

I sostituti dei CFC e degli HCFC

Seconda parte

di Giulio Novari

Viene presentata una disamina dell'attuale mercato dei "fluorochemical" sostitutivi dei CFC e degli HCFC. Sono inoltre esaminate le diverse alternative e delineati i possibili scenari nei settori della refrigerazione, della climatizzazione, dell'espansione dei materiali plastici, del lavaggio industriale e in altri campi di applicazione, alla luce dei progressi e delle prospettive dei più importanti gruppi operanti nel settore.



Dopo aver passato in rassegna i prodotti e le miscele che attualmente trovano impiego nella refrigerazione e nella climatizzazione, è sembrato interessante fornire un quadro dei progressi e delle prospettive dei più importanti gruppi operanti nel campo dei fluorochemical. La prima parte dell'articolo ha visto protagonisti: Allied Chemicals-Honeywell, Imperial Chemicals Industries, Solvay e Atofina.

La rassegna prosegue esaminando l'offerta delle società: DuPont de Nemours, Ausimont, 3M.

DuPont

DuPont mantiene una posizione di primo piano nell'area della refrigerazione industriale, continuando a operare in Italia come DuPont de Nemours Italiana con sede a Cologno Monzese, nell'hinterland milanese. I prodotti per climatizzazione e refrigerazione della multinazionale statunitense sono, come noto, contraddistinti dal marchio "Suva" e coprono un'ampia gamma di utilizzi, già oggetto di una precedente disamina e di accenno nella prima parte dell'articolo. Altre denominazioni caratterizzano linee di composti sempre gestiti dalla divisione DuPont Fluorochemicals, quali "Dymel" per i propellenti, "Formacel" per gli espandenti, "Vertrel" per gli agenti di pulizia.

In merito a questi ultimi, si è avuto un impulso notevole nello sviluppo e nella commercializzazione del "Vertrel XF", essendo in vigore un accordo di collaborazione con Atofina che propone il prodotto con la denominazione di "Forane 4310".

"Vertrel X" [8] è un liquido chiaro, chimicamente costituito da 2,3 diidrodecafluoropentano che vanta una serie di applicazioni tipiche del lavaggio industriale: prodotto di risciacquo, di asciugatura, agente solvente e di dispersione, vettore di lubrifi-

canti fluorocarburici. Una più efficace rimozione della sporcizia si ottiene con l'impiego di azeotropi dell'HFC 4310: oltre a quelli già descritti, con l'alcol metilico (Vertrel XM), l'alcol etilico (Vertrel XE) e il dicloroetilene (Vertrel MCA), è stata messa a punto una miscela ternaria azeotropica dell'HFC 4310 con dicloroetilene e metanolo, cui è stata data la sigla Vertrel SMT. Tale azeotropo, avente punto di ebollizione = 37 °C, si è rivelato particolarmente indicato per il deflussaggio e per operazioni di lavaggio di precisione.

Un altro accordo di collaborazione, sempre nell'ottica di sviluppo di tecnologie dei fluidi Vertrel, è stato concluso dalla DuPont con la società Micro Care: sono attualmente in fase di brevetto miscele di HFC 4310 e HFC 365 mcf destinate all'impiego nei processi di lavaggio industriale a base solvente.

I dati forniti dagli studi sulla tossicità acuta della sostanza sono rassicuranti. I limiti di esposizione (AEL=Acceptable Exposure Limit) che danno un'indicazione delle concentrazioni massime tollerabili per un giorno lavorativo normale da 8 a 12 ore e per una settimana lavorativa di 40 ore, sono risultati di 400 ppm. I saggi di irritazione dermale e oculare hanno dato esiti negativi e così anche quelli di teratogenesi. Il costo di commercializzazione dell'HFC 4310 è tuttora molto elevato e ciò costituisce un fattore che ne limita l'utilizzazione a impieghi per così dire, "di nicchia" quali l'industria elettronica di alta precisione e quella aerospaziale.

