

INQUINAMENTO DA PFAS. COME STA LA LOMBARDIA?

*DAL PROBLEMA
DELL'INQUINAMENTO
AMBIENTALE A PROPOSTE DI
ALTERNATIVE SOSTENIBILI*

INQUADRAMENTO GENERALE

Sara Valsecchi
sara.valsecchi@irsa.cnr.it

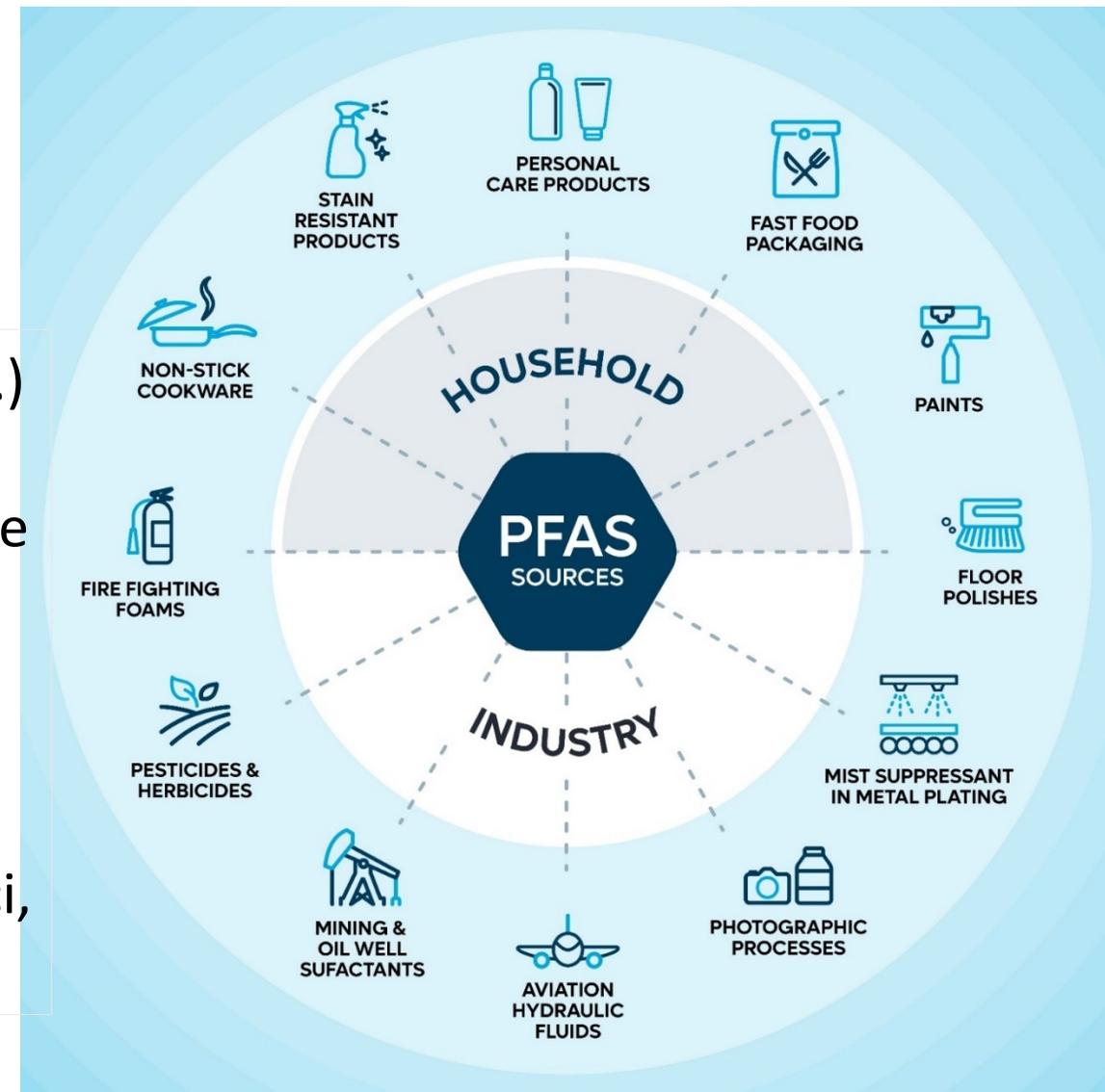
Sostanze per- e polifluoroalchiliche PFAS

"I PFAS sono definiti come sostanze fluorurate **che contengono almeno un atomo di carbonio metilico o metilenico completamente fluorurato** (senza alcun atomo di H/Cl/Br/I attaccato ad esso), vale a dire, con poche eccezioni, qualsiasi sostanza chimica con almeno un gruppo metilico perfluorurato (-CF₃) o un gruppo metilenico perfluorurato (-CF₂-) è un PFAS". Le "note eccezioni" si riferiscono a un atomo di carbonio con un atomo di H/Cl/Br/I collegato ad esso. (OECD, 2021)



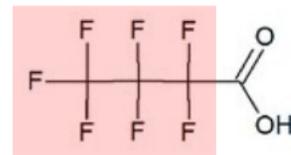
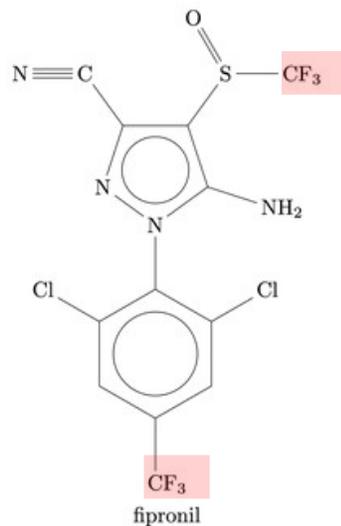
PRODUZIONE INDUSTRIALE E USI

- FLUOROPOLIMERI(plastomeri, elastomeri, fluidi..)
- ADIUVANTI: Fluoropolimeri
- ADIUVANTI: Placcatura dei metalli e fabbricazione di prodotti metallici
- MISCELE: F-Gas
- MISCELE: schiume antincendio – scioline...
- PRINCIPI ATTIVI: Pesticidi e Farmaci
- ADDITIVI o COFORMULANTI di miscele (cosmetici, fotografia, vernici, pesticidi...)
- TULAC - Industrie di trattamento delle superfici (tessile, conciario, industria del mobile, tappezzeria, tappeti, edilizia, materiali a contatto con gli alimenti e imballaggi (MOCA).....

