

Sustitución de PFOS

y sustancias relacionadas



Centro Nacional de Referencia sobre
Contaminantes Orgánicos Persistentes

Contenidos

1. ¿Qué son los sulfonatos de perfluorooctano y sustancias relacionadas?
2. Regulación: Finalidades aceptadas
Usos permitidos
3. Presentación de alternativas según el Convenio de Estocolmo.
4. Alternativas posibles de sustitución ya comercializadas.
5. Futuras medidas.

Ácido sulfónico de perfluorooctano, sus sales y fluoruro de sulfonilo de perfluorooctano

Ácido sulfónico de perfluorooctano CAS: 1763-23-1

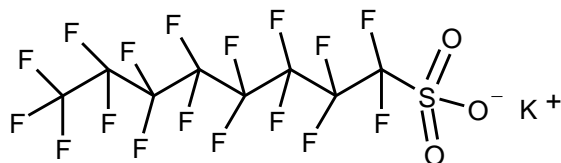
Nombre CAS: Octanosulfonato, 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadecafluoro

El anión de sulfonato de perfluorooctano no tiene asignado un número de registro del Chemical Abstracts Service y que no se da en el medio ambiente en forma de anión, pero que el ácido de sulfonato de perfluorooctano y sus sales que se incluyen en la propuesta tienen asignados los números de registro del Chemical Abstracts Service siguientes:

Sales del sulfonato de perfluorooctano, PFOS

	CAS
a) Potasio	2795-39-3
b) Litio	29457-72-5
c) Amoníaco	29081-56-9
d) Sal de dietanolamina	70225-14-8

Propiedades físico-químicas



Sal de potasio

Punto de fusión	> 400 °C
Punto de ebullición	No mensurable
Densidad relativa (agua)	
Solubilidad en agua	519 mg/L (20 ± 0,5 °C) 680 mg/L (24 - 25 °C)
Presión de vapor a 25 °C	3,31 x 10 ⁻⁴ Pa
Coefficiente de partición octanol/agua, log Kow	No mensurable
Apariencia a temperatura y presión normales	Polvo blanco
Coefficiente de partición aire - agua	< 2 x 10 ⁻⁶
Constante de Henry	3,09 x 10 ⁻⁹ atm m ³ /mol agua pura

Algunas características importantes:

- Los compuestos organofluorados se encuentran globalmente en el medio ambiente.
- Los sustituyentes perfluoroalquilo resisten la desfluoración.
- Algunos compuestos fluorados se oxidan en la troposfera, dando compuestos no volátiles, como ácido trifluoracético.
- Además, algunos compuestos volátiles se transforman en no volátiles en la biosfera.

Legislación

Directiva 2006/122/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de diciembre de 2006, por la que se modifica por trigésima vez la Directiva 76/769/CEE del Consejo, relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados miembros que limitan la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos (sulfonatos de perfluorooctano) (DOCE L 372, de 27 de diciembre de 2006).

Objeto: restringir la comercialización y el uso de PFOS, cubriendo la mayor parte de riesgos de exposición.

Restricciones: procesos de cromado mediante la utilización de PFOS. Deben restringirse al máximo las emisiones resultantes de estos procesos aplicando las mejores técnicas disponibles y tomando plenamente en consideración toda la información pertinente que figura en el documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles para el tratamiento superficial de metales y plásticos, tal y como hayan sido desarrolladas para su utilización con arreglo a la Directiva 96/61/CE del Consejo, de 24 de septiembre de 1996, relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación (5) (Directiva IPPC).

Las restricciones deben aplicarse a todos los productos y artículos a los que se añadan PFOS de forma intencionada, teniendo en cuenta que se han podido añadir los PFOS solo a determinadas partes diferenciadas o se han podido incluir en el revestimiento de determinados productos y artículos. Los productos y artículos semiacabados que contienen PFOS se someten a restricción también para proteger el medio ambiente.

Prohibiciones: PFOS y las sustancias afines como sustancias o componentes de preparaciones en concentraciones iguales o superiores a 0,005%, en productos y artículos semiterminados a un nivel de 0,1% excepto para los textiles o los materiales recubiertos, para los que la cantidad restringida de PFOS será 1 µg/m².

