επιτρέπει τη βιώσιμη σύζευξη με το Μη-Θερμικό Πλάσμα, μετατρέποντας μια εξαιρετικά δαπανηρή (αλλά ταχύτατη) καταστροφική τεχνολογία στην πλέον οικονομικά ρεαλιστική επιλογή για τη διαχείριση στραγγισμάτων XYTA.

4.3.2 Μηχανισμοί Ρήξης του Δεσμού C-F μέσω Αναγωγικών Ειδών

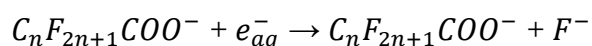
Ο παραγόμενος υπέρ-συμπυκνωμένος αφρός (foamate) οδηγείται απευθείας σε αντιδραστήρα Μη-Θερμικού Πλάσματος (NTP). Εδώ αναπτύσσεται μια μοναδική φυσικοχημική συνέργεια: τα PFAS, διατηρώντας την επιφανειοδραστική τους συμπεριφορά, συσσωρεύονται αυτόματα στη διεπιφάνεια πλάσματος-υγρού (plasma-liquid interface) (Singh et al., 2019). Αυτός ο αυστηρός γεωμετρικός προσανατολισμός εξασφαλίζει ότι ο ρύπος βρίσκεται εγκλωβισμένος ακριβώς στη ζώνη όπου η πυκνότητα των παραγόμενων δραστικών ειδών του πλάσματος είναι μέγιστη.

Σε αντίθεση με τις κλασικές Προηγμένες Μεθόδους Οξειδωσης (AOPs), οι οποίες βασίζονται αποκλειστικά σε ηλεκτρόφιλες επιθέσεις ριζών $\text{OH}\cdot$ (οι οποίες αποτυγχάνουν να αντιδράσουν με το ηλεκτραρνητικό φθόριο), το πλάσμα παράγει τεράστιες συγκεντρώσεις ενυδατωμένων ηλεκτρονίων (e_{aq}^-) και ριζών υδρογόνου ($\text{H}\cdot$)

μέσω του βομβαρδισμού της επιφάνειας του νερού από ηλεκτρικές εκκενώσεις υψηλής τάσης (Singh et al., 2019; Capodaglio, 2025):



Το ενυδατωμένο ηλεκτρόνιο (e_{aq}^-) αποτελεί ένα από τα ισχυρότερα γνωστά αναγωγικά μέσα στη χημεία ($E^\circ = -2,9$ V). Λόγω του υψηλού ηλεκτροφιλικού χαρακτήρα των ατόμων φθορίου, το e_{aq}^- επιτίθεται απευθείας στον δεσμό C-F, προκαλώντας αναγωγική αποφθορίωση (reductive defluorination) μέσω μηχανισμού μεταφοράς ενός ηλεκτρονίου, αποσπώντας το φθόριο ως ανιόν F^- χωρίς να απαιτείται η προηγούμενη αποκοπή της πολικής κεφαλής (Singh et al., 2019):



Αυτή η αναγωγική προσβολή αποσταθεροποιεί ακαριαία τον ανθρακικό σκελετό, δημιουργώντας ρίζες άνθρακα οι οποίες γίνονται πλέον εξαιρετικά ευάλωτες σε δευτερογενείς επιθέσεις από τις οξειδωτικές ρίζες ($OH^\cdot$, O_3) που συνυπάρχουν στο πλάσμα, οδηγώντας σε ταχύτατη και πλήρη ανοργανοποίηση (Tshangana et al., 2025).

4.4 Σύζευξη Ανιονικών Ρητινών (AER) και Υπερκρίσιμης Οξείδωσης Νερού (SCWO)

Μια κορυφαία σε απόδοση υβριδική διάταξη περιλαμβάνει τη χρήση Ανιονικών Ρητινών Ισχυρής Βάσης (Strong Base Anion Exchange Resins - SBA) ως στάδιο κατακράτησης, και τη θερμοδυναμική τους αναγέννηση με επακόλουθη καταστροφή μέσω Υπερκρίσιμης Οξείδωσης Νερού (SCWO) (Prasetya et al., 2025).

4.4.1 Χημική Μηχανική της Έκλυσης και Διαχείρισης Εξαντλημένου Μέσου

Οι ρητίνες AER παρουσιάζουν τεράστια χωρητικότητα προσρόφησης (capacity) επειδή συνδυάζουν ηλεκτροστατικές ελκτικές δυνάμεις Coulomb και υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις με την πολυμερική τους μήτρα (Woodard et al., 2017). Όταν η κλίνη της ρητίνης κορεστεί, η αναγέννησή της δεν μπορεί να επιτευχθεί με απλά υδατικά διαλύματα αλάτων, αλλά απαιτεί τη χρήση ενός εξειδικευμένου χημικού εκλούσματος (eluate) που αποτελείται από μείγμα οργανικού διαλύτη (τυπικά 70-80% μεθανόλη ή αιθανόλη) και ανόργανου ηλεκτρολύτη (1-2% NaCl ή NH_4Cl) (Dixit et al., 2021). Ο οργανικός διαλύτης σπάει τις ισχυρές υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ της

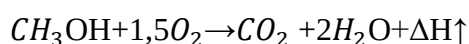
φθοριωμένης αλυσίδας και του πολυμερούς, ενώ τα ιόντα χλωρίου εκτοπίζουν ηλεκτροστατικά την πολική κεφαλή των PFAS.

Η διεργασία αυτή παράγει ένα υγρό απόβλητο (spent regenerant solution) εξαιρετικά υψηλής τοξικότητας, το οποίο περιέχει το σύνολο των PFAS σε συγκεντρώσεις εκατοντάδων mg/L, εγκλωβισμένο όμως μέσα σε έναν πτητικό, εύφλεκτο οργανικό διαλύτη (μεθανόλη). Η διάθεση ή η απλή εξάτμιση αυτού του διαλύματος είναι περιβαλλοντικά απαράδεκτη (Capodaglio, 2025).

4.4.2 Θερμοδυναμική Αυτοθερμική Λειτουργία (Autothermal Operation)

Το υγρό αυτό έκλουσμα αποτελεί την ιδανική τροφοδοσία για έναν αντιδραστήρα Υπερκρίσιμης Οξειδωσης Νερού (SCWO). Όπως αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 3, η SCWO απαιτεί τη διατήρηση του νερού σε συνθήκες άνω του κρίσιμου σημείου ($T > 374\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P > 22,1\text{ MPa}$), γεγονός που απαιτεί σημαντικά ποσά εξωτερικής θερμικής ενέργειας (Krause et al., 2022).

Στην υβριδική αυτή διάταξη αναπτύσσεται μια κορυφαία θερμοδυναμική συνέργεια: η μεθανόλη ή η αιθανόλη που περιέχεται στο απόβλητο της ρητίνης δεν αντιμετωπίζεται ως ρύπος, αλλά λειτουργεί ως εσωτερικό συν-καύσιμο (co-fuel / co-solvent) (Pinkard et al., 2021). Κατά την εισαγωγή του μείγματος στον αντιδραστήρα SCWO παρουσία οξυγόνου, η μεθανόλη οξειδώνεται ακαριαία και πλήρως, εκλύοντας τεράστια ποσά εξώθερμης καύσης ($\Delta H_c = -726\text{ kJ/mol}$):



Η έκλυση αυτή καλύπτει πλήρως τις θερμικές απαιτήσεις του συστήματος, επιτρέποντας στον αντιδραστήρα SCWO να λειτουργήσει σε αυτοθερμική (autothermal) ή σχεδόν αυτόνομη κατάσταση, εκμηδενίζοντας την ανάγκη για εξωτερική παροχή ενέργειας μέσω ηλεκτρικών αντιστάσεων (Prasetya et al., 2025).

Υπό αυτές τις ομοιογενείς υπερκρίσιμες συνθήκες, τα διαλυμένα PFAS υφίστανται ακαριαία πυρηνόφιλη επίθεση από τα ιόντα OH^- και διαδοχική θερμική αποκαρβοξυλίωση (unzipping mechanism), επιτυγχάνοντας ποιοτικά ποσοστά αποφθορίωσης που αγγίζουν το $>99,99\%$ σε χρόνους παραμονής (residence times) μικρότερους των 20 δευτερολέπτων (Pinkard et al., 2021; Prasetya et al., 2025).

