

Prospettive nell'impiego del bromo e derivati

di Valeria Spada, Caterina Tricase

Il bromo è un elemento molto abbondante in natura. Attualmente trova impiego in una grande varietà di prodotti chimici, fra i quali i più importanti sono i ritardanti di fiamma, per le loro proprietà di resistenza al fuoco. In molti Paesi si sono manifestati timori sui pericoli per la salute umana e l'ambiente associati all'uso dei ritardanti di fiamma bromurati. I derivati chimici del bromo sono inoltre utilizzati come biocidi, pesticidi e prodotti farmaceutici.

Il cloro, il bromo e lo iodio, oltre al fluoro e all'astato, sono elementi chimici della famiglia degli alogeni. I primi tre, in particolare, hanno alcune proprietà chimiche e fisiche simili, che portano all'ottenimento di derivati anche con applicazioni comuni. I volumi di produzione a livello mondiale sono, tuttavia, molto differenti: essi sono stati nell'anno 1999 pari a 39,7 Mt per il cloro, un prodotto chimico di massa, 510 kt per il bromo, un prodotto chimico con un futuro al momento incerto, e 19,3 kt per lo iodio, un prodotto chimico speciale, considerato minerale strategico. Molti derivati chimici di uso commerciale si ottengono dall'impiego di uno o più dei suddetti elementi.

Precedenti analisi si sono interessate al cloro e ai suoi derivati (alcuni contenenti anche bromo e fluoro) evidenziando i problemi riguardanti la tossicità di molti degli stessi e stimolando il dibattito a livello internazionale per l'eventuale messa al bando delle loro applicazioni [1].

Negli anni recenti anche il bromo è stato oggetto di un vasto e approfondito dibattito circa la sicurezza del suo impiego e di quella dei suoi derivati. Ciò ha sollecitato, nell'ottobre dell'anno 1997, i produttori di bromo a costituire il Bromine Science and Environmental Forum (Bsef), con il fine di condurre ricerche e acquisire informazioni a livello mondiale

sull'uso dei prodotti bromurati. Attualmente il dibattito si è in parte attenuato, in quanto alcune importanti utilizzazioni del bromo, come per gli additivi della benzina e per gli halon, sono scomparse.

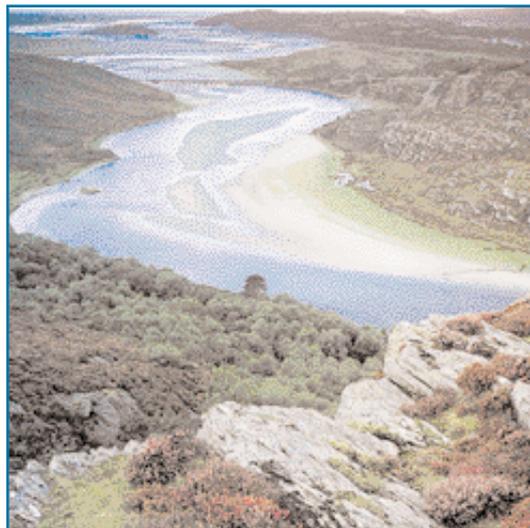
Continua, tuttavia, l'attenzione verso il potenziale di distruzione dello strato di ozono atmosferico dei prodotti organobromurati usati come pesticidi, in particolare il noto fumigante bromuro di metile.

Per la maggior parte di altri usi, soprattutto per i ritardanti di fiamma, per i fluidi per perforazione dei pozzi petroliferi e per il trattamento delle acque, è previsto, invece, un andamento crescente: ciò porterà all'aumento della domanda complessiva di bromo, a meno che non siano introdotte, nel frattempo, restrizioni legislative nel suo impiego e in quello dei suoi derivati chimici.

Nel presente studio sono analizzate le possibili alternative e le innovazioni che si stanno introducendo in questo settore, sulla base delle caratteristiche tecniche del bromo, alcune delle quali fanno prevedere la crescita dei consumi ed altre, invece, il declino totale [2].

Riserve e risorse

Il bromo si può estrarre dall'acqua di mare, che ne contiene in media 0,065-0,075 g/l e dalle salamoie interne, come quelle



dei laghi, che rappresentano attualmente le riserve più concentrate ed economicamente convenienti.

Le più promettenti sono quelle del Mar Morto in Israele (in cui sono presenti circa 4 g/l di bromo per litro di acqua in superficie e più di 12 g/l nell'effluente derivante dalla produzione di potassio del Mar Morto), che si stima contengano circa un Gt di bromo.

Nella Tabella 1 sono riportati i dati, espressi in kt, relativi alle principali riserve stimate¹ di bromo nel mondo e la loro natura. Come si può notare, oltre alle fonti naturali, una parte non trascurabile di bromo deriva dalle acque madri di rifiuto per la produzione del cloruro di sodio e del potassio dall'acqua di mare.

Le salamoie, in cui il bromo è presente

V. Spada, C. Tricase, Facoltà di Economia - Università degli Studi di Foggia - Via IV Novembre, 1 - Foggia - v.spada@unifg.it - c.tricase@unifg.it.