Legislación

ORDEN PRE/374/2008, de 31 de enero, por la que se modifica el Anexo I del Real Decreto 1406/1989, de 10 de Noviembre, por el que se imponen limitaciones a la comercialización y al uso de ciertas sustancias y preparados peligrosos (sulfonatos de perfluorooctano-PFOS).

El Real Decreto 1406/1989, de 10 de Noviembre, por el que se imponen limitaciones a la comercialización y al uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos. Se aprobó de acuerdo con la normativa de la Unión Europea que regula esta materia, fundamentalmente la Directiva 76/769/CEE del Consejo, de 27 de Julio de 1976, relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados miembros que limitan la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos, y por el conjunto de sus posteriores modificaciones y adaptaciones al progreso técnico.

El citado Real Decreto ha experimentado numerosas modificaciones en su Anexo I, como consecuencia de la evolución de la normativa comunitaria en la materia y de la necesidad de aumentar los niveles de protección de la salud humana y del medio ambiente.

Recientemente se ha publicado la Directiva 2006/122/CEE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 12 de Diciembre de 2006, por la que se modifica por trigésima vez la Directiva 76/769/CEE del Consejo, relativa a la aproximación de las disposiciones legales, reglamentarias y administrativas de los Estados miembros que limitan la comercialización y el uso de determinadas sustancias y preparados peligrosos (sulfonatos de perfluorooctano).

Finalidades aceptadas

SC-4/17: Inclusión del ácido sulfónico de perfluorooctano, sus sales y el fluoruro de sulfonilo de perfluorooctano.

- Creación de imágenes ópticas;
- Revestimientos de fotorresistores y antirreflectivos para semiconductores;
- Agente decapante para semiconductores compuestos y filtros de cerámica;
- Fluídos hidráulicos para la aviación;
- Laminado metálico (laminado metálico duro) únicamente en sistemas en que la salida controla la entrada;
- Determinados dispositivos médicos (como las capas de copolímeros de etileno tetrafluoroetileno (ETFE) y la producción de ETFE radioopaco, dispositivos médicos de diagnóstico in vitro, y filtros de color CCD);
- Espumas contra incendios;
- Cebos para el control de hormigas cortadoras de hojas *Atta spp.* y *Acromyrmex spp.*

