

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Scienze Chimiche

Corso di laurea in Chimica Industriale

SINTESI, PROPRIETÀ E APPLICAZIONI DELL'ACIDO PERFLUOROOTTANOICO (PFOA)

Relatore:

Prof. Fernando Formaggio

Tesi di laurea di: Vignaga Robin

1143633

Anno Accademico 2021 / 2022

INDICE

SCOPO, INTRODUZIONE p. 3

CAPITOLI

I. PRODUZIONE ED EMISSIONI p. 5

II. PRINCIPALI METODI DI SINTESI p. 7

III. CONTAMINAZIONE AMBIENTALE, RISCHI PER LA
SALUTE p. 13

IV. PFAS DI NUOVA GENERAZIONE p. 14

CONCLUSIONI p. 18

BIBLIOGRAFIA p. 19

SCOPO

Questo elaborato di tesi si propone di raccogliere e commentare le informazioni che riguardano le principali vie sintetiche per la molecola PFOA e i dati relativi alla sua produzione. Inoltre, saranno trattate le emissioni nell'ambiente, con gli effetti sulla salute che ne derivano, nonché le alternative al PFOA ad impatto ecologico ridotto.

INTRODUZIONE

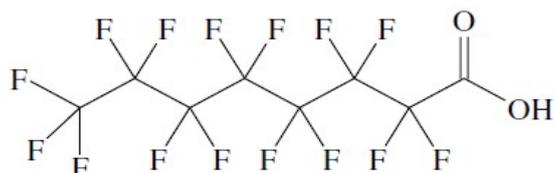


Figura 1. *Struttura molecolare dell'acido perfluooctanoico (PFOA)*

L'acido perfluorooctanoico (PFOA, PerFluoroalkyl Octanoic Acid) è un acido carbossilico di sintesi, non presente naturalmente nell'ambiente. Appartiene alla famiglia delle sostanze perfluoralchiliche (PFAS, PerFluoroAlkyl Substances), una particolare tipologia di tensioattivi.

La struttura (figura 1) è costituita da una parte idrofobica, la quale è data dalla catena carboniosa fluorurata, e da una parte idrofilica formata dal gruppo carbossilico (-COOH).

La completa sostituzione dell'idrogeno con il fluoro nella parte idrofobica della catena conferisce caratteristiche uniche ai tensioattivi perfluorurati. In particolare, essi riescono a respingere non solo l'acqua ma anche gli oli e i grassi.

A causa della forza di legame C-F ($\text{CF}_3\text{-F}$ 135 kcal/mol vs $\text{CH}_3\text{-H}$ 110 kcal/mol), sono molto stabili al calore, agli acidi, alle basi e agli agenti ossidanti.

Possiedono un'elevata attività superficiale a bassa concentrazione micellare critica (cmc). Riescono infatti a diminuire notevolmente la tensione superficiale delle soluzioni acquose. Ad esempio, basta circa uno 0,1% di PFOA in miscela con acqua per abbassare la tensione superficiale dell'acqua da 73 mN/m fino a 40 mN/m. [1]

Rispetto ai tensioattivi a base di idrocarburi, il PFOA mostra valori di pK_a significativamente più bassi ($\text{pK}_a = 0$) [2] rispetto all'omologo non fluorurato ($\text{pK}_a = 4,9$) a causa dell'elettronegatività degli atomi di fluoro che attirano gli elettroni con maggior forza, stabilizzando così la carica negativa sul carbossilato. Troviamo perciò il PFOA in forma prevalentemente dissociata.

Inoltre, l'elevato grado di fluorurazione può essere correlato a una crescente tendenza alla formazione di interazioni intra e intermolecolari, principalmente legami idrogeno [3].

Grazie alle sue caratteristiche il PFOA è utilizzato in svariate applicazioni:

- come rivestimento impermeabilizzante per tessuti (nomex, gore-tex), pellame e carta;
- nella cera per pavimenti, in quanto dà alle superfici trattate proprietà di oleo- e idrofobicità;
- come agente nei processi di flottazione dei minerali;
- nei detergenti come repellente per sporco e macchie;
- in schiume antincendio;
- nei fluidi idraulici per aerei;
- come componente di vernici;
- negli imballaggi alimentari;
- in galvanica.

Il perfluorooctanoato d'ammonio (APFO, Ammonium PerFluoroOctanoate) (figura 2) è usato come tensioattivo nella polimerizzazione in emulsione per la produzione di polimeri fluorurati come il politetrafluoroetilene (PTFE, Teflon) e il fluoruro di polivinilidene (PVDF) [4].

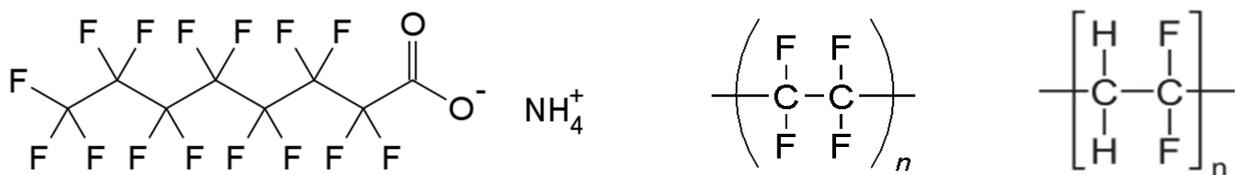


Figura 2. *Struttura molecolare del perfluorooctanoato d'ammonio (APFO, a sinistra) e delle unità ripetitive di teflon (al centro) e fluoruro di polivinilidene (a destra).*

L'APFO si utilizza per solubilizzare i fluoromonomeri e per facilitare la loro polimerizzazione acquosa. L'uso di un emulsionante fluorurato in questo processo è essenziale anche per stabilizzare la dispersione finale del fluoropolimero e come misura di sicurezza del processo per controllare la cinetica di polimerizzazione (esotermica) del tetrafluoroetilene (TFE) [5].