Tabella 1 - Riserve di bromo nel mondo (stime in kt)

Paese	Natura delle riserve di bromo	Quantità
Azerbaijan	Salamoie sotterranee	300
Repubblica Popolare di Cina	Salamoie sotterranee	nd
Francia	Acqua di mare (a)	1.600
Giappone	Acqua di mare	820
India	(b)	-
Israele	(c)	-
Italia	(b)	-
Regno Unito	(b)	-
Spagna	Miniere sotterranee	1.400
Stati Uniti d'America	Salamoie di giacimenti	11.000
Turkmenistan	Miniere sotterranee	700
Ucraina	Miniere sotterranee	400

(a) Oltre che da acque madri di rifiuto della produzione di potassio dalle miniere

(b) Acque madri di rifiuto di acqua di mare per la produzione del sale

(c) Acque madri di rifiuto della produzione di potassio dalle salamoie

nd: dato non disponibile

Fonte: [3]

come bromuro di sodio (NaBr), sono riscaldate a circa 90 °C e trattate con cloro (occorre circa 1 kg di cloro per ottenere circa 2-2,2 kg di bromo) per ossidare gli ioni di bromo. Il bromo elementare è poi separato dalla soluzione della salamoia con vapore ("debromurazione a caldo", tecnologia adatta per salamoie grezze, contenenti più di 1 g di bromo per litro) o aria ("debromurazione a freddo", sistema più economico, per salamoie grezze che contengono meno di 1 g di bromo per litro, cioè acqua di oceano). Il bromo grezzo - contenente acqua, cloro e materiale organico - è purificato, in genere per distillazione, e poi

essiccato con acido solforico concentrato. Dalle salamoie se ne recupera circa il 95%. La maggior parte della capacità produttiva mondiale di bromo, superiore a 665 kt nell'anno 1997, è suddivisa fra tre società: la Great Lakes Chemical Corporation (32,6%) e la Albemarle Chemical Corporation (21,1%) negli Stati Uniti d'America² e la Dead Sea Bromine Company (28,6%) in Israele. Ogni produttore è fortemente integrato e produce numerosi derivati chimici bromurati finali e vari intermedi, sia dal bromo (Br) sia dall'acido bromidrico (HBr)³. Quest'ultimo, se prodotto in eccesso, può essere neutralizzato e riciclato o venduto.

La produzione di bromo e derivati è concentrata solo in alcune località degli Stati Uniti d'America e di Israele ed i mercati di esportazione dei prodotti bromurati rappresentano una parte rilevante dell'attività delle industrie.

Queste subiscono frequenti trasformazioni a livello produttivo, organizzativo e gestionale⁴.

Nella Tabella 2 sono riportati i dati relativi alla produzione mondiale di bromo,

espressi in kt, disaggregati per i principali Paesi produttori.

Come si può rilevare, gli Stati Uniti d'America partecipano in modo consistente alla produzione di bromo, che rappresenta circa il 50% di quella mondiale; essi sono seguiti, a grande distanza, da Israele e, con produzioni ancora più limitate, da Repubblica Popolare di Cina, Regno Unito e Giappone.

Settori di utilizzazione

Attualmente il bromo è destinato, direttamente o indirettamente, alla sintesi di numerosi derivati chimici organici bromurati, che saranno oggetto di analisi nelle pagine che seguono.

Una rilevante quantità di acido bromidrico, ottenuto come sottoprodotto o come coprodotto da alcuni processi produttivi⁵, è fatto reagire nuovamente (ad esempio, con alcool, per produrre un alchil bromuro, come il bromuro di metile) o neutralizzato per formare un sale di bromo.

Ritardanti di fiamma

Questo settore rappresenta, attualmente, il principale impiego del bromo⁶ e la più rilevante fonte di coprodotti, come il bromuro di metile (dal tetrabromobisfenolo A, TBBPA) e l'acido bromidrico (dal decabromodifenil ossido e altri).

I ritardanti di fiamma bromurati (BFR) sono, in genere, composti alifatici aromatici o ciclici, addizionati a vari materiali, che agiscono come inibitori della fase di vapore, estinguendo i radicali liberi che si formano durante il processo di combustione dei materiali stessi. Le loro eccellenti caratteristiche costo/prestazioni,

Tabella 2 - Produzione mondiale di bromo (valori in kt)

Anni	Azerbaijan (a)	Rep. Popolare Cinese	Francia	Giappone	Israele	Regno Unito
1990	-	-	3,1	15,0	130,0	26,8
1991	-	0,5	3,2	15,0	135,0	29,3
1992	5,0	11,5	2,5	15,0	135,0	29,9
1993	4,0	16,7	2,5	15,0	135,0	27,4
1994	3,0	24,6	2,2	15,0	135,0	33,8
1995	2,0	31,4	2,3	15,0	135,0	26,2
1996	2,0	30,0	2,2	15,0	135,0	28,0
1997	2,0	31,0	2,0	20,0	135,0	28,0
1998	2,0	40,0	2,0	20,0	180,0	30,0
1999	2,0	45,0	2,0	20,0	185,0	30,0
*2000	2,0	45,0	2,0	20,0	185,0	30,0

(a) I dati relativi a Azerbaijan, Russia, Turkmenistan e Ucraina fino all'anno 1991 sono compresi in quelli della ex Urss

(b) Inclusa l'India

*stime

che richiedono quantitativi relativamente ridotti nei prodotti finali⁷, hanno portato ad un incremento dei consumi dei soli prodotti bromurati più rapido rispetto a quello del mercato dei ritardanti di fiamma nel suo complesso⁸.