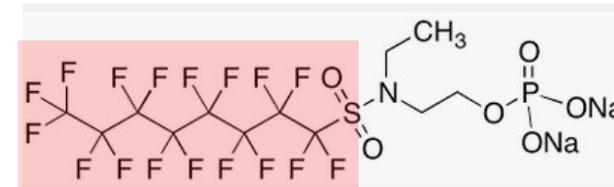


Sostanze per- e polifluoroalchiliche PFAS

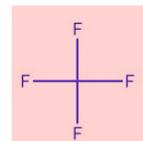
"I PFAS sono definiti come sostanze fluorurate **che contengono almeno un atomo di carbonio metilico o metilenico completamente fluorurato** (senza alcun atomo di H/Cl/Br/I attaccato ad esso), vale a dire, con poche eccezioni, qualsiasi sostanza chimica con almeno un gruppo metilico perfluorurato (-CF₃) o un gruppo metilenico perfluorurato (-CF₂-) è un PFAS". Le "note eccezioni" si riferiscono a un atomo di carbonio con un atomo di H/Cl/Br/I collegato ad esso. (OECD, 2021)



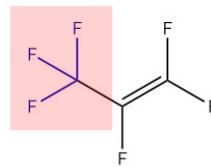
PFBA



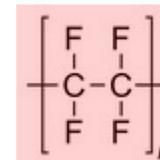
SAmPAP



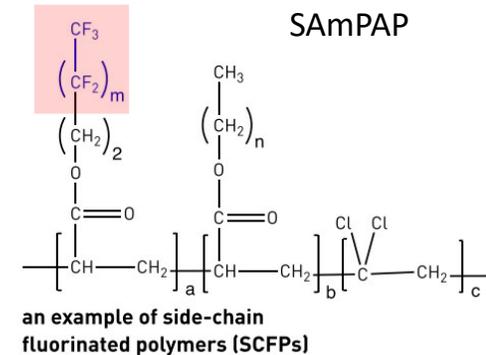
perfluoromethane
CASRN 75-73-0



hexafluoropropylene (HFP)
CASRN 116-15-4

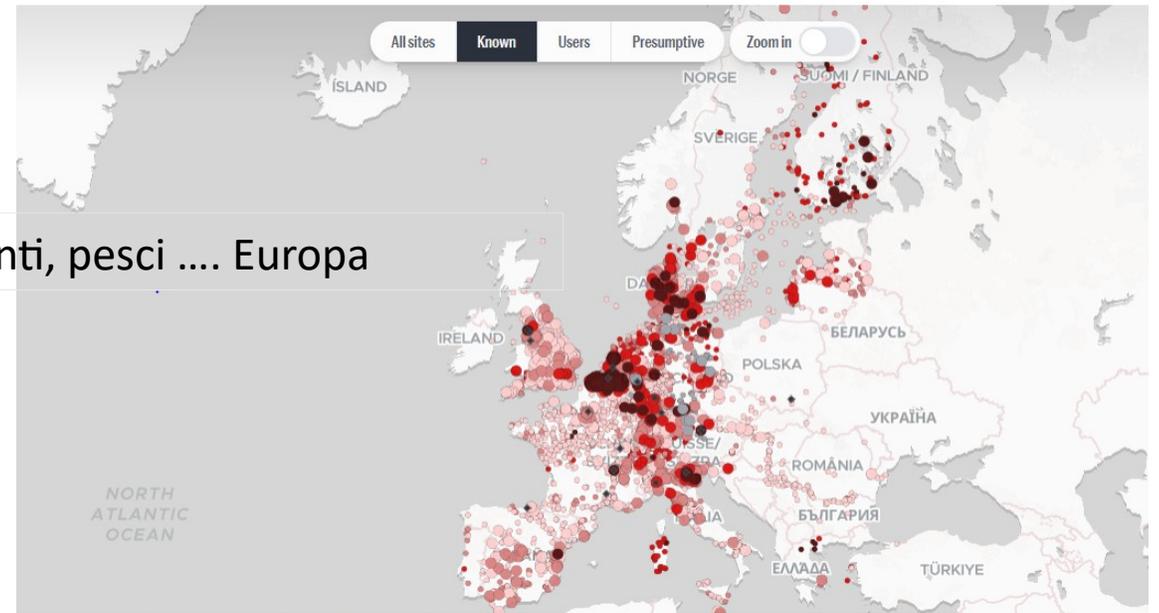


Polytetrafluoroethylene
PTFE

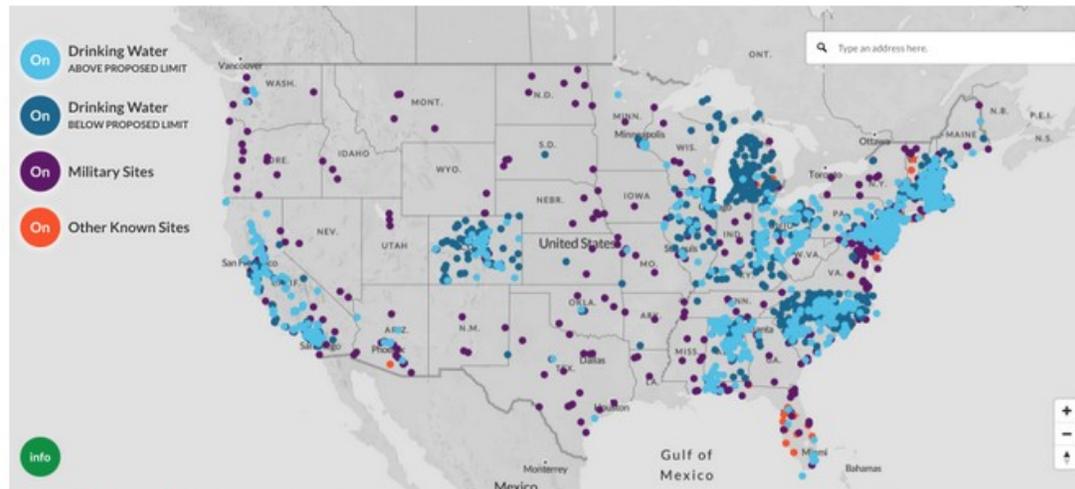


PERVASIVITA'