PRODUZIONE ED EMISSIONI

Migliaia di tonnellate di PFOA e dei suoi precursori sono state prodotte in Nord America, Europa, Cina e Giappone [6]. Nel 2002, c'erano nel mondo 33 siti di produzione di fluoropolimeri situati in Nord America (otto), Giappone (sette), Cina (sette), Europa (sette), Russia (due) e India (uno) con una capacità produttiva totale di fluoropolimeri di circa 144 000 t.

La produzione globale stimata di PFOA e APFO durante il periodo che va dal 1951 al 2004 era di circa 3600-5700 t/anno (Figura 3). La maggior parte della produzione di PFOA (80-90% nel 2000) derivava dal processo di fluorurazione elettrochimica, mentre il restante 10-20% è stato sintetizzato mediante telomerizzazione a partire dal 1975 [4].

Tabella 1. *Riepilogo della produzione storica e delle emissioni globali di PFCA [4].*

Environmental input source	Historical time period (years)	Estimated total global historical PFCA emissions (t)	Estimated total global production (t)
PFOA / APFO manufacture	1951-2004	400-700	3,600-5,700
Industrial and consumer uses			
Fluoropolymer manufacture (APFO)	1951-2004	2,000-4,000	
Fluoropolymer dispersion processing (APFO)	1951-2004	200-300	

La 3M Corporation, azienda statunitense maggior produttrice mondiale di questi composti, ha interrotto la produzione di PFOA con il metodo della fluorurazione elettrochimica tra gli anni 2000 e 2002, in seguito al riscontro della presenza di queste sostanze sia nel personale esposto sul luogo di lavoro sia nell'ambiente. Ma tale decisione fu anche una risposta alle preoccupazioni espresse dall'Agenzia per la protezione ambientale degli Stati Uniti (EPA) e a restrizioni imposte dall'Unione Europea (2000/60/CE).

Nel 2000, si stima che 230-375 t di PFCA (PerFluoroalkyl Carboxylic Acids) siano state prodotte e utilizzate a livello globale come coadiuvanti tecnologici per la produzione di fluoropolimeri: 85% APFO e 15% APFN (perfluoronononato d'ammonio). È stato riportato che le emissioni di PFCA provenienti dalla produzione di fluoropolimeri sono circa il 60% del totale di PFCA utilizzati, corrispondenti a 110 e 250 t all'anno con il 23%, il 65% e il 12% distribuiti rispettivamente nell'aria, nell'acqua e nel terreno [4].

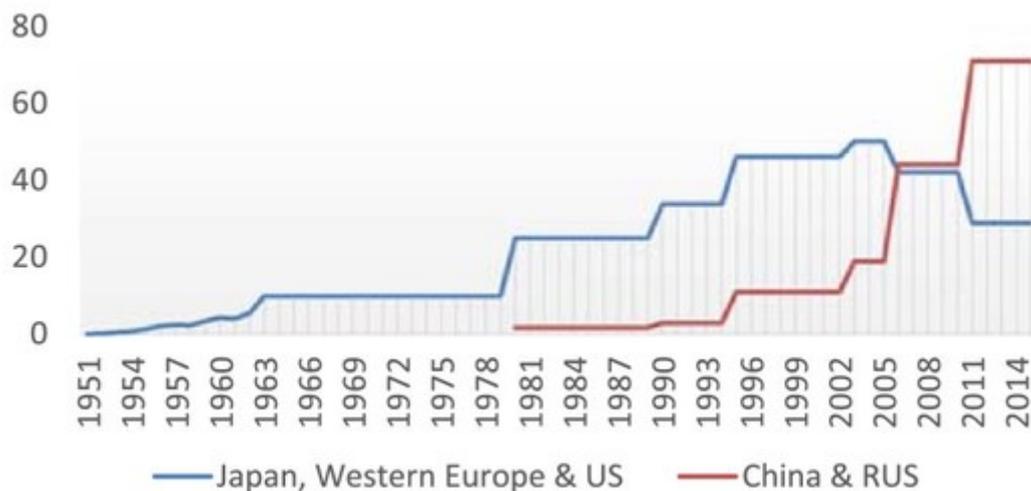


Figura 3. Volumi di consumo globali stimati di perfluorottanoato di ammonio (APFO) e perfluorottanoato di sodio (NaPFO) dal 1951 al 2015 [7].

In seguito all'interruzione da parte della 3M della produzione di PFCA, la relativa industria del fluoro è stata trasferita principalmente in Cina, che è diventata il più grande produttore e consumatore mondiale di queste sostanze [8].

È stato stimato che la produzione APFO nel 2004 sia stata compresa tra 15 e 75 t (figura 4).

Le emissioni globali a livello di settore dalla produzione di APFO sono state stimate essere tra 400 e 700 t nel periodo 1951-2004.

Le emissioni di APFO del più grande impianto di produzione, situato negli Stati Uniti, sono state circa 20 t (5-10% della produzione totale annua) nel 2000, di cui il 5% scaricato nell'aria e il 95% nell'acqua [4].

Nel 2002, il principale produttore mondiale di APFO mediante il processo di fluorurazione elettrochimica (ECF, *ElectroChemical Fluorination*) ha interrotto le vendite esterne e la produzione, lasciando solo un numero di produttori relativamente piccoli in Europa e in Asia.

Con la cessazione della produzione statunitense basata su ECF, negli Stati Uniti i rilasci dalla produzione APFO sono stati drasticamente ridotti da molte t all'anno a kg all'anno. Di conseguenza, le emissioni globali di APFO sono diminuite da circa 45 t nel 1999 a circa 15 t nel 2004 e alle 7 t riscontrate nel 2006.