Nella Tabella 3 sono riportati i dati relativi ai consumi dei ritardanti di fiamma bromurati maggiormente impiegati a livello mondiale, nell'anno 1999, espressi in kt.

In Europa si sono manifestati timori sui pericoli per la salute umana associati ad alcuni di questi prodotti. Vi è, tuttavia, la possibilità di sostituire i difenil ossidi (o eteri) polibromurati con altri composti bromurati (ad esempio, i derivati del tetrabromobisfenolo A, TBBPA) o anche impiegare sistemi non alogenati come ritardanti di fiamma in prodotti (ad esempio, le resine policarbonate/ABS nelle custodie dei computer) destinati al mercato internazionale.

I ritardanti di fiamma bromurati sono efficaci a concentrazioni relativamente basse; tuttavia l'industria si è posta come obiettivo l'ottenimento di prodotti bromurati ancora più efficaci, al fine di ridurre la concentrazione richiesta per un adeguato controllo.

Attualmente, a livello mondiale, non vi sono norme in vigore o proposte relative ai ritardanti di fiamma a base di bromo, ma soltanto alcuni tentativi per introdurre restrizioni normative sui difenil ossidi polibromurati e/o sui bifenili polibromurati⁹. Nell'anno 1995 la World Health Organization (Who) ha affermato che i difenil ossidi polibromurati e il tetrabromobisfenolo A, le due famiglie di ritardanti di fiamma più diffusi, non determinano ri-

schii ambientali rilevanti per il basso potenziale di bioaccumulo¹⁰.

Nell'anno 1998 la Oskar Convention (un accordo tra i Paesi dell'Europa del Nord per eliminare l'inquinamento marino) ha inserito i ritardanti di fiamma bromurati in una lista prioritaria di sostanze destinate ad essere eliminate. Nello stesso anno la Who ha raccomandato alle industrie di non fare uso dei ritardanti di fiamma bromurati (destinati alla messa al bando) se sono disponibili prodotti alternativi. Ad esempio, per la produzione delle custodie dei monitor per computer attualmente si usa materiale plastico non contenente tali additivi.

Tuttavia, i produttori di ritardanti di fiamma a base di bromo (rappresentati in Europa dal European Brominated Flame Retardant Industry Panel, Ebfrip¹¹), hanno aderito ad un accordo volontario con la Organization for Economic Cooperation and Development (Oecd) per disciplinare l'esposizione ambientale e valutare la composizione dei prodotti bromurati.

L'industria europea, avendo messo al bando l'uso dei ritardanti di fiamma alogenati negli additivi per materie plastiche, li ha sostituiti con prodotti a base di fosforo¹², mentre negli Stati Uniti d'America è continuato il consumo di ritardanti di fiamma bromurati. Ciò ha, evidentemente, determinato una rilevante disparità tra i due mercati, anche dal punto di vista normativo ed economico-tecnico. Situazioni analoghe si verificano in altre aree geografiche e per applicazioni diverse, soprattutto in Europa (Svezia, Germania) e in Giappone.

Nuove formulazioni si stanno diffonden-

do per i ritardanti di fiamma bromurati, ad esempio prodotti resistenti alle alte temperature di processo, o allo scolorimento durante il trattamento, adatti per valvole e cavi in PVC flessibile, per tessuti nel settore dei trasporti, per schiume uretaniche impiegate nei mobili, per prodotti termoplastici tecnici applicati come connettori elettronici nei computer ecc.

I dati sulla tossicità dei ritardanti di fiamma alogenati¹³ stanno, inoltre, sollecitando la messa a punto di nuove formulazioni, oltre che di nuove applicazioni: miscele di ritardanti di fiamma a base di bromo e di antimonio¹⁴, per fibre poliestere e propilene; il benzulato bromurato, una schiuma uretanica ritardante di fiamma usata per mobili; il borato di zinco, come ritardante di fiamma soprattutto per nylon, epossidi, elastomeri e poliolefine.

Interessanti prospettive presentano anche i ritardanti di fiamma minerali non alogenati, a base di idrato di magnesio [(Mg(OH)₂] e di triidrato di alluminio [ATH, Al(OH)₃]¹⁵, impiegati in particolare nel settore delle costruzioni per pannelli e divisori, per tetti e profilati, per pellicole poliolefiniche e per fogli in PVC, oltre che per il rivestimento di fili e cavi nelle navi, negli edifici moderni, nel settore dei trasporti e nei sistemi di telecomunicazione [4, 7].

