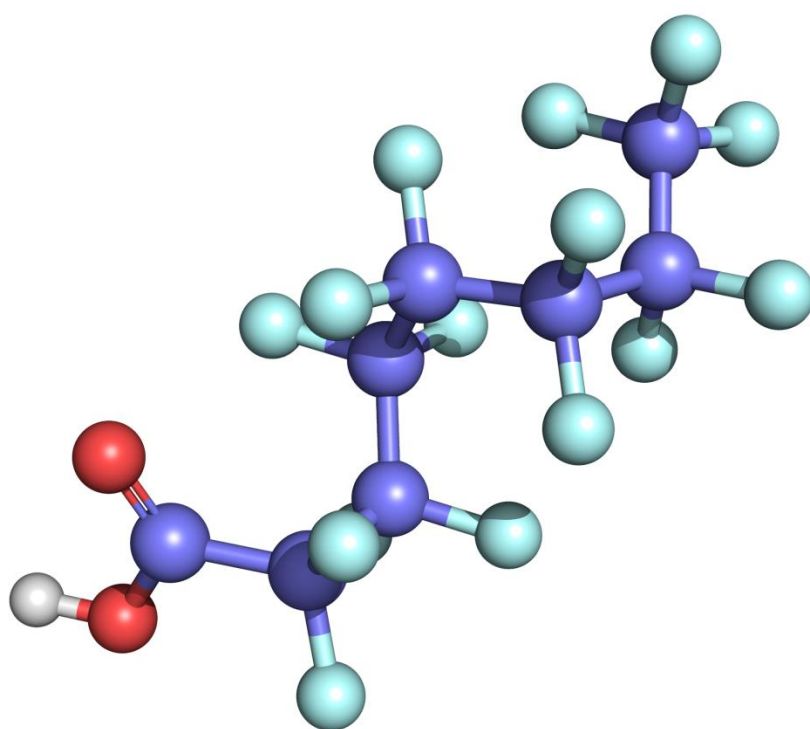




CONFINDUSTRIA TOSCANA NORD
Lucca Pistoia Prato



Case study: chemical substitution of PFC

Prato, July 2016

L'impegno Detox delle 27 aziende del distretto di Prato

A febbraio 2016, per la prima volta nello scenario mondiale, **20 aziende manifatturiere del distretto pratese, associate a Confindustria Toscana Nord**, hanno aderito agli impegni Detox, riconoscendo l'importanza dell'eliminazione delle sostanze pericolose dal ciclo produttivo tessile. A questo gruppo, nel mese di marzo, **si sono aggiunte altre 7 imprese**, incrementando significativamente i volumi dei prodotti interessati dall'impegno Detox.

Queste aziende, con il supporto e la guida dell'associazione, hanno così intrapreso il loro percorso di miglioramento verso l'eliminazione di tali sostanze seguendo i principi di trasparenza, prevenzione e precauzione della campagna Detox, e hanno raccolto la sfida mediatica della campagna di Greenpeace e che ha cambiato rapidamente l'attenzione e i contenuti dei capitoli dei grandi brand della moda.

Nell'ambito di questo percorso queste aziende si sono impegnate nell'eliminazione dei prodotti chimici Perfluorurati (PFC) dai loro processi industriali.

Le aziende che hanno sottoscritto l'impegno Detox, attraverso il comune percorso di distretto, rappresentano varie parti della filiera manifatturiera tessile. Ne fanno parte aziende produttrici di filato, di tessuto e di materie prime tessili, aziende di tintoria e rifinitura filati o tessuti, produttori di chemicals per l'industria tessile. Tra queste solo in sette aziende si eseguono lavorazioni che possono interessare l'uso di prodotti chimici perfluorurati (PFC). Le aziende coinvolte da questa problematica hanno quindi lavorato in sinergia secondo un'ottica di filiera integrata al fine di eliminare l'utilizzo di tali composti. Le aziende interessate dallo studio sono:

