



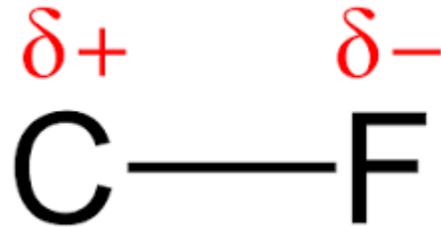
E' possibile un mondo senza i
PFAS?

oppure...
E' possibile stare al mondo senza i
PFAS(oggi)?

Dialogo semiserio tra Stefano Polesello e Sara Valsecchi,
ricercatori dell'Istituto di Ricerca sulle Acque del CNR



Il legame Carbonio-Fluoro

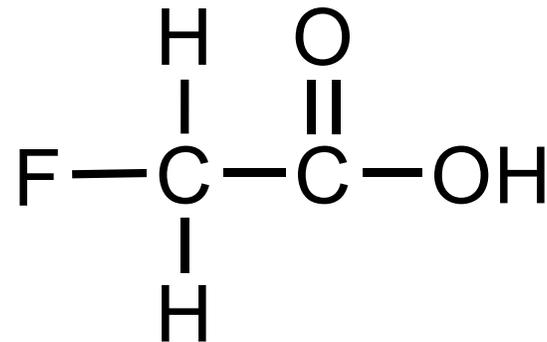


Il legame covalente tra **C-F** un'energia di dissociazione di legame di ca **485 kJ/mol**.
L'energia di legame **C-H** è pari a **411 kJ/mol**

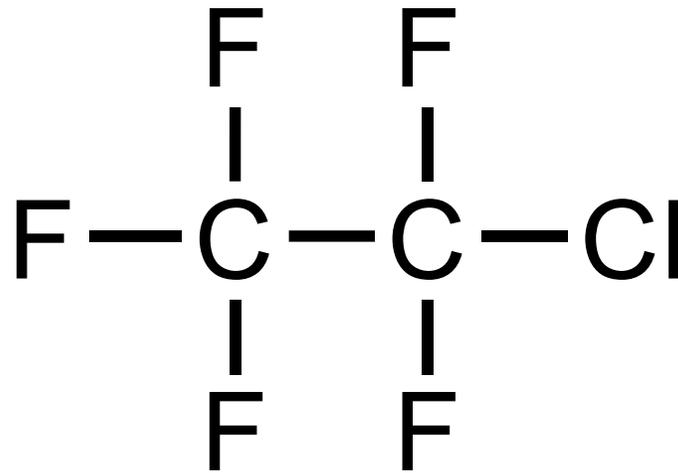
Necessita di energie più alte per essere rotto: → **Resistenza al calore** → **Inerzia chimica**

E' un legame presente in natura?

- Esistono rari casi di molecole naturali contenenti legami C-F, il più diffuso delle quali è il fluoroacetato presente come veleno metabolico in almeno 40 piante in Australia, Brasile e Africa
- Acido Fluoroacetico: un potente rodenticida naturale



PFAS gassosi



CFC

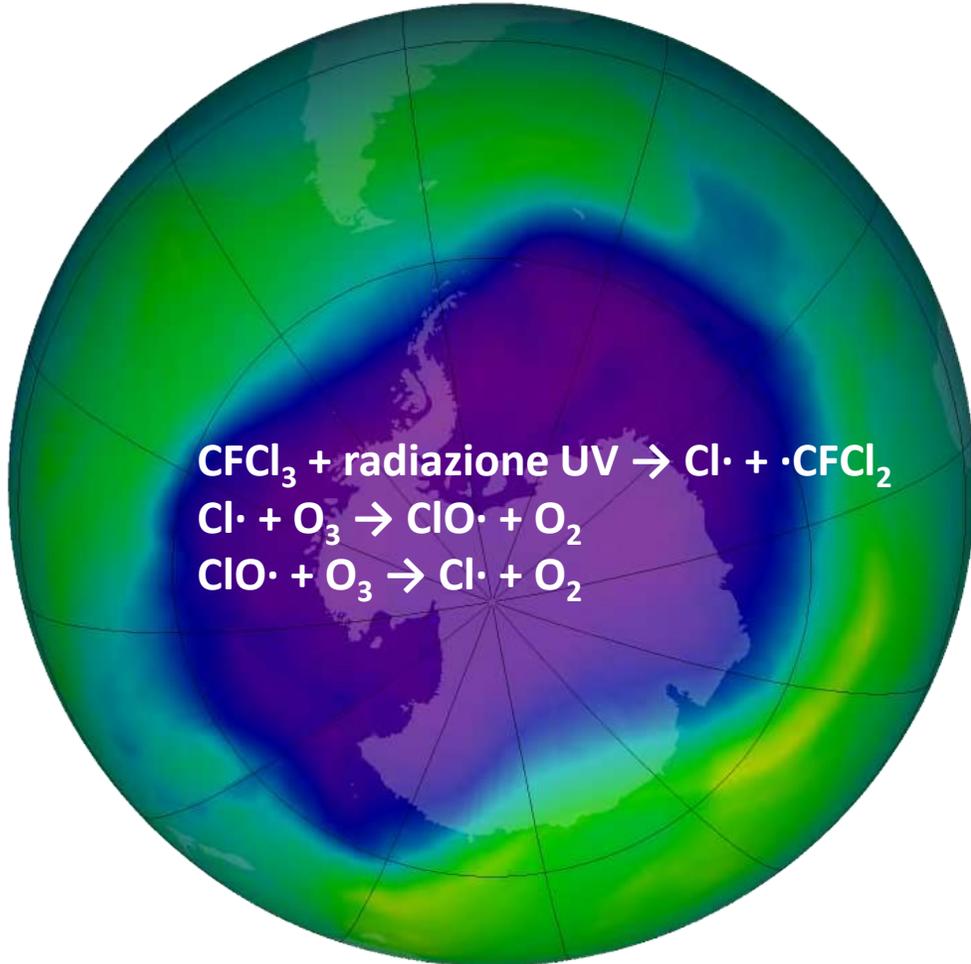


FAMIGLIA DEI FREON: PERFETTI LIQUIDI REFRIGERANTI

Elevata entalpia di vaporizzazione; elevata capacità termica; inerzia chimica;
non infiammabili, bassa tossicità acuta, elevata densità;

MA CLIMALTERANTI

I clorofluorocarburi e il protocollo di Montreal



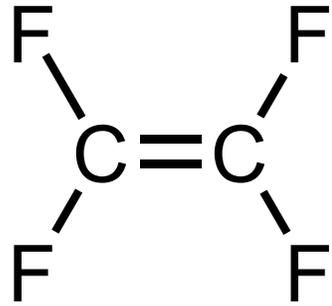
Le sostanze chimiche dannose per l'ozono, compresi i clorofluorocarburi (CFC), un tempo erano ampiamente utilizzate negli spray aerosol, nelle schiume, nei condizionatori d'aria, nei sistemi antincendio e nei frigoriferi.

I CFC, i principali gas che riducono lo strato di ozono, hanno un tempo di emivita nell'atmosfera compresa tra 50 e oltre 100 anni.

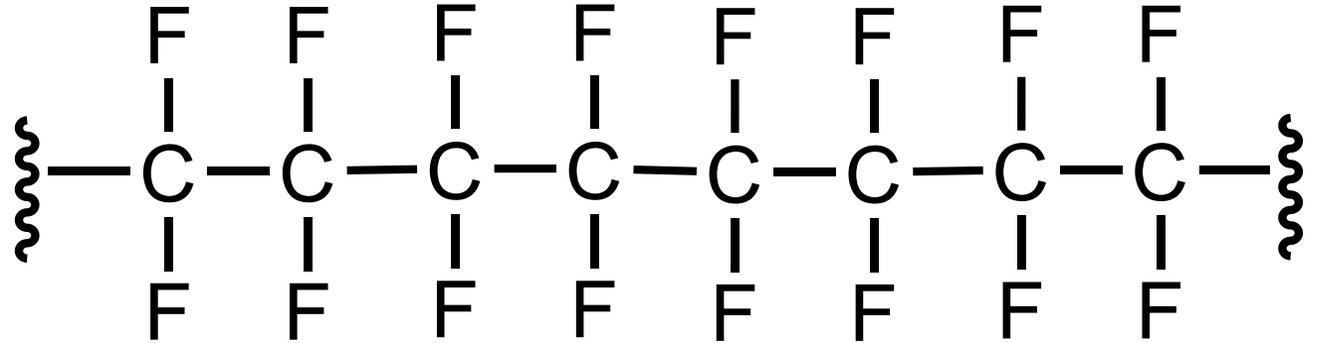
Il riconoscimento globale del potenziale distruttivo dei CFC ha portato al **Protocollo di Montreal del 1987**, un trattato che elimina gradualmente la produzione di sostanze chimiche dannose per l'ozono.

This image, from September 30, 1994, the Antarctic ozone hole was equal to the record single-day largest area of 9.5 million square kilometres. NASA - http://www.nasa.gov/vision/earth/lookingatearth/ozone_record.html

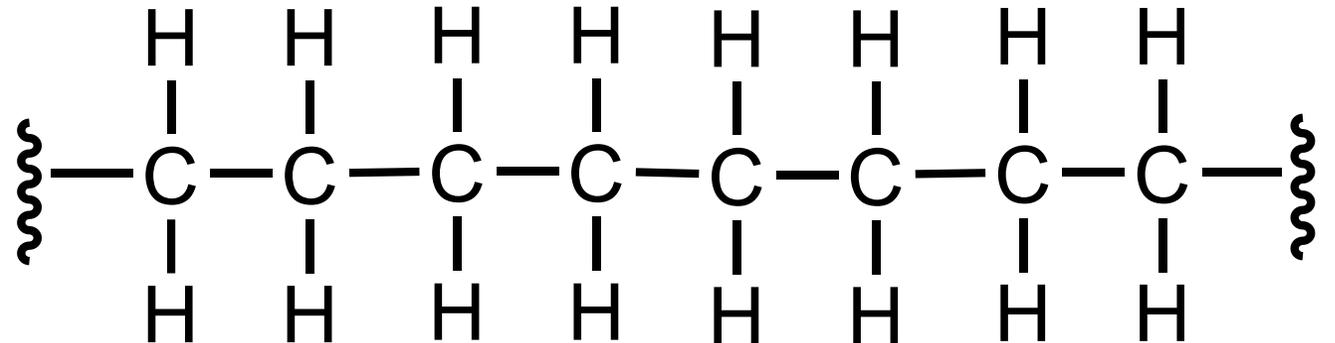
PFAS solidi polimerici



TETRAFLUOROETILENE (TFE)



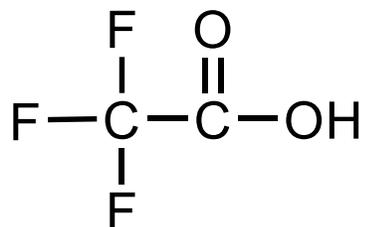
POLITETRAFLUOROETILENE («TEFLON») (PTFE)



POLIETILENE (PE)

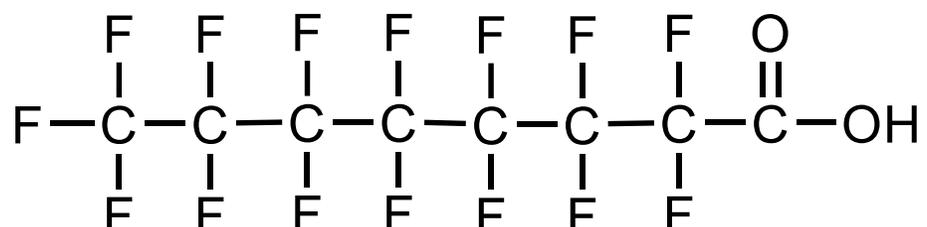
PFAS derivatizzati non polimerici

ACIDI PERFLUOROCARBOSSILICI (PFCA)



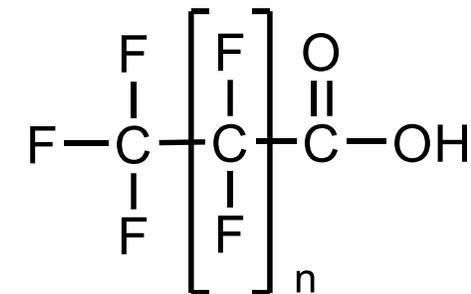
TFA

$n\text{CF}_2 < 6$ CATENA CORTA



PFOA

$n\text{CF}_2 > 6$ CATENA LUNGA

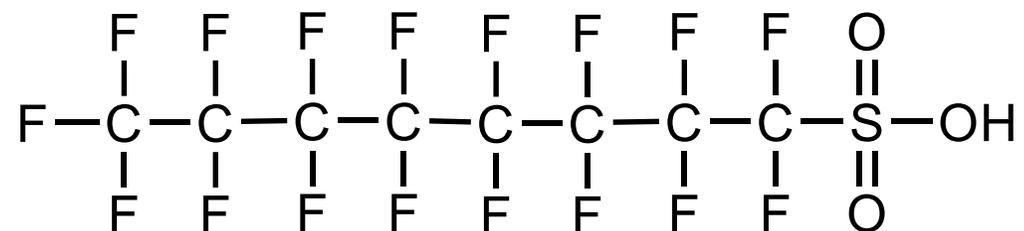


PFCA

$n = \text{fino a ca } 20$

PFAS derivatizzati non polimerici

ACIDI PERFLUOROSOLFONICI (PFSA)



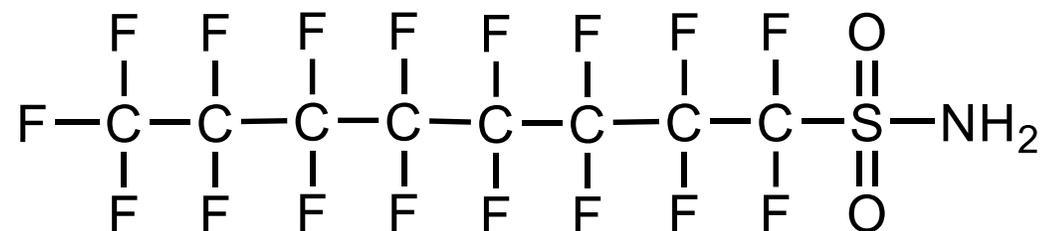
PFOS

$n\text{CF}_2 < 6$ CATENA CORTA

$n\text{CF}_2 > 6$ CATENA LUNGA

PFAS derivatizzati non polimerici

PERFLUOROSOLFONAMMIDI (FASA)