Acqua, suolo, sedimenti, pesci Europa

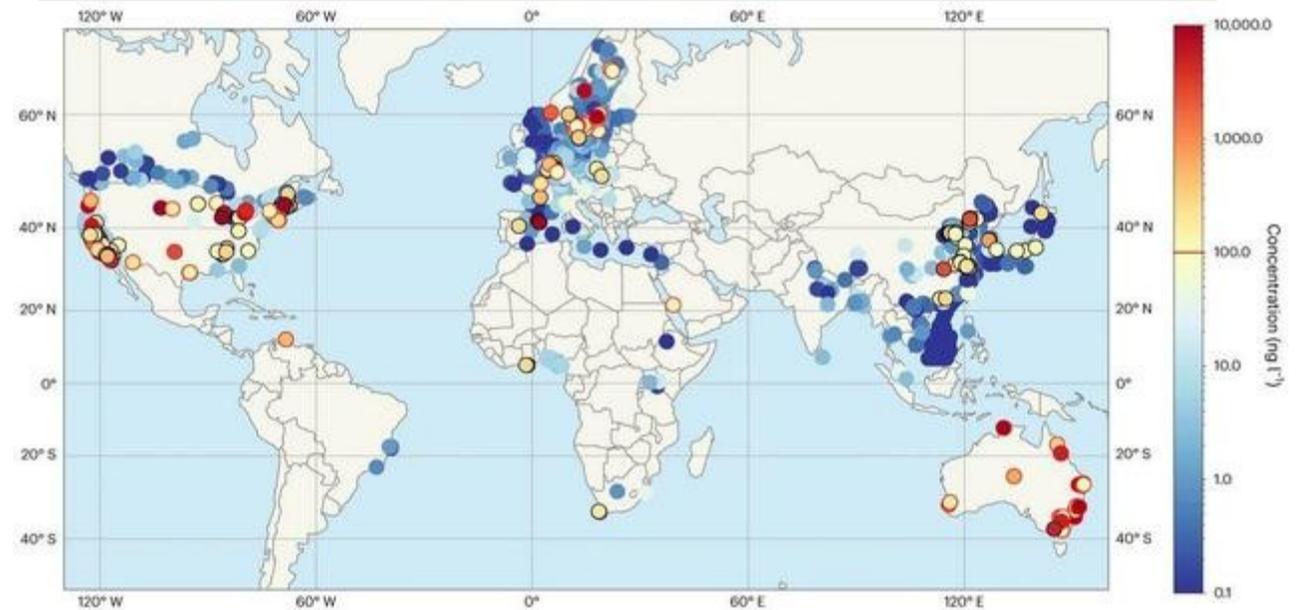


ACQUA POTABILE Nord America



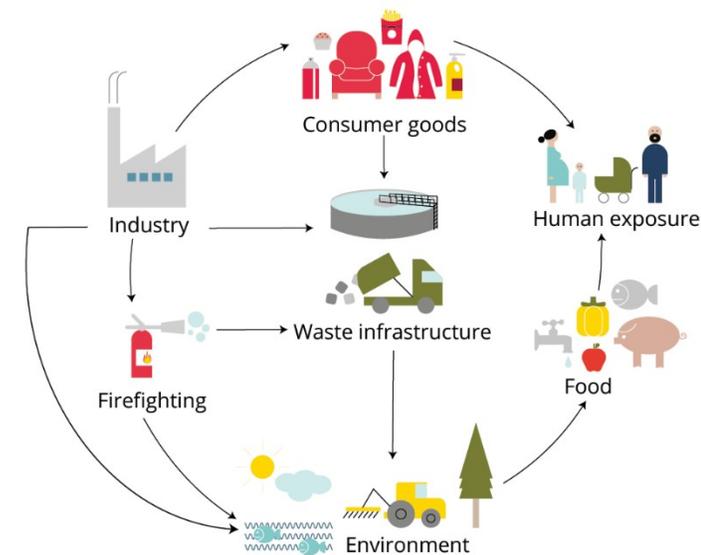
(Copyright © Environmental Working Group)

ACQUA SUPERFICIALE E SOTTERRANEA Globo

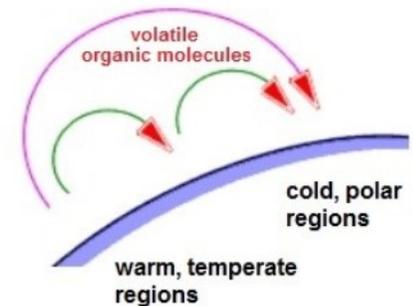
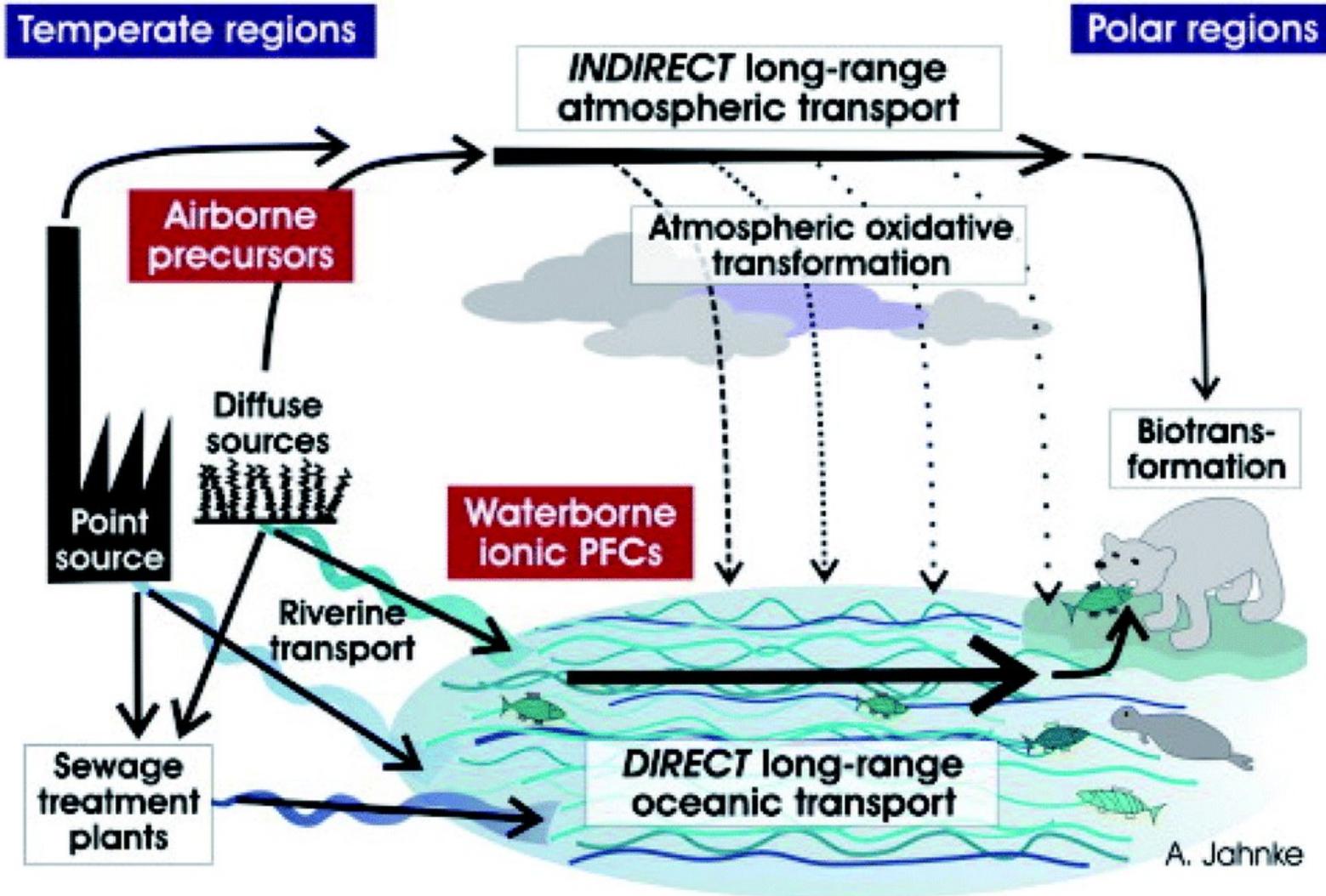


A cosa è dovuta la pervasività?

