



CLAUDIO DELLA VOLPE  
UNITN, SCI, ASPO-ITALIA  
claudio.dellavolpe@unitn.it

## IL LEGAME C-F CI SERVE VERAMENTE?

Probabilmente questo titolo e questo post faranno arrabbiare qualche collega che lavora su questo legame chimico; ma per qualche minuto concedetemi di farmi e farvi questa domanda: ci serve veramente il legame C-F?

Si tratta di un legame molto più forte degli altri singoli legami del carbonio, più corto, diverso insomma; in Natura ci sono pochi esempi di legami C-F, fra i batteri o le piante, nessuno fra gli animali; il caso più importante è quello del fluoroacetato, che alcune rare piante usano come veleno per difendersi dagli insetti [1]. La maggior parte degli esempi sono dunque sintetici: polimeri fluorurati come il PTFE, liquidi perfluorurati, farmaci o pesticidi che contengono il legame C-F. Non so se sapete che circa il 20% dei farmaci e il 30-40% dei pesticidi contiene il legame C-F.

In queste poche parole, in questi pochi dati c'è già tutta la storia o almeno un'ipotesi che mi sembra robusta: il legame C-F è poco diffuso in Natura e dunque il suo successo applicativo nel caso dei farmaci o dei pesticidi dipende dal fatto che non ci sono enzimi in grado di metabolizzarlo facilmente o di attaccarlo; date le sue caratteristiche la scelta spontanea dell'evoluzione naturale non è poi così strana da capire ed interpretare.

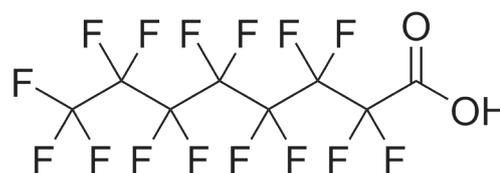
Un po' diverso se guardiamo alle sostanze come il PTFE, che ricordiamolo, è in qualche modo il simbolo della inerzia chimica; fu inventato per caso, ma dopo tutto trovò la sua applicazione nella fabbricazione della prima bomba atomica [2]; questo ha poi sdoganato centinaia di altre sintesi di molecole dotate delle proprietà di inerzia, non adesività, idrofobicità che oggi danno alle molecole perfluorurate il loro successo applicativo nello sport come nella tecnologia più varia. Ma come è avvenuto nel caso di alcuni prodotti clorurati e perclorurati anche i fluorurati e perfluorurati si sono rivelati un serio problema ambientale; lo stesso motivo che li rende così attivi contro molte specie li rende anche difficili da distruggere e, dunque, facilita

il loro bioaccumulo. Li troviamo fra i POPs (inquinanti organici persistenti), li troviamo fra i principali inquinanti della falda acquifera.

Mentre solo pochi composti organofluorurati sono acutamente bioattivi e altamente tossici, come fluoroacetato e perfluoroisobutene, alcuni altri presentano rischi e pericoli significativi per l'ambiente. I CFC e gli HCFC (idroclorefluorocarburi) e gli HFC (idrofluorocarburi) riducono lo strato di ozono e/o sono potenti gas serra, così come i perfluorocarburi (PFC) e l'esafluoruro di zolfo (SF<sub>6</sub>), e come tali, sono stati introdotti negli accordi internazionali relativi.

In Italia abbiamo in corso uno dei casi più gravi di inquinamento ambientale da perfluorurati: la zona che circonda la attuale fabbrica Miteni (ex RiMar, Ricerca Marzotto) a Trissino in Veneto; alcuni prodotti perfluorurati usati nella produzione della fabbrica sono stati scaricati per anni (secondo alcuni dal 1977) in ambiente a partire dal torrente Poscola e hanno inquinato la falda, sono penetrati così nell'acqua da bere e oggi le persone li hanno nel loro organismo con una serie di effetti molto pesanti. L'area interessata dall'inquinamento da sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) è pari a circa 180 km<sup>2</sup> di un vasto territorio che si estende tra le province di Vicenza, Verona e Padova, per una popolazione stimata di almeno 300 mila abitanti. Esistono però altre zone inquinate in tutto il centro nord del nostro Paese.

La 3M, che li aveva "inventati" negli anni Quaranta, e la DuPont, che dalla 3M aveva cominciato a rifornirsi nel 1951 di PFOA per le proprie produzioni (Teflon®) sono