Usos permitidos

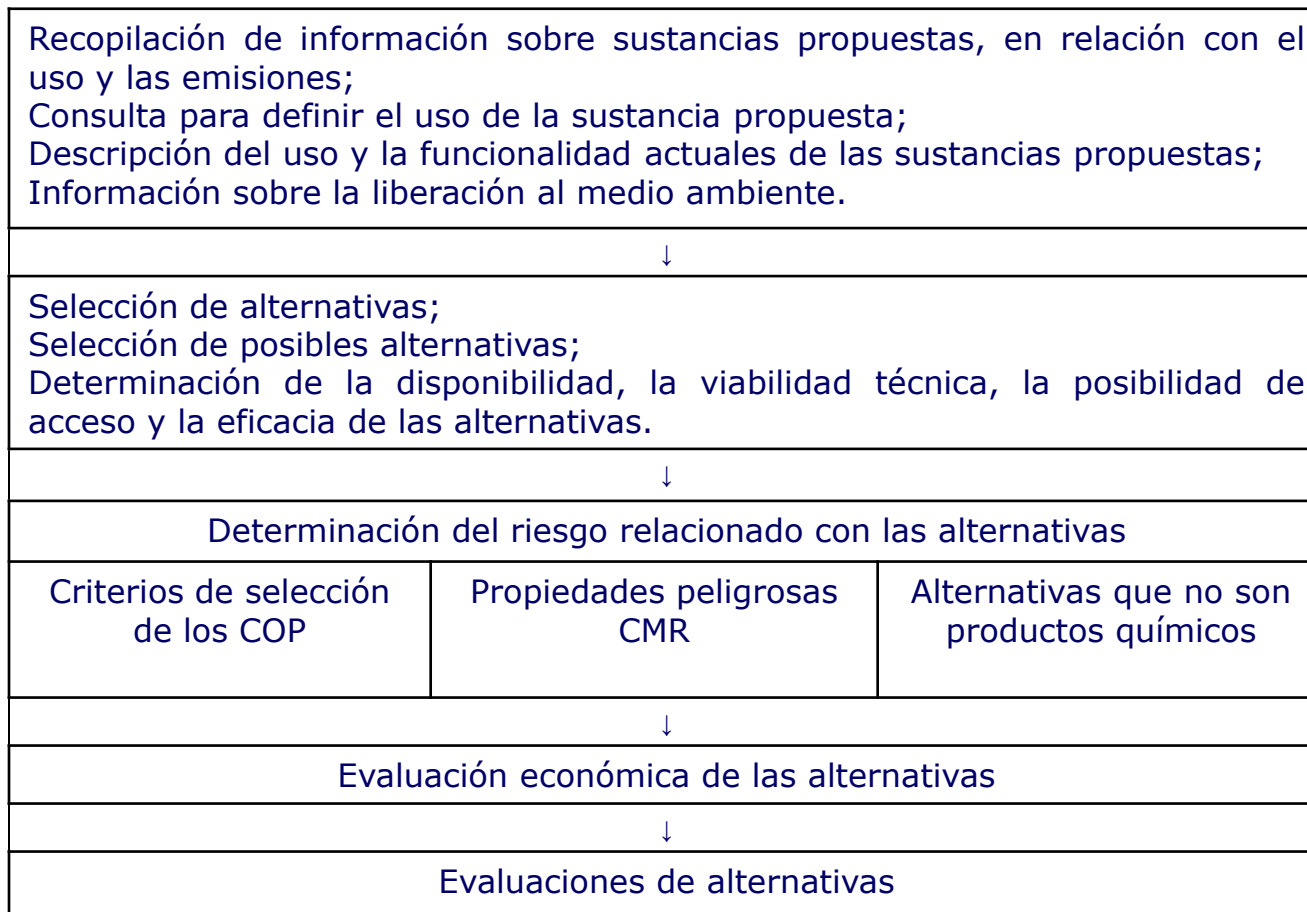
- Fotomáscaras en las industrias de semiconductores y pantallas de cristal líquido (LCD);
- Laminado metálico (laminado metálico duro);
- Laminado metálico (laminado metálico decorativo);
- Partes eléctricas y electrónicas para algunas máquinas impresas y fotocopiadoras a color;
- Insecticidas para el control de hormigas de fuego rojas importadas, y termitas;
- Producción de petróleo por medios químicos;
- Alfombras;
- Cuero y ropa;
- Textiles y tapizados,
- Papel y envoltorios;
- Revestimientos y aditivos para revestimientos;
- Caucho y plásticos.

Procedimiento para la presentación de alternativas según el Convenio de Estocolmo

Para la sustitución de una sustancia afín del PFOS por otro producto químico o sistema alternativo tendrán que considerarse factores como:

- viabilidad técnica;
- costos, incluidos los costos relacionados con el medio ambiente y la salud;
- eficacia;
- riesgos;
- disponibilidad y posibilidad de acceso.

Procedimiento para la presentación de alternativas según el Convenio de Estocolmo



Presentación de alternativas según el Convenio de Estocolmo

UNEP/POPS/POPRC.5/6.

Usos del PFOS y sus derivados cuando se dispone de alternativas.

- Los sulfonatos de alquilo perfluorados (PFAS) en artículos, son un problema para todo país que importe artículos que contengan PFAS; el PFAS ni siquiera se fabrica o importa en ese país.

Presentación de alternativas según el Convenio de Estocolmo

Impregnación textil y protección de superficies

En la industria textil, los productos químicos polifluorados (PFC) se utilizan para impermeabilizar ropa para todo tiempo, sombrillas, bolsas, velas, tiendas de campaña, parasoles, toldos, tapicería, cuero, calzado, alfombras, esteras y moquetas, etc. contra el agua, el aceite y el polvo.

Antes del año 2000, un 47% del PFOS se utilizaba en la UE en la industria textil. Después se impusieron prohibiciones en muchos países, y el **PFOS ha sido sustituido fundamentalmente por fluorotelómeros y análogos de cadena corta y también con productos químicos que no contienen flúor.**

Presentación de alternativas según el Convenio de Estocolmo

Impregnación de envases (papel y cartón)

Los productos químicos fluorados se utilizan en la industria del papel para producir papel impermeable al agua y a la grasa. Los derivados del PFOS se han utilizado tanto en aplicaciones que tienen contacto con los alimentos (platos, envases de alimentos, etc.), como en otras aplicaciones (cartones plegables, papel de filtro, etc.).

Antes del año 2000, un 32% del uso total del PFOS en la UE se destinaba al papel. Actualmente no se permite utilizar el PFOS para el papel en la UE y se sustituye fundamentalmente con otros productos químicos fluorados.