- Il **RILASCIO NELL'AMBIENTE** avviene in tutte le fasi: produzione, uso, smaltimento
- **PERSISTENZA** loro o i loro prodotti di trasformazione
- **CIRCOLAZIONE** trasporto a lunga distanza (LRT) e/o **MOBILITÀ** (M)



Dispersion dei precursori (ossidabili)



PFAS GRUPPI

SOSTANZE ETERNE

PFOA

PFOS

PFBA

C6O4

TFA ...



PRECURSORI DI SOSTANZE ETERNE

Sulfonamidi,

Telomeri (FTOH , ...)

Betaine, acrilati,
metacrilati, F-GAS,
pesticide, farmaci



PRODOTTI CHIMICI COMPLESSI CHE CONTENGONO I PRECURSORI

Polimeri side-chain,
formulati ...

ACIDI, TENSIOATTIVI

NEUTRI

SOLIDI, LIQUIDI



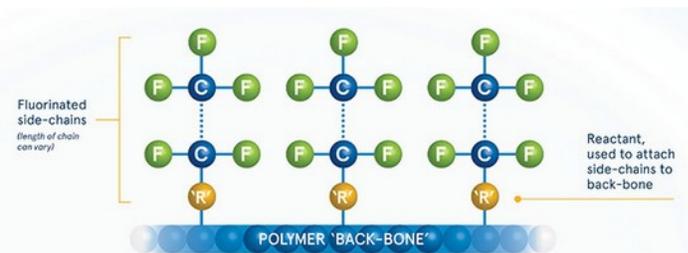
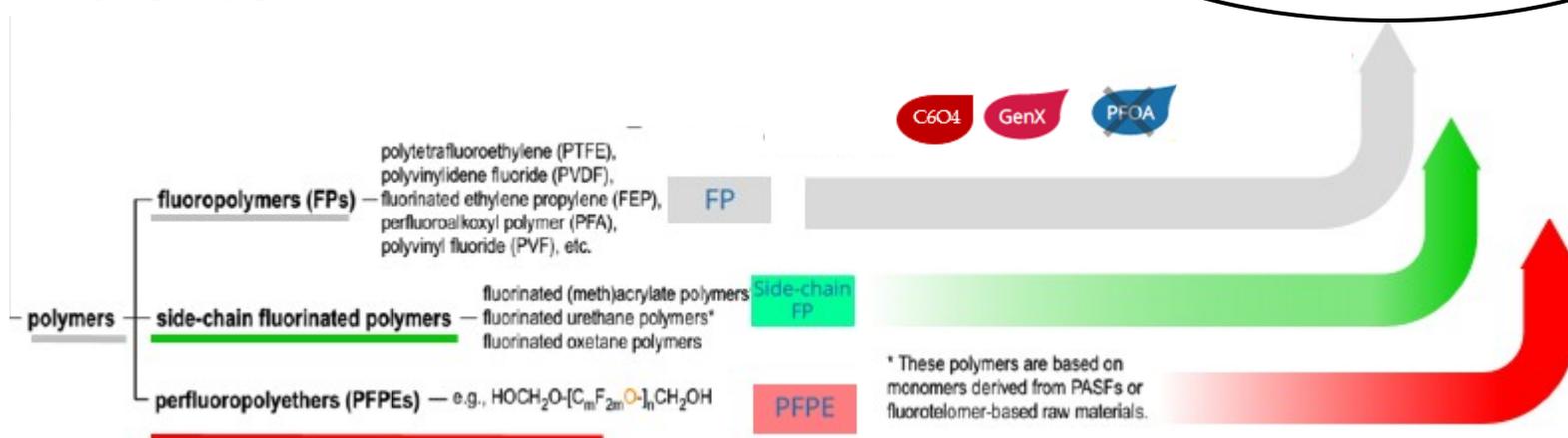
PFAS polimerici

circa 330 000 Mt nel 2021

Agiscono come fonti a lungo termine di PFAA nell'ambiente.

Fluorocomposti aggiunti
involontariamente o intenzionalmente
(fino al 5%)

IMPURITÀ
PRODOTTI DI REAZIONE
+
PRODOTTI DI
DEGRADAZIONE



Nel 2000, fino a circa il 50% del POSF è stato utilizzato per SCFP a base di acrilato e uretano, mentre circa il 3% del POSF è stato utilizzato per la produzione di schiume antincendio.

Nel 2006 circa l'80% dei fluorotelomeri n:2 prodotti (compresi tutti gli SCFP)

Rilascio significativo di SCFP e altri PFAS durante l'applicazione di formulazioni commerciali e la trasformazione dei materiali trattati in articoli (3M 1999: perdita del 10-25%, nel caso di fibre, tessuti e pelle) e durante l'uso e lo smaltimento degli articoli trattati.

PFAS "ETERNI"



Catena corta

TFA, C6O4, PFBA, PFBS..

C8

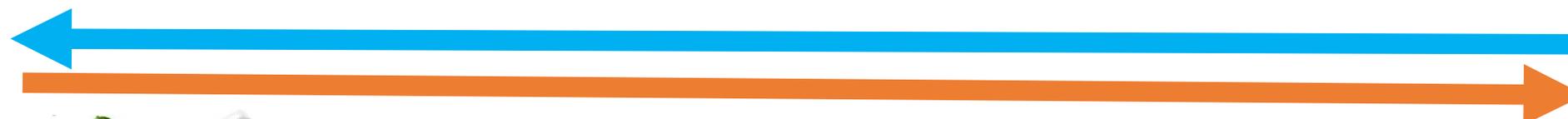
PFOA

PFOS

Catena lunga

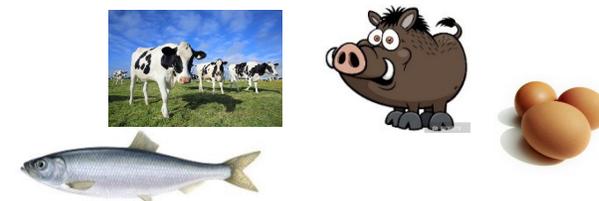
PFNA, PFDA

ADV o CI-PFPECA



SOLUBILITA'

LIPOFILIA



Lavoratori Syensqo

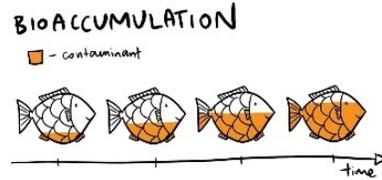


C6O4 3 - 16 $\mu\text{g/L}$ (2013–2021)
C6O4 urine 0.19 to 5.92 g/L ($t_{1/2}$ 8 g)

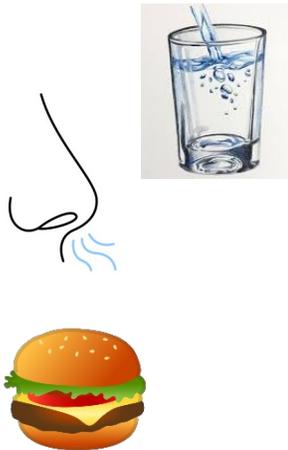
PFOA 14-1900 $\mu\text{g/L}$ (2004-2021)

ADV 86-434 $\mu\text{g/L}$ (2011-2021)

Sostanze chimiche **persistenza e tossicità**



Esposizione bassa
(bassa concentrazione)