Per quanto riguarda la Cina, quella che si presumeva essere un'industria high-tech a basso impatto ambientale, non si è rivelata tale. A causa della mancanza di una tecnologia efficace, le acque reflue con elevati carichi di PFOA vengono scaricate direttamente nei fiumi nei pressi degli impianti produttivi, come dimostra un'indagine condotta sul fiume Xiaoqing, dove sono stati fatti campionamenti e raccolti i dati nel periodo 2014-2015, rilevando concentrazioni elevate di PFOA.

Utilizzando poi un software per modelli statistici sono state stimate emissioni comprese tra le 11 e le 14 t l'anno [8].

Un altro aspetto riguarda le fonti indirette di rilascio: la presenza a livello ambientale di PFCA, precursori di PFOA, non deriva solo da processi di produzione, utilizzo e smaltimento, ma anche dalla loro presenza sotto forma di residui, in prodotti che li contengono (ottenuti mediante ECF), o in prodotti a base di fluorotelomeri come involontari intermedi di produzione. Tra l'altro, ogni possibile processo di degradazione di queste molecole o delle rispettive materie prime può rappresentare un'ulteriore fonte di PFCA (figura 4) [4].

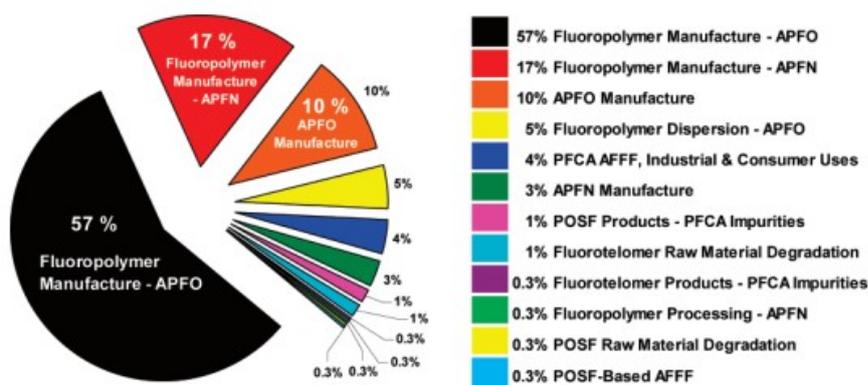


Figura 4. Percentuale del totale delle emissioni globali storiche di PFCA per fonte.

PRINCIPALI METODI DI SINTESI

L'ECF e la telomerizzazione sono i metodi di sintesi più utilizzati industrialmente per la produzione del PFOA.

ECF

Dal 1947 al 2002, il processo ECF è stato utilizzato in tutto il mondo per produrre la maggior parte (tra 80-90% nel 2000) di APFO. Il restante 10-20% è stato prodotto dal 1975 in poi, con l'avvento della telomerizzazione, mediante ossidazione diretta di perfluoroottil ioduro [4].

Non si lavora con fluoro elementare (F_2) come fonte di fluoro per le catene alchiliche, poiché estremamente reattivo e difficile da controllare. L'entalpia di formazione di legame C-F (circa 460 kJ/mol) e C-H (566 kJ/mol) superiori a quella tra gli atomi di carbonio ($\Delta H_{C-C}=348$ kJ/mol). Ciò porterebbe a una violenta frammentazione della catena carboniosa del substrato di partenza. L'ECF utilizza perciò acido fluoridrico anidro come fonte di fluoro.

L'HF anidro viene preparato mediante decomposizione termica di NaHF_2 o KHF_2 anidri, e successivamente per ricavarlo ad un grado di purezza elevato si procede all'ossidazione elettrochimica delle impurità rimaste. Utilizzando un reattore elettrochimico, la sostanza organica da fluorurare viene disciolta in acido fluoridrico liquido. Una corrente elettrica continua, di tensione compresa tra 5 e 7 V, viene fatta passare attraverso l'HF contenente la sostanza (figura 5) [1].

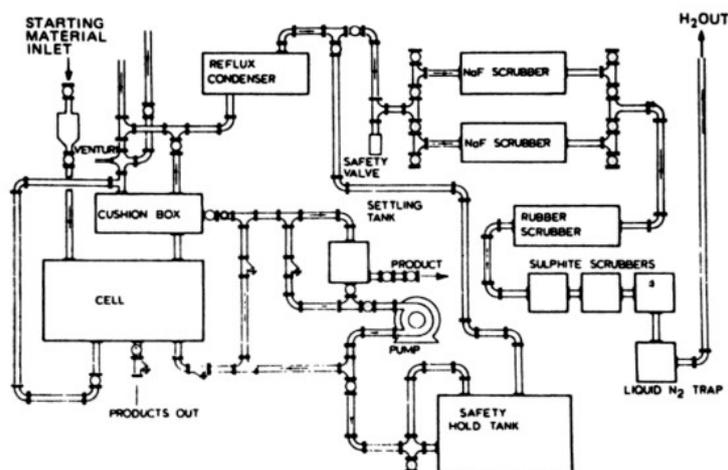


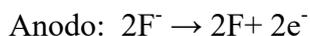
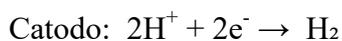
Figura 5. Schema di impianto di fluorurazione elettrochimica (ECF).