Fluidi per perforazione dei pozzi petroliferi

I bromuri di calcio, di zinco e di sodio sono utilizzati, sotto forma di soluzioni acquose, dall'industria di perforazione dei pozzi di petrolio e di gas naturale per l'elevata densità, per consentire di porta-

Russia (a)	Stati Uniti d'America	Turkmenistan (a)	Ucraina (a)	Ex Urss (a)	Altri (b)	Totale
-	177,0	-	-	25,0	13,1	390,0
-	170,0	-	-	24,0	15,0	392,0
4,0	171,0	12,0	7,0	-	8,1	397,0
3,0	177,0	10,0	5,0	-	9,4	402,0
3,0	195,0	8,0	4,0	-	8,4	429,0
3,0	218,0	7,0	3,5	-	0,6	441,0
nd	227,0	7,0	3,0	-	1,8	451,0
	247,0	0,1	3,0	-	1,9	470,0
	230,0	0,2	3,0	nd	2,8	510,0
	239,0	0,2	3,0	nd	3,8	530,0
	229,0	0,2	3,0	-	3,8	520,0

Fonte: [3]

Tabella 3 - Consumi dei ritardanti di fiamma bromurati maggiormente impiegati nel mondo (1999, valori in kt)

Prodotto chimico	Settori di utilizzazione	Consumi (fet)
Tetrabromobisfenolo A (TBBPA, C ₁₅ H ₁₂ O ₂ Br ₄)	resine epossidiche, ABS e policarbonate, oligomeri epossido e carbonato	121.300
Pentabromodifenil ossido (PeBDPO, C ₁₂ H ₅ Br ₅ O)	schiume poliuretatiche flessibili	8.500
Esabromociclododecano (HBCD, C ₁₂ H ₁₈ Br ₆)	schiume poliuretatiche e tessuti	15.900
Octabromodifenil ossido (OBDPO, C ₁₂ H ₂ OBr ₈)	schermi computer, involucri protettivi televisori	3.825
Decabromodifenil ossido (DBDPO, C ₁₂ Br ₁₀ O)	pellicole polistirolo ad alto impatto (HIPS), schermi computer, involucri protettivi televisori	54.800

Fonte: [5]

re in superficie i residui della perforazione. Essi sono adatti, in particolare, nei pozzi di gas naturale e petrolio profondi e ad alta pressione ed hanno rese di produzione più elevate e maggiore durata rispetto ai fanghi di perforazione convenzionali.

Il prodotto più utilizzato è il bromuro di calcio (CaBr₂) mentre il bromuro di sodio (NaBr) ha applicazioni più limitate. Come fluido schiarente di completamento e come schermo alle radiazioni nei vetri si impiega anche bromuro di zinco (ZnBr).

Prodotti chimici bromurati in agricoltura

Il bromuro di metile (bromometano MB, CH₃Br) è uno dei principali pesticidi bromurati impiegati in agricoltura come fumigante dei terreni¹⁶. Altri pesticidi bromurati di minore importanza sono il bromacil (5-bromo-3-sec-butiril-6-metiluracil, C₉H₁₃O₂N₂Br) e il bromoxinil (3,5-dibromo-4-idrossibenzonitrile, C₇H₃OBr₂N) (erbicida) e il naled (insetticida) (1,2-dibromo-2,2-dicloroetil dimetil fosfato, C₄H₇Br₂Cl₂O₄).

Volumi elevati di prodotti chimici organo-bromurati sono impiegati per la produzione di intermedi per pesticidi (ad esempio, per gli insetticidi piretroidi e per alcuni erbicidi).

La produzione e l'impiego del bromuro di metile continuano a causare problemi riguardanti la distruzione dello strato di ozono stratosferico¹⁷. Sono in fase di studio le tecniche per il recupero e il riciclaggio o la distruzione del MB dalle merci e dagli impianti di fumigazione, che non sono praticabili per gli alti costi, la complessità e l'assenza attuale di processi validi per il recupero del MB.

Nell'incontro, svoltosi nel dicembre 1999 a Pechino fra i Paesi aderenti al protocollo di Montreal, gli stessi hanno deciso di proseguire nel programma di riduzione dei consumi del fumigante, concordato in incontri precedenti¹⁸.

Valutazioni scientifiche effettuate da studiosi dell'atmosfera della World Meteo-

logical Organization, elaborate in collaborazione con la Us National Oceanic and Atmospheric Association e la Us National Aeronautics and Space Administration, hanno concluso nello Scientific Assessment of Ozone Depletion dell'anno 1998, che il potenziale di distruzione dello strato di ozono stratosferico del bromuro di metile è di circa 0,4¹⁹ in una scala da zero a 1, molto al di sopra di 0,2, che il Titolo VI del Us Clean Air Act considerava significativo.