La DuPont è peraltro molto attiva nel settore degli estinguenti: distributrice unica dei prodotti del gruppo statunitense è la società Vesta di Pogliano Milanese (MI) che commercializza il prodotto FE 36 definito "agente di spegnimento a saturazione totale", le cui proprietà principali sono riportate nella Tabella 6. Tale sostanza, classificata nello standard internazionale "HFC 236 fa", viene proposta come sostituto dell'Halon 1301 per le sue proprietà di rapida inibizione delle reazioni di combustio-

G. Novari, Sezione merceologia del Dipartimento di Tecnica e Economia delle Aziende, Facoltà di Economia - Via Vivaldi, 2 - 16126 Genova.

Tabella 6 - Principali proprietà dell'FE 36

Formula chimica	CF ₃ - CH ₂ - CF ₃
Denominazione chimica	1,1,1,3,3,3 esafluoropropano
Peso molecolare	152
Punto di ebollizione	-1,5° C
Tensione di vapore a 25° C	2,72 bar
Densità allo stato liquido a 25° C	1,36 g/ml
ODP	0
GWP	6.300
Vita media atmosferica	209 anni

ne, utilizzando attrezzature già presenti negli impianti ad Halon con notevoli risparmi economici: inoltre nel tempo non stratifica nelle bombole e, in virtù del suo peso specifico, permette una saturazione uniforme dell'area protetta. Viene pertanto consigliato negli estintori "portatili" per applicazioni cosiddette di "elevato valore" quali locali in cui si trovino computer, ambienti destinati alle telecomunicazioni e aeromobili dell'aviazione militare. Saggi di compatibilità eseguiti negli Usa dal National Institute of Standards Technology a temperature elevate (150 °C) hanno evidenziato effetti trascurabili su metalli, elastomeri e materiali plastici. Quanto alle prove tossicologiche, il limite consigliato (AEL) per un'esposizione continuata di 8-12 ore/giorno è di 1.000 ppm: non vengono segnalati effetti di sensibilizzazione cardiaca per inalazione sino a 150.000 ppm e così pure sono risultati negativi i saggi di genotossicità. Tuttavia i dati di impatto sull'ambiente (GWP e vita media atmosferica) consigliano una certa prudenza nell'uso di questo agente antincendio.

Analogamente ad altre realtà produttive già esaminate, anche la DuPont commercializza nel comparto degli estinguenti l'HFC 227, acquisito dalla Great Lakes Corporation e commercializzato con il marchio "FM-200". Il medesimo composto, a elevato grado di purezza, è disponibile in sostituzione dei CFC come propellente di aerosol per applicazioni medicali con la denominazione "Dymel 227 e a/P", affiancandosi a "Dymel 134 a" impiegato per i medesimi scopi e già sul mercato.

Ausimont

Si può affermare che questa società rappresenta il "fiore all'occhiello" del gruppo Montedison: nel primo semestre del 1999 ha contribuito al margine operativo lordo consolidato del gruppo per il 10%, continuando a svilupparsi nel comparto dei derivati fluorurati con un programma di ricerca serio e impegnativo sui sostituti dei CFC, che - come sostenuto in una recente nota [9] - "fu un atto non solo lungimirante ma anche coraggioso, che ha dato a quel poco che resta della chimica italiana dei prodotti di valenza internazionale e un processo innovativo ed economicamente competitivo".

Sorvolando sui fluidi frigorigeni contraddistinti dal marchio "Meforex", oggetto di considerazione nella prima parte dell'articolo, verranno esaminate talune realizzazioni del gruppo in applicazioni per così dire "di nicchia" ma suscettibili di rilevante sviluppo, che pongono l'Ausimont all'avanguardia del particolare settore, tra cui quelle relative ai "gas plasma" nella microelettronica di precisione. Trattasi di sostanze gassose che trovano utilizzo nella tecnica del "plasma etching": con tale termine viene indicata una tecnica di attacco a secco di strati di materiale polimerico che ricoprono supporti di silicio microcristallino in maniera da ricavare il disegno di circuiti stampati anche di