Al catodo si sviluppa idrogeno molecolare (H_2) mentre la sostanza organica viene fluorurata. La tensione applicata è insufficiente per l'evoluzione a fluoro (F_2) ma adeguata per la fluorurazione della catena carboniosa all'anodo. Tutti gli atomi di idrogeno nella molecola sono sostituiti dal fluoro meno il gruppo funzionale alogenuro acilico che è mantenuto. La cella e le piastre elettrolitiche sono costituite da un metallo resistente alla corrosione, generalmente nichel o una sua lega, come il Monel (lega Cu-Ni). La temperatura della cella è generalmente mantenuta intorno agli 0°C mediante condensatore a reflusso. La temperatura della cella viene scelta come compromesso tra due fattori opposti. Da un lato, la conducibilità delle soluzioni di acido fluoridrico aumenta con l'aumentare della temperatura. D'altra parte, sono convenienti temperature di fluorurazione basse perché l'acido fluoridrico anidro bolle a 19°C .

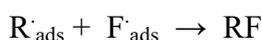
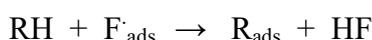
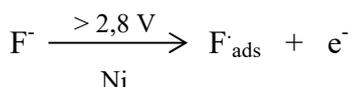
La conducibilità dell'acido fluoridrico anidro puro è molto bassa. Pertanto, se la molecola da fluorurare in esso disciolta non fa aumentare adeguatamente la conducibilità, si procede all'introduzione di additivi per aumentare la conducibilità, come ad esempio i fluoruri di Na, K o Ca i quali rimangono inerti durante l'elettrolisi [1].

Nonostante l'acqua aumenti la conduttività dell'HF, essa deve essere mantenuta al di sotto dell'1% poiché riduce la resa e perché al di sopra del 10% in peso, produce quantità elevate di F_2O potenzialmente esplosivo.

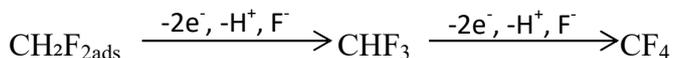
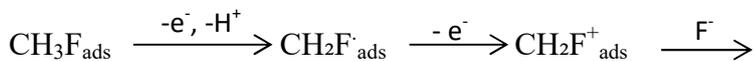
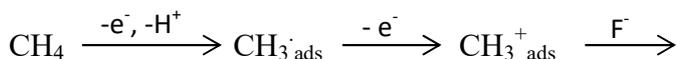
Dall'ipotesi del processo di fluorurazione elettrochimica, si ritiene che il meccanismo avvenga per adsorbimento del fluoro sullo strato di fluoruro di nichel (NiF₂) formatosi sulla superficie dell'anodo, mentre l'idrogeno viene liberato al catodo:



Un meccanismo di radicali liberi presuppone la seguente sequenza di reazione di fluorurazione:

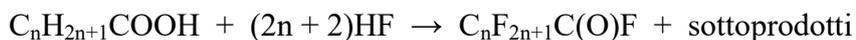


Secondo un altro meccanismo proposto, di fluorurazione ionica, il primo passo è l'adsorbimento delle molecole organiche sullo strato di NiF₂, seguito dalla loro ossidazione anodica a ioni carbonio i quali reagiscono con gli ioni fluoruro:



Esemplificazione del meccanismo subito dalla molecola idrocarburica, in questo schema relativo alla molecola di metano.

L'ECF di un acido alcanoico produce un fluoruro perfluoro acilico:



Tuttavia, l'ECF degli acidi carbossilici ottiene basse rese poiché l'acqua, uno dei sottoprodotti formati, genera F₂O che provoca la degradazione ossidativa dell'acido di partenza. Per ottenere rese adeguate si è passati come substrato dall'acido carbossilico alle anidridi e infine ai cloruri o fluoruri acilici, che hanno dato le rese maggiori.



Equazione chimica della fluorurazione del cloruro di ottanoile.

La resa del fluoruro perfluoroacilico diminuisce con l'aumentare della lunghezza della catena, attestandosi a circa 15% per un fluoruro di perfluorottanoile. La resa è inferiore quando viene fluorurato un cloruro acilico invece di un fluoruro acilico, ma i cloruri acilici sono più facilmente disponibili rispetto ai fluoruri acilici [1].

I fluoruri perfluoroacilici prodotti dal processo ECF vengono idrolizzati per produrre l'acido perfluorocarbossilico desiderato o un suo sale:



Telomerizzazione

La telomerizzazione è stata inizialmente sviluppata dalla DuPont Company per la polimerizzazione radicalica dell'etilene e successivamente utilizzata per la produzione di PFOA.

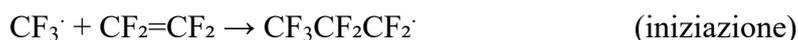
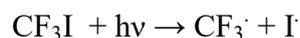
È definita come un processo di reazione di una molecola (telogeno) con due o più molecole etilenicamente insature (tassogeno) [1].



Telogeno Tassogeno Telomero

La reazione utilizza iodotrifluorometano (CF₃I) come telogeno e tetrafluoroetilene (CF₂=CF₂) come tassogeno. Viene catalizzata da irraggiamento UV e produce polimeri a catena corta di formula generale CF₃[CF₂CF₂]_nI, dove n = 1-10.

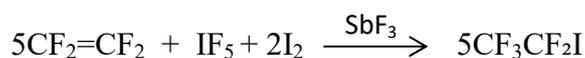
Il meccanismo della reazione, di tipo radicalico è il seguente:



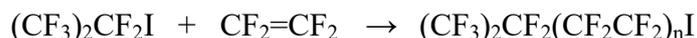
Il valore di “n” in $\text{CF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{I}$ dipende: dalla concentrazione dell'agente di trasferimento di catena (il telogeno), dal monomero insaturo (tassogeno) e dalla lunghezza della catena radicalica. Lavorando in fase vapore si favorisce la formazione di ioduri perfluoroalchilici a catena più lunga ($n > 2$) poiché la concentrazione relativa del telogeno è inferiore. La probabilità è quindi maggiore che il substrato subisca una successiva fissione omolitica e generi un radicale $\text{C}_n\text{F}_{n+1}\cdot$ che può reagire ancora con il tetrafluoroetilene.