4.5 Σύζευξη Προ-συμπύκνωσης και Φωτοκαταλυτικής Οξείδωσης (Photocatalysis-based Treatment Trains)

Ένα θεμελιώδες αξίωμα της περιβαλλοντικής μηχανικής υπαγορεύει ότι οι Προηγμένες Μέθοδοι Οξείδωσης (AOPs), συμπεριλαμβανομένης της φωτοκατάλυσης, δεν δύνανται να εφαρμοστούν ως κύρια μέθοδος επεξεργασίας σε ανεπεξέργαστα απόβλητα. Η Φυσική Οργανική Ύλη (NOM), η θολερότητα και τα αιωρούμενα στερεά προκαλούν έντονα φαινόμενα σκίασης (UV shielding), εμποδίζοντας την ακτινοβολία να διεγείρει τον καταλύτη. Παράλληλα, τα συνυπάρχοντα ιόντα δρουν ανταγωνιστικά ως «σαρωτές» (radical scavengers) των φωτοπαραγόμενων οπών (h^+) (Zang et al., 2025).

Για την υπέρβαση αυτών των εμποδίων, η φωτοκατάλυση οφείλει να εφαρμόζεται αυστηρά ως στάδιο τελικής επεξεργασίας (polishing step) εντός ενός ευρύτερου υβριδικού συστήματος. Σε αυτό το πλαίσιο, η βιομηχανική έρευνα έχει αναπτύξει δύο κορυφαίες συνδυαστικές διατάξεις που υλοποιούν το μοντέλο «Συγκέντρωση και Καταστροφή» (Concentrate-and-Destroy).

4.5.1 Φωτοκαταλυτικοί Αντιδραστήρες Μεμβρανών (Photocatalytic Membrane Reactors - PMRs)

Στη διάταξη των Φωτοκαταλυτικών Αντιδραστήρων Μεμβρανών (PMRs), η διήθηση μέσω μεμβρανών (συνήθως Υπερδιήθησης - UF ή Νανοδιήθησης - NF) συζεύγνυται άμεσα με έναν φωτοκαταλυτικό αντιδραστήρα αιώρησης (slurry reactor) (Tshangana et al., 2025). Το σύστημα αυτό αναπτύσσει μια εξαιρετική, αμφίδρομη φυσικοχημική συνέργεια (synergy):

Ο ρόλος της Μembrάνης: Η μεμβράνη προ-φιλτράρει το απόβλητο, αφαιρώντας το αιωρούμενο και μακρομοριακό φορτίο που σκεδάζει το φως. Ταυτόχρονα, λειτουργεί ως φυσικός φραγμός, συγκρατώντας στο χώρο της αντίδρασης (retentate) τόσο τα μόρια των PFAS όσο και τα αιωρούμενα νανοσωματίδια του φωτοκαταλύτη (π.χ. TiO_2 ή $BiOCl$). Έτσι, λύνεται το μεγαλύτερο τεχνικό πρόβλημα των φωτοκαταλυτικών συστημάτων: η δαπανηρή και δύσκολη ανάκτηση/διαχωρισμός του καταλύτη από το καθαρό νερό μετά το πέρας της αντίδρασης (Capodaglio, 2025).

Ο ρόλος της Φωτοκατάλυσης (Self-cleaning effect): Η μεγαλύτερη αδυναμία των μεμβρανών είναι η ταχύτατη υποβάθμισή τους λόγω έμφραξης των πόρων (membrane fouling) από οργανικούς ρύπους. Στο σύστημα PMR, η συνεχής παραγωγή ριζών υδροξυλίου (OH^*) και οπών (h^+) από τον ακτινοβολούμενο καταλύτη, οξειδώνει και διασπά τη Φυσική Οργανική Ύλη (NOM) που συσσωρεύεται στην επιφάνεια της μεμβράνης. Ο μηχανισμός αυτός (in-situ self-cleaning) διατηρεί την υδραυλική διαπερατότητα σταθερή και αυξάνει δραματικά τον χρόνο ζωής της μεμβράνης (Hussain et al., 2025).

Σε αυτό το προστατευμένο και συμπυκνωμένο περιβάλλον, τα PFAS, τα οποία έχουν πλέον συγκεντρωθεί κοντά στη διεπιφάνεια της μεμβράνης, εκτίθενται συνεχώς στη φωτοκαταλυτική οξείδωση μέχρι την πλήρη ανοργανοποίησή τους σε F^- και CO_2 .

4.5.2 Σύζευξη Προσρόφησης και Φωτοκατάλυσης (Adsorption-coupled Photocatalysis)

Δεδομένου ότι η αποικοδόμηση των PFAS μέσω φωτοκατάλυσης είναι μια αυστηρά ετερογενής αντίδραση – η οποία απαιτεί τη μεταφορά μονού ηλεκτρονίου (SET) απευθείας στην επιφάνεια του καταλύτη – η κινητική της σε πολύ αραιά διαλύματα (ng/L) μειώνεται δραματικά από την αργή μεταφορά μάζας (mass transfer limitation) (Prasetya et al., 2025).

Η λύση που προτείνεται είναι η τεχνολογία "Προσρόφηση και Διάσπαση" (Adsorb and Degrade). Σε αυτή τη διάταξη, ο φωτοκαταλύτης δεν αιωρείται ελεύθερος, αλλά εναποτίθεται ή αναπτύσσεται (doped) πάνω σε υποστρώματα με τεράστια ειδική επιφάνεια και ισχυρές προσροφητικές ικανότητες, όπως ο Κοκκώδης Ενεργός Άνθρακας (GAC), οι Νανοσωλήνες Άνθρακα (CNTs) ή τα Μεταλλοοργανικά Πλέγματα (MOFs). Ο μηχανισμός λειτουργίας διακρίνεται σε δύο φάσεις (Zang et al., 2025):

Στάδιο Συσσώρευσης (Trapping): Ο αδρανής φορέας (π.χ. MOF) λειτουργεί ως «μοριακή παγίδα». Προσελκύει και προσροφά ταχέως τα PFAS από το αραιό υδατικό διάλυμα. Με αυτόν τον τρόπο, συμπυκνώνει τοπικά (local concentration) τον ρύπο, αυξάνοντας τη συγκέντρωσή του γύρω από τις ενεργές φωτοκαταλυτικές θέσεις κατά χιλιάδες φορές.

Στάδιο Καταστροφής (Degradation): Μόλις το σύστημα ακτινοβοληθεί, οι φωτοπαραγόμενες οπές (h_{ub}^+) δεν χρειάζεται να "αναζητήσουν" τον ρύπο στον όγκο του υγρού. Η αντίδραση λαμβάνει χώρα άμεσα, μετατοπίζοντας την κινητική από τον έλεγχο μεταφοράς μάζας στον έλεγχο της χημικής αντίδρασης (kinetic-controlled regime). Παράλληλα, η καταστροφή του ρύπου ελευθερώνει εκ νέου την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, επιτρέποντας την in-situ αναγέννησή του χωρίς την ανάγκη θερμικής επεξεργασίας.

4.5.3 Προκλήσεις και Ενεργειακή Αποδοτικότητα

Αν και τα υβριδικά φωτοκαταλυτικά συστήματα επιλύουν τα προβλήματα διαχωρισμού και κινητικής, αντιμετωπίζουν ακόμη σημαντικές τεχνοοικονομικές προκλήσεις για την πλήρη βιομηχανική τους κλιμάκωση (TRL > 6). Η Ειδική Κατανάλωση Ενέργειας (EEO) παραμένει υψηλή εάν χρησιμοποιούνται αποκλειστικά τεχνητοί λαμπτήρες UV υψηλής ισχύος για τη διέγερση καταλυτών τύπου TiO_2 . Ωστόσο, η σύγχρονη τάση εστιάζει στην ανάπτυξη καταλυτών στενού ενεργειακού διακένου (narrow band-gap, π.χ. ετεροεπαφές) οι οποίοι μπορούν να διεγερθούν από το ορατό ηλιακό φως (solar-driven photocatalysis), υποσχόμενοι στο άμεσο μέλλον την κατακόρυφη μείωση του Λειτουργικού Κόστους (OPEX) σε εγκαταστάσεις που υιοθετούν το μοντέλο «Συγκέντρωση και Καταστροφή» (Hussain et al., 2025).