Agentes de limpieza, ceras y pulimentos para vehículos y pisos

Los surfactantes fluorados se utilizan ampliamente en productos para pulir pisos a base de agua. Los derivados del PFOS se han utilizado históricamente como surfactantes en diversos productos de limpieza industriales y domésticos para aumentar la humedad y enjuagar, como ceras para automóviles, limpiadores alcalinos, limpiadores de dentadura postiza y champús, pulimentos de piso, líquidos lavavajillas y para lavar autos. Los derivados del PFOS siempre se han utilizado en limpiadores de manchas de alfombras.

Presentación de alternativas según el Convenio de Estocolmo

Recubrimiento, pintura y barniz de superficies

Históricamente, los derivados del PFOS se han utilizado en revestimientos, pinturas y barnices para reducir la tensión superficial, por ejemplo para humedecer substratos, nivelar, como agentes dispersantes, y para aumentar las propiedades esmaltantes y antiestáticas (antes del año 2000, un 18% del uso total del PFOS en la UE). Se pueden usar como aditivos en colorantes y en la tinta, por ejemplo como generadores de espuma. También se pueden utilizar como agentes para triturar pigmentos o para combatir problemas de la flotación de pigmentos.

Producción de petróleo y minería

Los derivados del PFOS se pueden usar como surfactantes en la industria petrolera y minera para aumentar la recuperación del petróleo o el gas de los pozos, como inhibidores de la evaporación de la gasolina, del combustible de motores a reacción y de los solventes de hidrocarburos, y para aumentar la cantidad que se recupera en las minas de cobre y de oro.

Presentación de alternativas según el Convenio de Estocolmo

Industria de la fotografía

Los compuestos relacionados con el PFOS se utilizan en el proceso de fabricación de películas, papel de fotografía y placas. Estos compuestos repelen el polvo, controlan la fricción, reducen la tensión superficial y la electricidad estática. Debido al aumento del uso de cámaras digitales, se ha reducido el uso de películas y, por consiguiente, no cabe esperar que aumente el uso del PFOS.

Partes eléctricas y electrónicas

Los productos químicos basados en el PFOS se utilizan en la fabricación de muchos equipos eléctricos y electrónicos, como cámaras digitales, teléfonos celulares, impresoras, escáners, comunicaciones por satélite y sistemas de radas, etc. Los compuestos relacionados con el PFOS en esos usos son productos químicos de procesos y los productos finales prácticamente no contienen PFOS.

Presentación de alternativas según el Convenio de Estocolmo

Industria de semiconductores

El PFOS reduce la tensión superficial y la reflexión de las soluciones de grabado químico, lo cual es importante para la fotolitografía precisa en la industria de semiconductores (resinas fotosensibles y máscara fotográfica) para conformación ultrafina de modelos y supresión de reflejos. Los compuestos relacionados con el PFOS en esos usos son productos químicos de procesos y los productos finales prácticamente no contienen PFOS.

Fluidos hidráulicos para la aviación

Los aceites hidráulicos con un contenido (cerca de 0,1%) de sulfonato de perfluorooctano de potasio se han utilizado tanto en la aviación civil como en la militar desde los años setenta para prevenir la evaporación, los incendios y la corrosión.

Plaguicidas

La sulfonamida de *N*-etilperfluorooctano es un surfactante y plaguicida contra el comején, la cucaracha y otros insectos reptantes. Los fluorosurfactantes también se pueden usar como surfactante "inerte" (intensificador) en productos plaguicidas. El uso en la fabricación de cebos para hormigas y en insecticidas contra escarabajos y hormigas es obsoleto en la UE y la EPA de los EE.UU., pero se mantiene en otros países (China y Brasil).

Presentación de alternativas según el Convenio de Estocolmo

Dispositivos médicos

Cerca del 70% de los videoendoscopios del mundo contienen un filtro de color CCD que contiene una pequeña cantidad de PFOS. El PFOS se utiliza también como dispersante eficaz cuando se incorporan agentes de contraste en una capa de copolímeros de tetrafluoroetileno de etileno (ETFE). El PFOS desempeña una función esencial en la producción de ETFE radioopaco, que permite lograr niveles de exactitud y precisión requeridos en los dispositivos médicos (por ejemplo, catéteres radioopacos, como los utilizados en angiografía y los catéteres insertables).