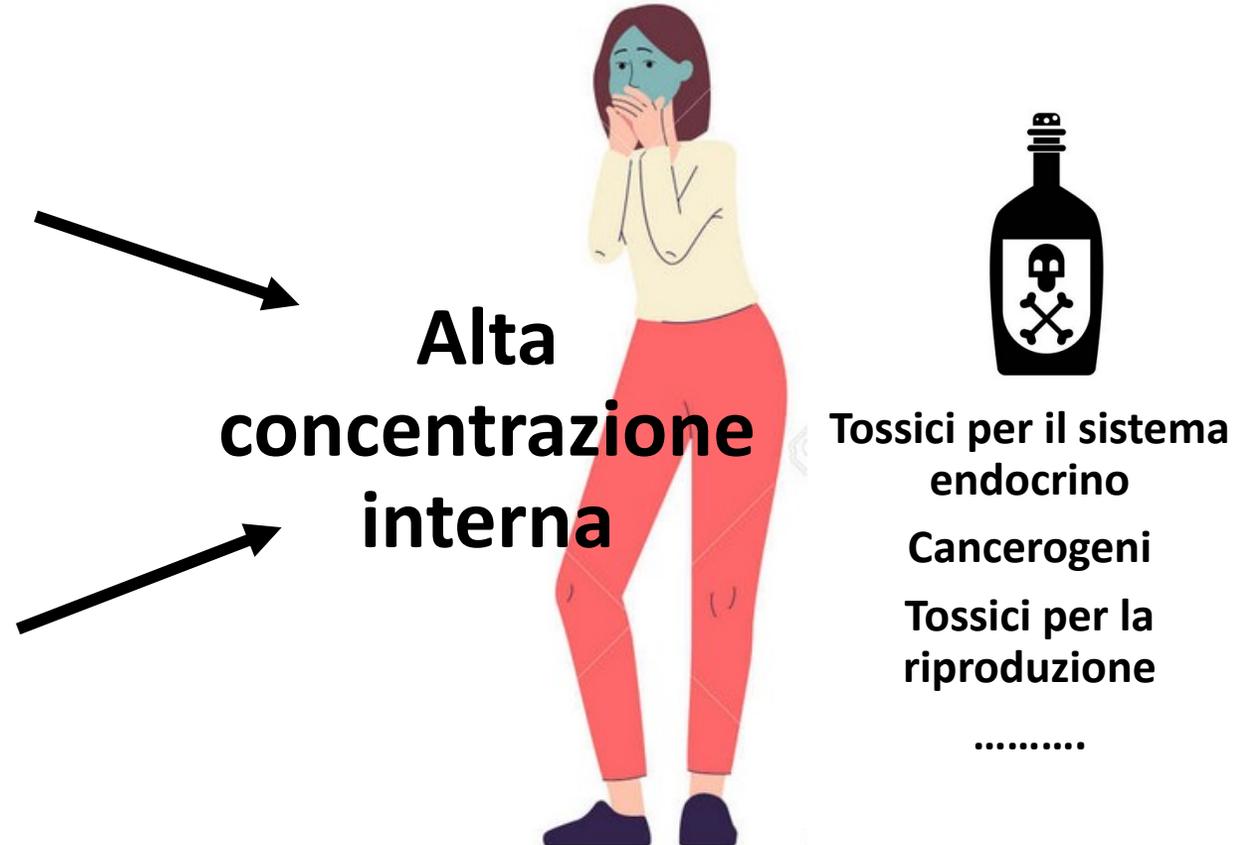


Esposizione alta
(elevata concentrazione)

Eliminazione lenta
BIOACCUMULABILI
(es. PFAS catena lunga)



Eliminazione veloce
(es PFAS corti)



Fegato mammiferi o uccelli

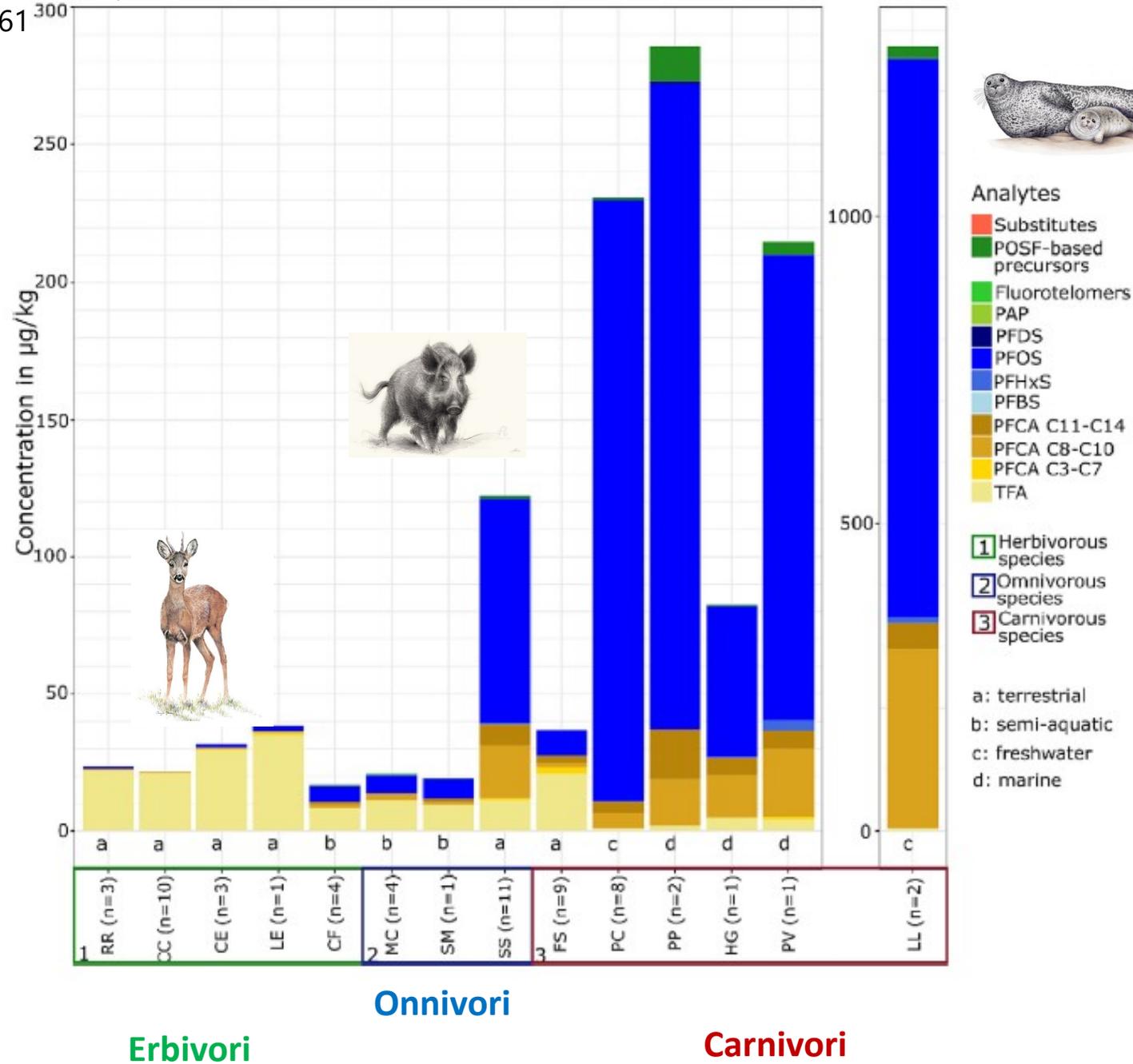


TABLE 1: Relative potency factors of various per- and polyfluoroalkyl substances^a