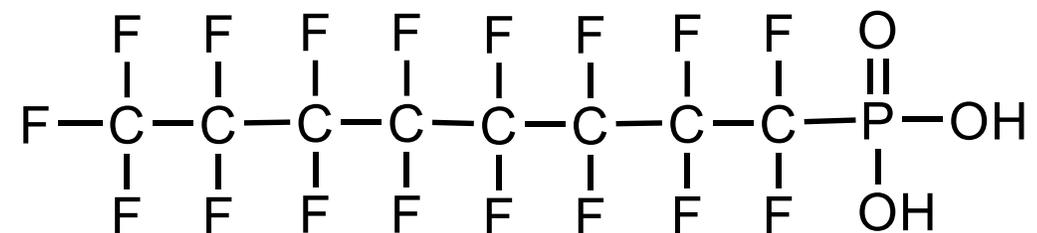
FOSA

$n\text{CF}_2 < 6$ CATENA CORTA

$n\text{CF}_2 > 6$ CATENA LUNGA

PFAS derivatizzati non polimerici

ACIDI PERFLUOROFOSFONICI (PFPA)

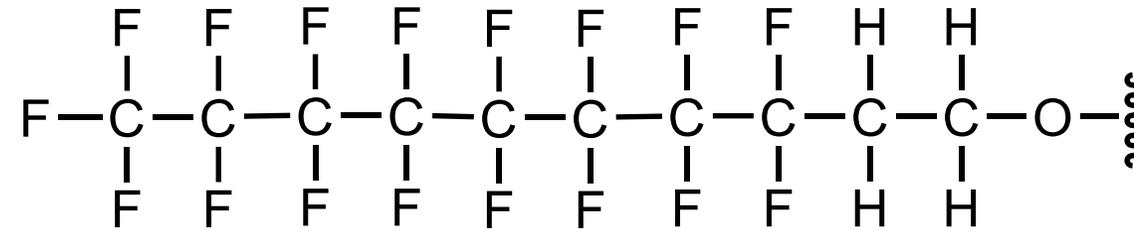


$n\text{CF}_2 < 6$ CATENA CORTA

$n\text{CF}_2 > 6$ CATENA LUNGA

PFAS derivatizzati non polimerici

FLUOROTELOMERI (FTOH)



Questa struttura di base viene integrata nei SIDE CHAIN POLYMERS

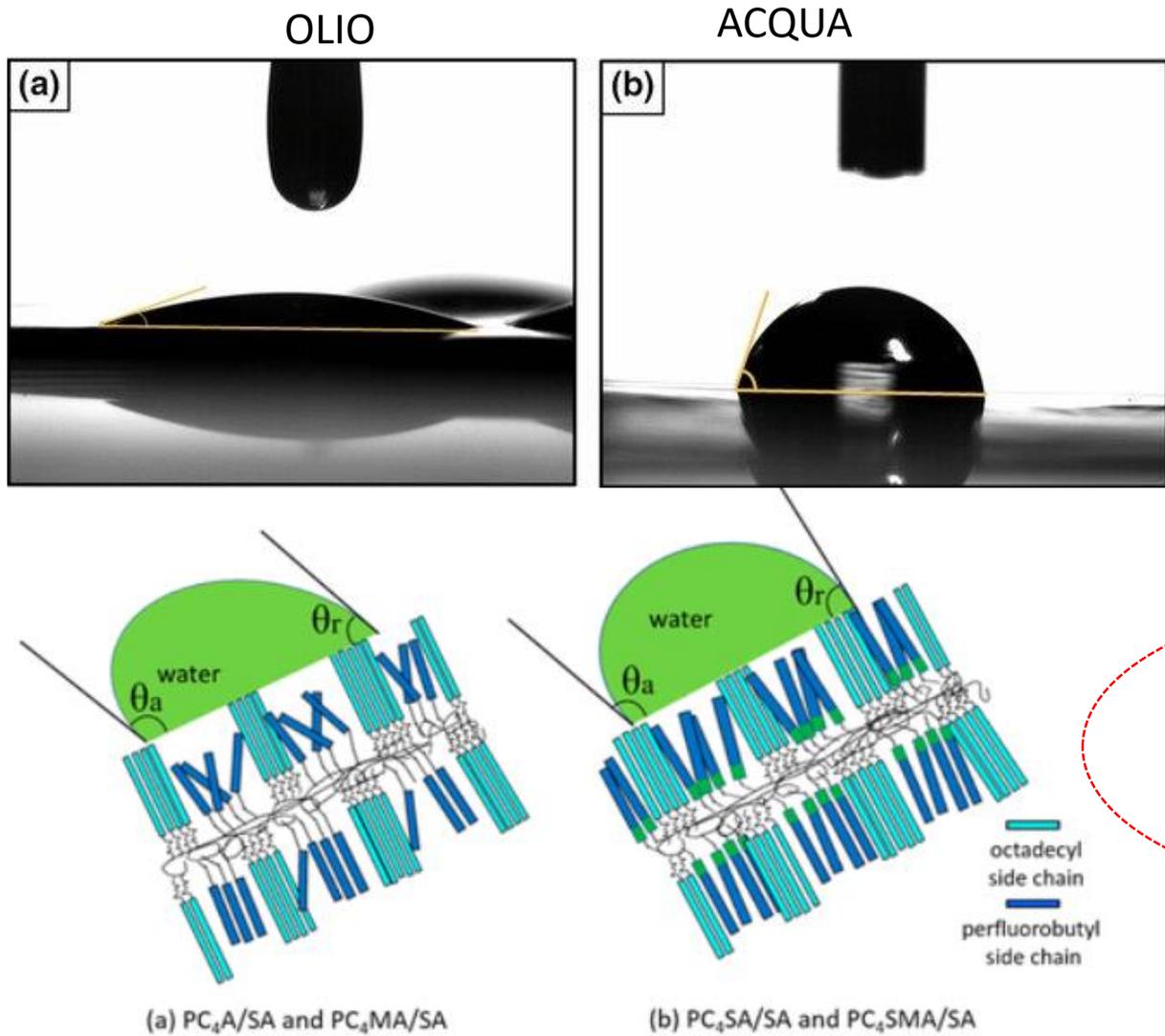
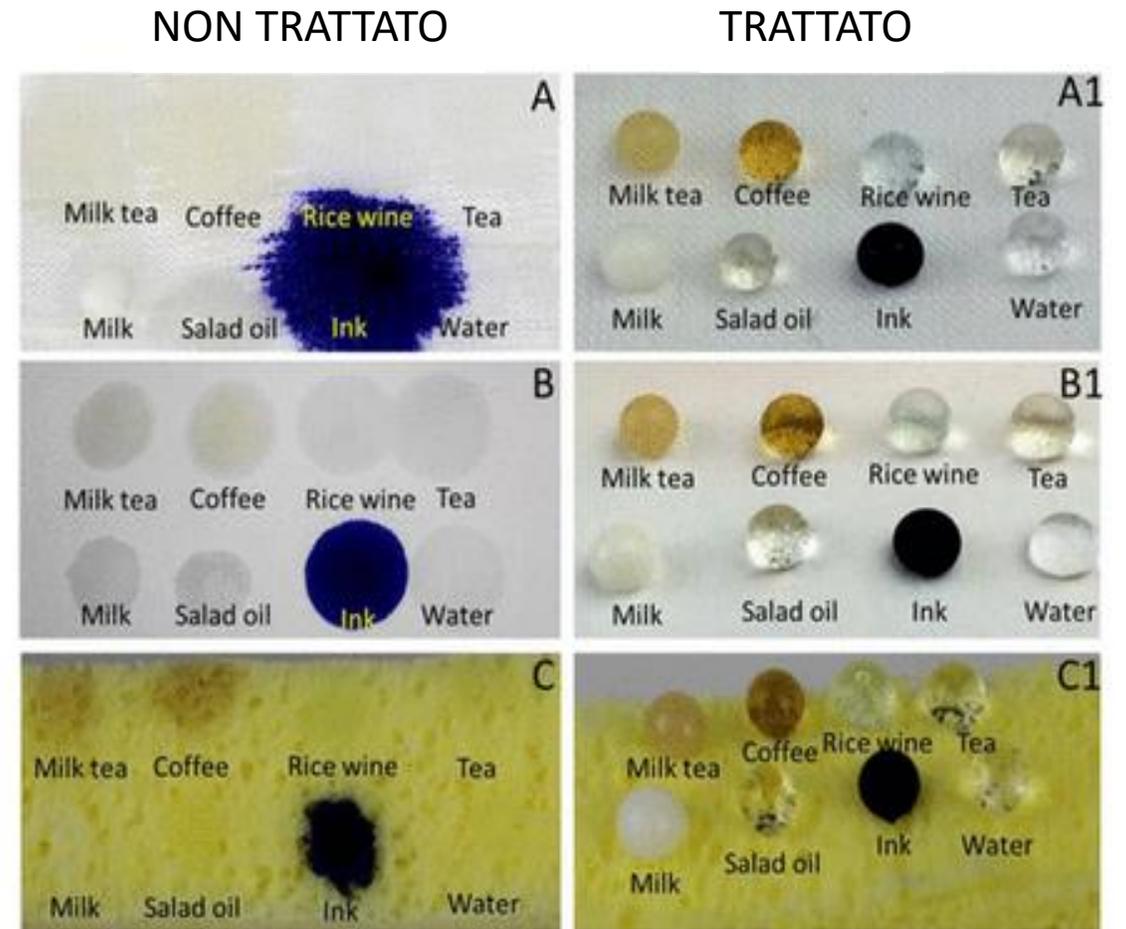


Figure 4. Models for the water repellency of (a) PC₄A/SA and PC₄MA/SA PC₄SMA/SA.



A: COTONE
B: CARTA DA FILTRO
C: SPUGNA

PFAS: usi

Caratteristica funzionale	Alcune applicazioni
Resistenza alle alte temperature	schiume antincendio; DPI per alte temperature; tute antincendio; guarnizioni
Inerzia chimica	tubazioni, dispositivi medici, rivestimenti, guarnizioni, vernici
Idro-e lipo-repellenza	rivestimenti superficiali per tessuti, carta, cuoio, padelle; vernici protettive, inchiostri
Basso coefficiente d'attrito	lubrificanti, olii
Abbattimento di aerosol	serre, industria galvanica, conciaria
Altri settori:	
Cosmetico	creme-rossetti
Farmaceutica	blister a prova di umidità, inalatori
Medico	Dispositivo medici, (cateteri, DPI, camici), imaging
Elettronica	cellulari, touchscreen
Transizione energetica	Batterie al litio, celle a combustibile, celle solari
.....	

PFAS non polimerici: usi

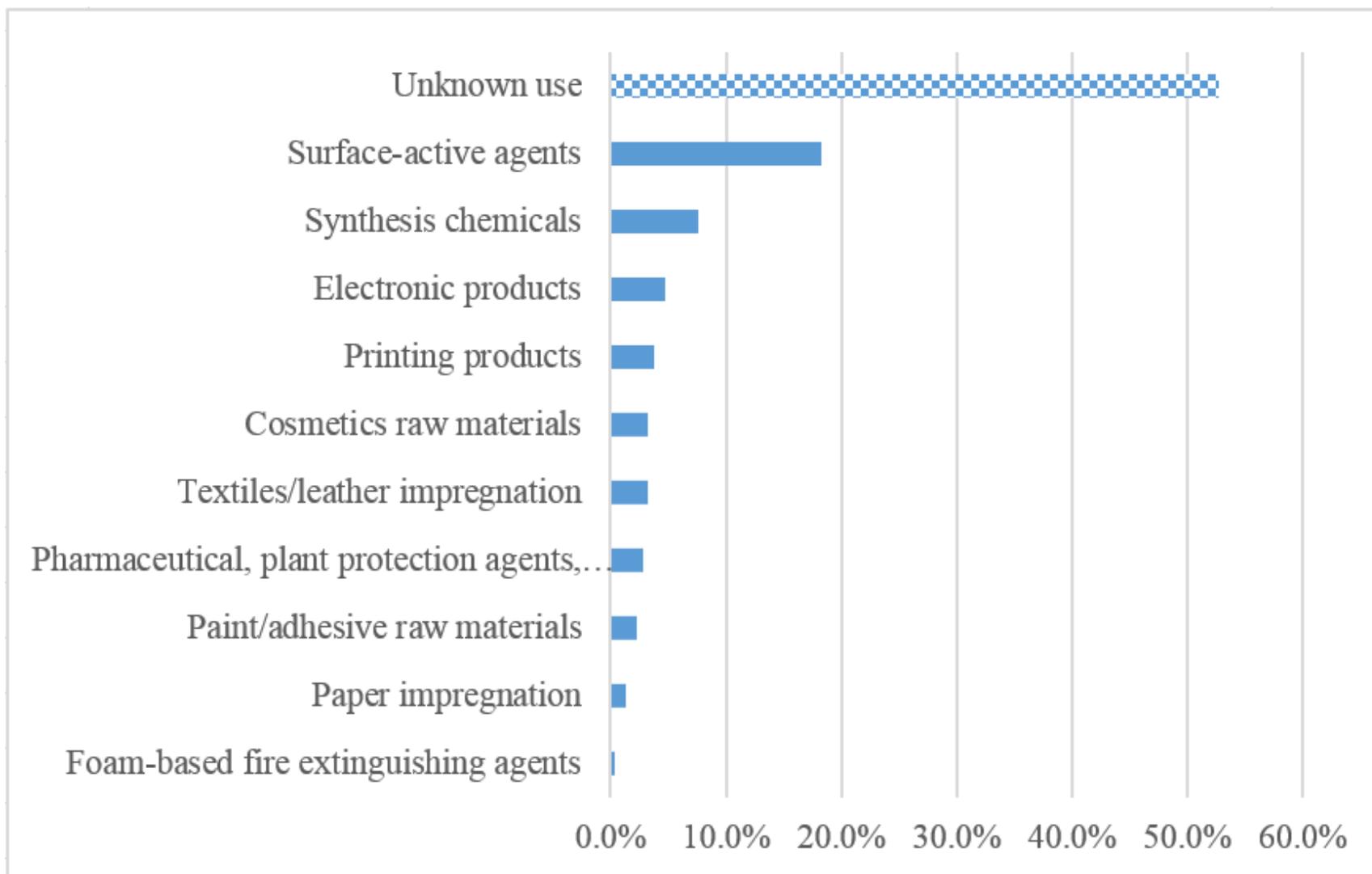


Figure 6: Uses (and non-uses) of PFAS identified on the global market (identified in spring 2015). Swedish Chemicals Agency, 2015. Occurrence and use of highly fluorinated substances and alternatives.