Enchapado de metales

Hay que hacer una distinción en relación con la utilización del PFOS en el enchapado de cromo con fines decorativos, para lo cual se dispone de nuevas tecnologías que no utilizan PFO, y en el enchapado de metales duros. El uso del PFOS como agente humectante para galvanoplastia con cromo duro se ha considerado esencial, por lo que este uso está exento de las prohibiciones impuestas al PFOS que ya se están aplicando en algunos países.

Espumas anti-incendios

Las espumas extintoras de incendios con fluorosurfactantes son muy eficaces para un incendio de combustible líquido en los aeropuertos o las refinerías/depósitos de petróleo. Actualmente, la mayoría de las espumas extintoras de incendios no se fabrican con PFOS sino telómeros/productos fluoroquímicos. En muchos países hay existencias de espumas extintoras de incendios que contienen PFOS.

Presentación de alternativas según el Convenio de Estocolmo

Sustancias y procesos alternativos; tecnología y costos

Posibles productos químicos, procesos o productos alternativos para distintos usos. Si no se dispone de un producto químico alternativo, ¿se puede cambiar el proceso o el producto? ¿Es esencial ese producto? El análisis consiguiente versaría sobre la evaluación de la viabilidad técnica y la durabilidad de las alternativas para diferentes aplicaciones, la evaluación socioeconómica de las alternativas, las diferencias entre las sucursales, el tamaño de la empresa, los países y las regiones; la necesidad del producto; las restricciones económicas y los costos para la sociedad. Por último, se mencionarán los aspectos que atañen al medio ambiente, a la salud y a la seguridad. Con frecuencia faltan datos públicos en relación con las propiedades ambientales de las alternativas comparadas con el propio PFOS, que es también una de las razones por las cuales no es conveniente aplicar criterios de selección rígidos.

Impregnación textil y protección de superficies

Las alternativas al PFOS en la industria textil son fundamentalmente otros compuestos polifluorados, es decir sustancias a base de sulfonato de perfluorobutano (PFBS), polímeros a base de telómeros fluorados o politetrafluoroetileno (PTFE); productos a base de siliconas; y una mezcla de siliconas y de cloruro de estearamidometilpiridina, ocasionalmente junto con carbamida (urea) y resina de melamina.

Presentación de alternativas según el Convenio de Estocolmo

Impregnación de envases (papel y cartón)

Las posibles alternativas indicadas son sustancias a base de telómeros y compuestos de fosfato de polifluoroalquilo o del tipo fosfonato, pero antes de que se introdujera el PFOS ya existía el papel impermeable a las grasas.

Agentes de limpieza ceras y pulimentos para vehículos y pisos

Dado que los compuestos fluorados tienen la misma función en las ceras y en las pinturas, cabe la posibilidad de utilizar los mismos sustitutos que utiliza la industria de pinturas y barnices. Las alternativas posibles indicadas para los agentes de limpieza, las ceras y los pulimentos de pisos son diferentes compuestos de C4-perfluorado, surfactantes a base de telómeros y polímeros, poliéteres fluorados y un cambio a ceras más suaves que no requieren el uso de compuestos de PFOS.

Pinturas y barnices

Los surfactantes fluorados suelen ser mucho más costosos que las alternativas comparadas con otros surfactantes. Por esa razón, los fluorosurfactantes son los únicos utilizados con fines especiales en pintura y barnices, cuando es necesario obtener una tensión superficial baja y donde otras alternativas no pueden lograrlo, por ejemplo en un producto que requiera una superficie sumamente tersa.

Presentación de alternativas según el Convenio de Estocolmo

Pesticidas

No están claras las alternativas que se utilizan en países que han prohibido los plaguicidas a base de PFOS utilizados contra las hormigas cortadoras de hojas. Las posibilidades pueden incluir cebos para hormigas con S-metopreno y piriproxifeno y compuestos de piperonilo sintético. Otros compuestos utilizados como alternativas se consideran mucho más tóxicos para la salud y el medio ambiente.

Producción de petróleo y minería

Actualmente no se dispone de información sobre alternativas en la industria del petróleo y la minería, pero como en muchos países estas industrias no requieren el uso del PFOS, deben existir procesos alternativos que no requieren el PFOS.