Il pentafluoroetil ioduro (1-iodopentafluoroetano) reagisce con il tetrafluoroetilene in condizioni simili a quelle dello iodotrifluorometano e produce ioduri di perfluoroalchile, $\text{CF}_3\text{CF}_2[\text{CF}_2\text{CF}_2]_n\text{I}$, con un numero pari di atomi di carbonio.

Il telogeno, pentafluoroetil ioduro, viene preparato facendo reagire iodio pentafluoruro e iodio con tetrafluoroetilene usando trifluoruro di antimonio come catalizzatore:



Sono state eseguite diverse modifiche del processo di telomerizzazione originale di DuPont. Ad esempio, i catalizzatori a base di fluoro come SbF_3 o $\text{IF}_5/\text{AlCl}_3$, corrosivi, sono stati sostituiti da sali metallici disciolti in ammine o nei loro complessi metallici. Sono stati anche preparati telomeri facendo reagire tetrafluoroetilene con uno ioduro secondario, avente due gruppi perfluoroalchilici uguali o differenti, a 150-220°C sotto pressione [9].



Anche i perossidi organici sono usati come catalizzatori di telomerizzazione, nonostante la loro potenziale instabilità e rischi di manipolazione.

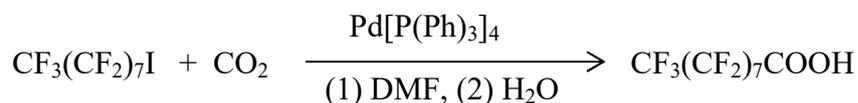
Sia gli ioduri alchilici primari che quelli secondari sono utili come telogeni nei processi di telomerizzazione.

Gli ioduri perfluoroalchilici prodotti dal processo di telomerizzazione possono essere ossidati ad acidi carbossilici, ma sono necessarie condizioni drastiche affinché la reazione avvenga. Il perfluoroalchil ioduro viene ossidato con oleum (miscela al 15-45% in SO_3) a 100-180 °C sotto pressione [1]. Lo strato superiore viene trattato con acqua e l'acido perfluoroalcanoico formatosi viene separato per distillazione:

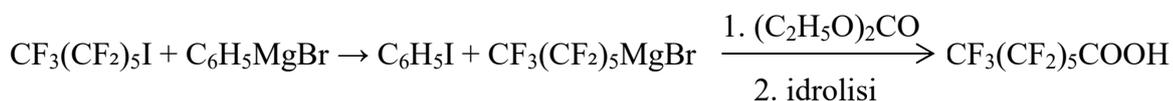


Lo iodio liberato viene recuperato per filtrazione

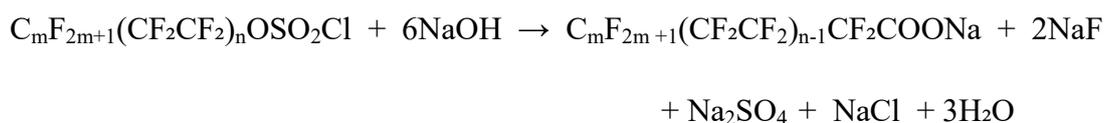
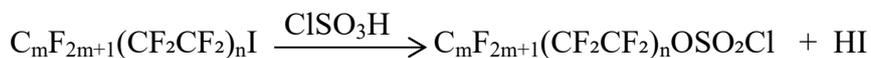
L'ossidazione degli ioduri perfluoroalchilici con acido solforico fumante in presenza di anidride fosforica (P₂O₅) e la rettifica della miscela di reazione danno il fluoruro C_nF_{2n+1}COF, che viene idrolizzato con acqua per produrre l'acido C_nF_{2n+1}COOH [1]. Gli acidi perfluoroalcanoici possono essere ottenuti anche per carbonatazione del fluorolachil ioduro in presenza di catalizzatore Zn-Cu o complessi di metalli di transizione (VIII gruppo) e successiva idrolisi, come nella reazione:



Per questa reazione è stato usato un complesso fosforilico di palladio come catalizzatore. Anche la reazione di Grignard è stata impiegata per preparare acidi carbossilici fluorurati:



La conversione degli ioduri telomerici in clorosolfati e la successiva idrolisi produce acidi carbossilici perfluorurati:



CONTAMINAZIONE AMBIENTALE E RISCHI PER LA SALUTE

A causa della forza del legame carbonio-fluoro altamente polarizzato e delle loro proprietà idrofobe/lipofobe, PFOS e PFOA sono molto persistenti nell'ambiente e mostrano un degrado naturale minimo o nullo [10].

Inoltre, il PFOA ha un'emivita di circa 4 anni nel corpo umano e mostra una serie di effetti tossici attraverso il bioaccumulo e il trasporto biologico nell'uomo e negli animali [11].

Nonostante il loro uso sia fortemente limitato e la produzione sia stata interrotta, queste sostanze continuano a contaminare le acque superficiali europee [12].

Il bioaccumulo aumenta con la lunghezza della catena dell'acido. Gli acidi perfluorurati con una lunghezza della catena perfluoroalchilica di 6-7 atomi di carbonio o inferiore, probabilmente hanno un fattore di bioconcentrazione piccolo o insignificante, ma ciò non vale per PFOA.

È stata osservata una significativa correlazione positiva tra esposizione a PFOA e sviluppo di ipercolesterolemia, livelli elevati trigliceridi nel flusso ematico, nonché interferenze del PFOA con la triiodotironina (ormone tiroideo) e con la colecistochinina-33 (ormone digestivo prodotto dalle cellule "I" nel duodeno) [riferimento].