L'enigma dell'auto elettrica

i sedili sono solitamente rivestiti con un tessuto fluorurato antimacchia (*side-chain polymer*)

il telaio verniciato ha solitamente un rivestimento in **fluoropolimero** resistente agli agenti atmosferici

i fluidi idraulici contengono solitamente **tensioattivi fluorurati** che prevengono la corrosione.

I condizionatori utilizzano un refrigerante a base di **fluorocarburi**



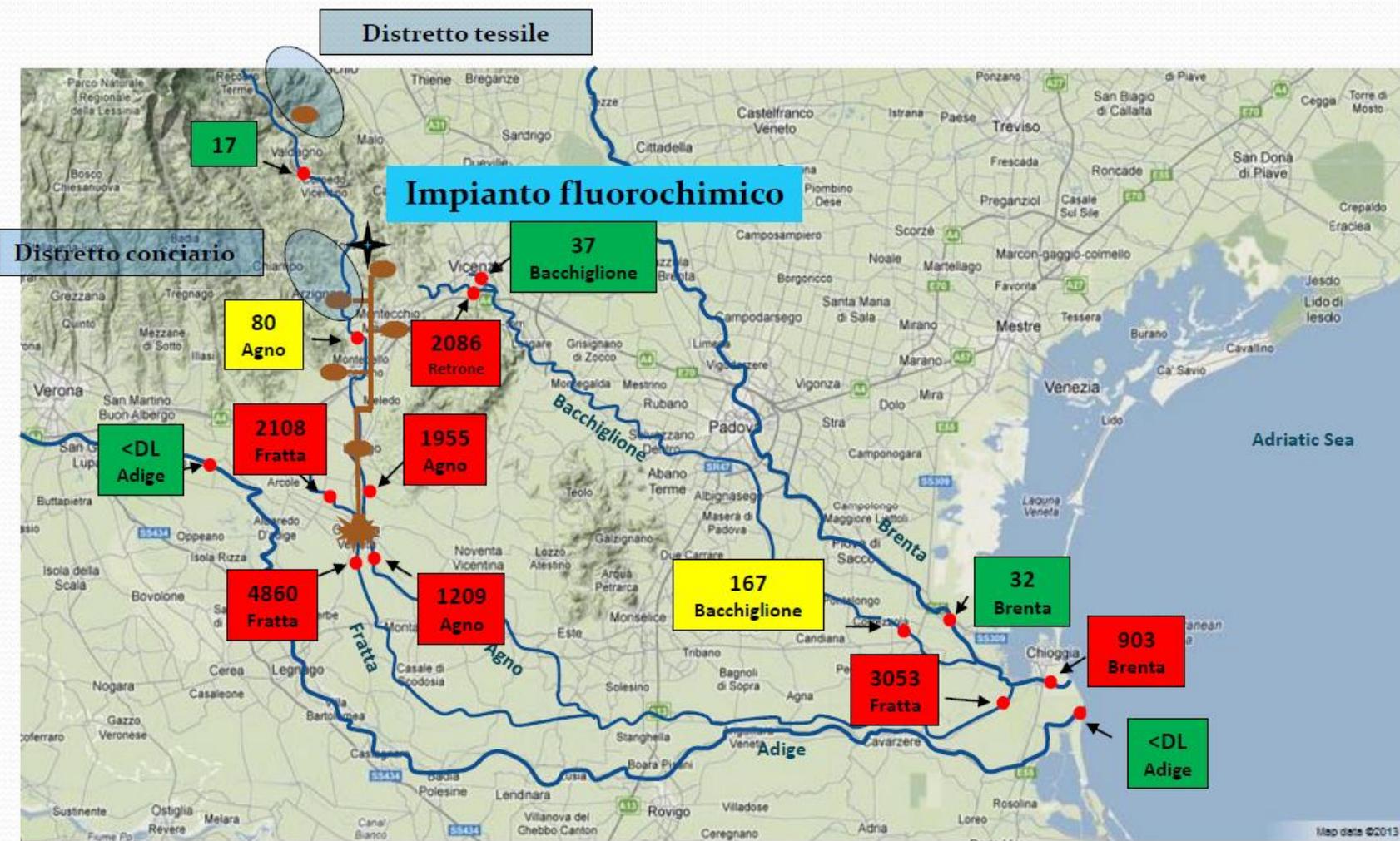
Immagine di brgfx su Freepik 



Elettroliti fluorurati
e **fluoropolimeri**
per batterie al litio

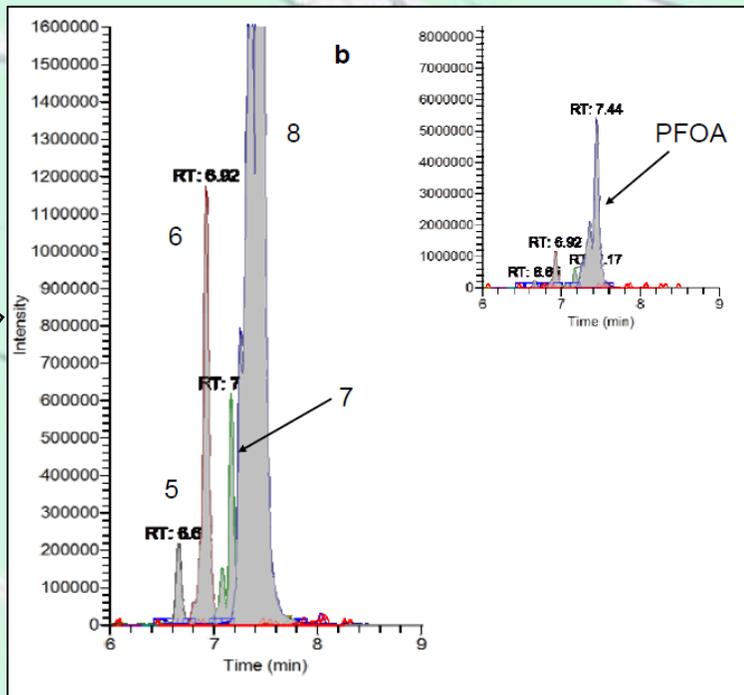
VENETO: il bacino del Brenta

Acque superficiali (Σ PFAS ng/L)



La strategia dei cimiteri per acqua potabile

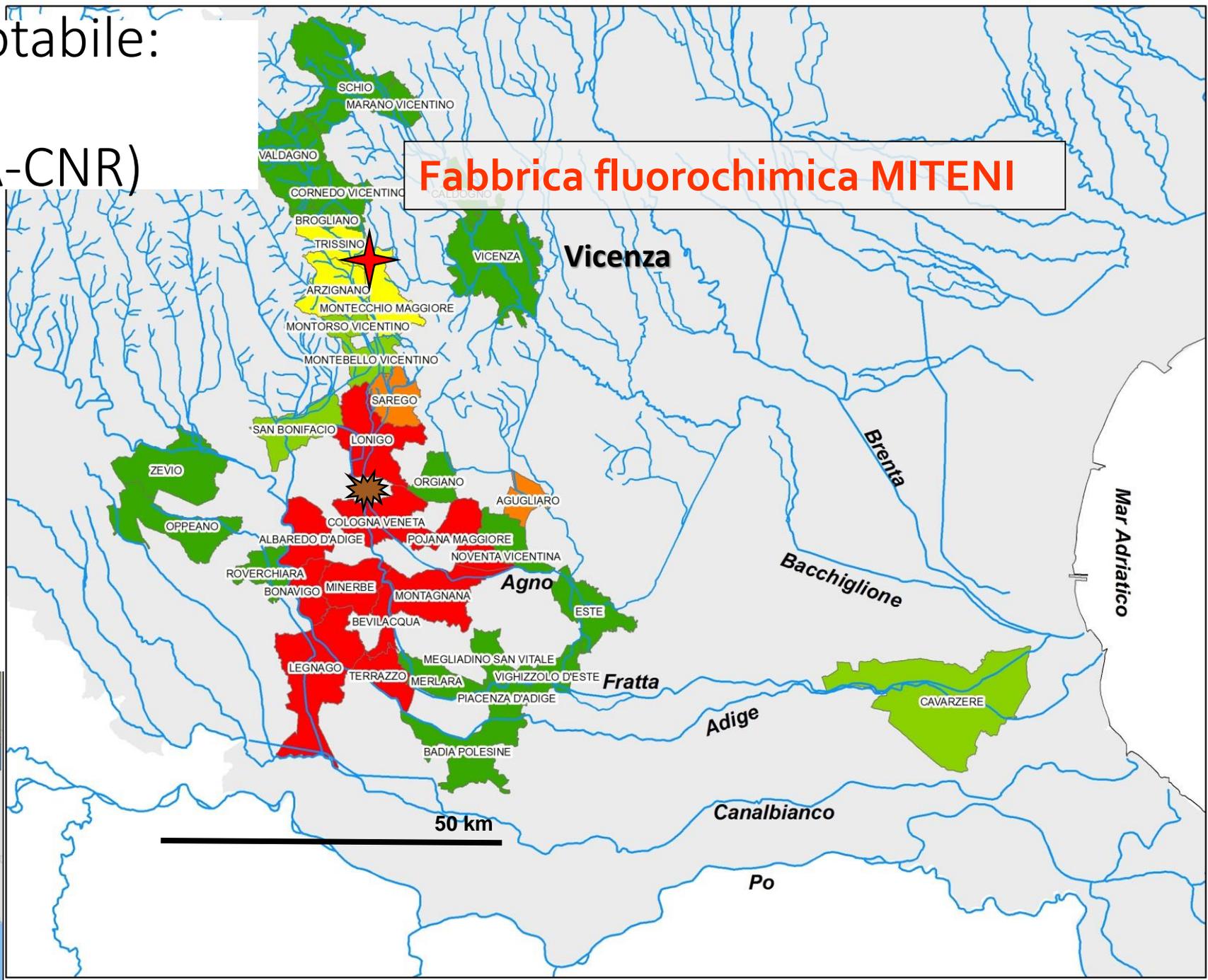




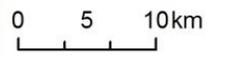
2013: Acqua potabile:
 PFOA (ng/L)
 (fonte dati IRSA-CNR)



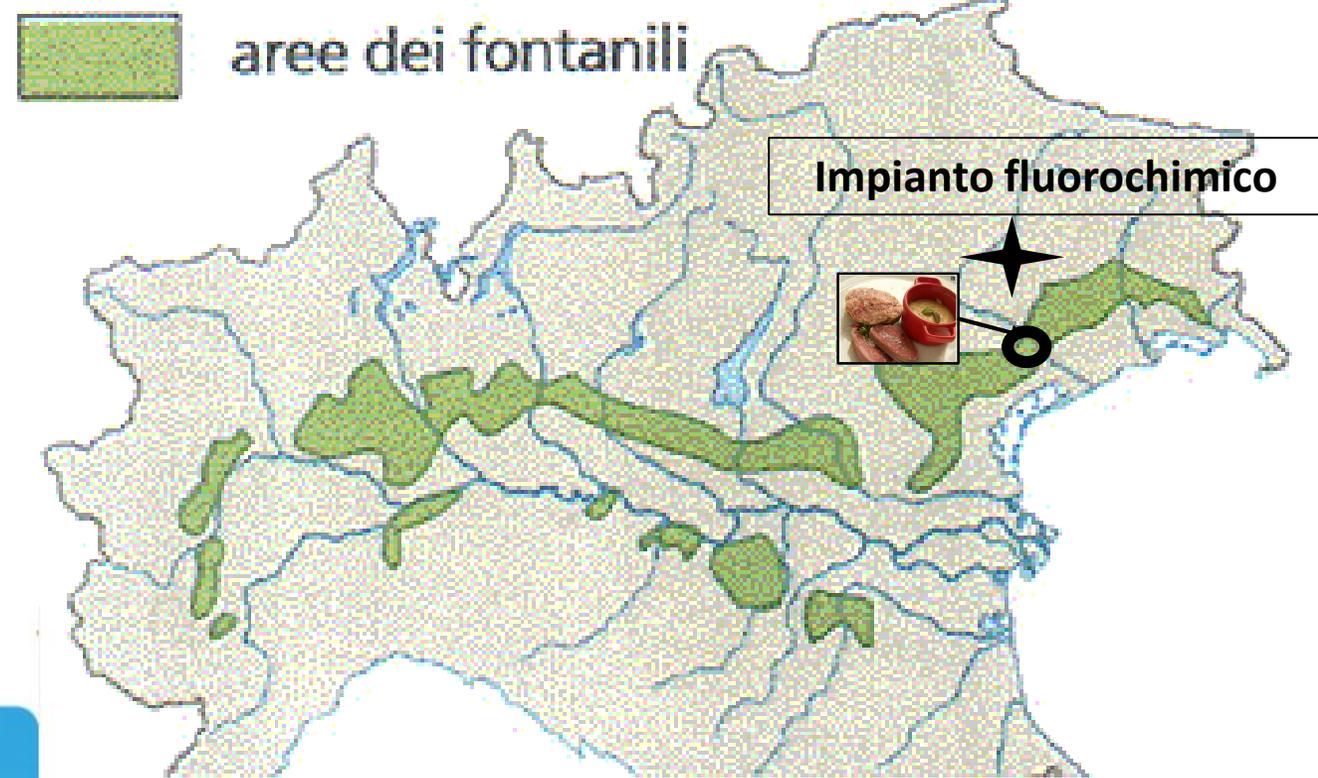
Regione Veneto,
 Italia nord-orientale



Fabbrica fluorochimica MITENI



Perché le sostanze mobili contaminano l'acqua potabile?