Industria de la fotografía y creación de imágenes

Hasta el momento no se conocen alternativas para algunos de los usos exentos de los compuestos relacionados con el PFOS en la industria de la fotografía, por ejemplo, surfactantes, agentes de control de cargas electrostáticas, agentes de control de la fricción, agentes repelentes de la suciedad y agentes de control de la adhesión para mezclas utilizadas en recubrimientos aplicados a películas, papel y placas de impresión. Las propiedades que tienen que tener esas alternativas son capacidad de tensión superficial dinámica, propiedad antiestática, solubilidad, fotoinactividad y estabilidad frente al calor y los productos químicos.

Presentación de alternativas según el Convenio de Estocolmo

Partes eléctricas y electrónicas

Los usos históricos han sido correas y rodillos de impresoras y copiadoras. Para la mayoría de ellas, las alternativas no son bien conocidas o están todavía en ensayo. La industria ha señalado varios usos para los que no se dispondrá de alternativas en lo inmediato, por ejemplo, correa de transferencia intermedia y rodillos de PFA para copiadoras e impresoras a color.

Industria de semiconductores

Hacen falta pequeñas cantidades de compuestos a base de PFOS para la fabricación de pastillas de semiconductores durante las aplicaciones críticas en fotolitografía:

- resinas fotosensibles como generadores fotoácidos y/o surfactantes; y
- supresores de reflejos como surfactantes de rendimiento excepcional.

Fluidos hidráulicos para la aviación

En estos momentos no hay certidumbre acerca de las alternativas para los fluidos hidráulicos utilizados en la aviación. Existen fluidos hidráulicos para la aviación que no contienen productos químicos fluorados. Se pueden utilizar también productos químicos fluorados distintos del PFOS. Han pasado 30 años desde que comenzó la búsqueda de alternativas y se han realizado ensayos con unos 2500 compuestos. Sin embargo, se dice que ni los fluorotelómeros ni los productos químicos no fluorados que se han ensayado cumplen los requisitos establecidos ni las normas de seguridad.

Presentación de alternativas según el Convenio de Estocolmo

Dispositivos médicos

Técnicamente es posible producir filtros CCD que no contengan PFOS utilizables en el nuevo equipo. Sin embargo, los 200.000 endoscopios existentes usan filtros que contienen PFOS. La eliminación gradual de los actuales endoscopios permitirá el uso de equipo que no utilice PFOS.

Enchapado metálico

La asociación industrial ZVO de Alemania expone la disponibilidad de productos alternativos que no utilizan PFOS de 10 proveedores alemanes. Tres de esas alternativas son productos químicos fluorados y siete son productos químicos que no contienen flúor. No se dispone de información exacta acerca de cuáles son esos productos químicos. Los 10 productos se pueden utilizar para cromado decorativo, para el cual ya existen procesos alternativos a base de cromo (III).

Espumas extintoras anti-incendio

Fabricantes, distribuidores y usuarios de agentes extintores de incendios que son espumas acuosas que forman una película y sus componentes han creado una asociación comercial sin fines de lucro, Fire Fighting Foam Coalition (FFFC). La FFFC ayuda a garantizar la difusión de información exacta a las industrias acerca de las alternativas del PFOS, que incluyen productos basados en los telómeros.