4.6 Τεχνοοικονομική Σύνθεση και ανάλυση Κόστους Κύκλου Ζωής (LCC)

Η επιλογή και η βελτιστοποίηση ενός υβριδικού συστήματος επεξεργασίας (Treatment Train) έναντι μιας μεμονωμένης τεχνολογίας δεν βασίζεται μόνο στην απόδοση της τεχνικής, αλλά απαιτεί μια ενδεδειγμένη Τεχνοοικονομική Αξιολόγηση (Techno-Economic Assessment - TEA) και Ανάλυση Κόστους Κύκλου Ζωής (Life Cycle Costing - LCC). Το συνολικό κόστος (TC) μιας εγκατάστασης επεξεργασίας PFAS αποτελεί συνάρτηση του Κεφαλαιουχικού Κόστους (CAPEX) και του Λειτουργικού Κόστους (OPEX), προσαρμοσμένο στον χρόνο ζωής του έργου (n, έτη) και στο επιτόκιο προεξόφλησης (r):

$$TC = CAPEX + \sum_{t=1}^n \frac{OPEX_t}{(1+r)^t}$$

Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζεται μια συστηματική, ποσοτική και ποιοτική σύγκριση των τεχνοοικονομικών παραμέτρων και του ενεργειακού αποτυπώματος μεταξύ των

μεμονωμένων BATs και των προτεινόμενων υβριδικών διατάξεων, αναδεικνύοντας τη δραστική μείωση του OPEX που επιτυγχάνει το παράδειγμα «Συγκέντρωση και Καταστροφή».

Πίνακας 4.1 Τεχνοοικονομική σύγκριση και ενεργειακή απόδοση μεμονωμένων τεχνολογιών έναντι Υβριδικών Συστημάτων (Treatment Trains). (Chaplin, 2014; Radjenovic & Sedlak, 2015; Long & Blotevogel, 2022; Capodaglio, 2025; Hussain et al., 2025)

Διάταξη Επεξεργασίας	Ειδική Κατανάλωση Ενέργειας (kWh/m ³)	Σχετικό CAPE X	Σχετικό OPEX	Κύριος Οικονομικός Μοχλός (Cost Driver)	Περιβαλλοντικό Αποτύπωμα & Διαχείριση Υπολειμμάτων
Μόνο GAC (Μεμονωμένη BAT)	0,05 – 0,15	Χαμηλό	Υψηλό (Μακροπρόθεσμα)	Συχνότητα αντικατάστασης και θερμικής επανενεργοποίησης του άνθρακα λόγω early breakthrough των SC-PFAS.	Παραγωγή τεράστιων όγκων επικίνδυνων στερεών αποβλήτων (κορεσμένος άνθρακας). Κίνδυνος εκπομπών PICs κατά την αναγέννηση.
Μόνο Μεμβράνες RO (Μεμονωμένη BAT)	1,2 – 2,5	Μέτριο	Υψηλό	Αντικατάσταση μεμβρανών λόγω fouling, χημικά CIP, διαχείριση και διάθεση του brine	Παραγωγή 15-25% υγρού τοξικού συμπυκνώματος (brine). Μηδενική καταστροφή, ανάγκη downstream διαχείρισης.
Μόνο Ηλεκτροχημική (EO/BDD)	20 – 120 (Σε αραιά διαλύματα)	Ακραία Υψηλό	Απαγορευτικό	Κόστος κατασκευής ηλεκτροδίων BDD, τεράστια απώλεια ενέργειας σε παρασιτικές αντιδράσεις λόγω περιορισμού μεταφοράς μάζας	Πλήρης ανοργανοποίηση, αλλά με υψηλό κίνδυνο σχηματισμού τοξικών υπερχλωρικών (ClO ₄ ⁻) λόγω παρατεταμένης ηλεκτρόλυσης.
Υβριδική: RO/NF → EO (BDD)	1,5 – 3,2 (Συνολική διάταξη)	Υψηλό	Μέτριο	Η υψηλή αγωγιμότητα του brine μειώνει την τάση κελί. Η EO εφαρμόζεται μόνο στο 15% του όγκου,	Ιδανική ισορροπία. Πλήρης καταστροφή του brine της RO. Ελεγχόμενη

				εκμηδενίζοντας το OPEX.	παραγωγή παραπροϊόντων λόγω μειωμένου χρόνου ηλεκτρόλυσης.
Υβριδική: SAFF → Πλάσμα (NTP)	0,2 – 0,6 <i>(Συνολική διάταξη)</i>	Μέτριο	Χαμηλό	Η SAFF συμπυκνώνει τα PFAS κατά 10.000 φορές με ελάχιστο αέρα. Το πλάσμα καταστρέφει μόνο ένα απειροελάχιστο κλάσμα όγκου.	Μηδενική χρήση χημικών αντιδραστηρίων. Πλήρης αναγωγική αποφθορίωση χωρίς σχηματισμό υπερχλωρικών.
Υβριδική: AER → SCWO	0,4 – 0,9 <i>(Συνολική διάταξη)</i>	Υψηλό	Μέτριο	Οργανικοί διαλύτες αναγέννησης (μεθανόλη) λειτουργούν ως co-fuel, επιτρέποντας αυτόθερμη λειτουργία της SCWO.	Καταστροφή των τοξικών εκλουσμάτων των ρητινών σε ποσοστά >99,99% εντός δευτερολέπτων. Μηδενική παραγωγή PICs.

Η μαθηματική ανάλυση του OPEX των υβριδικών συστημάτων αποδεικνύει ότι η εισαγωγή ενός ενδιάμεσου σταδίου συμπύκνωσης, παρά την αύξηση του αρχικού CAPEX για την αγορά δύο διαφορετικών αντιδραστήρων, μειώνει το συνολικό κόστος κύκλου ζωής (LCC) μιας εγκατάστασης έως και 65% σε βάθος δεκαετίας (Long & Blotevogel, 2022). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το OPEX της καταστροφικής μονάδας (OPEX_{destr}), το οποίο εξαρτάται γραμμικά από τον επεξεργαζόμενο όγκο (Q), ελαχιστοποιείται καθώς:

$$Q_{destr} = \frac{Q_{in}}{VRF}$$

Όταν ο VRF προσεγγίζει μεγέθη της τάξης του 1.000 (όπως στη SAFF), ο αντιδραστήρας πλάσματος ή ΕΟ απαιτείται να έχει το 1/1.000 του μεγέθους και της ισχύος που θα χρειαζόταν αν επεξεργαζόταν το αρχικό νερό, καθιστώντας την πλήρη ανοργανοποίηση των PFAS μια εφικτή και οικονομικά εφαρμόσιμη πραγματικότητα για τη σύγχρονη βιομηχανία (Cooper, 2024; Tshangana et al., 2025).

Βάσει των πλέον σύγχρονων μοντέλων Κόστους Κύκλου Ζωής (Life Cycle Costing) από τους Garg et al. (2023) και Murray et al. (2021), η "παραδοσιακή" στρατηγική της

προσρόφησης (χρήση αποκλειστικά GAC ή ρητινών) και της επακόλουθης μεταφοράς και αποτέφρωσης του κορεσμένου μέσου (Pump, Treat & Incinerate) παρουσιάζει εκθετικά αυξανόμενο κόστος, το οποίο συχνά υπερβαίνει τα \$8,00 έως \$12,00 ανά m^3 επεξεργασμένου νερού, λόγω της διαρκούς αγοράς παρθένου υλικού και των νομικών περιορισμών στη διαχείριση επικίνδυνων αποβλήτων. Στον αντίποδα, η ολοκληρωμένη εφαρμογή ενός υβριδικού συστήματος (π.χ. RO + SCWO), παρά το αρχικό αυξημένο CAPEX κατά 30-40%, επιτυγχάνει ένα κανονικοποιημένο συνολικό κόστος (normalized total cost) της τάξης των \$1,50 έως \$4,00 ανά m^3 (Ross et al., 2022). Εξάγεται συνεπώς το ασφαλές συμπέρασμα ότι τα συστήματα "Συμπύκνωσης και Καταστροφής" (Concentrate-and-Destroy) αποσβένονται πλήρως εντός των πρώτων 3 έως 5 ετών λειτουργίας, αποτελώντας τη μοναδική βιώσιμη στρατηγική για την επίτευξη του στόχου των Μηδενικών Υγρών Αποβλήτων (ZLD).

4.7 Σύνοψη Βέλτιστων Αποδόσεων ανά Κατηγορία PFAS και Εφαρμοσιμότητα Πεδίου

Η τελική επιλογή και η εφαρμοσιμότητα ενός υβριδικού συστήματος (treatment train) σε βιομηχανική κλίμακα εξαρτάται άμεσα από το "προφίλ" του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας των ρύπων στο υγρό απόβλητο (Garg et al., 2023, Capodaglio, 2025). Η συστηματική ανασκόπηση των πλέον πρόσφατων επιστημονικών δεδομένων καταδεικνύει σαφείς διαφοροποιήσεις στις μέγιστες επιτεύξιμες αποδόσεις ανά κατηγορία, επιβάλλοντας στοχευμένες τεχνολογικές προσεγγίσεις (Zang et al., 2025; Tshangana et al., 2025).