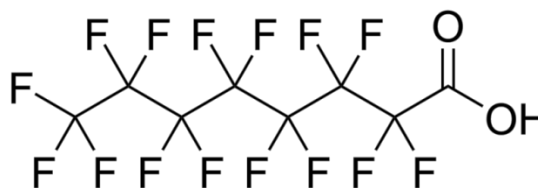
Aziende coinvolte dall'uso di PFC	Tipologia produttiva
Daykem srl	Produttore di prodotti chimici
Achimo srl	Produttore di prodotti chimici
F.lli ciampolini & c. Spa	Nobilitazione tessuti
Finissaggio t.r.t. srl	Nobilitazione tessuti
Jersey mode spa	Nobilitazione tessuti
Lanificio bellucci spa	Produttori di tessuto
Emmetex	Produttori di tessuto

Introduzione

I composti perfluorurati (PFC) sono molecole in cui tutti i legami carbonio-idrogeno sono sostituiti da legami carbonio-fluoro. Questi composti sono stati largamente impiegati negli ultimi cinquant'anni in virtù delle loro peculiari caratteristiche chimico fisiche. I PFC si presentano come lunghe catene carboniose (almeno 6 atomi di carbonio tranne i composti più recenti), che terminano con un gruppo polare. Questa struttura chimica conferisce ai PFC, da un lato, una particolare resistenza termica nonché inerzia chimica, dall'altro una eccezionale idrofobicità e lipofobicità. Caratteristiche queste ultime che hanno reso estremamente differenziato l'impiego dei PFC sia in ambito industriale che in quello domestico (polimeri plastici, carta, fibre tessili e pellame, schiume antincendio, cosmetici, casalinghi, etc.). In totale, si contano più di 20 classi chimiche di PFC cui appartengono il Perfluorottano Sulfonato (PFOS) e l'Acido Perfluorottanoico (PFOA). Il primo, è il composto più importante tra i perfluorosulfonati, mentre il secondo lo è nell'ambito dei perfluorocarbossilati.



Perfluorottano solfonato (PFOS)



Acido perfluorottanoico

Purtroppo oggi queste molecole sono note non per i loro impieghi ma a causa della contaminazione ambientale che hanno prodotto. I PFC in generale proprio in virtù della loro stabilità termica e chimica, risultano resistenti nei confronti delle degradazioni possibili in natura (fotolitica, idrolitica, biotica aerobica o anaerobica).

Sia il PFOS che il PFOA sono in grado di bioaccumularsi negli organismi viventi, e la loro concentrazione viene biomagnificata all'interno della catena alimentare. Oltre l'allarme destato dalle proprietà di persistenza dei PFC, questa loro capacità di bioaccumulo suscita preoccupazione in quanto questi composti sono sospettati di esplicare tossicità su piante ed animali.

D'altro canto, gli studi epidemiologici finora condotti sono carenti in quanto hanno coinvolto piccoli gruppi di lavoratori impiegati nelle industrie di produzione dei PFC. In tutti i casi, però, i ricercatori hanno messo in evidenza che non era possibile identificare con certezza

il nesso causa/effetto, in quanto diversi erano i fattori che potevano influire, compresa l'esposizione di tipo non-occupazionale.

Più significativi, forse, sono gli studi condotti nelle aree limitrofe agli stabilimenti della DuPont (Virginia, USA) dove si riscontrò un significativo incremento di cancro alla prostata, e cancro agli organi riproduttivi femminili, rispetto gli indici di probabilità riportati per altri Stati americani. Inoltre dall'esame delle schede sanitarie dei lavoratori, è emerso un aumento del verificarsi di altri tumori come linfomi, leucemia e mieloma multiplo. Da un altro studio, invece, commissionato dalla DuPont per valutare la salute dei lavoratori dello stesso impianto, non è emerso alcun aumento nel rischio di sviluppare cancro, bensì è stata osservata una crescita (10%) nei livelli sierici di colesterolo e di trigliceridi, fra gli individui che presentavano elevati livelli di PFOA nel sangue.