dimensioni minime, richiesti dalla fabbricazione di microchip. Ciò si realizza operando sotto vuoto in speciali camere di un'apposita apparecchiatura con un gas ionizzato, il cosiddetto "plasma" veicolato in flussi di gas rari, generalmente argo e xeno. Si comportano come ottimi "gas plasma" sostanze della serie dei perfluorocarburi (PFC), quali il tetrafluorometano CF₄, l'esafluoroetano C₂F₆ e l'ottofluoropropano C₃F₈, quest'ultimo commercializzato dall'Ausimont con la denominazione di "Meforex 218". Nella Tabella 7 sono riportate talune caratteristiche dei principali PFC.

I dati di cui sopra evidenziano che i PFC presentano un elevatissimo GWP e una vita atmosferica assai lunga, con conseguente messa a punto da parte dell'industria dei semiconduttori di varie tecniche di abbattimento dei flussi gassosi.

L'attività di ricerca dell'Ausimont si è allora concentrata sull'individuazione di gas per il "plasma etching" con valori di GWP inferiori a quelli sopra riportati, conseguendo brillanti risultati che hanno portato a proporre per lo specifico impiego il perfluorobutadiene, cui è stata attribuita la denominazione commerciale di "Sifren 46". Per l'immissione sul mercato di tale prodotto, Ausimont ha stipulato accordi con la società americana Allied Materials, il più importante gruppo mondiale di apparecchiature per "plasma etching". Le proprietà del composto in questione sono descritte nella Tabella 8.

Inoltre l'impiego di questo gas nei trattamenti a mezzo plasma ha apportato miglioramenti nella tecnica di deposizione dei substrati di spessore inferiore agli 0,25 micrometri e nell'ottenimento di profili più nitidi di incisione.

Uno studio di ricercatori americani [10] ha dimostrato che, oltre al perfluorobutadiene, altri fluoroalcani insaturi o fluoroalcheni (UFC) quali l'esafluoro-2-butino (CF₃-C≡C-CF₃), l'esafluoropropene (CF₂=CF-CF₃), l'ottafluoro-2-butene (CF₃-CF=CF-CF₃) non solo hanno un minore impatto sull'ambiente, ma offrono riduzioni molto significative (dell'ordine dell'80% e più) delle perdite per emissione nelle apparecchiature di "plasma etching".

L'Ausimont è molto attiva anche nel comparto dei "fluorochimici" liquidi con una gamma di prodotti denominati "Galden" il cui principale utilizzo è quello di fluidi diatermici, ragione per la quale non possono essere considerati sostituti dei CFC e degli HCFC.

Tuttavia un accenno ai predetti composti è giustificato dal loro impiego in segmenti particolari del cosiddetto "precision cleaning" termine con il quale si designa il lavaggio industriale nell'elettronica, nella micromeccanica e in applicazioni similari sino a poco tempo fa dominio incontrastato del CFC 113.

Da un punto di vista di costituzione chimica si tratta di perfluoroeteri: il composto di serie tuttora in produzione presso lo stabilimento dell'Ausimont di Spinetta Marengo (Al) è il "Perfluoro-

Tabella 7 - Caratteristiche dei principali PFC

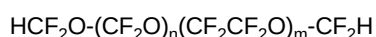
Composto	Formula bruta	Punto di ebollizione (°C)	GWP	Vita media atmosferica (anni)
Perfluorometano	CF ₄	-128	5.700	50.000
Perfluoroetano	C ₂ F ₆	-78	11.400	10.000
Perfluoropropano	C ₃ F ₈	-37	7.000	2.600
Perfluorobutano	C ₄ F ₁₀	-2	8.600	2.600
Perfluoropentano	C ₅ F ₁₂	30	8.900	4.100
Perfluoroesano	C ₆ F ₁₄	56	9.000	3.200