Sono tuttavia disponibili alcuni prodotti chimici alternativi al bromuro di metile con efficacia equivalente, usati come tali o in miscuglio, come l'1,3-dicloroprene (C₄H₃Cl₃), il dazomet (C₅H₁₀N₂S₂), la cloropicrina PIC (CCl₃NO₂), il metam sodio (CH₃NHCS₂Na), l'ozono (O₃), la fosfina (PH₃) (applicata in preparati come il fosforo di alluminio (AIP) o di magnesio (Mg₃P₂)), il propargile bromuro (C₃H₃Br) e il metilioduro (CH₃I) e altri idrocarburi iodurati, il metil isotiocianato (MITC, C₂H₃NS) e suoi composti. Fra i derivati dell'isotiocianato (ITC, R-NCS) l'isotiocianato di allile (C₃H₅NCS), sviluppato di recente in Italia, mostra risultati promettenti. Quest'ultimo è alquanto interessante, perché può essere impiegato negli stessi impianti usati per il cloruro di metile, ma attualmente è disponibile in quantità insufficienti al fabbisogno e a costi piuttosto elevati [6].

Altre alternative che non fanno uso di prodotti chimici, ma che hanno già avuto qualche applicazione positiva, sono le colture senza suolo, la solarizzazione in aree dove le pratiche di raccolta e il clima sono adatti e l'innesto e l'uso di piante resistenti per specifici raccolti/complessi patogeni. Non si sono raggiunti risultati positivi per l'impiego della biofumigazione, di ammendanti organici e del sovescio, del controllo biologico e dei composti biorazionali, così come per alcuni sottoprodotti della lavorazione della canna da zucchero, come la furfuraldeide e la benzaldeide presente negli oli essenziali di un seme di pesca [9].

Biocidi/trattamento delle acque

I composti bromurati stanno acquisendo importanza crescente nel settore del trattamento delle acque, anche se il ruolo principale è svolto ancora dal cloro o suoi derivati, come l'ipoclorito di sodio.

La formazione di composti alogenati indesiderati è, inoltre, meno probabile e non è neppure necessaria la dechlorazione degli effluenti bromurati, mentre le bromammine degradano più rapidamente delle corrispondenti clorammine, evitando di danneggiare i pesci [10].

I composti donatori di bromo organico, in particolare le idantoine bromurate, sono usati come biocidi nelle piscine e nei sistemi di raffreddamento delle acque. Il prodotto più diffuso in commercio è il 3-bromo-1-cloro-5,5-dimetilidantoina (C₅H₆N₂O₂BrCl), che assorbe, in pratica, tutta l'idantoina usata per le piscine, per le vasche di acqua calda e per le stazioni termali. In soluzione questo composto produce sia acido ipocloroso sia acido ipobromoso, quest'ultimo più attivo a pH maggiore.

Negli ultimi anni vi è stata la tendenza a fare funzionare le torri di raffreddamento dell'acqua a pH più elevato, per ridurre la corrosione, ma ciò porta spesso ad aumentare la produzione di alghe. Poiché le idantoine bromurate sono più efficaci in un intervallo di pH maggiore del cloro e migliori del cloro per quanto riguarda la formazione di alghe, da tempo si sta registrando un consumo crescente delle stesse nei sistemi di raffreddamento delle acque.

Altre fonti di bromo sono anche usate per generare acido ipobromoso nei sistemi di raffreddamento delle acque su vasta scala. L'ipoclorito di cloro o di sodio possono essere impiegati per attivare una sale bromurato (ad esempio bromuro di sodio) o si può utilizzare bromo elementare stabilizzato.

Questi sistemi sono usati per le acque di raffreddamento industriale o per il trattamento delle acque di rifiuto. Essi assicurano un buon controllo delle incrostazioni

a pH relativamente elevato e sembra rendano minima la corrosione e il deposito di biossido di manganese. Anche il consumo di bromuro di sodio sta registrando andamento crescente, mentre modeste quantità di bromo sono impiegate come cloruro di bromo nei sistemi di trattamento delle acque di rifiuto.

Additivi delle benzine

Il dibromoetano ($\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) o il bromuro di metile (CH_3Br) sono stati usati in passato come additivi nelle benzine piombate per aumentare il numero di ottano. Tale impiego è stato messo al bando dapprima negli Stati Uniti d'America in seguito alla normativa dell'EPA, che ha limitato le emissioni di piombo (il dibromoetano trasforma l'ossido di piombo in bromuro di piombo) e, successivamente, in altri Paesi che si sono orientati in modo analogo.

Intermedi bromurati

Numerosi composti organobromurati sono importanti intermedi nelle reazioni, per esempio come agenti alchilanti. In queste applicazioni nel prodotto finale non è presente bromo e una parte di quello utilizzato può essere recuperato e riciclato (in genere come acido bromidrico o un sale bromurato), ma si registrano perdite quando il sottoprodotto diventa troppo diluito o troppo contaminato. Nel complesso, il consumo di bromo non recuperato per usi intermedi è molto elevato. Esempi di prodotti chimici ottenuti attraverso intermedi bromurati riguardano i tensioattivi di ossidi di ammine grasse, il prodotto farmaceutico Naprosyn e gli insetticidi piretroidi.