Uno studio retrospettivo condotto su 3537 dipendenti del sito di produzione di APFO della 3M a Cottage Grove, in Minnesota, ha evidenziato un aumento del rischio di cancro alla prostata associato alla durata del lavoro, cioè all'esposizione al PFOA [13].

Il PFOA è prontamente assorbito dopo l'esposizione orale e per inalazione. Alti livelli di PFOA si trovano nel fegato e nel plasma, dove si lega a proteine come l'albumina sierica, mentre i livelli nel tessuto adiposo sono bassi a causa del suo carattere lipofobico. Il PFOA viene escreto sia nelle urine che nelle feci.

La distribuzione del PFOA è globale. La vastità di questa dispersione può essere spiegata dal trasporto e dalla degradazione ambientale di precursori atmosferici neutri e volatili come ad esempio gli alcoli perfluoroalchilici a media catena [13].

Una ricerca del 2008 su 100 fiumi europei contaminati evidenziava la prevalenza di PFOA (97%) [14].

Uno studio del 2009 ha rilevato che le emissioni per il bacino del Po ammontavano a più di 1 ton/a [15], più del doppio rispetto a quanto rilevato nel 2016 (0,35 ton/a) [16]. È noto che il bacino idrografico del Po è stato in passato un sito per la produzione industriale di PFOA, ma fortunatamente i livelli di PFOA nel fiume Po sono diminuiti notevolmente nel tempo, da quando la produzione industriale di PFOA è stata interrotta.

Tabella 2. Concentrazioni misurate di PFOS e PFOA nei fiumi europei oggetto di questo studio [16].

Fiume campionato	PFOS (ng/L)	PFOA (ng/L)	Numero di campioni	Raccolta campioni	Referimenti
Po	0-10	17-93	7	flusso medio	Valsecchi et al. (2015)
Po	-	200	1-5	2 m profondità	McLachlan et al. (2007)
Danubio	-	25	-	> 30 cm prof.	Loos et al.(2009)
Danubio	-	16.4	1-5	2 m prof.	McLachlan et al.(2007)
Danubio	5-20	5-45	52	flusso medio	Loos et al. (2010)
Danubio	0-26.2	0-36.5	-	-	ICPDR (2015)
Senna	-	8.9	1-5	2 m prof.	McLachlan et al. (2007)
Senna	97	-	-	> 30 cm prof.	Loos et al.(2009)
Senna	9.9-39.7	1.1-18.0	16	-	Labadie & Chevreuil (2011)
Rodano	-	116	-	> 30 cm prof.	Loos et al. (2009)
Rodano	1.5-4.9	2.5-7.8	-	-	Munoz et al. (2015)
Elba	7.9	9.0	2-7	5 m prof.	Theobald et al. (2011a)
Elba	1.6	7.6	15	1 m prof.	Ahrens et al. (2009)
Elba	0.3-3.0	0.8-5.1	88	-	Zhao et al. (2015)
Reno	0-125	0-260	75	< 1 m prof.	Möller et al. (2010)
Reno	-	11.95	1-5	2 m prof.	McLachlan et al. (2007)

PFAS DI NUOVA GENERAZIONE NON BIOACCUMULABILI

L'utilizzo di PFOA e PFOS (PerFluoroAlkylSulfonates) ha portato grandissimi vantaggi in svariate applicazioni tecnologiche. Tuttavia, il loro rilascio nell'ambiente, combinato con la loro tossicità e persistenza, ha portato a preoccupazioni e controlli globali. Si rende necessario lo sviluppo di nuovi tensioattivi fluorurati con altrettanto eccellenti proprietà ma a ridotto impatto ambientale.

L'EPA ha chiesto alle principali aziende nel settore di produzione dei PFAS di impegnarsi a ridurre del 95% il PFOA dalle emissioni degli impianti e dal contenuto dei prodotti entro il 2010 e di adoperarsi per eliminarlo del tutto entro il 2015. Tutte le società invitate hanno presentato impegni per il "PFOA Stewardship Program"[17].

A partire da Luglio 2020 è stato emanato un regolamento Ue che prevede il divieto di vendita, fabbricazione e immissione di PFOA, dei suoi sali e composti correlati nell'Unione Europea [18].

Varie strategie sono state sviluppate per sintetizzare alternative al PFOA non bioaccumulabili.

Si considerano tre principali orientamenti alternativi:

- ridurre la lunghezza della catena perfluorocarburica,
- introdurre eteroatomi nella catena fluorocarburica,
- introdurre ramificazioni.

La prestazione oleorepellente dei prodotti contenenti tensioattivi perfluorurati di lunghezza di catena a 4 o 6 atomi di carbonio è generalmente peggiore di quella dei tensioattivi perfluorurati con catena da 8. Inoltre, la catena perfluorurata è difficile da sintetizzare. Dovremmo quindi uscire dall'ottica dello sviluppo di acidi carbossilici a lunghezza di catena ridotta e trovare altri modi per sostituire il PFOA [19].

Introducendo degli “weak points”, come dei gruppi metilenici o atomi diversi dal carbonio (es. O, N), i composti ottenuti possono andare incontro più facilmente a processi di degradazione enzimatica.

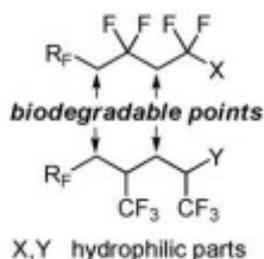
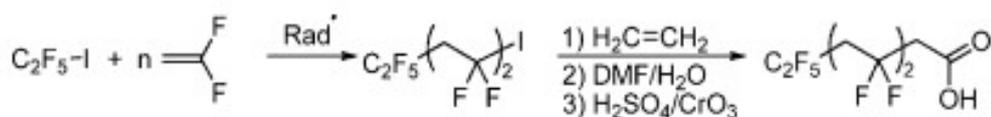


Figura 6. Tensioattivi contenenti “punti deboli”, nei quali la catena può rompersi in seguito a processi di degradazione.