Metodi di analisi

Analisi di matrice acqua

Il campione di acqua, dopo aggiunta di standard interni, è estratto con tecnica di microestrazione in fase solida (SPE). La determinazione dei PFC è eseguita tramite tecnica UPLC-MSMS e conferma tramite LC-Q-TOF

Analisi di matrice Tessuto/prodotti chimici

L'analisi è eseguita in conformità alla norma UNI CEN TS 15968:2010. La determinazione dei PFC è eseguita tramite tecnica UPLC-MSMS e conferma tramite LC-Q-TOF

Case study CTN

1) ANALISI E MONITORAGGIO DELLE ACQUE

La sottoscrizione del protocollo Detox prevede, per aziende che hanno scarichi di effluenti, l'analisi puntuale delle acque di scarico.

Le aziende del distretto di Prato aderenti a Detox hanno effettuato le analisi delle loro acque di scarico ed hanno proseguito a distanza di qualche mese, al monitoraggio del parametro PFC.

In tale contesto si è inserito successivamente l'accordo tra GIDA (società che gestisce il depuratore consortile) e CTN per un piano di monitoraggio costante delle acque di riuso

fornite dall'acquedotto industriale attraverso il trattamento delle acque in uscita dal depuratore consortile.



Monitoraggio acque di riciclo dell'acquedotto industriale fornito da GIDA (lavoro realizzato come Area di Progetto curriculare dalla classe 5F specializzazione chimica dell'ITS Buzzi di Prato)

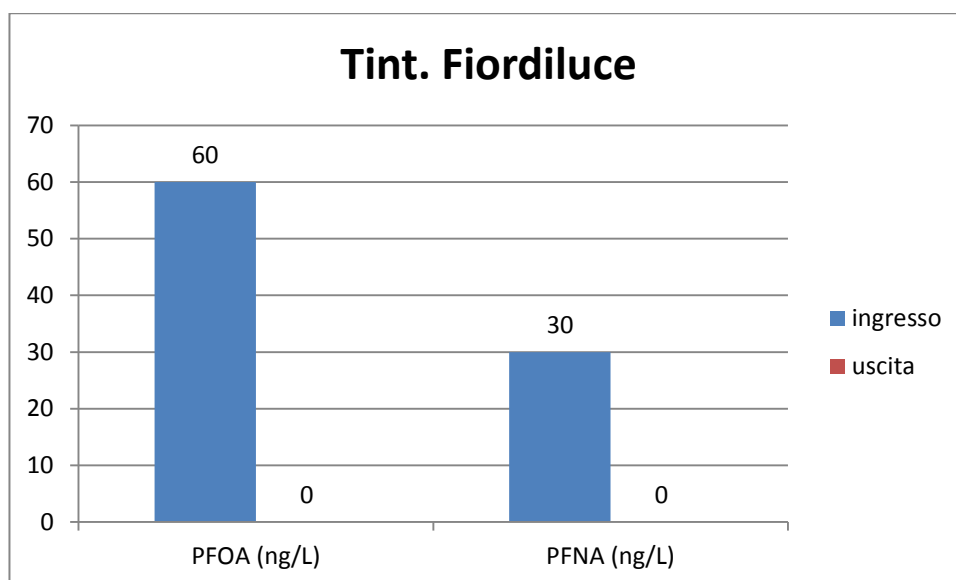
	<u>Prelievo effettuato Lunedì 18/04/2016</u>		<u>Prelievo effettuato Giovedì 28/04/2016</u>		<u>Prelievo effettuato Lunedì 09/05/2016</u>	
	Linea M1	Linea M2	Linea M1	Linea M2	Linea M1	Linea M2
PFC	NR (<1 ng/L)	NR (<1 ng/L)	21 ng/L PFHpA 112 ng/L PFOA 21 ng/L PFNA 25 ng/L PFDA 3 ng/L PFUnA	6 ng/L PFHpA 27 ng/L PFOA 5 ng/L PFNA 5 ng/L PFDA 1 ng/L PFUnA	4 ng/L PFHpA 220 ng/L PFOA 54 ng/L PFNA 63 ng/L PFDA 5 ng/L PFUnA	11 ng/L PFHpA 64 ng/L PFOA 14 ng/L PFNA 16 ng/L PFDA 1.2 ng/L PFUnA