Tabella 8 - Proprietà del Sifren 46

Formula chimica	$\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$
Denominazione chimica	esafluorobutadiene
Codice Ashrae	R2316
Peso molecolare	162
Punti di ebollizione	5,5 °C
Punto di congelamento	-130 °C
Densità allo stato liquido a 15°C	1,44 kg/l
Tensione di vapore a 25 °C	2,11 bar
ODP	0
GWP	trascurabile (stima)
Vita media atmosferica	<1 giorno

solve PFS 1" avente un peso molecolare medio di 460 e un punto di ebollizione di 90 °C. La sua bassa velocità di evaporazione lo rende adatto a operazioni di pulitura nel corso delle quali viene applicato a componenti riscaldati o spruzzato sotto pressione oppure sottoposto a bagni di immersione prolungati. Questa sostanza, inoltre, è dotata di un'elevata inerzia chimica nonché di una scarsa tossicità.

Una nuova linea di fluidi di costituzione molto simile a quella dei perfluoroeteri, ma caratterizzati da gruppi terminali - CH_2F , è in fase di avanzata messa a punto da parte dell'Ausimont e di inizio di commercializzazione [11]. La formula di detti fluidi può essere schematizzata come segue:



La presenza di atomi di idrogeno all'estremità della catena impedisce a questa serie di composti di denominazione commerciale "H Galden" talune proprietà quanto mai positive. Innanzi tutto la loro aumentata polarità si rivela preziosa ai fini della loro compatibilità ambientale pur non influenzando sull'inerzia chimica propria dei "fluorochemical". Di fatto studi approfonditi volti a stabilire il meccanismo della decomposizione di queste sostanze nella troposfera [12] hanno dimostrato che esse reagiscono con i radicali atmosferici -OH per dare luogo, dopo alcuni passaggi, alla formazione di solo fluoruro di carbonile COF_2 , molecola che viene facilmente eliminata dall'umidità atmosferica, mentre non sono risultati presenti altri sottoprodotti. Di conseguenza la loro vita media atmosferica sarebbe molto breve e compresa in un range di valori estremamente esigui, tra i 5 e i 9. Quanto al potenziale di riscaldamento globale (GWP), ricerche tuttora in corso indicerebbero, per le frazioni di prodotto greggio di reazione a punto di ebollizione minore, valori oscillanti tra 1.800 e 2.000 [13]. Le prove tossicologiche sugli HFPE, in via di completamento, deporrebbero per valori contenuti di tossicità orale e di inalazione, mentre i test di irritazione dermale e oculare sugli animali da esperimento avrebbero dato esito negativo e così i saggi di mutagenicità.

Per gli idrofluoropolietieri si aprono interessanti prospettive di applicazione in alternativa ai CFC e agli HCFC, oltre naturalmente agli impieghi come fluidi diatermici. Uno dei comparti in cui il loro impiego si preannuncia promettente è quello dei lavaggi industriali in quanto, pur trattandosi di sostanze insolubili in acqua, si prestano alla preparazione di miscele ternarie con acqua e alcool butilico terziario di punto di ebollizione pari a 69 °C che si sono dimostrate di grande efficacia nella rimozione di contaminanti a base di oli minerali. Di più la loro ininfiammabilità potrebbe risultare molto vantaggiosa in combinazione

con solventi di tipo idrocarburico per diminuire la facilità di accensione. Un'altra area che offre interessanti prospettive di utilizzo degli HFPE è quella degli estinguenti di fiamma, come dimostrato da prove soddisfacenti eseguite in collaborazione con l'Università del New Mexico, a seguito delle quali si pongono come validi candidati alla sostituzione degli Halon.

3M

Da alcuni anni il Reparto Chimici della 3M Italia ha introdotto sul mercato italiano, avvalendosi della struttura distributiva della Promo Nova, joint venture fra Promosol e Novaria Chemicals di Trezzano (MI), un idrofluoroetere caratterizzato dalla sigla "HFE-7100". Tale sostanza presenta interessanti proprietà nel comparto dello sgrassaggio a vapore e si propone quale valida alternativa al CFC 113 e al suo sostituto di seconda generazione, l'HCFC 141 b, nel mirino delle recenti disposizioni restrittive dell'impiego degli idroclorofluorocarburi. La Tabella 9 riporta le principali caratteristiche.