Presentación de alternativas según el Convenio de Estocolmo

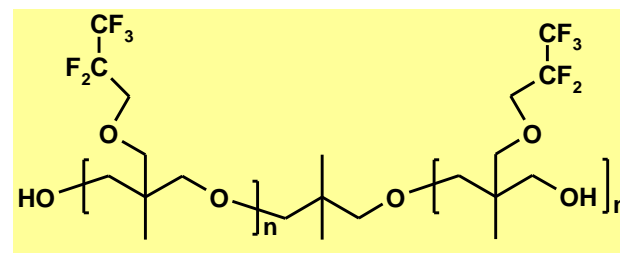
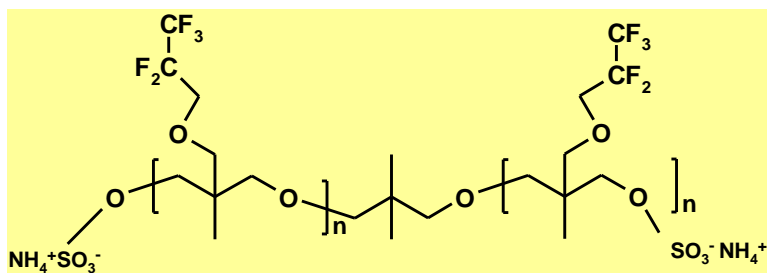
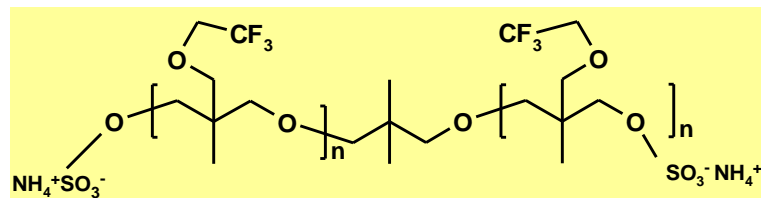
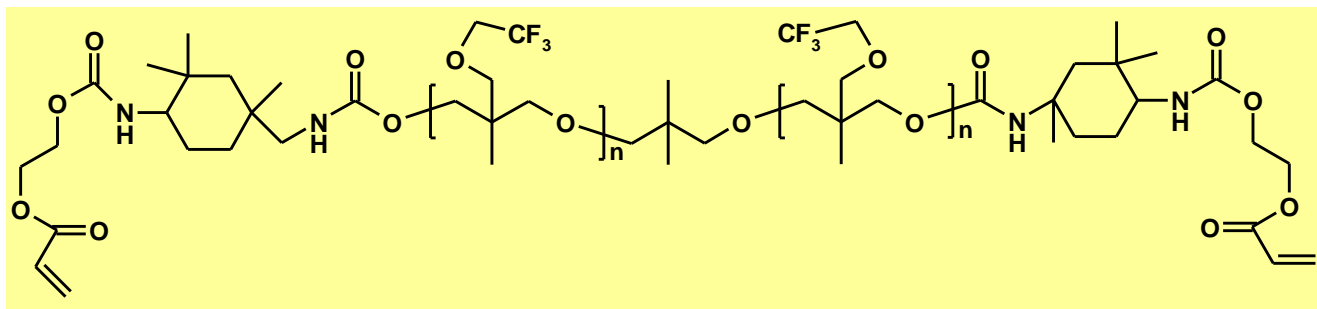
Descripción de las propiedades de seguridad e higiene ambiental de sustancias alternativas

Sulfonatos de perfluoroalquilo de cadenas más cortas	No se han comunicado efectos graves para la seguridad, pero los datos son limitados. Se detecta en el medio acuático.
Fluorotelómeros y perfluorofosfatos	Los fluorotelómeros son las alternativas más comunes de los compuestos de PFOS. Existen algunos datos sobre los efectos adversos en animales de experimento y en pruebas de laboratorio. Se detectan muchísimos en el medio ambiente y la fauna y flora silvestre.
Poliéteres fluorados	Los poliéteres fluorados parecen tener una tensión superficial más baja. La toxicidad aguda es baja pero puede irritar la piel y el sistema respiratorio. Es sumamente persistente.
Ketonas de perfluoroalquilo de cadenas más cortas	Hay pocos datos sobre los efectos en la salud y el medio ambiente.
Copolímeros fluorados	Por regla general, los polímeros tienen baja disponibilidad/absorción y poca toxicidad, pero no hay datos suficientes.
Polímeros de silicona	Peligrosos al ser inhalados y durante la exposición pueden inducir graves daños a los ojos y son tóxicos para los organismos acuáticos, además se bioacumulan. No hay datos suficientes.
Aromáticos propilados	Los compuestos de bifenilos y naftaleno isopropilado son sustancias irritantes. Los compuestos de bifenilo pueden producir sensibilización de la piel o dermatitis. Los bifenilos y los naftalenos pueden bioacumularse.
Sulfosuccinatos	Los sulfosuccinatos son irritantes para los ojos, la piel y el sistema respiratorio. El sulfosuccinato di (2-etilhexilo) es fácilmente biodegradable y es probable que no se bioacumule, pero es peligroso para los organismos acuáticos.
Cloruro de estearamidometilpiridina	Hay pocos datos sobre los efectos en la salud y el medio ambiente
Éter sulfato poliglicol de alcohol graso	Es sumamente tóxico si se ingiere, pero no se considera que cause irritación. Se biodegrada de inmediato y no parece ser tóxico para los organismos acuáticos.