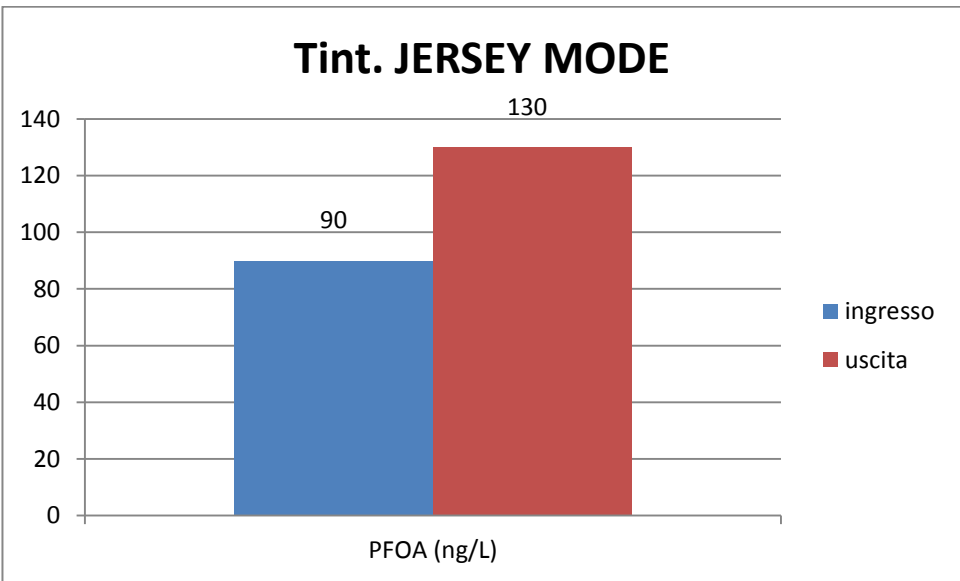
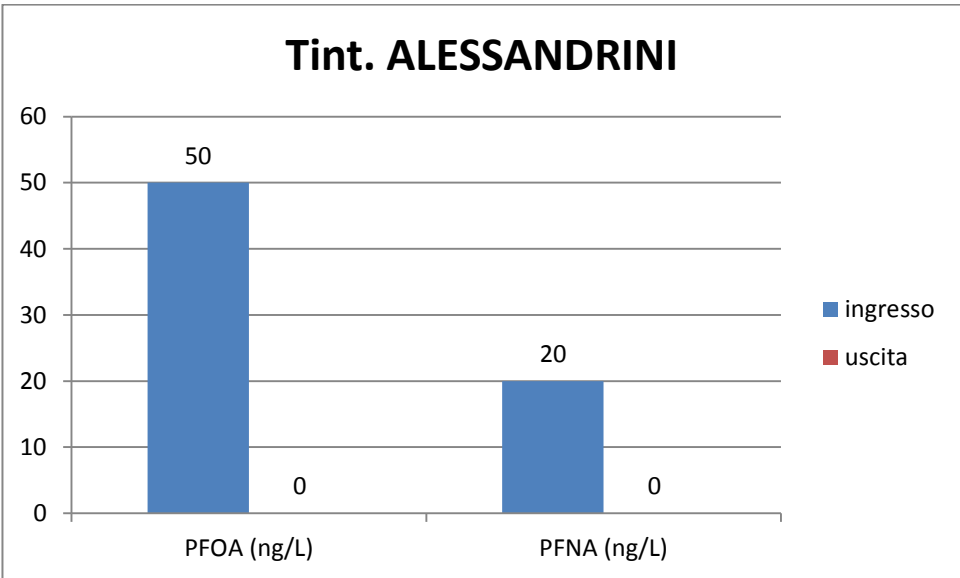
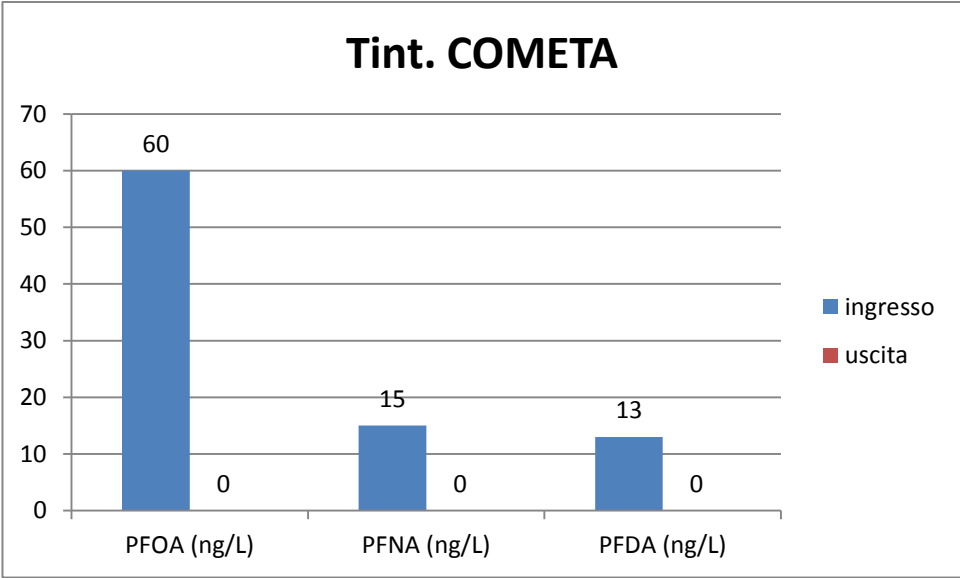
M1: linea di affinamento con carboni attivi

