

Attualità

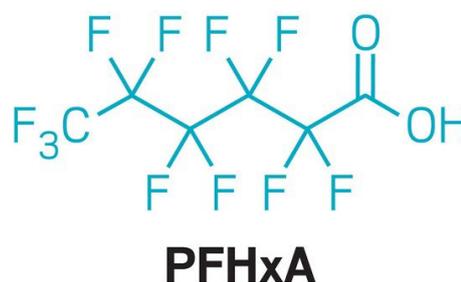
RECENTI RESTRIZIONI DELL'ECHA SULL'UTILIZZO DI SOSTANZE DELLA FAMIGLIA DELL'ACIDO UNDECAFLUOROESANOICO

Ferruccio Trifirò

Professore Emerito Università di Bologna

ferruccio.trifiro@unibo.it

In questo articolo vengono riportate le recenti restrizioni imposte dall'ECHA riguardo alla presenza dell'acido undecafluoroesanoico (PFHxA), dei suoi sali e delle sostanze che si degradano o si trasformano in PFHxA, le quali possono essere emesse nell'ambiente, in particolare nelle acque, dai prodotti in commercio in Europa.



Le restrizioni sull'acido undecafluoroesanoico (PFHxA), i suoi sali e le sostanze ad esso correlate (ovvero quelle che, a causa della loro struttura molecolare, si degradano o si trasformano in PFHxA), sono state pubblicate il 19 settembre 2024 in un documento del Parlamento e del Consiglio europeo [1] e il 20 settembre 2024 nella Restriction List dell'ECHA [2], dove sono state inserite alla posizione 79, l'ultima, almeno fino al 13 novembre 2024, subito dopo le microparticelle di polimeri sintetici. Il PFHxA non è registrato né utilizzato in Europa, ma i suoi sali e diverse sostanze correlate al PFHxA sono registrate in quantità che variano da 1 a oltre 100 t/anno.

Le molecole di questa famiglia sono pericolose perché sono resistenti alla idrolisi, alla fotolisi e alla biodegradazione; sono persistenti nell'ambiente e mobili nell'acqua, e quest'ultima è la principale preoccupazione. Il loro utilizzo in determinati prodotti rappresenta un rischio inaccettabile per la salute umana e per l'ambiente. Le attuali restrizioni dell'ECHA sono state proposte per i prodotti nei quali queste emissioni non possono essere adeguatamente controllate, e dove esistono alternative accettabili in termini di costi. Le sostanze della famiglia del PFHxA fanno parte di quella dei PFAS (sostanze perfluoroalchiliche e polifluoroalchiliche), che erano già state soggette a restrizioni alcuni anni fa [3]. In questo contesto, la riduzione delle emissioni di PFHxA rappresenta un ulteriore passo verso il controllo dei PFAS. La famiglia del PFHxA è stata spesso utilizzata come sostituto di altri PFAS già vietati, come l'acido perfluorooctanoico.

È stato riscontrato che il PFHxA si accumula nelle colture agricole ed è stato rilevato nella polvere domestica, nel suolo, nei prodotti alimentari e nelle acque superficiali, sotterranee e potabili. Pertanto, l'esposizione è possibile attraverso l'inalazione dell'aria interna ed esterna, l'ingestione di acqua potabile e cibo, e il contatto cutaneo con prodotti contenenti PFHxA.

Utilizzi delle sostanze della famiglia dei PFHxA

La famiglia del PFHxA è utilizzata nei seguenti prodotti, che sono stati presi in considerazione dall'ECHA per l'elevato rischio di emissioni nell'ambiente: prodotti per la pulizia, lucidanti per

pavimenti, tessuti per abbigliamento e per la casa, imballaggi alimentari in cartone, calzature e cosmetici, miscele di schiume antincendio utilizzate in luoghi pubblici e nell'aviazione civile [2]. Inoltre, la famiglia del PFHxA è utilizzata anche in altri prodotti, non ancora soggetti a restrizioni da parte dell'ECHA [4], tra cui semiconduttori, batterie e celle a combustibile per l'idrogeno verde, rivestimenti di dispositivi elettronici, rivestimenti di fibre ottiche, visiere antifog, mezzi di filtrazione e separazione, rivestimenti fotografici, dispositivi medici (come apparecchi acustici, colliri), dispositivi di protezione individuale, schiume antincendio utilizzate nell'industria, tessuti tecnici e tessuti utilizzati nel vano motore nell'industria automobilistica e aerospaziale, nonché mezzi di filtrazione e separazione per applicazioni ad alte prestazioni in aria e in liquidi. Le sostanze della famiglia del PFHxA sono anche utilizzate nella produzione di polimeri fluorurati o perfluorurati, sia come monomeri che come additivi di supporto nei processi di polimerizzazione, nonché nei fluoroelastomeri, utilizzati principalmente in motori a benzina e diesel per aumentare la resistenza al calore e agli agenti chimici.

Le recenti restrizioni della Restriction List dell'ECHA

Le restrizioni stabilite dall'ECHA sulla produzione, distribuzione e utilizzo delle molecole della famiglia del PFHxA sono riportate nella Restriction List [1, 2]. I seguenti componenti della famiglia del PFHxA sono presenti separatamente nella posizione 79 della lista [2]: l'acido undecafluoroesanoico, i suoi sali e le sostanze correlate, il sodiundecafluoroesanoato e l'acido undecafluoroesanoico nei suoi sali di ammonio.