Sfruttando questa idea è stato preparato $\text{C}_2\text{F}_5(\text{VDF})_2\text{CH}_2\text{COOH}$ in quattro passaggi, partendo dalla telomerizzazione radicalica del fluoruro di vinilidene (VDF) con ioduro di pentafluoroetile ($\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$), ottenendo una resa complessiva del 32%. Le reazioni sono mostrate nello schema:



L'acido prodotto contiene lo stesso numero di atomi di carbonio del PFOA.

La stessa strategia è stata ottenuta con successo anche partendo da $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$, rilevando che la tensione superficiale di $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2(\text{CF}_2\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ è simile a quella del PFOA [19].

Sono stati sviluppati e tutt'oggi sono in uso, tensioattivi fluorurati con atomi di ossigeno situati in diversi punti della catena (allo scopo precedentemente indicato di portare la molecola a una più veloce degradazione qualora fosse dispersa nell'ambiente) di cui ne descriveremo i più conosciuti.

GenX

Il GenX viene prodotto dalla dimerizzazione dell'esafuoropropilen ossido (HFPO) e successiva idrolisi dell'acil fluoruro ottenuto, in forma di sale ammonico.

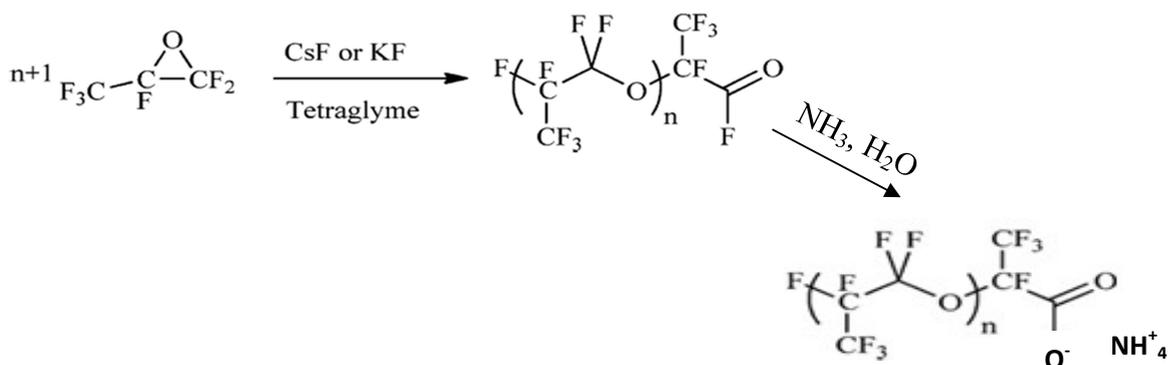


Figura 7. Schema di sintesi del "GenX".

Il nome commerciale "GenX" è stato dato dalla DuPont che l'ha introdotto nel 2009 come sostituto più sicuro del PFOA nella produzione di fluoropolimeri come il Teflon [20].

ADONA

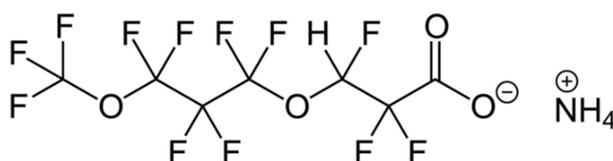


Figura 8. Molecola di 4,8-diossa-3H-perfluorononanoato di ammonio, conosciuto come ADONA.

È stato sviluppato per sostituire l'APFO. ADONA è un solido cristallino bianco a temperatura ambiente, ma è generalmente prodotto e utilizzato come soluzione acquosa al 30%. Si dissolve prontamente in mezzi acquosi e si dissocia nel corrispondente acido carbossilico in equilibrio con il suo anione. Il pKa dell'acido carbossilico è inferiore a 3. È chimicamente altamente stabile e non reattivo. La maggior parte di ADONA utilizzato nella produzione di fluoropolimeri viene recuperato da flussi di rifiuti e prodotti per il riutilizzo o viene distrutto termicamente durante la lavorazione [5].

C6O4

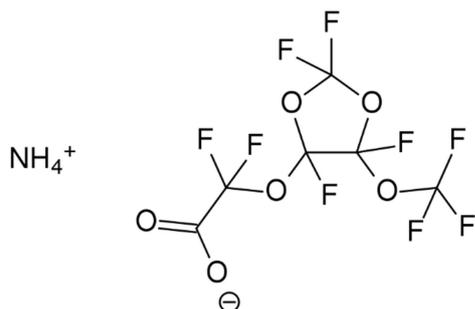


Figura 9. Molecola di ((2,2,4,5-tetrafluoro-5-(trifluorometossi)-1,3-diossolan-4-il)ossi) difluoroacetato di ammonio, conosciuto come C6O4.

CONCLUSIONI

Sebbene le molecole di nuova generazione presentino buone caratteristiche funzionali e tossicologiche, recenti analisi ed indagini medico-sanitarie destano ancora preoccupazioni ed allarme nell'opinione pubblica.

Citando il caso del C6O4, introdotto come una delle alternative al PFOA, l'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Veneto (ARPAV) ha rilevato alti livelli di questa sostanza nelle falde acquifere e nel fiume Po, aumentando l'allarme per i suoi potenziali effetti tossici nell'ambiente naturale.