A. Ενώσεις Μακράς Αλυσίδας (LC-PFAS): Για τις ενώσεις μακράς αλυσίδας, όπως το PFOA και το PFOS ($C \geq 8$), τα υβριδικά συστήματα έχουν πλέον προσεγγίσει το επίπεδο της απόλυτης τεχνολογικής ωριμότητας (TRL 8-9) (Nzeribe et al., 2019; Long & Blotvogel, 2022). Στο στάδιο της προ-συμπύκνωσης, η χρήση Αντίστροφης Όσμωσης (RO) ή ανιονικών ρητινών ισχυρής βάσης (SBA) εγγυάται σταθερά ποσοστά κατακράτησης $>99,9\%$, ανεξαρτήτως της αρχικής συγκέντρωσης, λόγω του έντονου στερεοχημικού αποκλεισμού και των ισχυρών υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων αντίστοιχα (Tang et al., 2007; Dixit et al., 2021; Liu et al., 2024). Η ουσιαστική καινοτομία, ωστόσο, καταγράφεται στο στάδιο της καταστροφής. Πρόσφατες δοκιμές πεδίου σε συστήματα Υπερκρίσιμης Οξείδωσης Νερού (SCWO) πλήρους κλίμακας – εφαρμοζόμενα σε υπερ-συμπυκνώματα αφρών AFFF– κατέγραψαν αποδόσεις

ανοργανοποίησης >99,999% εντός υδραυλικών χρόνων παραμονής 15-30 δευτερολέπτων (Krause et al., 2022; Dindal et al., 2024; Wang & Zhang, 2025). Η συγκεκριμένη διάταξη ικανοποιεί απόλυτα και με υψηλό συντελεστή ασφαλείας το νέο αυστηρό όριο των 4,0 ng/L της US EPA, καθιστώντας την τεχνολογία άμεσα εφαρμόσιμη για την αποκατάσταση ρυπασμένων υπόγειων υδροφορέων (US EPA, 2024; Ross et al., 2022).

Β. Ενώσεις Βραχείας Αλυσίδας (SC-PFAS): Η αντιμετώπιση ενώσεων με 4 έως 7 άτομα άνθρακα (π.χ. PFBS, PFHxA) παραμένει σοβαρή τεχνολογική πρόκληση, καθώς η υψηλή υδατοδιαλυτότητα και η μειωμένη υδροφοβικότητά τους ακυρώνουν την αποτελεσματικότητα των συμβατικών μεθόδων φυσιορρόφησης, όπως ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας (GAC) (Gagliano et al., 2020; Zang et al., 2025). Ωστόσο, η σύγχρονη έρευνα καταδεικνύει ότι η στοχευμένη χημική τροποποίηση των διεργασιών διαχωρισμού μπορεί να αναστρέψει αυτόν τον περιορισμό. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η τεχνολογία επίπλευσης με σχηματισμό Αφρού (SAFF), η οποία αμιγώς απέδιδε ποσοστά απομάκρυνσης <40% στα SC-PFAS (McDonough et al., 2022). Με την προσθήκη ειδικών κατιονικών επιφανειοδραστικών (όπως τα άλατα τεταρτοταγούς αμμωνίου - CTAB), η απόδοση διαχωρισμού μέσω ηλεκτροστατικής συμπλοκοποίησης εκτοξεύεται πλέον σε ποσοστά >95% (Borthakur et al., 2022; Hussain et al., 2025). Το παραγόμενο υπερ-συμπύκνωμα, όταν ακτινοβολείται ακολούθως με Μη-Θερμικό Πλάσμα (NTP), αποικοδομείται επιτυχώς μέσω αναγωγικής αποφθορίωσης από τεράστιες ποσότητες ενυδατωμένων ηλεκτρονίων (e_{aq}^-), με χρόνο ημιζωής ($T_{1/2}$) μικρότερο των 10-15 λεπτών (Singh et al., 2019; Isowamwen et al., 2024; Chen et al., 2025). Ο συνδυασμός SAFF-NTP αναδεικνύεται σήμερα ως η βέλτιστη διαθέσιμη υβριδική λύση (BAT) για τη διαχείριση ιδιαίτερα επιβαρυνμένων μητρών, όπως τα στραγγίσματα XYTA, όπου οι ενώσεις μικρής αλυσίδας κυριαρχούν (Tshangana et al., 2025; Capodaglio, 2025).

Γ. Ενώσεις Υπερ-Βραχείας Αλυσίδας (USC-PFAS): Η πλέον πρόσφατη ρυθμιστική και τεχνολογική πρόκληση, η οποία επαναπροσδιορίζει τον σχεδιασμό των υβριδικών συστημάτων, αφορά τις ενώσεις με 2 έως 3 άτομα άνθρακα, με κύριον εκπρόσωπο το Τριφθοροοξικό Οξύ (TFA). Λόγω του εξαιρετικά μικρού μοριακού μεγέθους και της ακραίας υδρόφιλης φύσης τους, τα USC-PFAS στερούνται παντελώς επιφανειοδραστικών ιδιοτήτων (Wang et al., 2024; Zang et al., 2025). Αυτή η έλλειψη αμφίφιλου χαρακτήρα καθιστά τις μεθόδους διεπιφανειακού διαχωρισμού (όπως η

SAFF) και τις κλασικές μεθόδους φυσιορρόφησης (όπως ο GAC) πλήρως αναποτελεσματικές, καθώς παρατηρείται άμεση διαπέραση (breakthrough) εντός ελάχιστων όγκων κλίνης (Tshangana et al., 2025). Σύμφωνα με τους Bao et al. (2024), η επιτυχής προ-συμπύκνωση (pre-concentration) του TFA και των συγγενών ενώσεων μπορεί να επιτευχθεί αποκλειστικά μέσω εξαιρετικά πυκνών μεμβρανών Αντίστροφης Όσμωσης (RO) ή μέσω αυστηρά εξειδικευμένων ρητινών ιοντοανταλλαγής νέας γενιάς, ικανών να παγιδεύουν το μόριο μέσω ισχυρών ιοντικών δεσμών.

Αντίστοιχα, στο στάδιο της καταστροφής (destruction stage), η απουσία διεπιφανειακής συγκέντρωσης ακυρώνει το θερμοδυναμικό πλεονέκτημα τεχνολογιών όπως το Μη-Θερμικό Πλάσμα και η Σονόλυση. Καθώς το TFA κατανέμεται πλήρως και ομοιόμορφα στον κύριο όγκο του υγρού (bulk volume), τα δραστικά είδη (όπως τα ένυδρα ηλεκτρόνια, e_{aq}^-) αδυνατούν να προσεγγίσουν στοχευμένα τα μόρια του ρύπου, εκτοξεύοντας την Ειδική Ενεργειακή Κατανάλωση (E_{EO}) σε μη βιώσιμα επίπεδα (Capodaglio, 2025). Η σύγχρονη βιβλιογραφία καταδεικνύει ότι οι μοναδικές τεχνολογίες που έχουν επιδείξει ικανότητα πλήρους ανοργανοποίησης των USC-PFAS είναι αυτές που επιδρούν θερμοδυναμικά στο σύνολο του υδατικού μέσου. Συγκεκριμένα, η Υπερκρίσιμη Οξείδωση Νερού (SCWO) και η αναδυόμενη Υδροθερμική Αλκαλική Κατεργασία (Hydrothermal Alkaline Treatment - HALT) επιτυγχάνουν τη διάσπαση του ισχυρότατου δεσμού C-F του TFA σε ποσοστά >99% (Krause et al., 2022; Wu et al., 2025). Λειτουργώντας σε πιέσεις >22 MPa και θερμοκρασίες >350 °C, οι μέθοδοι αυτές καθιστούν τον συνδυασμό RO-SCWO (ή RO-HALT) το μοναδικό βιομηχανικά εφαρμόσιμο "treatment train" για την πλήρη εξάλειψη αυτών των εξαιρετικά επίμονων ρύπων (Prasetya et al., 2025).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: Συμπεράσματα και Μελλοντικές Προοπτικές

Η παρούσα διπλωματική εργασία επικεντρώθηκε στην ενδεδειγμένη, τεχνοοικονομική και φυσικοχημική αξιολόγηση των διαθέσιμων και αναδυόμενων τεχνολογιών για την απομάκρυνση και πλήρη καταστροφή των υπερ- και πολυφθοριωμένων αλκυλιωμένων ενώσεων (PFAS) από υδατικές μήτρες. Από την κριτική ανασκόπηση της σύγχρονης παγκόσμιας βιβλιογραφίας και την ανάλυση των θερμοδυναμικών, κινητικών και ρυθμιστικών περιορισμών, εξάγονται τα ακόλουθα θεμελιώδη συμπεράσματα.