Altri

Alcuni prodotti chimici contenenti bromo sono usati anche in modo efficace come agenti estintori di incendi.

Il bromotrifluorometano (Halon 1301, CF_3Br) e il bromoclorodifluorometano (Halon 1211, CF_2ClBr), sono impiegati come fluidi non corrosivi estintori di fiamma. Essi sono soggetti alle condizioni del Protocollo di Montreal, pertanto sono stati messi al bando nei Paesi industrializzati ad esso aderenti a partire dal 1° gennaio 1994. Banche degli halon e centri per il riciclaggio, tuttavia, collaborano per fare fronte alle necessità dei settori militari e privati [11].

Il bromuro di ammonio (NH_4Br) e piccole quantità di bromuri di potassio (KBr) e di sodio (NaBr) erano utilizzati per ottenere prodotti chimici per fotografia, come

emulsioni fotografiche sensibili alla luce e soluzioni per lo sviluppo di pellicole in bianco e nero e a colori. Questi, infatti, impediscono la formazione di nebbia chimica, prevenendo la riduzione dell'alogenuro d'argento non impressionato (questa applicazione sta scomparendo per la diffusione delle macchine fotografiche digitali). La maggior parte dei suddetti prodotti sono importati da Israele e da Francia.

Il bromo è impiegato anche per la produzione di gomma bromobutile per rivestimento interno dei pneumatici per auto, preferita alla gomma clorobutile dai produttori di pneumatici, per le migliori prestazioni dei derivati del bromo.

Molti dei colori indaco contengono bromo, come le bromonitroaniline. La maggior parte di questi prodotti proviene dall'Europa. Inoltre, alcuni colori antrachinone e azo impiegano composti del bromo come intermedi. Questi sono usati nel settore tessile e per applicazioni dentali.

Anche numerosi prodotti farmaceutici si ottengono con l'impiego di bromuri o idrobromuri: ad esempio l'antistaminico maleato di bromofeniramina, l'antibetico destrometorfano bromidato²⁰ ($\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{NO}\cdot\text{HBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$), la 1-bromogalan-tamina, con prospettive di impiego nel trattamento nel morbo di Alzheimer, la bromexina, che migliora l'effetto della amoxicillina nel trattamento della polmonite, la bromocriptina, efficace nel trattamento della tossicodipendenza, alcuni nuovi prodotti contro i tumori e l'Aids.

Molti solventi a base di cloro sono sostituiti da quelli a base di bromo per la minore tossicità di questi ultimi, per il minore impatto sulla distruzione dello strato di ozono e per la riduzione delle emissioni di sostanze organiche volatili (VOC).

Conclusioni

Sarebbe di notevole interesse potere redigere il bilancio del "sistema bromo", almeno a livello mondiale, così come si è fatto per altri prodotti chimici [12], secondo la metodologia ormai diffusa nell'ambito degli studi merceologici. Ciò, tuttavia, non appare possibile, almeno per il momento, a causa della carenza di dati statistici disponibili per il settore (lamentata anche per numerosi altri settori), che riportano solo la produzione mondiale di bromo e neanche la quantità che entra nei vari usi intermedi e finali, né i dati sugli stessi (salvo qualche iniziativa a livello di singoli paesi e di specifici mercati).

Come si è detto, il bromo, a causa della sua tossicità, è stato oggetto di un vasto e approfondito dibattito circa la sicurezza del suo impiego e di quella dei suoi derivati, che ha portato alla proposta della messa al bando di alcuni di essi, come di fatto è successivamente avvenuto. Per altri, ancora diffusamente impiegati, come i ritardanti di fiamma, si cercano alternative, alcune già disponibili ed applicate.

Risulta, pertanto, particolarmente utile disporre di un'analisi completa dei flussi di bromo che entrano nel sistema economico di un Paese, al fine di programmare un uso corretto dei prodotti chimici che sono ancora presenti sul mercato.

Bibliografia e note

- [1] V. Spada, C. Tricase, Crescita e declino del sistema cloro. L'industria cloro-soda in Europa - Aspetti merceologici, economici ed ambientali, Giappichelli Editore, Torino, 2001, 212.
- [2] J. Surdyk, Bromine, Stanford Research Institute, Menlo Park (Usa), 1998.
- [3] Us Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries*, 2001, voce Bromine, in <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bromine>.
- [4] R.J. Mureinik, *Ind. Minerals*, 1998, **364**, 45.
- [5] Bromine Science and Environmental Forum (Bsef), 2000, in <http://www.bsef.com/>.
- [6] B. Reuben, *Chem. & Ind.*, 1999, **14**, 547.
- [7] J.H. Troitzsch, *Chimica oggi, Chemistry today*, 1998, **16**, (1/2), 18.
- [8] J.H. Butler, *Nature*, 2000, **403**, 6767, 260; R.C. Rhew, B.R. Miller, R.F. Weiss, *Nature*, 2000, **403**, 6767.
- [9] Technology and economic assessment panel (Teap), Report of the technology and economic assessment panel (Teap), Sec. 5.7 Methyl Bromide Technical Options Committee (MBTOC), e relativa bibliografia, 2000, in <http://www.teap.org>.
- [10] M. McCoy, *Chem. & Eng. News*, 1998, **76**, 45, 21.
- [11] S.A. Montzka, J.H. Butler *et al.*, *Nature*, 1999, **398**, 6729, 690.
- [12] V. Spada, C. Tricase, *J. of Comm. Science*, 1999, **38**, 4, 245 e relativa bibliografia.