Ai piedi delle montagne c'è l'**alta pianura**. Qui il terreno è formato da **ciottoli e ghiaia**, materiali pesanti che i fiumi depositano per primi. Perciò è **permeabile**, cioè lascia filtrare l'acqua in profondità.

Quando incontrano i terreni impermeabili della bassa pianura, le acque sotterranee non possono proseguire e risalgono in superficie. Si formano così tante **sorgenti**, chiamate risorgive o fontanili.

Lungo il corso del Po c'è la **bassa pianura**. Qui il terreno è formato da **sabbia e argilla**, materiali fini e leggeri che i fiumi depositano per ultimi. Perciò è **impermeabile**, cioè trattiene l'acqua.



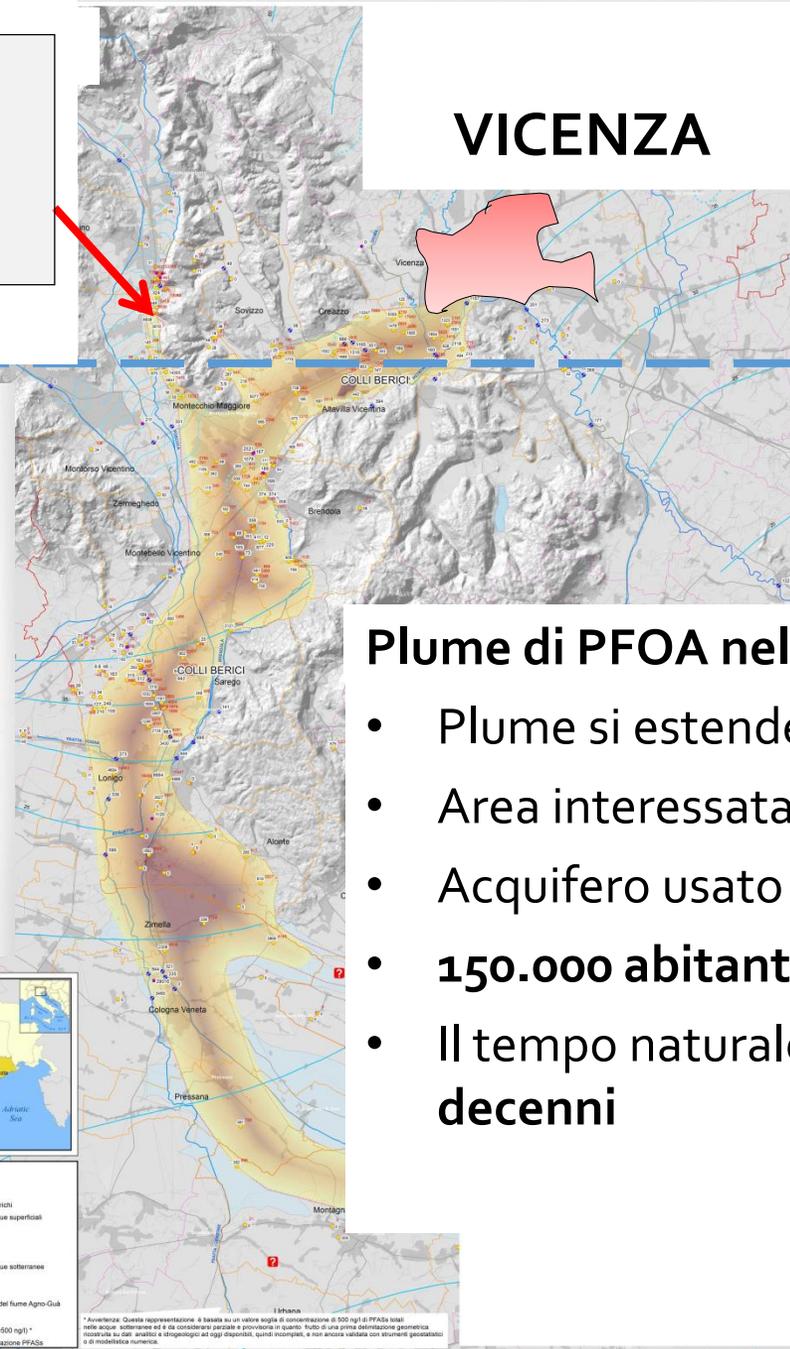
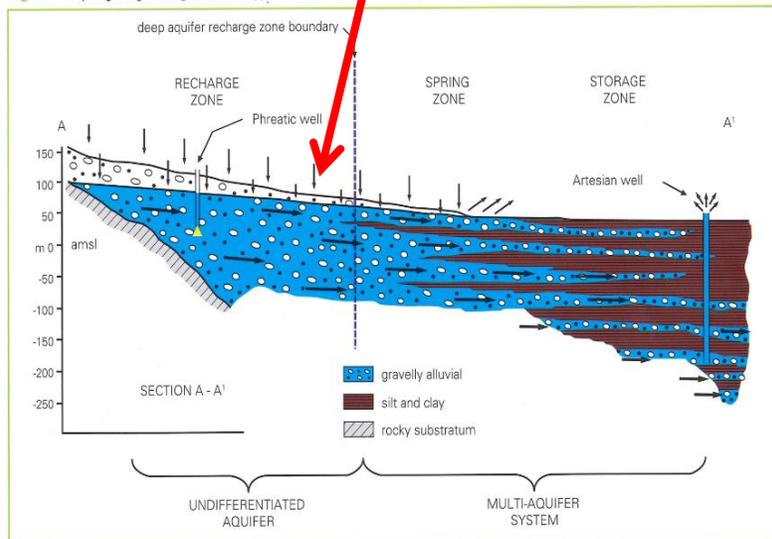
Industria fluorochimica: Miteni

VICENZA

2013: L'inquinamento della falda veneta da parte di Miteni

Linea delle risorgive

Figure 7 - Hydrogeological diagram of the upper and middle Veneto Plain (A. Dal Prà)



Plume di PFOA nell'acquifero

- Plume si estende per circa **50 km**
- Area interessata: **250 km²**
- Acquifero usato a scopo potabile
- **150.000 abitanti** interessati
- Il tempo naturale di ricambio è di **alcuni decenni**

Sostanze chimiche pericolose e **persistenza**

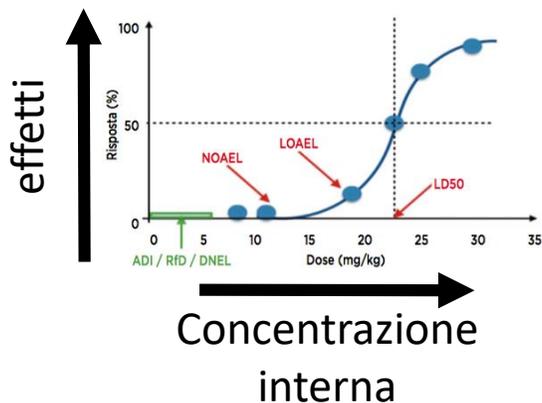
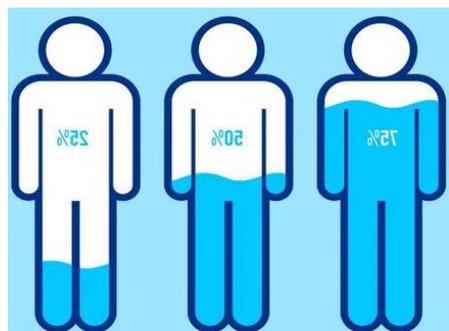


CMR

Cancerogeni
Mutageni
Tossici per la riproduzione

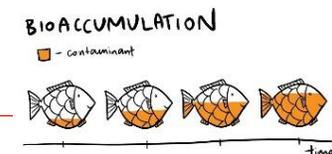


Concentrazione interna



Conc esposizione bassa + Bio-accumulo (PERSISTENTE)

Conc esposizione alta (PERSISTENTE)

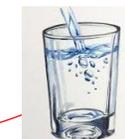


PFAS CATENA LUNGA (nCF₂≥6)

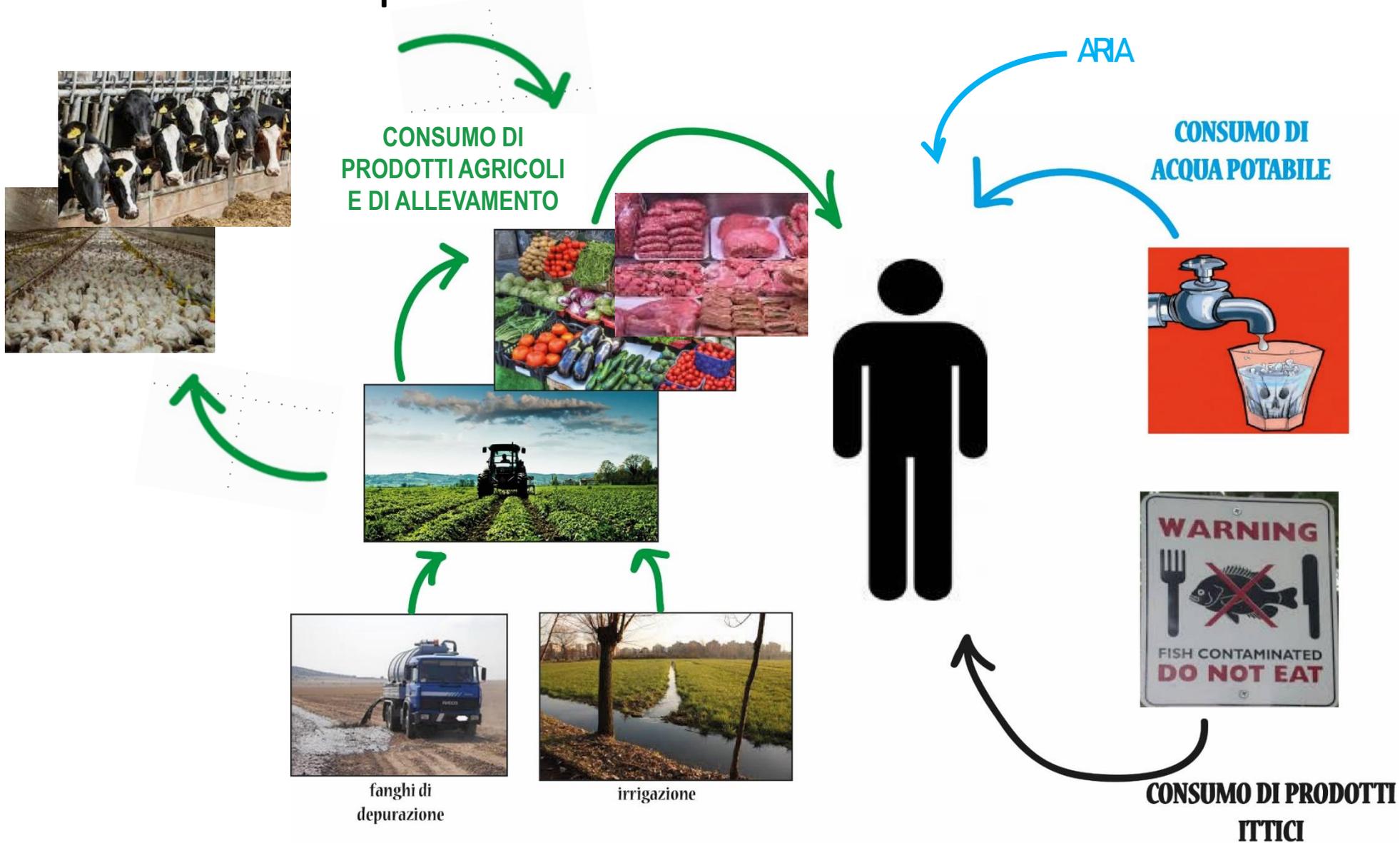
- *Persistenti*
- *Bioaccumulabili*

PFAS CATENA CORTA (nCF₂<6)

- *Persistenti*
- *Mobili (solubili)*



Vie di esposizione

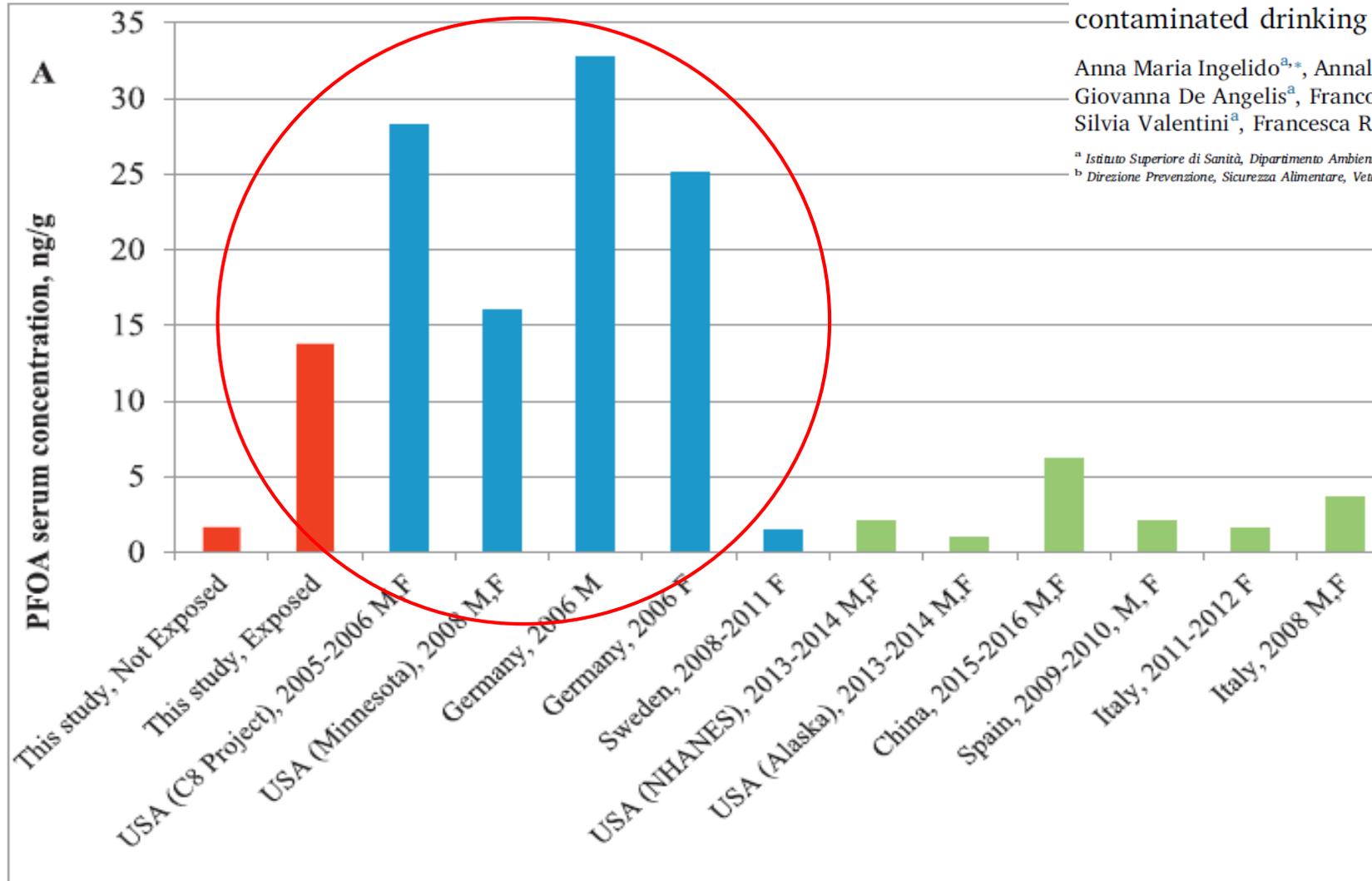


C'è qualcuno che ha zero PFAS nel sangue?