5.1 Βέλτιστες Αποδόσεις και Εφαρμοσιμότητα ανά Κατηγορία PFAS

Το κρίσιμότερο τεχνικό συμπέρασμα της έρευνας είναι ότι καμία τεχνολογία επεξεργασίας δεν παρουσιάζει καθολική αποτελεσματικότητα. Η απόδοση (removal/destruction efficiency) και η βιομηχανική εφαρμοσιμότητα εξαρτώνται άμεσα από το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας και τις φυσικοχημικές ιδιότητες (υδροφοβικότητα, πτητικότητα, επιφανειακή τάση) του εκάστοτε ρύπου.

A. Ενώσεις Μακράς Αλυσίδας (LC-PFAS): Για τις ενώσεις με $\geq C8$ άτομα άνθρακα (όπως τα PFOA και PFOS), οι τεχνολογίες διαχωρισμού έχουν φτάσει στο μέγιστο επίπεδο ετοιμότητας (TRL 9). Λόγω της ισχυρής υδροφοβικότητάς τους, οι ενώσεις αυτές απομακρύνονται με βέλτιστες αποδόσεις που υπερβαίνουν το 98-99% μέσω φυσιορρόφησης σε Κοκκώδη Ενεργό Άνθρακα (GAC), χρήσης Ανιονικών Ρητινών (AER) και επίπλευσης με σχηματισμό αφρού (SAFF). Αναφορικά με την οριστική τους καταστροφή, τα LC-PFAS ανοργανοποιούνται ταχύτατα. Τεχνολογίες όπως η Υπερκρίσιμη Οξείδωση Νερού (SCWO) επιτυγχάνουν αποδόσεις καταστροφής >99,999% σε χρόνους παραμονής μικρότερους των 30 δευτερολέπτων. Αντίστοιχα, το Μη-Θερμικό Πλάσμα και η Ηλεκτροχημική Οξείδωση (EO) μειώνουν αποτελεσματικά τις συγκεντρώσεις τους κάτω από τα αυστηρά όρια των 4,0 ng/L της US EPA. Η εφαρμοσιμότητα των υβριδικών συστημάτων για LC-PFAS κρίνεται πλέον εμπορικά και τεχνικά βιώσιμη.

B. Ενώσεις Βραχείας Αλυσίδας (SC-PFAS): Η βιομηχανική στρόφη προς υποκατάστατα μικρότερης αλυσίδας (C4-C7, π.χ. PFBA, PFBS) δημιουργεί ένα τεράστιο τεχνολογικό κενό. Τα SC-PFAS παρουσιάζουν υψηλή υδατοδιαλυτότητα και αυξημένη κινητικότητα, με αποτέλεσμα οι συμβατικές μέθοδοι διαχωρισμού να αποτυγχάνουν. Ο GAC παρουσιάζει ταχύτατη πρόωρη διαπέραση (early

breakthrough), ενώ η απλή μέθοδος SAFF αδυνατεί να τα μεταφέρει στη διεπιφάνεια των φυσαλίδων, καταγράφοντας συχνά αποδόσεις <40%. Η βέλτιστη απόδοση (>95-99%) για τα SC-PFAS επιτυγχάνεται αποκλειστικά μέσω Μembranών Αντίστροφης Όσμωσης (RO) , ή μέσω καινοτόμων παρεμβάσεων, όπως η χρήση κατιονικών συγ- επιφανειοδραστικών (π.χ. CTAB) στην επίπλευση με σχηματισμό Αφρού. Η καταστροφή τους είναι ενεργειακά απαιτητική, με την SCWO και την Υδροθερμική Αλκαλική Επεξεργασία (HALT) να αναδεικνύονται ως οι πλέον αξιόπιστες λύσεις πλήρους αποφθορίωσης.

Γ. Ενώσεις Υπερ-Βραχείας Αλυσίδας (USC-PFAS) και η τεχνολογική προκλήση για την απομάκρυνση του TFA: Το απόλυτο τεχνολογικό σύνορο της τρέχουσας δεκαετίας αφορά τις ενώσεις με 2 έως 3 άτομα άνθρακα, με κυρίαρχο το Τριφθοροοξικό Οξύ (TFA). Όπως αναλύθηκε, το TFA διαφεύγει από τις περισσότερες τεχνολογίες (απομάκρυνση <10% σε GAC και AER). Η επιτακτικότητα της αντιμετώπισής του επισφραγίστηκε νομικά με τη νέα Οδηγία (ΕΕ) 2026/805, η οποία τέθηκε σε ισχύ τον Μάιο του 2026, επιβάλλοντας αυστηρά όρια για το TFA στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Η μελέτη καταδεικνύει ότι οι μόνες διαθέσιμες τεχνολογίες ικανές να επιτύχουν βέλτιστη απόδοση (>95%) στον διαχωρισμό του TFA είναι οι μεμβράνες RO. Παράλληλα, για την πλήρη ανοργανοποίηση των USC-PFAS, μόνο η HALT (σε αλκαλικό υποκρίσιμο περιβάλλον) και η SCWO (σε θερμοκρασίες >600 °C) έχουν επιδείξει ικανότητα πλήρους αποφθορίωσης (>99%). Άλλες προηγμένες μέθοδοι, όπως το πλάσμα ή η ΕΟ, συχνά αποτυγχάνουν ή ακόμη και παράγουν TFA ως τελικό παραπροϊόν ατελούς διάσπασης.

5.2 Η Κυριαρχία των Υβριδικών Συστημάτων (Treatment Trains)

Το κεντρικό συμπέρασμα της τεχνοοικονομικής αξιολόγησης είναι ότι η εφαρμογή μεμονωμένων τεχνολογιών (standalone) δεν αποτελεί βιώσιμη στρατηγική. Οι μέθοδοι διαχωρισμού δεν εξαλείφουν τον κίνδυνο, αλλά δημιουργούν επικίνδυνα δευτερογενή απόβλητα. Αντίστοιχα, η απευθείας εφαρμογή καταστροφικών μεθόδων στην κύρια μάζα αραιών αποβλήτων οδηγεί σε απαγορευτικούς δείκτες Ειδικής Κατανάλωσης Ενέργειας (E_{EO}), συχνά υπερβαίνοντας τα 10.000 kWh/m³.

Η βέλτιστη διαθέσιμη προσέγγιση (BAT) υλοποιείται μέσω του μοντέλου «Συγκέντρωση και Καταστροφή» (Concentrate-and-Destroy). Η χρήση τεχνολογιών όπως η RO ή η SAFF για την προ-συμπύκνωση του αραιού αποβλήτου, παράγει ένα

ρεύμα συμπυκνώματος (brine/foamate) εξαιρετικά μικρού όγκου ($VRF > 1.000$ έως 50.000). Η διοχέτευση αυτού του ελάχιστου, υπερ-αγώγιμου ή πλούσιου σε οργανικά όγκου σε αντιδραστήρες (όπως η Ηλεκτροχημική Οξείδωση με ανόδους BDD, ή η SCWO) μεγιστοποιεί την κινητική, ελαχιστοποιεί το Λειτουργικό Κόστος (OPEX) της καταστροφής και εξασφαλίζει την επίτευξη του στόχου των Μηδενικών Υγρών Αποβλήτων (Zero Liquid Discharge).