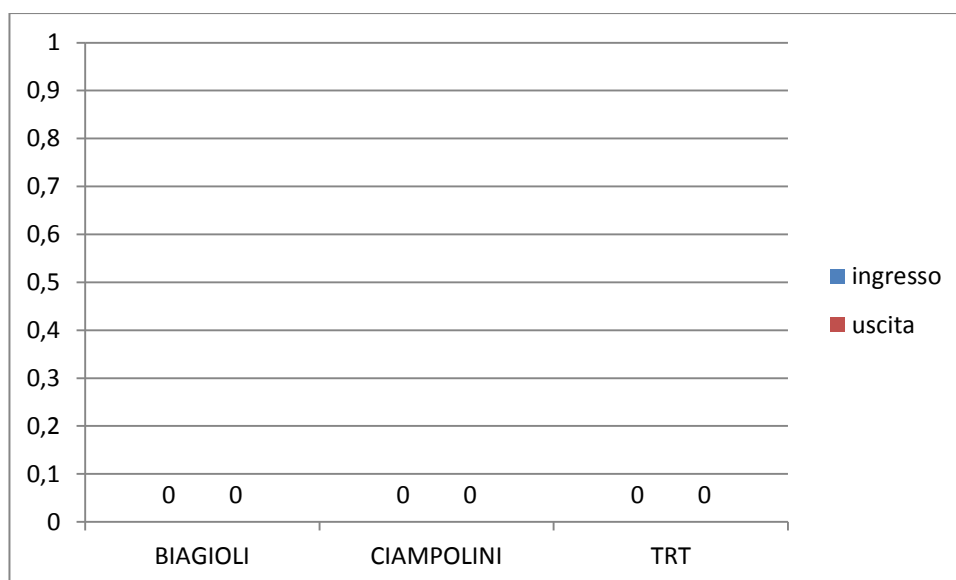
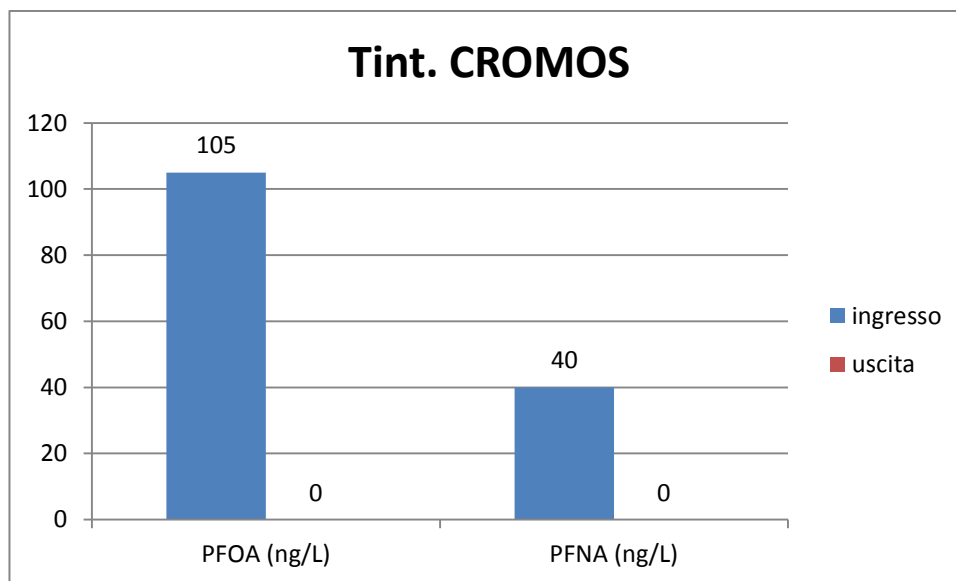
M2: linea di affinamento con ozono e diluizione

