CHIMICA & PFAS



Ferruccio Trifirò Professore Emerito, Università di Bologna ferruccio.trifiro@unibo.it

RESTRIZIONI POP E REACH SULL'UTILIZZO DI ALCUNE FAMIGLIE DI PFAS A BASE DI PERFLUOROACIDI

In questo articolo sono riportate le restrizioni all'uso di alcuni perfluoroacidi presenti sul mercato europeo, proposte nell'ambito del Regolamento POP e del Regolamento REACH. In particolare, il Regolamento POP riguarda i derivati dell'acido perfluoroottansolfonico, nonché le sostanze appartenenti alla famiglia dell'acido perfluoroesan-1-solfonico e dell'acido perfluoroottanoico. Il Regolamento REACH, invece, si riferisce alle sostanze della famiglia dell'acido undecafluoroesanoico e agli acidi perfluorocarbossilici PFCA C9-C14. In entrambi i Regolamenti quando si parlerà di famiglia di PFAS si intende l'acido, i suoi sali e composti correlati che sono quelli che possono rilasciare o trasformarsi nell'acido.

Le restrizioni da parte del Regolamento POP da parte dell'ECHA

Le sostanze POP (Persistent Organic Pollutant) [1, 2] sono disciplinate a livello mondiale dalla Convenzione di Stoccolma (e dalla Convenzione di Aarhus) che in Europa è applicata mediante il Regolamento POP da parte dell'ECHA. Le sostanze POP sono sostanze organiche che persistono nell'ambiente, si accumulano negli organismi viventi, rappresentano un rischio per la nostra salute e l'ambiente e possono essere trasportate dall'aria, dall'acqua e dalle specie migratorie, raggiungendo regioni in cui non sono mai state prodotte o utilizzate. In questo articolo sono riportate le restrizioni da parte del Regolamento POP di tre famiglie di sostanze PFAS, che, al momento, sono le uniche presenti nella lista delle sostanze POP [3].

Per l'acido perfluoroottansolfonico (PFOS) e i suoi derivati ($C_8F_{17}SO_2X$, dove X=OH, sale metallico (O-M⁺), alogenuro, ammidi e altri derivati compresi i polimeri) nel Regolamento del 2014 [4] è stato proposta una concentrazione limite di 50 mg/kg [3, 4]. Le sostanze della famiglia dell'acido perfluoroesan-1-solfonico (PFHxS) e dei suoi sali devono avere un limite di concentrazione nei prodotti di 1 mg/kg, mentre per la somma dei composti correlati il limite è stato fissato a 40 mg/kg [2, 3].

Le sostanze della famiglia dell'acido perfluoroottanoico (PFOA) devono avere un limite di concentrazione nei prodotti di 1 mg/kg per l'acido ed i suoi sali, mentre per i composti correlati il limite di concentrazione è stato fissato a 40 mg/kg [2, 3].

Le restrizioni da parte del Regolamento REACH dell'ECHA

In un precedente articolo [5] erano state riportate informazioni sui seguenti perfluoroacidi utilizzati in Europa e presenti nelle liste dell'ECHA secondo il Regolamento REACH: gli acidi perfluoroalchilici da 2 a 16 atomi di carbonio e gli acidi perfluoroalchilisolfonici da 4 a 8 atomi di carbonio. Tra queste famiglie, solo due sono soggette a restrizioni nell'ambito del Regolamento REACH, e quindi presenti nella Restriction List [6]: la famiglia dell'acido undecafluoroesanoico (posizione 79), già descritta in [7], e quella degli acidi perfluorocarbossilici C9-C14, presenti nella Restriction List (in posizione 68), trattata singolarmente in un documento dell'ECHA [8] e che sarà approfondita nel presente articolo.

Le restrizioni da parte dell'ECHA della famiglia degli acidi perfluorocarbossilici C9-C14

L'acido undecaperfluoroesanoico, che, alla data dell'18 maggio 2025, risulta ancora l'ultima voce nella Restriction List, è stato trattato su questa rivista [7] prima delle sostanze C9-C14. Queste ultime, infatti, sono state collocate nella stessa posizione prima occupata dall'acido perfluorottanoico, già trattato in un articolo precedente [5], poi rimosso in seguito al suo inserimento nell'elenco delle sostanze



POP. Per questo motivo, viene solo ora trattata l'intera famiglia.

È bene ricordare che la Restriction List [6] comprende non solo le sostanze commercializzate nell'UE in quantità superiori a 1 t/a, ma anche quelle in quantità inferiori e quelle solo note ma non attualmente in uso, al fine di impedirne l'impiego come sostituti di quelle presenti sul mercato che saranno soggette a restrizione.