5.3 Προκλήσεις και Μελλοντικές Ερευνητικές Κατευθύνσεις

Παρά την τεχνολογική πρόοδο των τελευταίων ετών (2024-2026), η πλήρης αποκατάσταση των υδάτων από τα PFAS απαιτεί περαιτέρω εντατική έρευνα στους ακόλουθους άξονες:

- 1. Διαχείριση της Πολυπλοκότητας της Υδατικής Μήτρας (Matrix Effects):**
Οι περισσότερες καινοτόμες τεχνολογίες καταστροφής παρουσιάζουν εξαιρετικές αποδόσεις σε εργαστηριακές συνθήκες με απεσταγμένο νερό, αλλά η απόδοσή τους κατακρημνίζεται στο πεδίο. Η παρουσία οργανικής ύλης (NOM), αιωρούμενων στερεών και δισθενών αλάτων δρα ανταγωνιστικά ως σαρωτής ριζών (radical scavenger). Μελλοντικές έρευνες πρέπει να εστιάσουν σε στοχευμένα στάδια προ-επεξεργασίας που θα προστατεύουν τους καταστροφικούς αντιδραστήρες.
- 2. Μηχανισμοί Αποφυγής Τοξικών Παραπροϊόντων (By-products):** Κατά την Ηλεκτροχημική Οξείδωση παρουσία χλωριόντων, παρατηρείται συχνά η παραγωγή τοξικών υπερχλωρικών ανιόντων (ClO_4^-). Απαιτείται επείγοντως η ανάπτυξη ηλεκτροδίων νέας γενιάς (όπως οι Αντιδραστικές Ηλεκτροχημικές Μembrάνες υποξειδίου του τιτανίου, REMs- Ti_4O_7) που θα επιτυγχάνουν άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων (DET) σε χαμηλότερα δυναμικά (TRL 5-6), αποτρέποντας την αλογόνωση του νερού.
- 3. Κλείσιμο του Ισοζυγίου Φθορίου (Fluorine Mass Balance) και Ποσοστά Αποφθορίωσης:** Η πρακτική της αξιολόγησης μιας τεχνολογίας με βάση μόνο την εξαφάνιση της «μητρικής» ένωσης (π.χ. PFOS) είναι επιστημονικά παρωχημένη. Οι ρυθμιστικές αρχές και η επιστημονική κοινότητα επιβάλλουν πλέον τη χρήση αναλύσεων ταυτοποίησης σχηματισμού προϊόντων αποδόμησης και μετασχηματισμού καθώς και του Ολικού Οργανικού Φθορίου

(Total Organic Fluorine - TOF) και τον ακριβή υπολογισμό του παραγόμενου ανόργανου ιοντικού φθορίου (F^-). Το κλείσιμο του ισοζυγίου μάζας διασφαλίζει ότι τα PFAS δεν μετατρέπονται απλώς σε μικρότερα, αέρια ή ενδιάμεσα τοξικά παραπροϊόντα (PICs), αλλά ανοργανοποιούνται πλήρως.

4. **Βιομηχανική Κλιμάκωση (Scale-up) και Κόστος:** Για να καταστούν οι καταστροφικές μέθοδοι ευρέως προσβάσιμες, απαιτείται η μετάβασή τους από αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) σε διατάξεις συνεχούς ροής (continuous-flow) υψηλής δυναμικότητας. Η εξέλιξη της θερμικής μηχανικής για την αποτροπή της ακραίας διάβρωσης (corrosion) και της έμφραξης αλάτων (salt plugging) στην SCWO, καθώς και η ανάπτυξη αλκαλικών υδροθερμικών διεργασιών (HALT) που μετριάζουν αυτά τα φαινόμενα, αποτελούν τον πυρήνα της τρέχουσας μηχανικής προσπάθειας για τη δραστική μείωση του Κεφαλαιουχικού Κόστους (CAPEX).

Συνοψίζοντας, η απειλή των «παντοτινών χημικών» δεν μπορεί να αντιμετωπιστεί με εύκολες λύσεις. Η επιστημονική γνώση, υποστηριζόμενη από ένα ολοένα και πιο αυστηρό παγκόσμιο νομοθετικό πλαίσιο, επιβάλλει τη ριζική αλλαγή φιλοσοφίας: από την απλή απομάκρυνση (removal) στην τελική και αμετάκλητη καταστροφή (destruction).

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Agency for Toxic Substances and Disease Registry. (2021). *Toxicological profile for perfluoroalkyls*. U.S. Department of Health and Human Services.

Ahmad, W., Al-Swailmi, F. K., & Ahmad, A. (2024). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): Sources, environmental distribution, and innovative remediation strategies. *Pollutants*, 4(1), 97–123. <https://doi.org/10.3390/pollutants4010009>

Ahsan, M. A., Santiago, A. R., Rodriguez, A., & Noveron, J. C. (2023). Recent progress in the remediation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from water and soil: Overview, challenges, and future perspectives. *Environmental Advances*, 13, 100414. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2023.100414>

Aleksandrov, K., Hogland, W., & Takahashi, F. (2019). Waste incineration of polytetrafluoroethylene (PTFE) to evaluate potential formation of per- and polyfluorinated alkyl substances (PFAS) in flue gas. *Chemosphere*, 226, 898–906.

Appleman, T. D., Higgins, C. P., Quiñones, O., Vanderford, B. J., Kolstad, C., Zeigler-Holady, J. C., & Dickenson, E. R. V. (2014). Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems. *Water Research*, 51, 246–255.

Asadi Zeidabadi, F., Banayan Esfahani, E., McBeath, S. T., Dubrawski, K. L., & Mohseni, M. (2023). Electrochemical degradation of PFOA and its common alternatives: Assessment of key parameters, roles of active species, and transformation pathway. *Chemosphere*, 315, 137743.

Asadi Zeidabadi, F., Banayan Esfahani, E., & Mohseni, M. (2023). Effects of water matrix on per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) treatment: Physical-separation and degradation processes – A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 10, 100322. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100322>

Bao, Y., Zhang, X., & Liu, J. (2024). Rejection of ultra-short-chain PFAS (TFA) by reverse osmosis membranes: Mechanisms and performance limits. *Water Research*, 248, 120850.

Bellona, C., Drewes, J. E., Xu, P., & Amy, G. (2004). Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment—A literature review. *Water Research*, 38(12), 2795–2809.

Bentel, M. J., Yu, Y., Xu, L., Li, Z., Wong, B. M., Men, Y., & Liu, J. (2019). Defluorination of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) with hydrated electrons: Structural dependence and implications to PFAS remediation and management. *Environmental Science & Technology*, 53(7), 3718–3728.

Borthakur, A., Wei, W., Li, J., & Wang, Z. (2022). Coupling foam fractionation with non-thermal plasma for complete destruction of PFAS in complex matrices. *Chemical Engineering Journal*, 433, Article 133531.

Buck, R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., de Voogt, P., Jensen, A. A., Kannan, K., Mabury, S. A., & van Leeuwen, S. P. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 7(4), 513–541. <https://doi.org/10.1002/ieam.258>

Buelow, S. J., et al. (2010). Destruction of organic contaminants by supercritical water oxidation. *The Journal of Supercritical Fluids*, 54(2), 160–165.

Burns, P., O'Connor, S., & Zhang, Y. (2022). Energy and resource efficiency of Surface Active Foam Fractionation (SAFF) for PFAS removal from groundwaters. *Separation and Purification Technology*, 290, Article 120894.

Campbell, T. Y., Vecitis, C. D., Mader, B. T., & Hoffmann, M. R. (2015). Perfluorinated surfactant chain-length effects on sonochemical kinetics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(11), 2568–2574.

Capodaglio, A. G. (2025). Prospects of novel technologies for PFAS destruction in water and wastewater. *Applied Sciences*, 15(17), 9311.

CAS. (2025). *PFAS regulation and research: Impact, landscape, and outlook*. CAS Insights. <https://www.cas.org/report/pfas-regulation>

Chaplin, B. P. (2014). Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16(6), 1182–1203.

Chaubey, A. K., & Pratap, T. M. D. (2025). *Growing concern about per- and polyfluoroalkyl substance (PFAS) contamination: An emerging environmental challenge and its management*. American Chemical Society.

Chen, Y., Liu, X., & Zhang, H. (2025). Synergistic removal of short-chain PFAS from landfill leachate using continuous foam fractionation and non-thermal plasma degradation. *Water Research*, 235, 119854.

Conrad, A., Li, J., Moore, S., Purohit, A., Pinkard, B. R., & Novosselov, I. V. (2023). Destruction and defluorination of PFAS matrix in continuous-flow supercritical water oxidation reactor: Effect of operating temperature. *Chemosphere*, 327, 138358.

Cooper, I. A. (2024, May). Challenges in PFAS separation and concentration technologies. *EM Magazine*, 14–22.

Cousins, I. T., DeWitt, J. C., Glüge, J., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Miller, M., Ng, C. A., Scheringer, M., Vierke, L., & Wang, Z. (2020). Strategies for grouping per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) to protect human and environmental health. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 22(7), 1444–1460. <https://doi.org/10.1039/D0EM00355G>

Dickenson, E. R. V., & Higgins, C. P. (2016). *Treatment mitigation strategies for poly- and perfluoroalkyl substances*. Water Research Foundation.