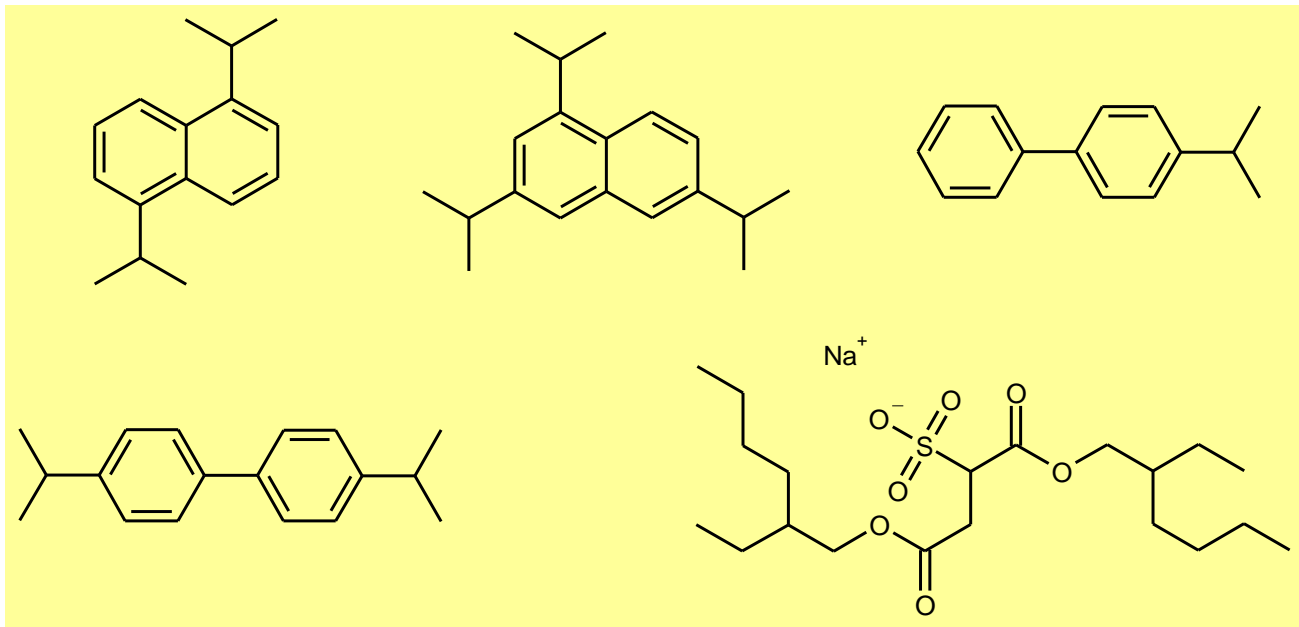
Alternativas de posibles sustitución ya comercializadas

Compuesto alternativo	Usado en / usado para
Poliéter de fluoroalquilos con CF_3 or C_2F_5	Surfactante y fluído, nivelante y aditivo humectante para recubrimiento. También usado como abrillantador.
Sulfonato de perfluorobutano sulfonato (PFBS) o basados en diferentes fluorotelómeros C4	Pinturas y recubrimientos para la industria. Recubrimiento electrónico. Limpiador industrial y comercial. Para limpiar los residuos de soldadura. Aplicaciones desengrasantes.
Compuestos aromáticos polipropilados (naftalenos o bifenilos)	Agentes repelentes del agua para sistemas de protección contra el óxido, pinturas marinas, recubrimientos, etc.
Alcoholes alifáticos (sulfosuccinato y alcohol etoxilado graso)	Nivelantes y agentes humectantes.
Sulfosuccinato	Pinturas y recubrimientos industriales; agentes humectantes para aplicaciones de base acuosa, por ej. Imprimación de maderas.
Sulfosuccinato	Pinturas y recubrimientos industriales para la industria: agentes dispersantes acuosos.
Polímeros de silicona	Agentes humectantes para pinturas y la industria de tintas.
Dodecafluoro-2-metilpentan-3-ona ($CF_3-CF_2-C(O)-CF(CF_3)_2$)	Fluido anti-incendios.
Fluorocompuestos C6 (predominantemente 80%)	Espumas anti-incendios.

Alternativas de posibles sustitución



Alternativas de posibles sustitución



Enlaces

Convenio de Estocolmo



<http://chm.pops.int>

Centro Nacional de Referencia sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes



<http://www.cnrcop.es>