¹ Il contenuto di bromo relativo alle acque sotterranee in Polonia è stato stimato pari a circa 36 Mt.

² La produzione statunitense proviene dalle salamoie interne concentrate dell'Arkansas (con un contenuto in bromo superiore a 5 g/l) e da quelle meno concentrate del Michigan (con un contenuto in bromo di circa 2,5 g/l); le prime hanno anche il vantaggio di venire in superficie a circa 90 °C, temperatura che facilita l'estrazione del bromo. Il bromo

- proveniente dal Michigan è spesso coprodotto o sottoprodotto della produzione del cloruro di calcio, di magnesio e di sodio.
- ³ L'Italia, con la Saibi SpA - Società Azionaria Industria Bromo Italiano di Margherita di Savoia (Foggia), partecipava con una modesta capacità produttiva, derivante dalle acque madri di rifiuto originate dalla produzione del cloruro di sodio dall'acqua di mare. Tale attività è cessata nell'anno 1992, in seguito alla contrazione della produzione e del consumo del bromuro di metile.
- ⁴ Una società statunitense ha sottoscritto di recente un accordo di joint-venture con una società in Giordania per costruire in tale paese, a Safi, un'industria di bromo, impianto che sarà completato prevedibilmente nell'anno 2002. Nella Repubblica Popolare di Cina l'incremento della capacità produttiva, realizzato negli ultimi dieci anni, ha avuto come obiettivo la produzione di derivati chimici per le attività di perforazione dei pozzi di gas e di petrolio e per il trattamento delle acque di rifiuto. Nel Regno Unito la Associated Octel Chemical Ltd., di proprietà della Great Lakes Chemical Corporation, ha incrementato la propria capacità produttiva relativa a bromo e derivati. Il Giappone nell'anno 1995 ha eliminato le tariffe su cinque composti del bromo. Nei territori della ex Unione Sovietica nell'anno 1992 si sono verificate riduzioni della capacità produttiva per cause politiche, ma gli stessi stanno cercando attualmente di recuperare le posizioni perdute.
- ⁵ Nella maggior parte dei ritardanti di fiamma bromurati (come il tetrabromobisfenolo A), il bromo è fatto reagire con un adatto materiale di partenza, formando il ritardante di fiamma richiesto e producendo contemporaneamente una molecola di acido bromidrico per ogni atomo di bromo contenuto nel prodotto finale.
- ⁶ Si è registrata, tuttavia, la riduzione dei consumi destinati all'elettronica (dove i ritardanti di fiamma bromurati sono stati sostituiti da quelli a base di triossido di antimonio (Sb_2O_3)).
- ⁷ Spesso sono usati in sinergia con altri composti come la melammina, il triossido di antimonio o quelli contenenti fosforo.
- ⁸ Nell'anno 1995 il consumo mondiale dei ritardanti di fiamma è stato di 899 kt (per un valore di 2 milioni di \$), di cui 402 kt a base di triidrato di alluminio, 191 kt a base di bromo, 133 kt di organofosforati, 72 kt a base di ossido di antimonio, 52 kt clorurati e 50 kt di altri [4].
- ⁹ Le industrie europee hanno concordato di non produrre un bifenile polibromurato (PBB) e tre difenili ossidi polibromurati (PBDPO), cioè il penta-, l'otta-, e il decabromo difenil ossido [6]. Tale accordo non prevede la messa al bando o la limitazione dell'uso dei PBDPO o del TBBPA.
- ¹⁰ Studi successivi hanno espresso timori sui danni causati dai ritardanti di fiamma bromurati al cervello e alla tiroide di animali da laboratorio. Inoltre, si è ipotizzato che la combustione degli stessi possa portare alla formazione di bromodiossine, cioè prodotti analoghi alla 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-diossina, la sostanza chimica dispersa nell'atmosfera nell'incidente di Seveso dell'anno 1976 e di recente trovata in Belgio nei mangimi. Mentre si è riscontrato che il composto clorurato è una delle sostanze note più velenose, poco si sa ancora sulla tossicità degli analoghi bromurati [6].
- ¹¹ Ebfrip, sorto intorno alla metà degli anni 1980, è costituito dai maggiori produttori di ritardanti di fiamma bromurati presenti nel mercato europeo (Albemarle, Eurobrom, che rappresenta il Dead Sea Group, Elf Atochem, Ferro Corp. e Great Lakes Chemical Corp.), e da alcuni membri associati fra i maggiori produttori di polimeri. Tale consorzio ha in progetto una serie di iniziative per sviluppare le conoscenze scientifiche e normative riguardanti i ritardanti di fiamma bromurati.