L'esposizione umana



Concentrazioni mediane di PFOA nel siero



Biomonitoring of perfluorinated compounds in adults exposed to contaminated drinking water in the Veneto Region, Italy

Anna Maria Ingelido^{a,*}, Annalisa Abballe^a, Simonetta Gemma^a, Elena Dellatte^a, Nicola Iacovella^a,
Giovanna De Angelis^a, Franco Zampaglioni^a, Valentina Marra^a, Roberto Miniero^a,
Silvia Valentini^a, Francesca Russo^b, Marina Vazzoler^b, Emanuela Testai^a, Elena De Felip^a

^a Istituto Superiore di Sanità, Dipartimento Ambiente e Salute, Roma, Italy

^b Direzione Prevenzione, Sicurezza Alimentare, Veterinaria della Regione del Veneto, Venezia, Italy

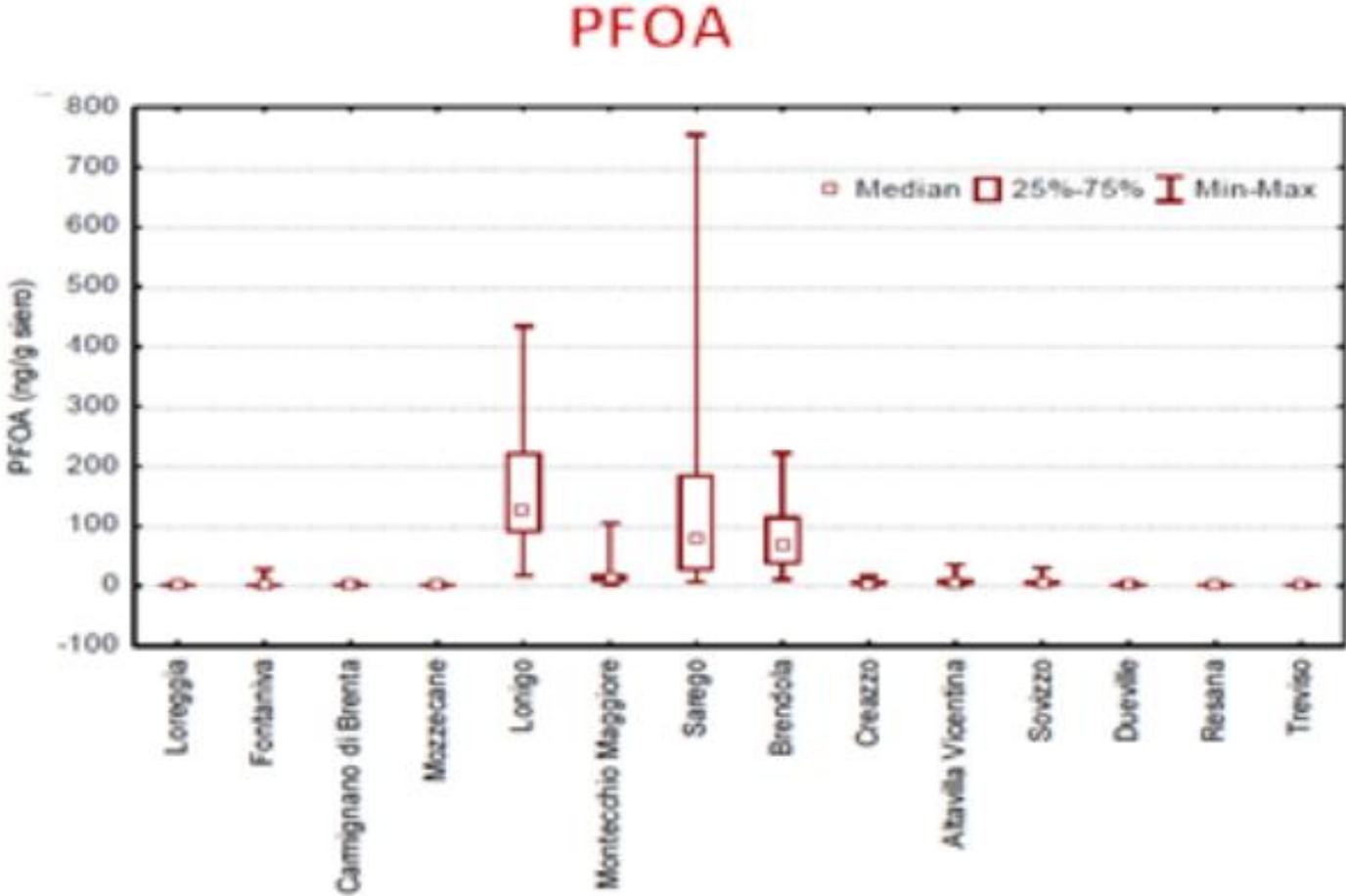
I PFAS sono assorbiti rapidamente ed efficientemente in seguito ad ingestione ed inalazione: poiché si legano alle proteine del plasma e non sono metabolizzati dall'organismo, si accumulano e si ritrovano nel plasma, nel fegato e in minor misura nel rene.

Caso di studio MITENI: l'esposizione umana



Azienda Zero - UOC Screening e Valutazione di Impatto Sanitario

PIANO DI SORVEGLIANZA SANITARIA SULLA
POPOLAZIONE ESPOSTA A PFAS



Possiamo eliminarli dal nostro organismo?



Feci

- assorbiti prontamente nel tratto gastroenterico dei mammiferi (uomo compreso); si ridistribuiscono soprattutto a livello ematico ed epatico. Non vengono metabolizzati.

Urine

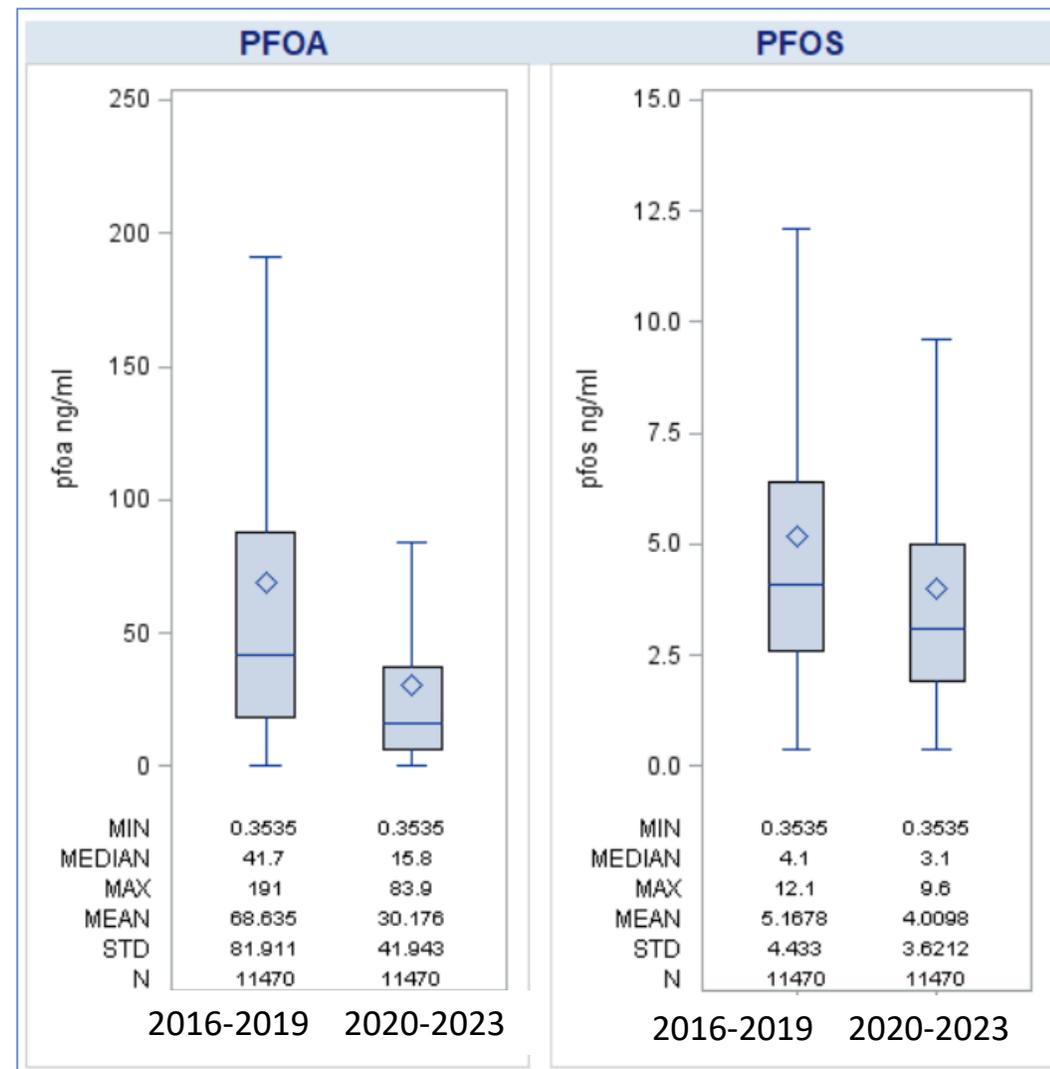
- Eliminazione veloce PFAS CATENA CORTA ($nCF_2 < 6$)
- Eliminazione lenta per PFAS CATENA LUNGA ($nCF_2 \geq 6$) riassorbimento renale (trasportatori anionici organici, OAT e OATP).

Biomonitoraggio veneto

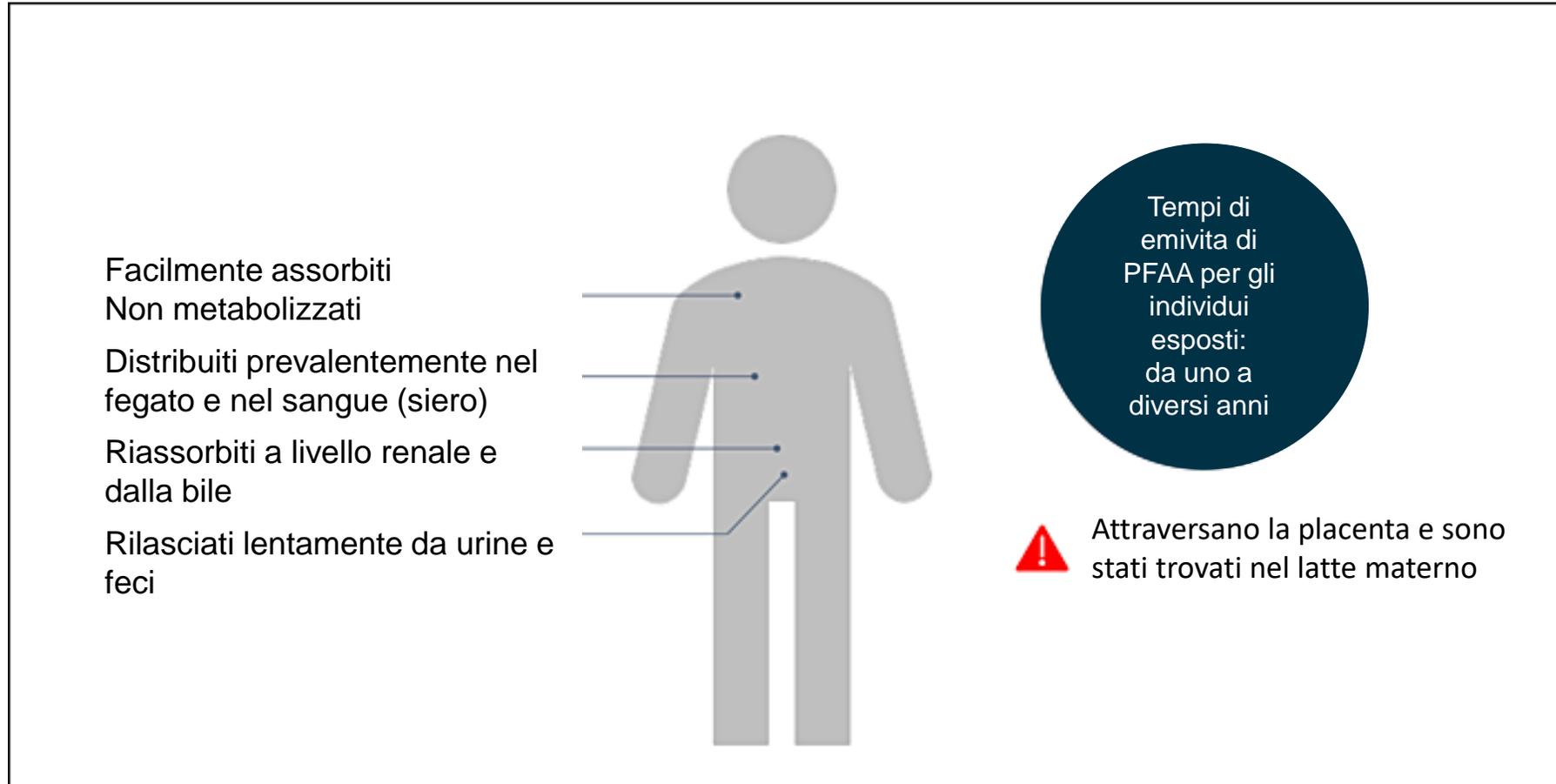
TEMPO DI DIMEZZAMENTO

(o emivita), vale a dire il tempo necessario perché i livelli nel sangue si riducano a metà (se non si è più esposti)

Il tempo di dimezzamento nell'uomo è in media di 3,8 anni per il PFOA e di 5,4 anni per il PFOS, con differenze di genere: nei maschi i tempi di dimezzamento sono più lunghi che nelle femmine. Valori molto minori sono stati descritti per PFBS (30 giorni) e per PFBA (3 giorni).