Per- and polyfluorinated congeners	RPF
Sulfonic acids	
PFBS	0.001
PFPeS ^b	$0.001 \leq \text{RPF} \leq 0.6$
PFHxS	0.6
PFHpS ^b	$0.6 \leq \text{RPF} \leq 2$
PFOS	2
PFDS ^b	2
Carboxylic acids	
PFBA	0.05
PFPeA ^b	$0.01 \leq \text{RPF} \leq 0.05$
PFHxA	0.01
PFHpA ^b	$0.01 < \text{RPF} < 1$
PFOA	1
PFNA	10
PFDA ^b	$4 \leq \text{RPF} \leq 10$
PFUnDA	4
PFDoDA	3
PFTTrDA ^b	$0.3 \leq \text{RPF} \leq 3$
PFTeDA	0.3
PFHxDA	0.02
PFODA	0.02
Ether carboxylic acids	
HFPO-DA	0.06
ADONA	0.03
Telomer alcohols	
6:2 FTOH	0.02
8:2 FTOH	0.04

^aThe RPF values using relative liver weight increase as input and are presented for 14 perfluoroalkyl acids (PFAA) and 2 PFAA precursors (telomer alcohols).

PFHxA **100** volte meno tossico del PFOA
TFA **500** volte meno tossico del PFOA

MA

TFA nel sangue **6.0** ng/mL
PFOA nel sangue **0.63** ng/mL

Come si comportano i PFAS nell'uomo?

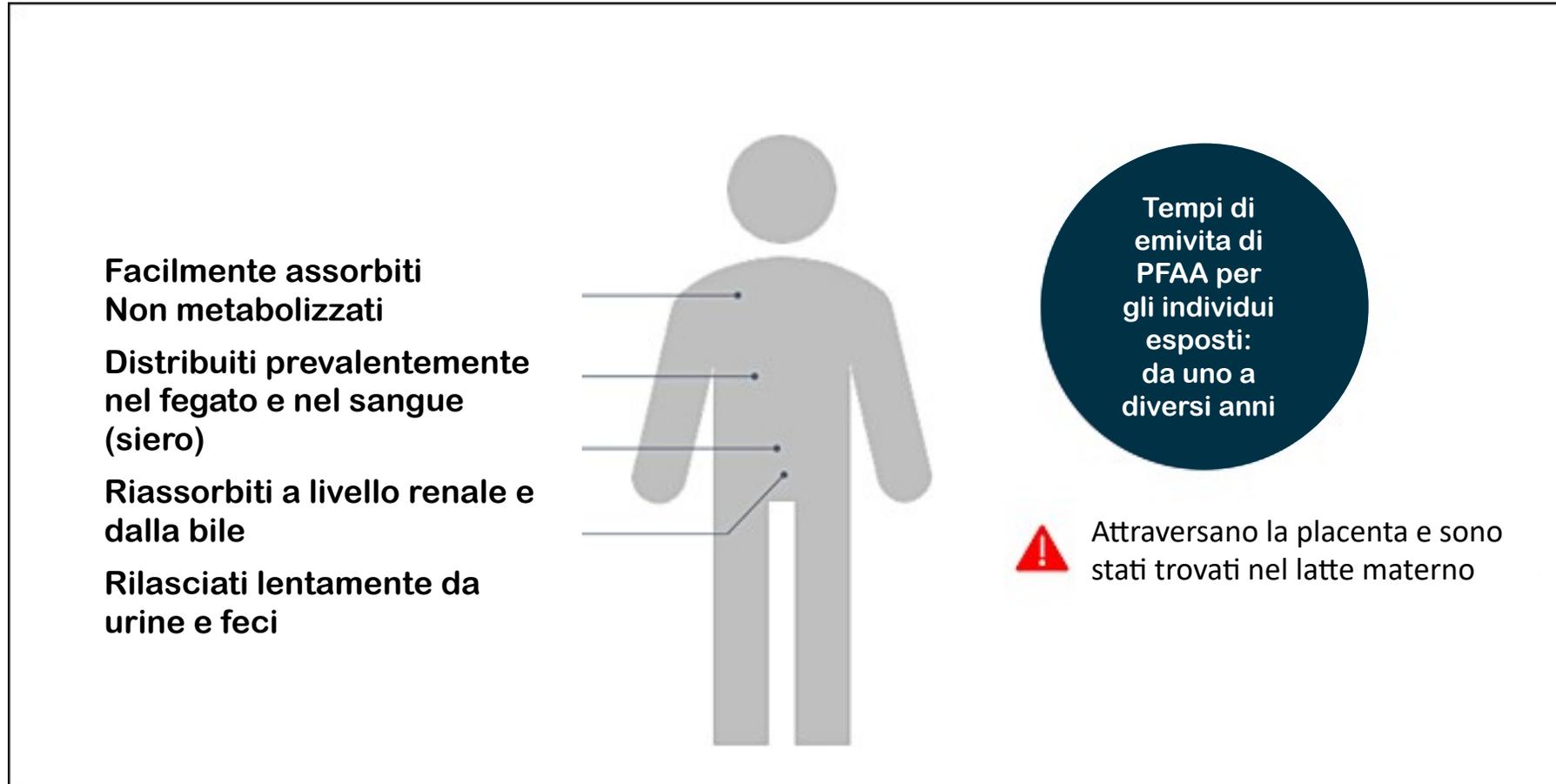
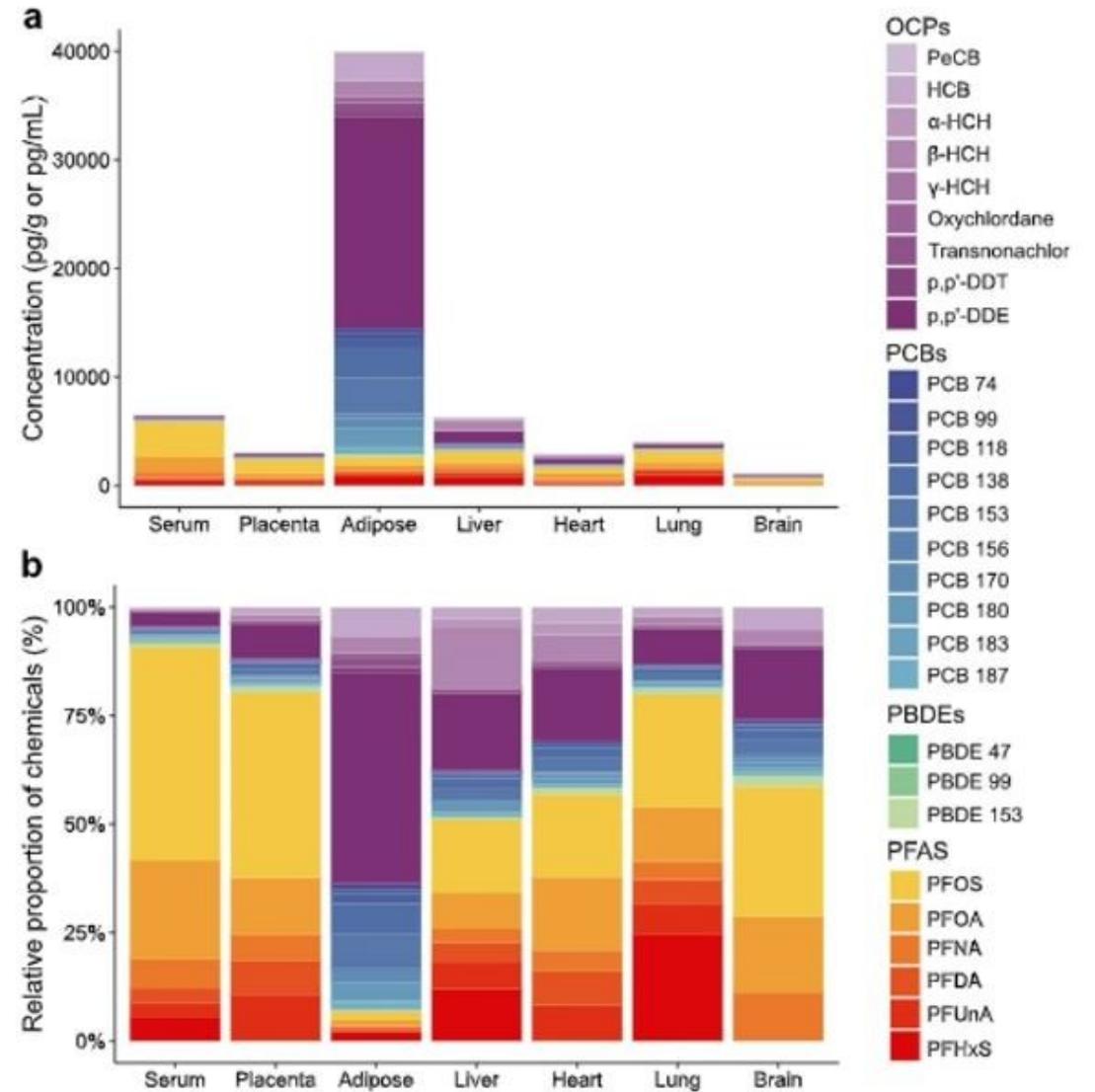