Analisi acque input/output delle aziende del distretto all'atto di adesione a Detox

Azienda	PFC acqua ingresso	PFC acqua uscita
Tintoria FIORDILUCE	60 ng/L PFOA 30 ng/L PFNA	NR
Tintoria COMETA	60 ng/L PFOA 15 ng/L PFNA 13 ng/L PFDA	NR
Tintoria ALESSANDRINI	50 ng/L PFOA 20 ng/L PFNA	NR
Tintoria JERSEY-MODE	90 ng/L PFOA	130 ng/L PFOA
Tintoria CROMOS	105 ng/L PFOA 40 ng/L PFNA	NR
Tintoria BIAGIOLI	NR	NR
Tintoria CIAMPOLINI	NR	NR
Tintoria TRT	NR	NR



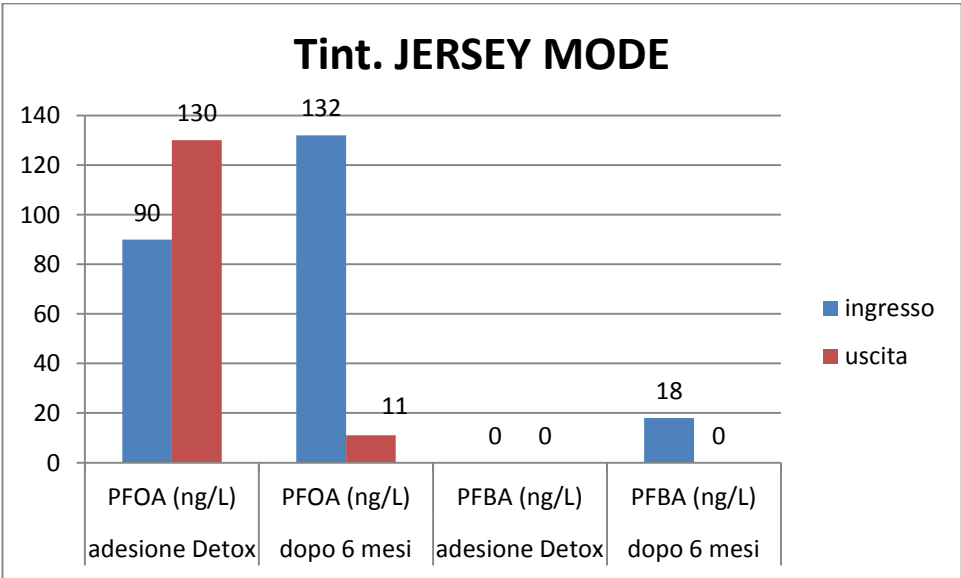
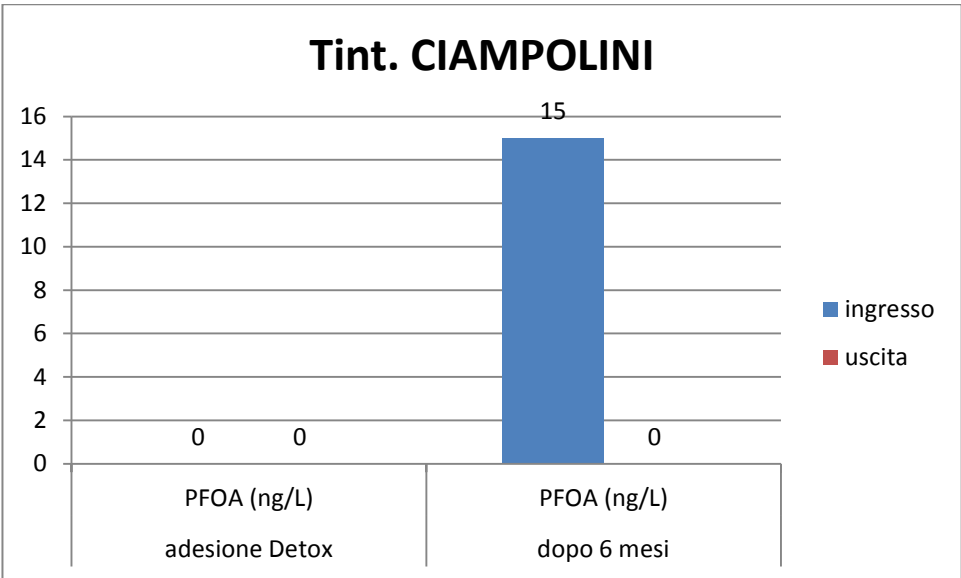
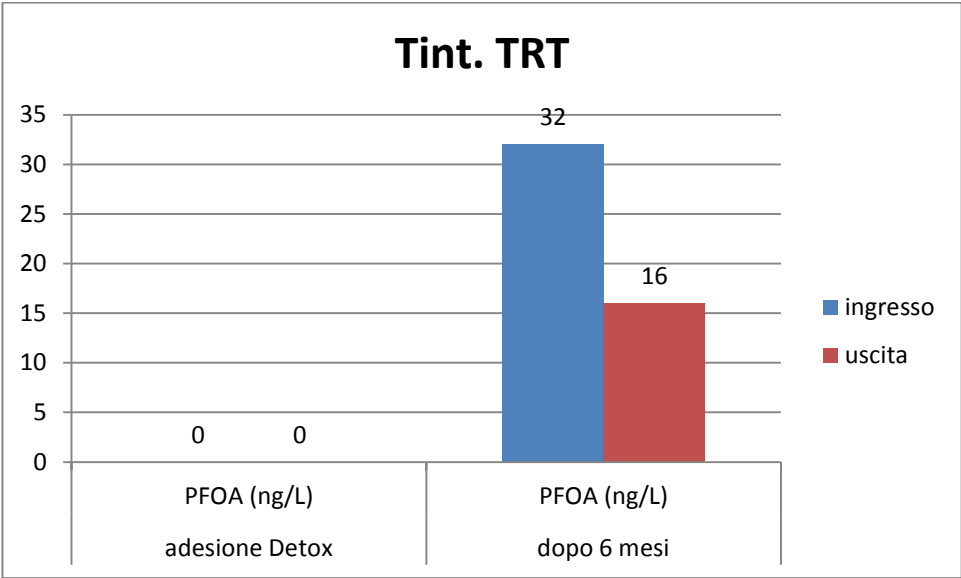




Analisi di monitoraggio delle acque input/output

Al fine di tenere sotto controllo il raggiungimento dell'obiettivo di eliminazione dei PFC sono state condotte delle analisi di monitoraggio delle acque ingresso e uscita delle aziende interessate effettuate nei mesi di giugno/luglio 2016.