Come si comportano i PFAS nell'uomo?



La «cura»: i trattamenti di abbattimento dei PFAS

Adsorbimento/filtrazione

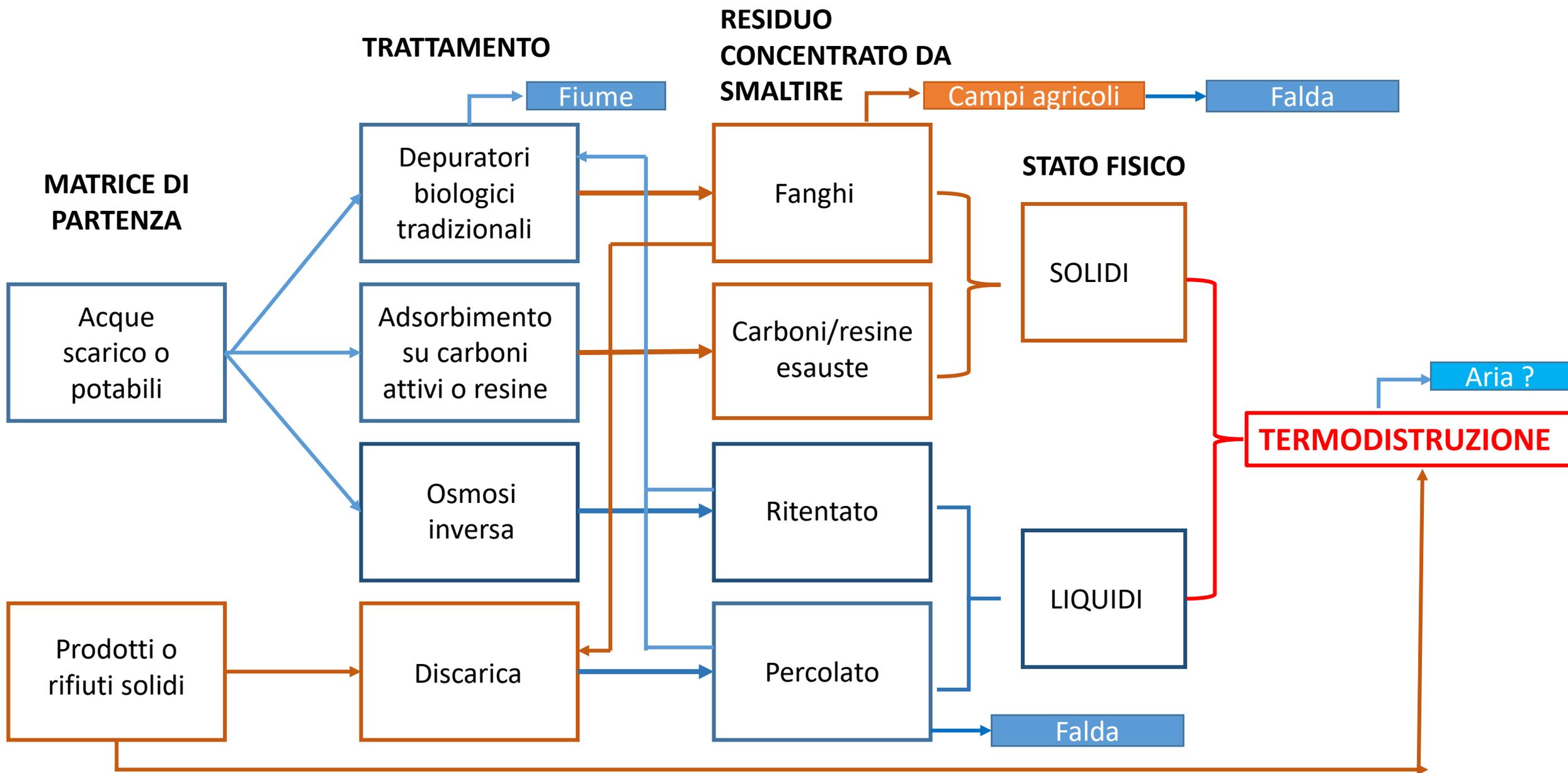
- Adsorbimento su
 - Carboni attivi
 - Resine a scambio ionico
- Nanofiltrazione/Osmosi inversa
- Adsorbimento per precipitazione sui fanghi in impianti di trattamento biologici tradizionali

≠

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



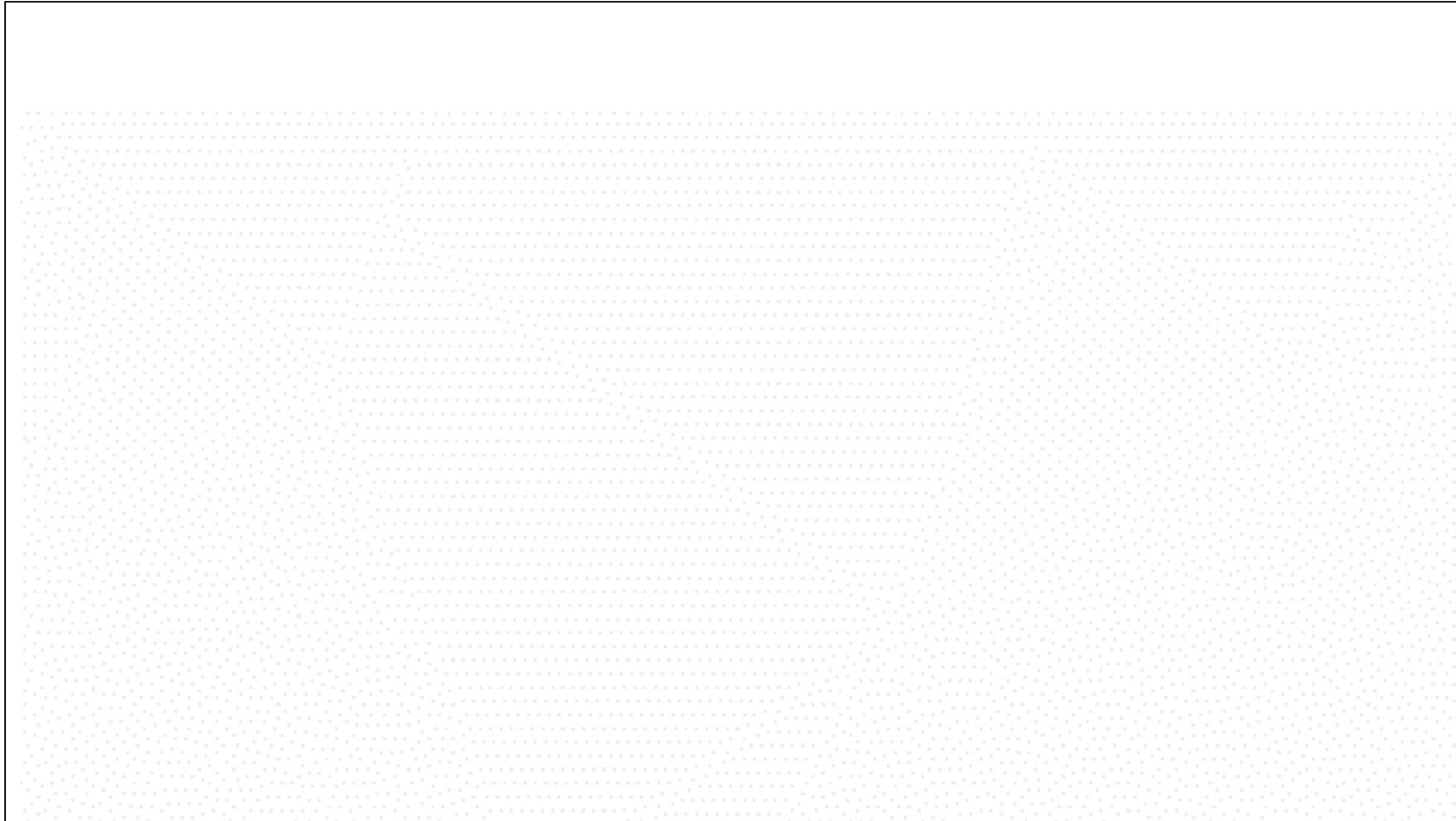
Dalla «cura» alla prevenzione

- Considerare PFAS come classe e non come composti singoli
 - Sostituzione deplorevole o “*regrettable substitution*” (PFOA vs C_6O_4)
- 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**



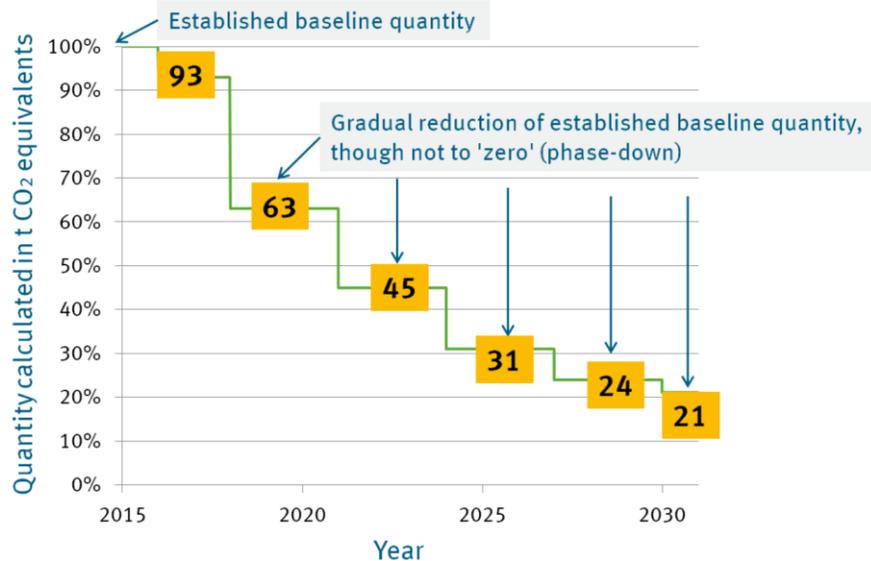
Divieto PFAS: il pensiero dell'industria:
«SONO SEMPRE INSOSTITUIBILI» (sono essenziali)

<https://vimeo.com/878330185>



Divieto PFAS: sono veramente insostituibili?

F-GAS Hydrofluorocarbons (HFCs)
hydrofluoro-olefins (HFOs)
hydrochlorofluoro-olefins (HCFOs)



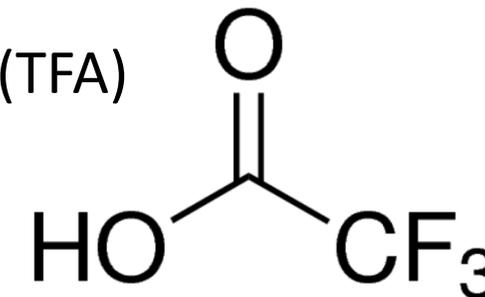
In 2021, the average GWP of HFCs, HFOs and HCFOs was 1142

Table 4: Global Warming Potentials (GWP₁₀₀) of halogen free substances

Industrial nomenclature	Chemical nomenclature	Formula / Composition	GWP AR4 ¹
	Methane	CH ₄	25
R-170	Ethane	CH ₃ -CH ₃	6
R-290	Propane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃	3
R-600	n-Butane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	4
R-600a	i-Butane (Isobutane)	(CH ₃) ₂ -CH-CH ₃	3
R-601	n-Pentane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	5 ⁴
R-601a	i-Pentane (Isopentane)	(CH ₃) ₂ -CH-CH ₂ -CH ₃	5 ⁴
R-E170	Dimethyl ether (DME)	CH ₃ -O-CH ₃	1
R-610	Diethyl ether	CH ₃ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₃	4
R-611	Methyl formate	HCOOCH ₃	25
R-702	Hydrogen	H ₂	6
R-717	Ammonia	NH ₃	0
R-718	Water	H ₂ O	0
R-723	Dimethyl ether/Ammonia - Blend	R-717 (NH ₃): 60% R-E170 (CH ₃ -O-CH ₃): 40%	1
R-744	Carbon dioxide	CO ₂	1
R-1150	Ethene (Ethylene)	CH ₂ =CH ₂	4
R-1270	Propene (Propylene)	CH ₂ =CH-CH ₃	2

Divieto PFAS: sono veramente insostituibili?