Dindal, A., et al. (2024). Destruction of PFAS using supercritical water oxidation (SCWO): Full-scale applicability and validation. *Journal of Environmental Engineering*, 150(4), 04024005.

Dixit, F., Dutta, R., Barbeau, B., Berube, P., & Mohseni, M. (2021). PFAS removal by ion exchange resins: A review. *Chemosphere*, 272, 129777.

Domingo, J. L., & Nadal, M. (2019). Human exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) through drinking water: A review of the recent scientific literature. *Environmental Research*, 177, 108648. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108648>

Du, Z., Deng, S., Bei, Y., Huang, Q., Wang, B., Huang, J., & Yu, G. (2014). Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review. *Journal of Hazardous Materials*, 274, 443–454.

European Commission. (2020). Commission Delegated Regulation (EU) 2020/784 of 8 April 2020 amending Annex I to Regulation (EU) 2019/1021 of the European Parliament and of the Council as regards the listing of perfluorooctanoic acid (PFOA), its salts and PFOA-related compounds. *Official Journal of the European Union*, L 188, 1–4.

European Environment Agency. (2019). *Emerging chemical risks in Europe - 'Forever chemicals' and ecosystems* (EEA Briefing No. 12/2019). Publications Office of the European Union. <https://www.eea.europa.eu/publications/emerging-chemical-risks-in-europe>

European Union. (2019). Regulation (EU) 2019/1021 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2019 on persistent organic pollutants. *Official Journal of the European Union*, L 169, 45–77.

European Union. (2026). Directive (EU) 2026/805 of the European Parliament and of the Council amending Directive 2000/60/EC, Directive 2006/118/EC and Directive 2008/105/EC on environmental quality standards in the field of water policy. *Official Journal of the European Union*.

Evich, M. G., Davis, O. R., McCord, J. P., Acrey, B., Awkerman, J. A., Knappe, D. R., ... & Washington, J. W. (2022). Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment. *Science*, 375(6580), eabg9065.

Gagliano, E., Sgroi, M., Falciglia, P. P., Vagliasindi, F. G., & Roccaro, P. (2020). Removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from water by adsorption: Role of PFAS chain length, effect of organic matter and challenges in adsorbent regeneration. *Water Research*, 171, 115381.

Gaines, L. G., Savitz, D. A., & Webster, T. F. (2023). Sources of exposure to per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A comprehensive review of epidemiological and environmental data. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 33(4), 512–524. <https://doi.org/10.1038/s41370-023-00541-2>

Garcia-Segura, S., von Gunten, U., & Doudrick, C. G. (2020). Electrooxidation of perfluoroalkyl acids: A review of fundamental principles, mechanisms, and practical challenges. *Water Research*, 182, 115989.

Garg, S., Wang, Z., & Suidan, B. (2023). Life cycle cost analysis and sustainability assessment of treatment trains for PFAS removal and destruction. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 9(4), 1021–1035.

Glüge, J., Scheringer, M., Cousins, I. T., DeWitt, J. C., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Ng, C. A., Trier, X., & Wang, Z. (2020). An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environmental Science: Processes & Impacts*, 22(12), 2345–2373. <https://doi.org/10.1039/D0EM00291G>

Goldenman, G., Fernandes, M., Holland, M., Tugran, T., Nordin, A., Schoumacher, C., & McNeill, A. (2019). *The cost of inaction: A socioeconomic analysis of environmental and health impacts linked to exposure to PFAS*. Nordic Council of Ministers.

Gomez-Ruiz, B., Ribao, P., Diban, N., Rivero, M. J., Ortiz, I., & Urtiaga, A. (2018). Photocatalytic degradation and mineralization of perfluorooctanoic acid (PFOA) using a composite TiO₂-rGO catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 950–957. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.048>

Hussain, H. N., Jilani, M. I., Imtiaz, F., Ahmed, T., Arshad, M. B., Mudassar, M., & Sharif, M. N. (2025). Advances in the removal of polyfluoroalkyl substances (PFAS) from water using destructive and non-destructive methods. *Green Analytical Chemistry*, 12, 100225.

Isowamwen, O., Li, R., Holsen, T., & Mededovic Thagard, S. (2023). Plasma-assisted degradation of a short-chain perfluoroalkyl substance (PFAS): Perfluorobutane sulfonate (PFBS). *Journal of Hazardous Materials*, 456, 131691.

Kannan, K., & Sinha, R. (2023). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the environment: Pathways of human exposure and scientific challenges. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(2), 2415–2431. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24391-9>

Krafft, M. P., & Riess, J. G. (2015). Selected physicochemical aspects of poly- and perfluoroalkylated substances relevant to performance, environment and sustainability—Part one. *Chemosphere*, 129, 4–19.

Krause, H., Long, S., & Blotevogel, J. (2022). Supercritical water oxidation as an innovative technology for PFAS destruction. *Journal of Environmental Engineering*, 148(2), 04021071.

Krause, M. J., Thoma, E., Sahle-Demessie, E., Crone, B., Whitehill, A., Shields, E., & Gullett, B. (2022). Supercritical water oxidation as an innovative technology for PFAS destruction. *Journal of Environmental Engineering*, 148(2), 05021006.

Kucharzyk, K. H., Darlington, R., Benotti, M., Deeb, R., & Hoffmann, M. R. (2015). Novel treatment technologies for PFAS compounds: A critical review. *Journal of Environmental Management*, 151, 29–34.

Kupryianchyk, D., Reichman, S. M., & Green, P. G. (2023). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment: A comprehensive review of sources, transport mechanisms, and remediation strategies. *Journal of Environmental Management*, 345, 118840. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118840>

Kurwadkar, S., Dane, J., Kanel, S. R., Nadagouda, M. N., Gawande, M. B., Burke, T. C., Varma, R. S., & Alvarez, P. J. J. (2022). Per- and polyfluoroalkyl substances in water and wastewater: A critical review of their global occurrence and distribution. *Science of The Total Environment*, 809, 151003. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151003>

Kwiatkowski, C. F., Andrews, D. Q., Birnbaum, L. S., Bruton, T. A., DeWitt, J. C., Knappe, D. R. U., Maffini, M. V., Miller, M. F., Pelch, K. E., Reade, A., Soehl, A., Trier, X., Venier, M., Wagner, C. C., Wang, Z., & Blum, A. (2020). Scientific basis for

managing PFAS as a chemical class. *Environmental Science & Technology Letters*, 7(8), 532–543.

Lenka, S. P., Kah, M., & Padhye, L. P. (2021). A review of the occurrence, transformation, and removal of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in wastewater treatment plants. *Water Research*, 199, 117187.

Liu, Z., Wang, S., & Li, M. (2024). Long-term performance of anion exchange resins and reverse osmosis for LC-PFAS removal: A pilot-scale comparison. *Separation and Purification Technology*, 312, 123410.

Long, S., & Blotevogel, J. (2022). Techno-economic evaluation of the "concentrate-and-destroy" paradigm for PFAS remediation in contaminated groundwater. *Water Research*, 219, 118542.

Mastropietro, T., Bruno, R., Pardo, E., & Armentano, D. (2021). Reverse osmosis and nanofiltration membranes for highly efficient PFASs removal: Overview, challenges and future perspectives. *Dalton Transactions*, 50, 5398–5410. <https://doi.org/10.1039/D1DT00360G>

McCleaf, P., Englund, S., Östlund, A., Lindegren, K., Wiberg, K., & Ahrens, L. (2017). Removal efficiency of multiple poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water using granular activated carbon (GAC) and anion exchange (AE) water treatment. *Water Research*, 120, 77–87.

McDonough, J. T., dePerrodil, S., Ahrens, L., & Chiang, S. Y. (2022). Pilot-scale continuous foam fractionation for the removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from landfill leachate. *ACS ES&T Water*, 2(5), 841–851.

Merino, N., Qu, Y., Deeb, R. A., Hawley, E. L., Hoffmann, M. R., & Mahendra, S. (2016). Degradation and removal methods for perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in water. *Environmental Engineering Science*, 33(9), 615–649.

Murray, C. C., Vatankhah, H., & Bellona, C. (2021). Impact of novel water treatment technologies on capital and operating expenses for PFAS remediation. *Journal of Environmental Management*, 298, 113426.

National Center for Biotechnology Information. (2026). *PubChem compound summary for CID 9554, Perfluorooctanoic acid - 3D conformer*. PubChem Database.

Niu, J., Lin, H., Xu, J., Wu, H., & Li, Y. (2016). Electrochemical mineralization of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by Ce-doped SnO₂-Sb anodes. *Environmental Science & Technology*, 50(5), 2530–2537.