L'ECHA prevede i seguenti due tipi di restrizione per la famiglia dei PFCAs C9-C14:

- la restrizione 1 che prevede il divieto della loro produzione e immissione sul mercato come sostanze isolate a partire dal 25 febbraio 2023;
- la restrizione 2 che prevede il divieto della loro immissione sul mercato in altri composti (sostanze, miscele, articoli) dalla stessa data, salvo per concentrazioni inferiori a 25 ppb per la somma dei PFCA C9-C14 e relativi sali, ed a 260 ppb per le sostanze correlate.

Esempi di applicazione della restrizione 2

Dal 4 luglio 2023, la restrizione 2 è applicata alla presenza dei PFCAs C9-C14: nei sequenti prodotti:

- in tessuti idro- e oleorepellenti per la protezione dei lavoratori da liquidi pericolosi;
- nella produzione di PTFE e PVDF destinati alla produzione di membrane di filtro per gas ad alte prestazioni e resistenti alla corrosione, membrane di filtro per acqua e membrane per tessuti medici;
- attrezzature per scambiatori di calore da rifiuti industriali;
- sigillanti industriali in grado di prevenire la fuoriuscita di composti organici volatili e particelle PM 2,5.
 La restrizione 2 è stata applicata a decorrere dal 31 dicembre 2023 ai semiconduttori singoli e ai semiconduttori in apparecchiature elettroniche finite e semifinite.

La restrizione 2 sarà applicata a decorrere dal 31 dicembre 2030 ai semiconduttori destinati a ricambi per apparecchiature elettroniche finite, immesse sul mercato prima del 31 dicembre 2023.

Deroghe alla restrizione 2

È previsto un limite di 10 ppm per la somma dei PFCAs C9-C14, dei loro sali e dei prodotti correlati impiegati nelle sostanze intermedie isolate o utilizzate nella produzione di composti fluorurati con catena di perfluorocarburi di sei atomi o più corta.

L'uso dei PFCAs C9-C14, dei sali e delle sostanze correlate è autorizzato fino al 4 luglio 2025 nei se-

guenti casi:

- processi fotolitografici e di incisione nella fabbricazione di semiconduttori;
- rivestimenti fotografici per pellicole;
- dispositivi medici impiantabili e invasivi, schiume antincendio per vapori o incendi di combustibili liquidi (classe B), che sono già presenti in sistemi fissi o mobili.

Le schiume sopra citate devono rispettare le seguenti condizioni: non devono essere utilizzate in attività di formazione; non devono essere impiegate per prove, salvo che tutti i rilasci siano contenuti; dal 1° gennaio 2023 possono essere utilizzate solo in siti dove è garantito il contenimento totale dei rilasci; devono essere gestite in conformità all'articolo 5 del regolamento (UE) 2019/1021.

Per la somma di PFCAs C9-C14 nelle fluoroplastiche e nei fluoroelastomeri contenenti gruppi perfluoroalcossi fino al 25 agosto 2024 l'utilizzo era consentito per il limite a 2000 ppb; dal 26 agosto 2024, il limite è stato ridotto a 100 ppb e durante la fabbricazione ed Il loro uso devono essere evitate, o ridotte al minimo, le emissioni di PFCAs C9-C14. Per le micropolveri di PTFE prodotte tramite radiazioni ionizzanti o degradazione termica, nonché per articoli e miscele ad uso industriale o professionale che contengono sostanze della famiglia dei PFAS C9-C14 la soglia massima di concentrazione è stata fissata a 1000 ppb, inoltre durante la fabbricazione ed il loro uso devono essere evitate o, almeno, minimizzate le emissioni di questi PFAS.

Esclusioni dalla restrizione 2

La restrizione 2 non si applica ai rivestimenti interni delle bombolette per inalatori-dosatori pressurizzati fino al 25 agosto 2028 e a tutti gli articoli immessi sul mercato per la prima volta prima del 25 febbraio 2023.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Comprensione dei POP ECHA
- [2] Regulation 2022/2400 EN EUR-Lex
- [3] Elenco delle sostanze soggette al regolamento POP ECHA
- [4] Regulation 1342/2014 EN EUR-Lex
- [5] F. Trifirò, La Chimica e l'Industria Newsletter, 2021, **8**(1), 4.
- [6] Elenco di restrizioni ECHA
- [7] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2024, **11**(6), 4
- [8] Regolamento 2021/1297 EN EUR-Lex