ACIDO TRIFLUOROACETICO (TFA)



F-GAS Hydrofluorocarbons (HFCs)
hydrofluoro-olefins (HFOs)
hydrochlorofluoro-olefins (HCFOs)

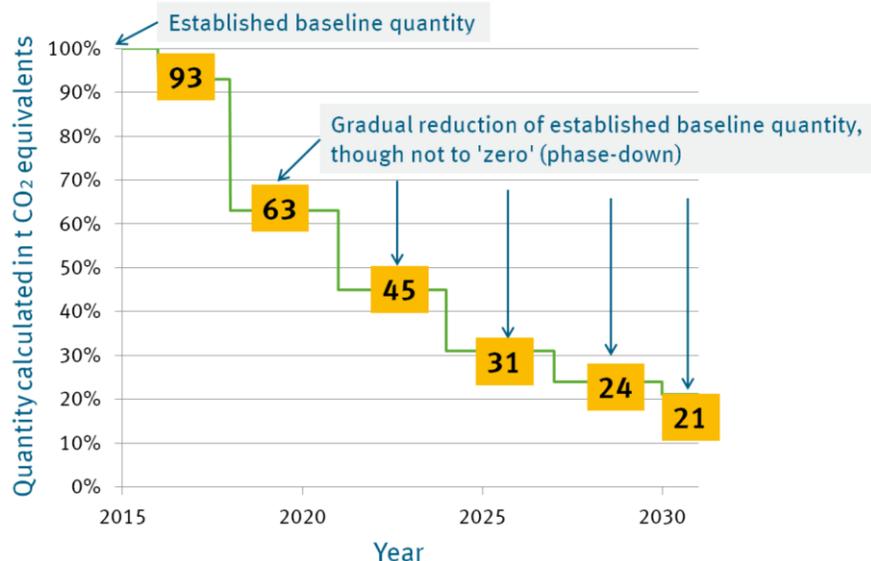


Table 5. Atmospheric Breakdown: Molar yields of TFA from HFCs, HFOs and HCFOs.

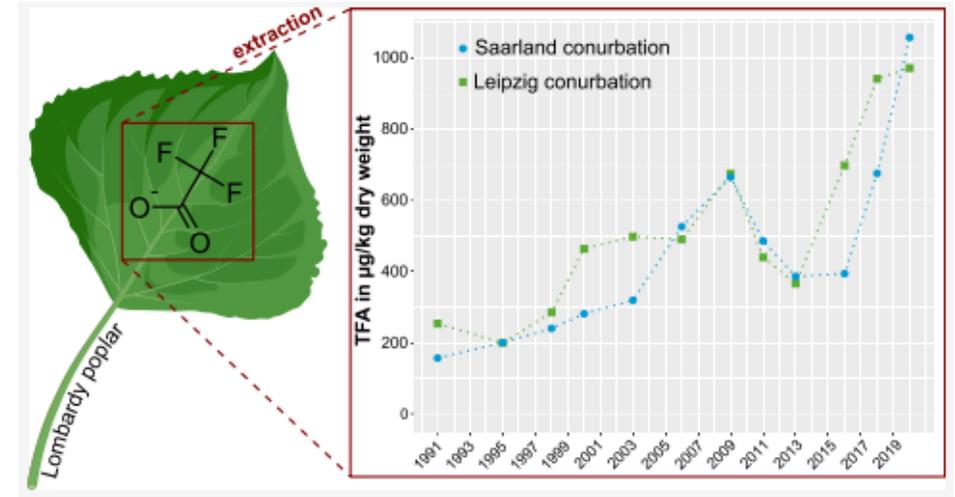
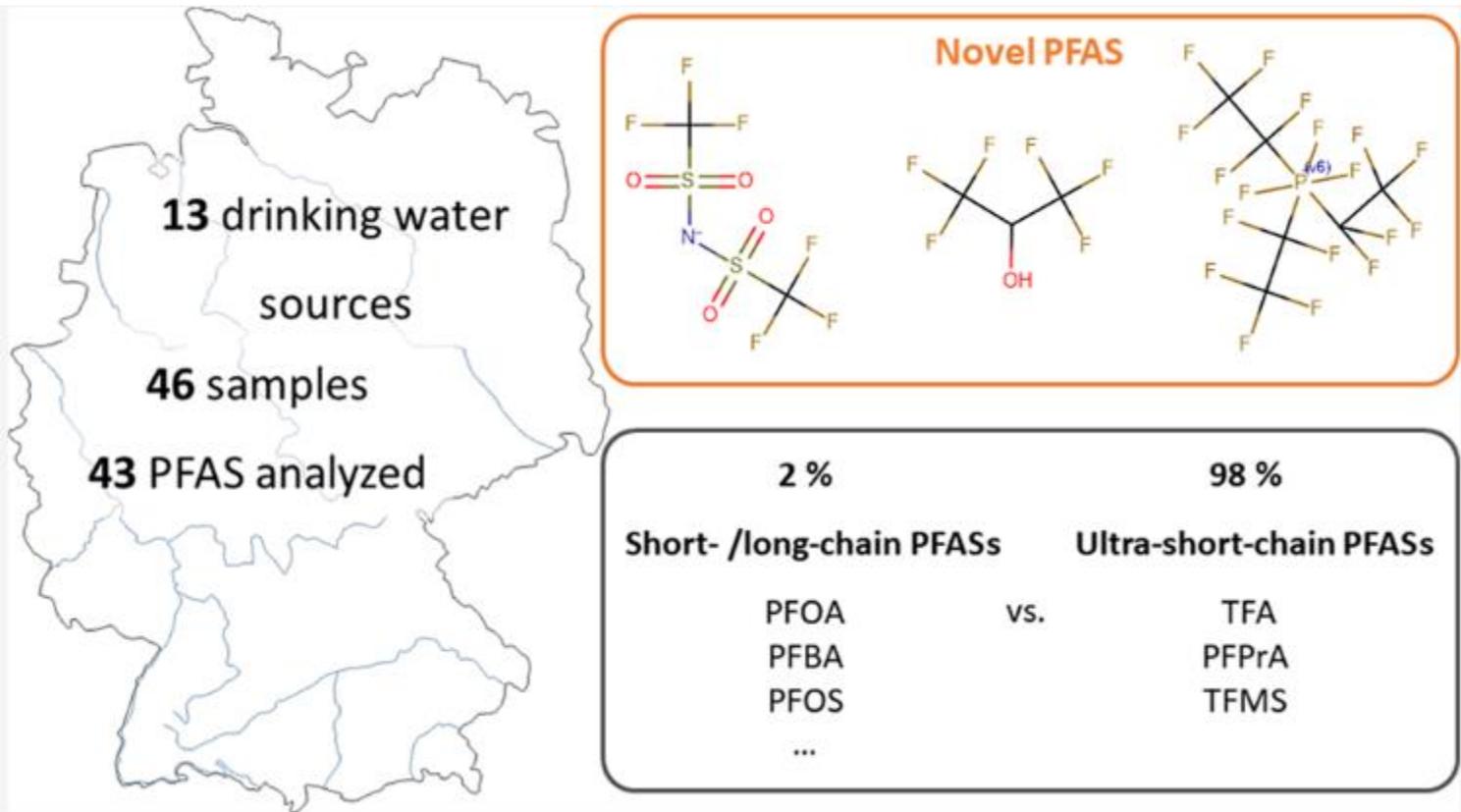
Designation	Formula	TFA molar yield
HFC-134a	CF ₃ CFH ₂	21%
HFC-227ea	CF ₃ CHF ₂ CF ₃	100%
HFC-236fa	CF ₃ CH ₂ CF ₃	<10%
HFC-245fa	CF ₃ CH ₂ CHF ₂	<10%
HFC-365mfc	CH ₃ CF ₂ CH ₂ CF ₃	<10%
HFO-1234yf	CF ₃ CF = CH ₂	100%
HFO-1234ze(E)	Trans-CF ₃ CH = CFH	0%
HCFO-1233zd(E)	Trans-CHCl = CHCF ₃	0% experimental, max 2% theoretical

Other atmospheric breakdown products include naturally occurring HCOOH (formic acid) HF, HCl, CO₂. The TFA yields have been determined using models and/or laboratory experiments.

Lindley et al., 2019. doi:10.4236/ojap.2019.84004

TFA e gli altri PFAS a catena corta e ultracorta

($nCF_2_{PFCA} \leq 2$ e nCF_2_{PFSA} e altri ≤ 3)



Germania 2018:

- Pioggia: media 703 ng/L
max 38 000 ng/L
- 190 000 ng/m² o circa 68 t

Freeling et al., 2020; Freeling et al., 2022; Neuwald et al., 2022

La proposta del BAN UE

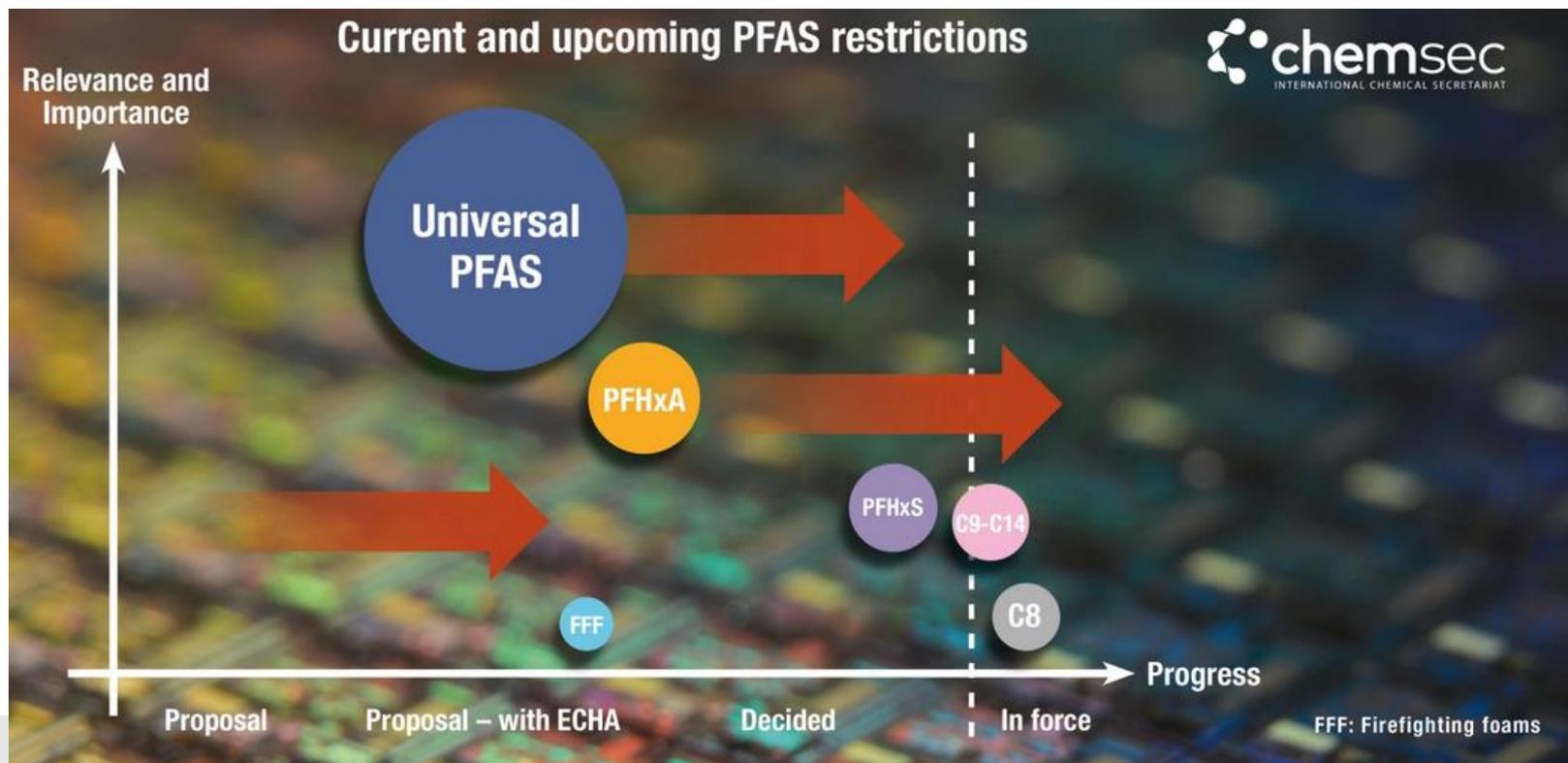
RESTRIZIONI REACH

2006 PFOS e precursori

2017 PFOA e precursori

2023 PFHxS

2023 PFAS catena lunga (nCF2=9-14,
circa 200 PFAS)



<https://pfas.chemsec.org/#regulation>



Il BAN in dettaglio

- non sono incluse **AFFF** (già regolate)
- **fabbricazione, l'immissione sul mercato e l'uso** dei PFAS in quanto tali, come componenti di altre sostanze, in miscele e in articoli al di sopra di un determinato limite di concentrazione (25ppb, 250ppb, 50 ppm)
- In accordo con la **definizione OECD** dei PFAS, che comprende più di 10 000 sostanze.
- **periodo di transizione** di 18 mesi (dopo l'entrata in vigore)
- **deroghe non limitate nel tempo**, come ad esempio per i PFAS registrati (pesticidi, farmaci, biocidi)
- **deroghe limitate nel tempo** e la loro durata (5 o 12 anni dalla fine del periodo di transizione generale di 18 mesi) si basano su considerazioni socio-economiche e sulla disponibilità di alternative.

Il BAN in dettaglio

- **deroghe limitate nel tempo** e la loro durata (5 o 12 anni dalla fine del periodo di transizione generale di 18 mesi) si basano su considerazioni socio-economiche e sulla disponibilità di alternative.
 - **5 anni**, che viene proposta quando sono disponibili prove sufficientemente solide che
 - (i) indica che sono già state identificate possibili **alternative** all'uso dei PFAS, che tuttavia sono ancora **in fase di sviluppo**,
 - (ii) le **alternative** note **non sono disponibili** in quantità sufficienti o le alternative note **non possono essere implementate** prima della fine del periodo di transizione.
 - **12 anni**, che viene proposta quando sono disponibili prove sufficientemente solide che:
 - (i) sforzi di ricerca e sviluppo (R&S) **non hanno identificato possibili alternative** prive di PFAS
 - (ii) la **certificazione o l'approvazione** normativa **di alternative** prive di PFAS **non può essere ottenuta** entro un periodo di deroga di cinque anni.

MA se interrompiamo tutta la produzione ADESSO, AVREMO UN MONDO SENZA I PFAS?