Fig. 5. Total chemical burden in fetal tissues.

Early exposure



Credits:

Photo: Lennart Nilsson

Björvang et al., (2021). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.131125

Come arrivano in ambiente?

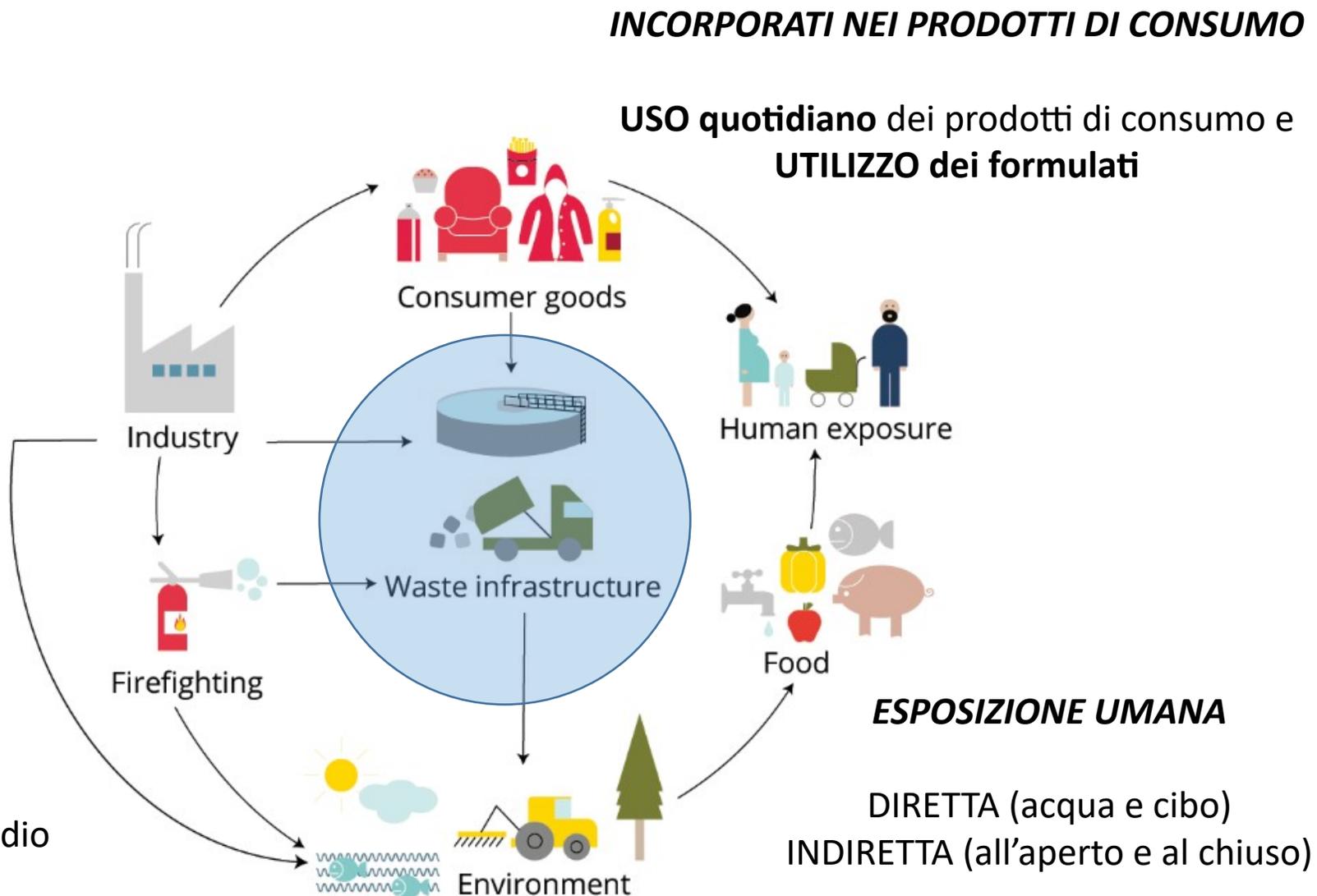
INDUSTRIE

PRODUZIONE:

- fluorocomposti (MITENI, FIS)
- fluoropolimeri (SYENSQO)

USO:

- Trattamenti di superficie (tessili, conerie, cartiere)
- Utilizzo in processi (galvaniche)
- Formulazione di schiume antincendio