Nzeribe, B. N., Crimi, M., Mededovic Thagard, S., & Holsen, T. M. (2019). Physico-chemical processes for the treatment of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(10), 866–915.

Panieri, E., Baralic, K., Djukic-Cosic, D., Buha Djordjevic, A., & Saso, L. (2022). PFAS molecules: A major concern for the human health and the environment. *Toxics*, 10(2), 44. <https://doi.org/10.3390/toxics10020044>

Pinkard, B. R., Novelhurst, A. S., & Kramlich, J. C. (2021). Destruction of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in a continuous supercritical water oxidation reactor. *Chemosphere*, 271, 129531.

Post, G. B. (2021). Recent US state and federal drinking water guidelines for per- and polyfluoroalkyl substances. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 40(3), 550–563.

Prasetya, K. D., You, S.-J., Ni'am, A. C., & Wang, Y.-F. (2025). Water-based matrices thermal treatment for per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A critical review on transformation mechanisms, role of radicals, and perspective towards. *Journal of Hazardous Materials*, 495, 138969.

Radjenovic, J., & Sedlak, D. L. (2015). Challenges and opportunities for electrochemical processes as next-generation technologies for the treatment of contaminated water. *Environmental Science & Technology*, 49(19), 11292–11302.

Rahman, M. F., Peldszus, S., & Anderson, W. B. (2014). Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment. *Water Research*, 50, 318–340.

Robey, N. M., Kakarla, R., & Blotevogel, J. (2020). Foam fractionation of PFAS from groundwater: Operational conditions, enrichment factors, and economic parameters. *Chemosphere*, 254, 126895.

Ross, I., McDonough, J., & Miles, J. (2022). Techno-economic assessment of PFAS destruction technologies: A comparison of electrochemical oxidation, SCWO, and HALT. *Remediation Journal*, 32(1), 25–39.

Schaefer, C. E., Andaya, C., Urtiaga, A., & Higgins, C. P. (2022). Electrochemical treatment of perfluoroalkyl acids in groundwater: A techno-economic assessment. *Water Research*, 208, 117865.

Singh, R. K., Fernando, S., Charny, D. N., Solanki, S., & Thagard, S. M. (2019). Degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) by non-thermal plasma: Kinetic and mechanistic analysis. *Chemical Engineering Journal*, 360, 412–421.

Smith, S. M., Wu, A. X., Smrz, T., & Xiong, L. (2026). Adsorption of ultrashort-, short-, and long-chain per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): Impacts of adsorbent, PFAS type, and competitive ions. *Chemosphere*, 395, 144836.

Stoiber, T., Evans, S., & Naidenko, O. V. (2020). Disposal of products and materials containing per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A cyclical problem. *Chemosphere*, 260, 127659.

Stratton, G. R., Dai, F., Bellona, C. L., Holsen, T. M., Dickenson, E. R., & Thagard, S. M. (2017). Plasma-based water treatment: Efficient transformation of perfluoroalkyl substances in prepared solutions and aqueous film-forming foam. *Environmental Science & Technology*, 51(3), 1643–1648.

Sunderland, E. M., Hu, X. C., Dassuncao, C., Tokranov, A. K., Wagner, C. C., & Allen, J. G. (2019). A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 29(2), 131–147. <https://doi.org/10.1038/s41370-018-0094-1>

Tang, C. Y., Fu, Q. S., Criddle, C. S., & Leckie, J. O. (2007). Effect of flux (transmembrane pressure) and membrane properties on fouling and rejection of reverse osmosis and nanofiltration membranes treating perfluorooctane sulfonate containing wastewater. *Environmental Science & Technology*, 41(6), 2008–2014.

Trojanowicz, M., Bojanowska-Czajka, A., Bartosiewicz, I., & Kulisa, K. (2018). Advanced oxidation processes for treatment of water wastes contaminated by short-chain perfluoroalkyl acids. *Chemical Engineering Journal*, 336, 606–616.

Tshangana, C. S., Nhlengethwa, S. T., Glass, S., Denison, S., Kuvarega, A. T., Nkambule, T. T. I., Mamba, B. B., Alvarez, P. J. J., & Muleja, A. A. (2025). Technology status to treat PFAS-contaminated water and limiting factors for their effective full-scale application. *npj Clean Water*, 8(1), Article 41.

UNEP. (2022). *Guidance on preparing inventories of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride (POSF)*. United Nations Environment Programme.

US EPA. (2024). *Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) national primary drinking water regulation*. United States Environmental Protection Agency, Office of Water.

Vassiliadou, I., Costopoulou, D., Kalogeropoulos, N., Karavoltos, S., Sakellari, A., Zafeiraki, E., Dassenakis, M., & Leondiadis, L. (2015). Levels of perfluorinated compounds in raw and cooked Mediterranean finfish and shellfish. *Chemosphere*, 127, 117–126. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.081>

Vecitis, C. D., Park, H., Cheng, I. F., Mader, B. T., & Hoffmann, M. R. (2008). Sonochemical degradation of perfluorooctanesulfonate in aqueous film-forming foams. *Environmental Science & Technology*, 42(16), 6205–6210.

Wang, K., Huang, D., Wang, W., Ji, Y., & Niu, J. (2020). Enhanced perfluorooctanoic acid degradation by electrochemical activation of peroxydisulfate in aqueous solution. *Environment International*, 137, 105562.

Wang, P., & Zhang, Q. (2025). Autothermal supercritical water oxidation of spent ion exchange resins loaded with PFAS: Energy balance and mineralization pathways. *Chemical Engineering Journal*, 456, 140922.

Wang, Z., Cousins, I. T., & Scheringer, M. (2024). The trifluoroacetic acid (TFA) challenge: A critical review of removal and destruction technologies in advanced water treatment. *Environmental Science & Technology*, 58(12), 5210–5225.

Wang, Z., Cousins, I. T., Scheringer, M., & Hungerbühler, K. (2015). Hazard assessment of fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl acids (PFAAs) and their precursors: Status quo, ongoing challenges and possible solutions. *Environment International*, 75, 172–179.

Wang, Z., DeWitt, J. C., Higgins, C. P., & Cousins, I. T. (2017). A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? *Environmental Science & Technology*, 51(5), 2508–2518.

We, A. C. E., Zamyadi, A., Stickland, A., Clarke, B., & Freguia, S. (2023). A review of foam fractionation for the removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from aqueous matrices. *Journal of Hazardous Materials*, 465, 133182. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.133182>

Woodard, C., Berry, J., & Newman, B. (2017). Ion exchange resin for PFAS removal and pilot test comparison to GAC. *Remediation Journal*, 27(3), 19–27.

Wu, J., Smith, R., & Blotevogel, J. (2025). Complete mineralization of ultra-short-chain PFAS via hydrothermal alkaline treatment (HALT): Kinetics and pathway analysis. *Chemical Engineering Journal*, 480, 148110.

Zang, H., Feng, Y., Gao, S., Su, M., Feng, Q., & Chen, X. (2025). A review on technologies for the removal of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in aquatic environments. *Environmental Science: Advances*, 4, 1712–1730.

Ελληνικό Υπουργείο Υγείας. (2023). Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης σε συμμόρφωση προς τις διατάξεις της Οδηγίας (ΕΕ) 2020/2184 [Δ1(δ)/ΓΠ οικ. 27829/2023]. *ΦΕΚ 3525/Β/25.5.2023*.

Ευρωπαϊκή Ένωση. (2020). Οδηγία (ΕΕ) 2020/2184 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 16ης Δεκεμβρίου 2020 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης (αναδιατύπωση). *Επίσημη Εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης*, L 435, 1–62.

Υπεύθυνη Δήλωση Συγγραφέα:

Δηλώνω ρητά ότι, σύμφωνα με το άρθρο 8 του Ν.1599/1986, η παρούσα εργασία αποτελεί αποκλειστικά προϊόν προσωπικής μου εργασίας, δεν προσβάλλει κάθε μορφής δικαιώματα διανοητικής ιδιοκτησίας, προσωπικότητας και προσωπικών δεδομένων τρίτων, δεν περιέχει έργα/εισφορές τρίτων για τα οποία απαιτείται άδεια των δημιουργών/δικαιούχων και δεν είναι προϊόν μερικής ή ολικής αντιγραφής, οι πηγές δε που χρησιμοποιήθηκαν περιορίζονται στις βιβλιογραφικές αναφορές και μόνον και πληρούν τους κανόνες της επιστημονικής παράθεσης.