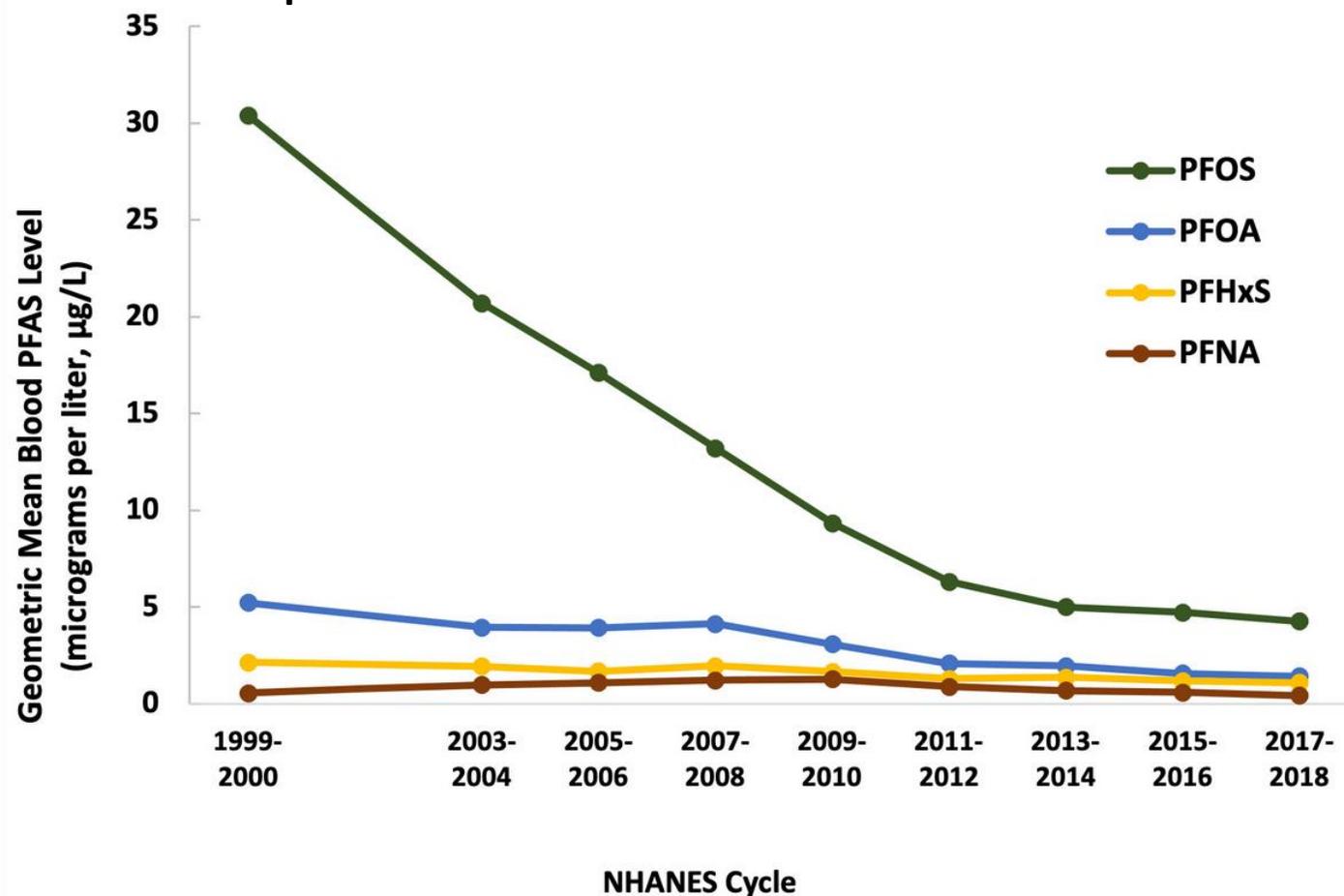
PFAS nel sangue

Centers for Disease Control and Prevention. National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals, Biomonitoring Data Tables for Environmental Chemicals. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention.

National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES).

- Dal 1999-2000 al 2017-2018, i livelli di PFOS nel sangue sono diminuiti di oltre l'**85%**.
- Dal 1999-2000 al 2017-2018, i livelli di PFOA nel sangue sono diminuiti di oltre il **70%**.

Livelli ematici dei PFAS più comuni nelle persone negli Stati Uniti nel corso del tempo



MA se interrompiamo tutta la produzione ADESSO, AVREMO UN MONDO SENZA I PFAS?



PFAS in aria

Saini et al., 2023
doi:10.1016/j.envpol.2023.121291

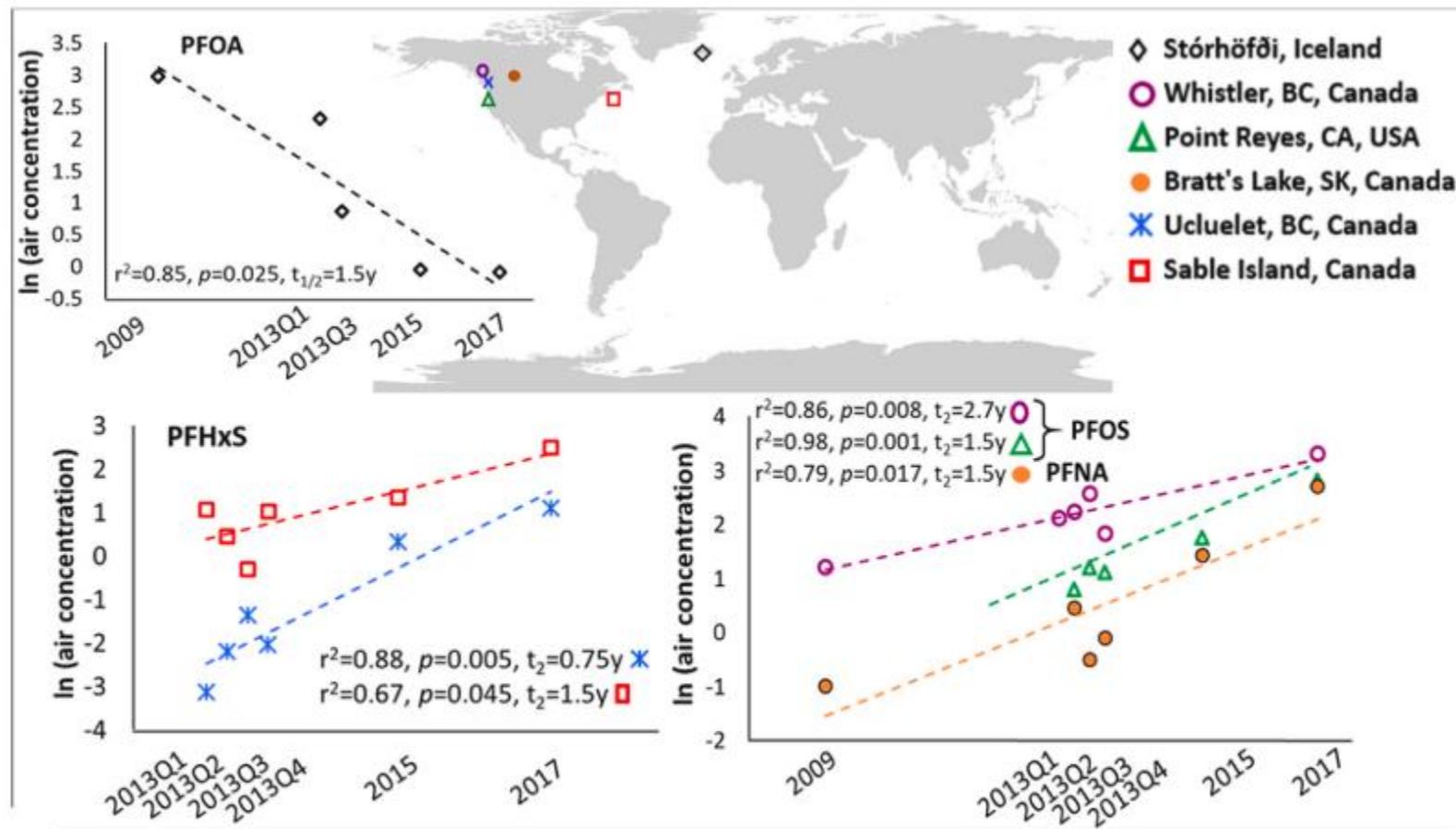


Fig. 4. Temporal trends of selected PFAS as observed at 6 sites over the span of 2009–2017. The marker next to each site's name corresponds to the marker used in the linear regression analysis plot of the natural log of air concentrations of that site. The sites are also indicated on the map using the same markers. $T_{1/2}$ and t_2 are the half-life and doubling time, respectively, estimated from the linear regression slope assuming the first-order kinetics. Map source: Esri, ArcGIS Online basemap.

Conclusioni

- La **persistenza** di una molecola rappresenta di per sé un potenziale rischio ambientale e deve essere regolamentata in modo preventivo
- Le sostanze **mobili e persistenti** come i PFAS contaminano l'acqua potabile perché **non degradano** e **non** sono **trattenute** dal terreno e diventano anche un potenziale rischio sanitario
- E' necessario un forte investimento in ricerca sulle misure di limitazione delle emissioni ma soprattutto nel disegno e produzione di sostanze e materiali più sostenibili

Ringraziamenti

Vorremmo ringraziare tutte le persone, cittadini, attivisti ricercatori, funzionari pubblici, giornalisti o politici, che abbiamo incontrato in questi anni, perché da tutti abbiamo imparato come proteggere ambiente e salute.



Non possiamo elencarli tutti, ma il nostro ringraziamento speciale va a Michela, Giovanna, Elisabetta, Alberto, Davide, Marzia, Titta, Giuseppe, Vitalia, Vincenzo, Francesco, Laura, Vanessa, Gisella, Roberto, Francesca, Marco, Vilma e Claudio (e chissà quanti altri abbiamo dimenticato), per la loro passione, fantasia e competenza nel difendere la nostra salute e il nostro ambiente.



2014-2024

Dieci anni dalla scomparsa di Romano Pagnotta

Vorremmo dedicare questa lezione a Romano, che, nonostante il progredire della malattia, ci ha seguito nel progetto PFAS dalle fasi preparative fino alle infuocate riunioni con gli enti locali coinvolti nella gestione dell'emergenza.

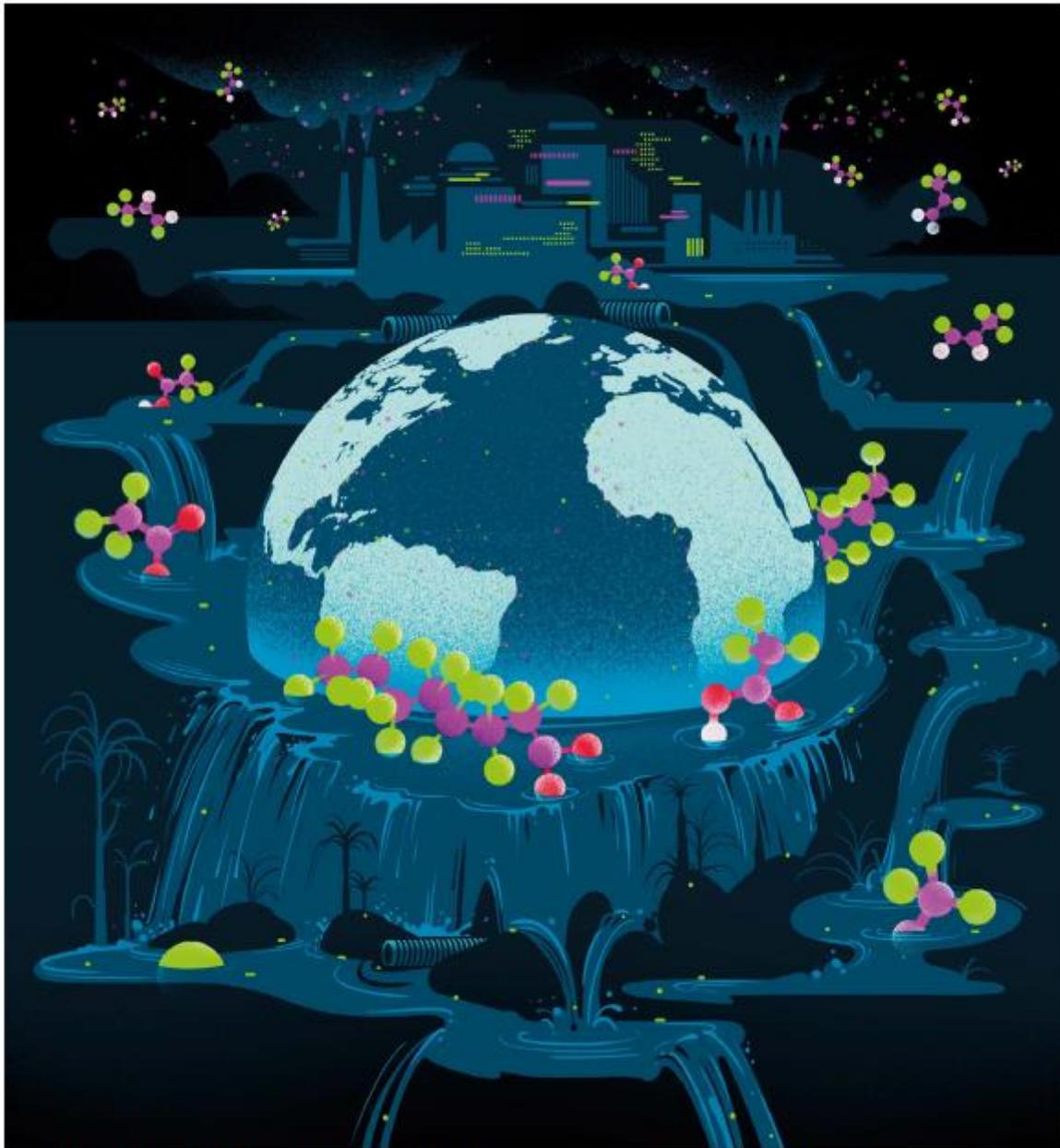


ILLUSTRATION BY ADIRA WILK

Lettura natalizia

Nature, Vol 620 (2023), 24-27

CAN THE WORLD LEAVE 'FOREVER CHEMICALS' BEHIND?

A European agency is considering a proposal to ban PFASs, the fluorinated chemicals used in jet engines, electric cars, refrigeration systems, semiconductors and many consumer products. **By XiaoZhi Lim**

Gita natalizia: Il circuito delle ville del Palladio



La soluzione del quiz: La Tempesta di Giorgione