La «cura»: i trattamenti di abbattimento dei PFAS

Adsorbimento/filtrazione

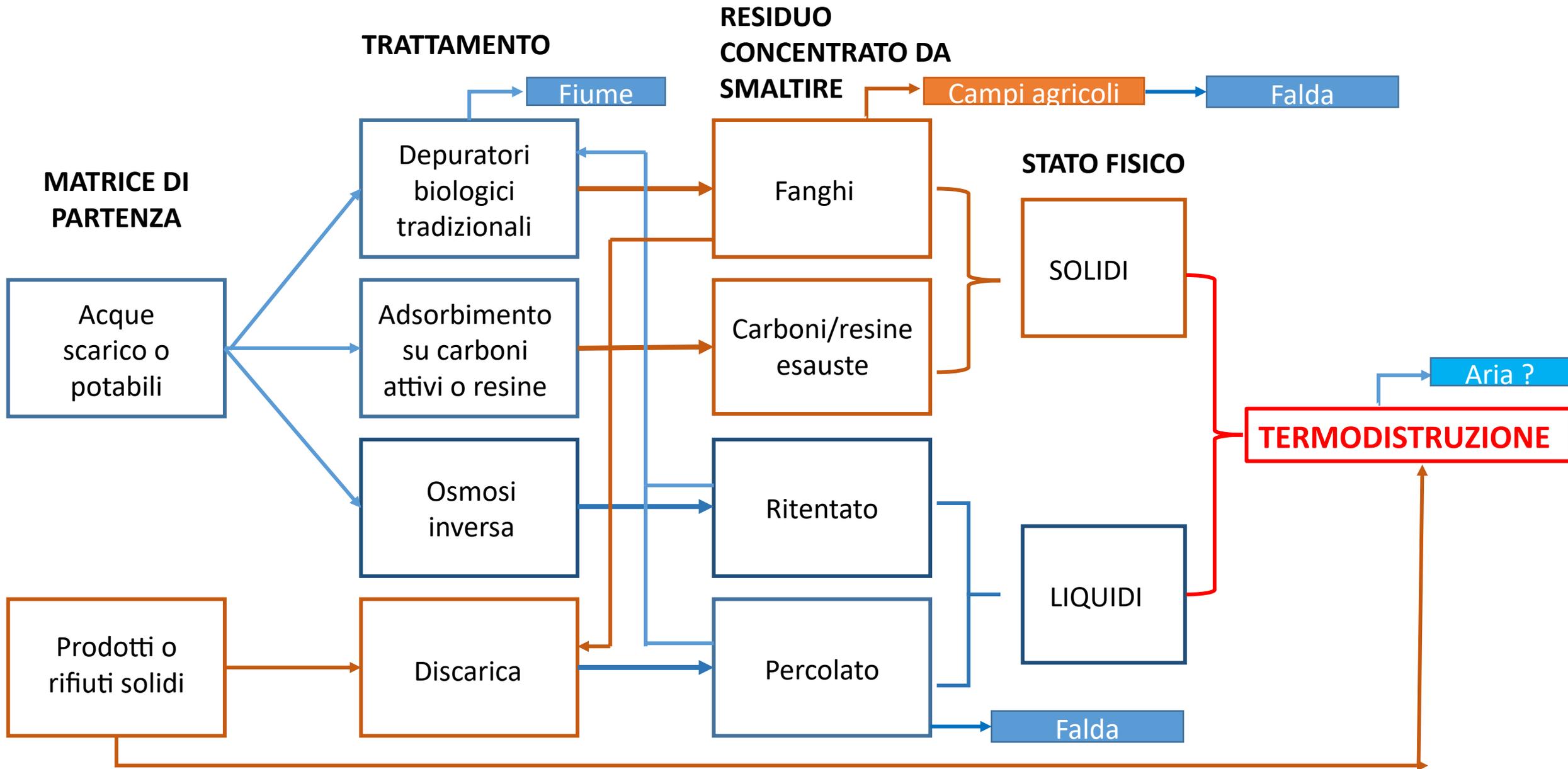
- Adsorbimento su
 - Carboni attivi
 - Resine a scambio ionico
- Nanofiltrazione/Osmosi inversa
- Adsorbimento per precipitazione sui fanghi in impianti di trattamento biologici tradizionali

≠

Distruzione/degradazione

- Microbiologica
 - In impianto di trattamento tradizionale
 - Ambiente (acqua/suolo/terreno)
 - NON FUNZIONA
- Elettrochimica/Elettrofotocchimica
 - SPERIMENTALE PER ACQUE PULITE
- Termica
 - Incenerimento
 - Pirolisi
 - IN USO

Adsorbimento di PFAS sposta solo il problema



Dalla «cura» alla prevenzione

- Considerare PFAS come classe e non come composti singoli
 - Sostituzione deplorable o “*regrettable substitution*” (PFOA vs C₆O₄)
- Necessità di alternative SICURE
 - (*Designing Safer Chemicals*: I prodotti chimici devono essere progettati per svolgere la funzione desiderata, riducendo al minimo la loro tossicità e persistenza)
- Limitare le produzioni di questi composti per usi essenziali

SOLID WASTE
(waste products + industrial sludge...)

LIQUID WASTE
(retained, discharged....)

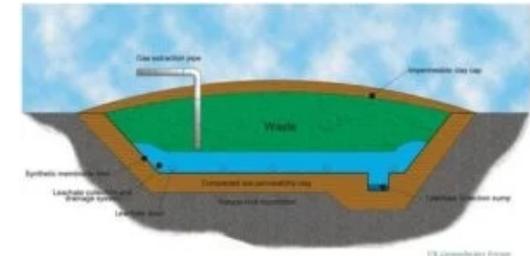
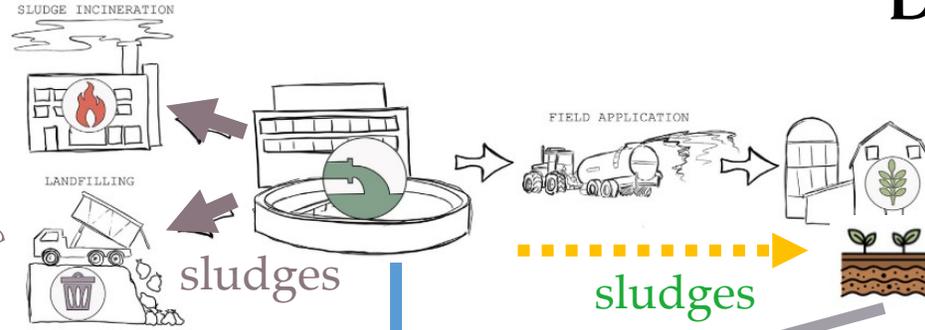
TREATMENT
Adsorption Drying...

Storage of PFAS-containing waste creates repeated cycles of contamination

Wastewater Treatment

DUMPING and STORAGE

DESTRUCTION
Waste to energy plant/incinerator
Destroyed at $>1400\text{ }^{\circ}\text{C}$



Diffusion in air

Stack emission

leachates