La famiglia del PFHxA include le molecole che contengono un gruppo perfluoropentilico lineare o ramificato (formula C_5F_{11} -) direttamente legato a un altro atomo di carbonio, oppure un gruppo perfluoroesile lineare o ramificato (formula C_6F_{13} -). In Tab. 1 sono riportate alcune molecole appartenenti a questa famiglia [4].

Tab. 1 - Alcune molecole della famiglia del PFHxA

Fluorohexyl]phenyl]phosphine
Alkyl iodides, C6-18, perfluoro
Ammonium undecafluoroexanoate
Methyl Undecafluorohexanoate
Perfluorohexanoyl chloride
Perfluorohexanoic Anhydride
1-(Perfluorohexyl)docosane
Trimethyl(tridecafluorohexyl)silane

Sono escluse dalla precedente denominazione le molecole contenenti i seguenti gruppi: C_6F_{14} , $C_6F_{13}-C(=O)OH$, $C_6F_{13}-C(=O)O-X$ o $C_6F_{13}-CF_2-X'$ (dove X' è qualsiasi gruppo, compresi i sali); sostanze contenenti un gruppo perfluoroalchilico C_6F_{13} - legato a un atomo di ossigeno o a un atomo di carbonio non terminale, poiché, durante la loro decomposizione, non producono PFHxA; sostanze con un gruppo perfluoroalchilico C_6F_{13} - legato a un atomo di zolfo, che sono già vietate nell'allegato I del regolamento (UE) 2019/1021 del Parlamento e del Consiglio Europeo. I valori dei limiti di concentrazione delle sostanze della famiglia del PFHxA presenti nei prodotti sono uniformi per tutte le restrizioni: la somma del PFHxA e dei suoi sali non può superare una concentrazione di 25 ppb, mentre la somma delle sostanze correlate al PFHxA, misurata in materiali omogenei, non può superare 1000 ppb.

A partire dal 10 ottobre 2026, saranno introdotte restrizioni sulle concentrazioni delle sostanze della famiglia del PFHxA nei seguenti settori destinati alla vendita al grande pubblico: prodotti tessili, cuoio, pellicce (compreso l'abbigliamento e giubbotti antipioggia), accessori impermeabilizzati, miscele di consumo, come spray impermeabilizzanti, calzature, carta e cartone a contatto con i prodotti alimentari (es. scatole per pizze), e nei prodotti cosmetici per la pelle. Queste restrizioni non si applicano agli articoli e alle miscele immessi sul mercato prima del 10 ottobre 2026.

A partire dal 10 ottobre 2027, le restrizioni delle sostanze della famiglia del PFHxA si estenderanno anche a prodotti tessili, cuoio, pellicce e pelli, diversi da quelli destinati all'abbigliamento e agli accessori per il grande pubblico. Anche in questo caso, le restrizioni non si applicano agli articoli immessi sul mercato prima di tale data. Inoltre, queste restrizioni non si applicano a determinate categorie di utilizzo per le quali non ci sono attualmente alternative, come dispositivi di protezione individuale destinati a proteggere da rischi, dispositivi medici e diagnostici in vetro, prodotti tessili utilizzati nell'edilizia (ad es. tende, coperture di stadi e padiglioni), rinforzi di pavimentazioni stradali e ponti, e materiali per isolanti termici o coperture agricole.

A partire dal 10 aprile 2026, sono previste altre restrizioni delle sostanze della famiglia del PFHxA sull'uso delle schiume antincendio e dei concentrati di schiume antincendio, utilizzati per addestramento e prove, quando la sicurezza non è compromessa, ad eccezione dei collaudi funzionali degli impianti antincendio, quando tutte le emissioni sono contenute.

Infine, dal 10 ottobre 2029, saranno introdotte ulteriori loro restrizioni sull'utilizzo di schiume antincendio e concentrati schiumogeni antincendio nel settore dell'aviazione e negli aeroporti civili.

Conclusioni

Le restrizioni imposte dall'ECHA sulle sostanze della famiglia del PFHxA riguardano solo gli usi per i quali il rischio non può essere adeguatamente controllato, e dove sono disponibili alternative con costi socio-economici accettabili rispetto ai benefici per la salute pubblica e l'ambiente. L'elevata persistenza di queste sostanze chimiche contribuisce al crescente inquinamento ambientale, in particolare nelle acque, e può portare a contaminazioni anche su lunghe distanze, esponendo le persone a rischi tramite l'acqua potabile, il cibo e, nei neonati, anche tramite il latte materno. È interessante notare che, prima delle restrizioni, alcuni studi suggerivano che in alternativa all'uso di polimeri fluorurati [5], potessero essere utilizzati polimeri a base di acido itaconico, stearico o succinico. Inoltre, recenti ricerche hanno evidenziato gli effetti negativi sulla salute dei pesci derivanti dalla presenza di PFHxA nelle acque [6].

Bibliografia

- [1] [Regolamento \(UE\) 2024/2462 della Commissione](#)
- [2] [Restriction List ECHA](#)
- [3] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2021, **8**(1), 4.
- [4] [Restriction proposal on undecafluorohexanoic acid \(PFHxA\), its salts and related substances](#)
- [5] R. Sharif, M. Mohsin *et al.*, *Journal of Natural Fibers*, 2022, **19**(16), 12473.
- [6] M. Kreytchman, E. Ivantsova *et al.*, *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 2024, **279**, 109874.