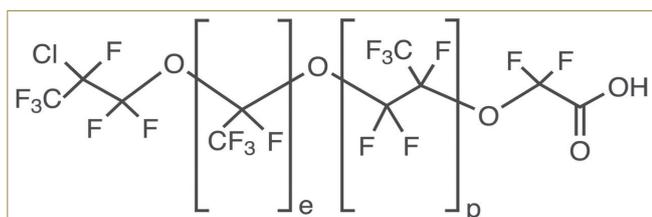


PFOA



le aziende che hanno già avuto problemi analoghi nel mondo. Esse sapevano dei problemi potenziali, ma fu solo all'inizio degli anni Duemila, che un avvocato coraggioso e determinato, Robert Bilott, decise di farsi carico delle istanze degli abitanti di Parkersburg, in West Virginia, dove ha sede uno stabilimento DuPont, e di citare in giudizio il colosso chimico per la pesante contaminazione ambientale da PFOA, che l'azienda sversava da decenni nei terreni e nel fiume Ohio. A causa di questa situazione otto aziende negli USA [3] nel 2015 si sono accordate "to work toward eliminating PFOA from emissions and in product content". Il programma va avanti sotto gli auspici di un'EPA profondamente indebolita dalle scelte di Trump e ha come scopo di verificare solo la riduzione delle emissioni di PFOA e non anche che proprietà e problemi hanno le sostanze sostitutive scelte. E questo è un punto importante!

Nel frattempo, e per fortuna, altri ricercatori EPA scoprono che avanza un nuovo problema proprio con queste nuove sostanze sostitutive [4].



CIPFPECA

Washington *et al.* hanno infatti rilevato i cosiddetti CIPFPECA (cloroperfluoroeterocarbossilati) in ogni campione di terreno testato dal New Jersey, nonché in un campione di terreno immagazzinato prelevato durante ricerche precedenti in un luogo a più di 400 km di distanza. Hanno concluso che i loro dati "suggeriscono fortemente il rilascio atmosferico" di questi composti da una struttura del New Jersey di un'unità operativa di Solvay SA. Hanno anche trovato questi composti in un campione d'acqua prelevato in precedenza da un fiume in Italia, che hanno usato per confermare la loro identificazione dei composti. Il risultato del campione d'acqua concordava con i risultati precedenti di altri ricercatori che avevano trovato CIPFPECA nello stesso fiume. Si tratta del fiume Bormida di Spigno, a valle dello stabilimento Solvay Specialty Polymers Italy (Spinetta Marengo, AL). Alla luce del rilevamento abbastanza diffuso di questi composti nei campioni ambientali, è ragionevole che i ricercatori suggeriscano che siano giustificate ulteriori indagini sul destino ambientale, il trasporto e il degrado di questi composti e che "un'indagine

sull'eventualità che questi CIPFPECA possano essere tossici è prudente" [3].

Qualcuno potrebbe dire che il problema è americano perché noi abbiamo EFSA, ECHA e via dicendo e abbiamo anche REACH; ma non basta; in [3] gli autori fanno notare che il benevolo giudizio dato su questi composti dalle istituzioni europee è basato su dati deboli: EFSA cita tre lavori non pubblicati e i cui riferimenti mancano degli autori (dunque possibile un conflitto di interessi); nel database dell'ECHA mancano dati. Anche noi europei non sappiamo se i sostituti di PFOA sono altrettanto o più tossici per noi e per l'ambiente.

Barry Commoner scriveva parecchi decenni fa: *La natura è l'unica a sapere il fatto suo*. E aggiungeva "Sono quasi sicuro che questo principio incontrerà notevole resistenza, poiché sembra contraddire la fede universale nella competenza assoluta del genere umano".

Il punto sta qua: il legame C-F poco usato in Natura, ci ha portato a sostanze utili per alcuni nostri scopi ma pericolose per il resto della biosfera: vogliamo seguire l'indicazione della Natura e sostituirlo con qualcos'altro? In alcuni casi i siliconi, i polisilossani, sembrano un'alternativa accettabile, sia pure con i dovuti accorgimenti [5]; negli altri casi occorrerà ridurre l'uso come si è fatto con altre sostanze. Credo che dobbiamo pensarci molto seriamente ed agire velocemente.

Per approfondire la storia della questione PFOA e la chimica del legame C-F si veda anche [6-10].

## BIBLIOGRAFIA

- [1] K.K. Jason Chan, D. O'Hagan, *Methods Enzymol.*, 2012, 516, 219, DOI: [10.1016/B978-0-12-394291-3.00003-4](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394291-3.00003-4).
- [2] **Quanta chimica c'è nelle bombe atomiche 3**
- [3] S.C. Gold, W.E. Wagner, *Science*, 2020, **368** (6495), 1066, DOI: [10.1126/science.abc1250](https://doi.org/10.1126/science.abc1250).
- [4] J. Washington *et al.*, *Science*, 2020, **368**(6495), 1103, DOI: [10.1126/science.aba7127](https://doi.org/10.1126/science.aba7127).
- [5] In **Concise Encyclopedia of High Performance Silicones**
- [6] C. Tromba, *Epidemiol. Prev.*, 2017; **41**(5-6), 232, DOI: <https://doi.org/10.19191/EP17.5-6.P232.079>
- [7] **Un enzima che degrada il legame C-F**
- [8] **Distribuzione dei PFAS nelle acque italiane: i risultati del progetto**
- [9] **Il Veneto non poteva non sapere**
- [10] **L'interesse nazionale per i PFAS**