Uno studio del 2021 indaga per la prima volta gli effetti del C6O4 sul biota, in particolare sulla vongola “*Ruditapes philippinarum*”, esposta a concentrazioni ambientali realistiche di C6O4 (0,1 µg/L e 1 µg/L) per 7 e 21 giorni. I risultati indicano che il C6O4 può causare perturbazioni significative al microbiota della ghiandola digestiva, determinando probabilmente la compromissione dell'omeostasi fisiologica dell'ospite [24].

Le sostanze perfluoroalchiliche, cui appartengono anche i PFOA, hanno fornito soluzioni tecnologiche eccezionali in svariati campi. Tuttavia, hanno causato gravi problemi ambientali con conseguenze sulla salute umana ancora in fase di studio.

Le molecole, recentemente messe a punto, risultano comunque promettenti e la ricerca in questo settore continua.

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Kissa, *Fluorinated surfactant and repellents*. Surfactant Science Series 97, Marcel Dekker, New York, **2001**, 1-2, 21, 29-33, 36-38, 45-46.
- [2] Kai-Uwe Goss, *The pKa Values of PFOA and Other Highly Fluorinated Carboxylic Acids*, Environ. Sci. Technol., 42, **2008**, 456-458.
- [3] P. Roesch; C. Vogel; F. G. Simon, *Reductive Defluorination and Mechanochemical Decomposition of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs): From Present Knowledge to Future Remediation Concepts*, Environmental Research and Public Health, 17, 7242, **2020**, 2.
- [4] K. Prevedourous, *Sources, Fate and Transport of Perfluorocarboxylates*, Environ. Sci. Technol., 40, **2006**, 32-37.
- [5] Steven Gordon, *Toxicological evaluation of ammonium 4,8-dioxo-3H-perfluorononanoate, a new emulsifier to replace ammonium perfluorooctanoate in fluoropolymer manufacturing*, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 59, **2011**, 64.
- [6] U. Shafique; S. Schulze; C. Slawi; S. Kunz; A. Paschke; G. Schüürmann, *Gas chromatographic determination of perfluorocarboxylic acids in aqueous samples - A tutorial review*, Analytica Chimica Acta, 949, **2017**, 9.
- [7] Wang et al., *Investigation on Excited-State Photophysical Characteristics of Low Bandgap Polymer APFO*, Chinese Journal of Chemical Physics, 27, **2014**, 109.
- [8] C. Wang, Q. Li, Y. Lua, T. Wang, K. Khan, P. Wang, J. Meng, Y. Zhou, B. Yvette, S. Suriyanarayanan, *Simulating transport, flux, and ecological risk of perfluorooctanoate in a river affected by a major fluorochemical manufacturer in northern China*, Science of the Total Environment, 657, **2019**, 793.
- [9] H. Huber-Emden (Ciba-Geigy), Ger. Offen. 2233297, **1975**.
- [10] V. A. Espana, M. Mallavarapu, R. Naidua, *Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA): A critical review with an emphasis on field testing*, Environmental Technology & Innovation, 4, **2015**, 168-170.
- [11] L. Longfei, L. Yanli, L. Chengliang, J. Rong, T. Xiaofei, *Improved sorption of perfluorooctanoic acid on carbon nanotubes hybridized by metal oxide nanoparticles*, Environmental Science and Pollution Research, 25, **2018**, 15507–15517.
- [12] C. Lindim, I.T. Cousins, J. Van Gils, *Estimating emissions of PFOS and PFOA to the Danube River catchment and evaluating them using a catchment-scale chemical transport and fate model*, Environmental Pollution, 207, **2015**, 97-106.

- [13] H. J. Lehmler, *Synthesis of environmentally relevant fluorinated surfactants a review*. Chemosphere, **2005**, 58, 1471-1496.
- [14] Loos et al., *Laboratory intercomparison study for the analysis of nonylphenol and octylphenol in river water*, Trends in Analytical Chemistry, 27, No. 1, **2008**, 90-94.
- [15] A. Pistocchi; R. Loos, *Map of European Emissions and Concentrations of PFOS and PFOA*, Environ. Sci. Technol., 43, **2009**, 9237–9244.
- [16] C. Lindim, I.T. Cousins, J. Van Gils, *Europe-wide estuarine export and surface water concentrations of PFOS and PFOA*, Water Research, 103, **2016**, 124-132.
- [17] <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/fact-sheet-20102015-pfoa-stewardship-program>, 20/05/2022.
- [18] Gazzetta ufficiale dell'Unione europea LI 188/1 Regolamento Delegato (Ue) 2020/784 Della Commissione dell'8 aprile **2020**.
- [19] M. Sha; P. Xing; B. Jiang, *Strategies for synthesizing non-bioaccumulable alternatives to PFOA and PFOS*, Chinese Chemical Letters, 26, **2015**, 491–498.
- [20] S. Kancharla et al, *GenX in water: Interactions and self-assembly*, Journal of Hazardous Materials, 428, **2022**, 128137.
- [21] F. Coperchini et al., *The new generation PFAS C6O4 does not produce adverse effects on thyroid cells in vitro*, Journal of Endocr. Investigation, 44, **2021**, 1625-1635.
- [22] <https://alessandrianews.ilpiccolo.net/generic/2020/06/22/news/la-solvay-spiega-cos-e-il-pfas-c6o4-114364/>, 28/05/2022.
- [23] D. Zhanga et al., *Design and synthesis of the novel branched fluorinated surfactant intermediates with CF₃CF₂CF₂C(CF₃)₂ group*, Chinese Chemical Letters, 30, **2019**, 566-568.
- [24] I. Bernardini et al., *The new PFAS C6O4 and its effects on marine invertebrates*, Environment International, 152, **2021**, 1-4.