- ¹² La Commissione Europea intende mettere al bando i PBDPO e i PBB in una Direttiva sui rifiuti delle apparecchiature elettriche ed elettroniche in corso di elaborazione. Tuttavia tale ipotesi è considerata insufficiente, in quanto i suddetti prodotti rappresentano solo una parte minima, e in fase di riduzione, dei ritardanti di fiamma bromurati in uso. Nell'Europa Occidentale essi rappresentavano, nell'anno 1998, il 12% del consumo totale di ritardanti di fiamma bromurati, mentre altri, in particolare il TBBPA e derivati, rappresentavano il 27%.
- ¹³ Numerosi studi scientifici hanno dimostrato che sono prodotti persistenti, cioè rimangono nell'ambiente, in quanto non degradano rapidamente; bioaccumulano, cioè si accumulano nei tessuti grassi degli esseri viventi; sono tossici, cioè presentano una varietà di effetti gravi (come tumori al fegato, danni al sistema linfatico). La presenza dei ritardanti di fiamma alogenati è stata riscontrata nel sangue umano, nel latte materno, nei mammiferi marini e nel pesce di acqua dolce. Inoltre, i livelli negli esseri umani e nell'ambiente continuano ad aumentare.
- ¹⁴ Questo composto è sospetto di cancerogenità, soprattutto se inalato, ma al momento non si prevede la sua sostituzione come prodotto sinergico nei ritardanti di fiamma alogenati. Tuttavia sono allo studio nuovi sostituti come l'idrossido di zinco, l'idrossistannato di zinco e lo stannato di zinco.
- ¹⁵ Tale prodotto chimico è il più importante ritardante di fiamma usato nell'Europa occidentale, soprattutto quando il rapporto prestazione/prezzo è vantaggioso rispetto ai ritardanti di fiamma a base di bromo: le principali applicazioni sono per le resine PVC, i poliesteri insaturi, il polietilene e la gomma. Può essere anche usato per il polipropilene, le resine ABS, epossidiche e poliuretaniche.
- ¹⁶ Le coltivazioni di fiori e di pomodori, fragole, tabacco, pepe, uva, nocciole, prodotti orticoli, fiori recisi, piante ornamentali ecc., sono trattate con bromuro di metile. Come potenziale alternativa è possibile l'uso dell'ossido di propilene del metil sulfonil fluoruro e di alcuni terpenoidi e di prodotti naturali tiosulfinati. Altre alternative sono le tecniche che fanno uso di elettricità ad alto voltaggio, l'irradiazione, i fumiganti, i disinfettanti chimici, i getti di acqua per allontanare gli insetti dalla superficie della frutta, cere e oli per soffocare termiti ed altri insetti, condizioni di scarso ossigeno combinate alla presenza di anidride carbonica, trattamento col calore e con il freddo. La combinazione di queste tecniche ha spesso effetti sinergici in confronto ai trattamenti industriali.
- ¹⁷ Attualmente è in corso un dibattito relativo al ruolo del bromuro di metile, oltre che del cloruro di metile, di origine antropogenica sulla distruzione dello strato di ozono. È stato messo in evidenza che il bromuro di metile usato come fumigante dei terreni (circa 42 kt l'anno nel mondo) è consumato dai batteri del suolo e trasformato in bromuri non dannosi. Inoltre, gli organismi marini producono ogni anno decine di migliaia di tonnellate di organobromuri, e sembra che l'85% del bromuro di metile presente nell'atmosfera sia di origine naturale [8]. Il bromuro di metile si produce anche durante la combustione, di origine naturale o antropogenica, della biomassa, per un quantitativo pari a circa 10-50 kt l'anno.
- ¹⁸ I paesi industrializzati firmatari del Protocollo di Montreal hanno programmato una riduzione del 25% entro l'anno 1999, del 50% entro l'anno 2001 e la completa messa al bando entro l'anno 2005, con una deroga per le esenzioni critiche; per i paesi in via di sviluppo è prevista una riduzione del 20% entro l'anno 2005, ad un livello basato sui consumi medi degli anni 1995-1998, e la completa messa al bando entro l'anno 2015.
- ¹⁹ Recenti studi di laboratorio ed esperimenti sul campo indicano che rilevanti quantità di bromuro di metile sono consumate dai batteri del suolo. Ciò porta a una riduzione del potenziale di distruzione dello strato di ozono a 0,4 rispetto al valore di 0,7 stimato in una indagine pubblicata nell'anno 1994.
- ²⁰ Molti sedativi, antistaminici e prodotti antitussivi possono essere ottenuti a costi minori grazie all'impiego dei derivati bromurati.