Analisi di Monitoraggio PFC		
Azienda	PFC acqua ingresso	PFC acqua uscita
Tintoria TRT	32 ng/L PFOA	16 ng/L PFOA
Tintoria CIAMPOLINI	15 ng/L PFOA	NR
Tintoria JERSEY-MODE	13 ng/L PFOA 18 ng/L PFBA	11 ng/L PFOA



I risultati delle analisi delle acque input/output (sia le analisi iniziali sia le prime analisi intermedie) confermano i primi monitoraggi effettuati presso GIDA e confermano che le aziende aderenti a Detox non immettono nuovo inquinamento da PFC nei loro effluenti di scarico

2) ANALISI DI AUSILIARI / PRODOTTI CHIMICI

Le aziende produttrici di chemicals hanno sottoposto ad analisi per la ricerca di PFC i loro formulati per idrorepellenza.

Azienda	N° formulati testati	Presenza PFC
Daykem	6	NO
Achimo	L'azienda ormai da diversi anni non acquista più prodotti a base di resine fluorocarboniche. Al momento, l'azienda sta lavorando ad una nuova formulazione per un prodotto idrorepellente privo di PFC	

3) ANALISI DI TESSUTI TRATTATI CON "IDROREPELLENTE"

Le aziende produttrici di articoli idrorepellenti o comunque con finiture a base di resine fluorocarboniche hanno eseguito test per la ricerca dei PFC

Azienda	N° articoli testati	Presenza PFC
Bellucci	1	NO
Emmetex	2	NO
TRT	2	NO
Bemiva	18	NO

4) VALUTAZIONE PERFORMANCES

Uno dei maggiori problemi da affrontare nella messa in commercio di prodotti idrorepellenti privi di PFC è quello di garantire al cliente finale le stesse performances di repellenza rispetto ad articoli trattati con resine fluorocarboniche.

L'azienda Daykem, in collaborazione con altre aziende del distretto, ha eseguito uno studio approfondito sulla performances di tessuti trattati con idrorepellenti privi di PFC.

Le performances sono state valutate eseguendo prove di repellenza (spray test) sui tessuti trattati tal quali e dopo vari lavaggi sia ad acqua che a secco.

I risultati ottenuti sono riportati nel documento disponibile al seguente link:
<http://www.daykem.it/wp-content/uploads/2012/11/Sostituzione-pfc-case-study-daykem.pdf>

Azioni di miglioramento

Le azioni di miglioramento da intraprendere sono:

1-analisi continua di altri articoli (tessuti, materie prime, prodotti chimici) per assicurare la completa assenza di PFC nella filiera di lavorazione

2-monitoraggio più frequente delle acque di scarico delle aziende per il parametro PFC.

Questo tipo di azione può essere inquadrata nell'accordo GIDA-CTN in modo da monitorare in maniera approfondita le acque di riciclo fornite dal depuratore e di conseguenza anche le acque di scarico delle aziende

Conclusioni

Le produzioni eseguite dalle aziende del distretto si contraddistinguono ad oggi per il non uso di resine contenenti PFC. Ovviamente l'azione di controllo deve essere estesa a tutte le fasi della supply chain.

La presenza di PFC nelle acque di scarico è dovuta essenzialmente alla presenza degli stessi PFC nelle acque in ingresso provenienti dal depuratore consortile.

Si ricorda però che l'utilizzazione (da parte delle aziende aderenti a Detox) di acque di processo costituite da acque di riciclo rappresenta un comportamento estremamente virtuoso e sostenibile, in quanto permette di diminuire vistosamente il consumo di una risorsa naturale preziosa come l'acqua di falda.

Questa situazione particolare del distretto di Prato è stata perfettamente compresa da tutte le parti all'atto della sottoscrizione dell'impegno Detox, ed ha permesso l'utilizzazione di questo tipo di acqua alle imprese del distretto, con la consapevolezza che l'incremento numerico delle imprese Detox, porterà ad un naturale miglioramento della qualità delle acque reflue, e di conseguenza delle acque di riciclo utilizzate. Rimane ovviamente la necessità e l'obbligo, da parte delle imprese Detox, di monitorare i loro processi compresa la qualità di questo particolare tipo di acque