Il prodotto è stabile, chimicamente inerte e praticamente insolubile in acqua, compatibile con i metalli e con le principali materie plastiche: solo i polimeri fluorurati e gli elastomeri siliconici, a contatto con esso, danno luogo a rigonfiamenti.

Il suo campo applicativo comprende, oltre al lavaggio e allo sgrassaggio a vapore di superfici metalliche e alla pulizia a spruzzo dei contatti, l'utilizzo quale veicolo di dispersione per la deposizione di lubrificanti nonché agente di trasmissione del calore. La legislazione tedesca e svizzera non considera il composto appartenente alla categoria degli idrocarburi alogenati e pertanto non prevede limitazioni per le emissioni in atmosfera e per l'impiego in impianti aperti [14].

Ai test tossicologici è risultato non mutageno e non irritante per gli occhi: la concentrazione acuta letale per inalazione è superiore alle 100.000 ppm per un'esposizione di quattro ore. Prove della durata di 28 giorni hanno stabilito un limite di 600 ppm per un'esposizione media di otto ore al giorno.

Viene altresì commercializzata con la sigla "HFE-71 DE" una miscela azeotropica costituita dal 50% in peso di 1-metossi-nonafluorobutano con il 50% di trans 1-2 dicloroetilene avente punto di ebollizione 41 °C, caratterizzata da bassa tensione superficiale e da un'azione solvente più aggressiva nella rimozione di flussanti, dei grassi e del particolato fine, specificamente raccomandata nel settore elettronico, nell'industria aerospaziale e in quella automobilistica. Il lavaggio con questo azeotropo può avvenire in impianti di sgrassatura già esistenti effettuando agli stessi modifiche di lieve entità miranti a diminuire le perdite per emissione. Un'altra possibilità di utilizzo dell'HFE-7100 riguarda lo scambio termico nei sistemi di refrigerazione e di trasmissione del calore. Le sue caratteristiche di

Tabella 9 - HFE-7100: principali caratteristiche

Formula chimica	$\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$
Denominazione chimica	1-metossi-nonafluorobutano
Peso molecolare	248
Punto di ebollizione	60 °C
Densità a 25° C	1,52 g/ml
Tensione di vapore a 25° C	6,38 kPa
Inflammabilità	Nulla
ODP	0
GWP	500
Vita media atmosferica	4,1 anni

Tabella 10 - Proprietà principali dell'Ascusol MC

Formula chimica	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$
Peso molecolare	123
Aspetto	Liquido da incolore a giallo pallido
Punto di ebollizione	69 °C
Tensione di vapore a 20° C	14,7 kPa
ODP (rif. CFC 11)	0,02

viscosità a bassa temperatura, la sua facilità di pompaggio nonché la compatibilità con una vasta gamma di materiali lo rendono idoneo per impianti di grandi dimensioni che sfruttano un circuito chiuso secondario: il fluido circola tra un sistema centralizzato e le unità frigorifere di supermercati o strutture analoghe con basso consumo di energia.

Bromuro di normal-propile

Il bromuro di n-propile, che viene commerciato con diversi marchi, è stato proposto nel comparto del lavaggio industriale per una certa analogia di prestazioni con l'1,1,1 tricloroetano che può sostituire nelle apparecchiature di specie senza alcuna modifica impiantistica. In Italia è distribuito dalla Brenntag di Milano con la denominazione "Ascusol MC". Le sue principali proprietà vengono descritte nella Tabella 10.

Il composto è scarsamente infiammabile, compatibile con i metalli tranne la polvere di alluminio finemente suddivisa: viene attaccato dai metalli alcalini e dagli agenti ossidanti. È inerte nei confronti della maggior parte dei plastomeri (con esclusione del cloruro di polivinile, del polistirolo, del polimetilmetacrilato e del policarbonato) e degli elastomeri (esclusi quelli siliconici e il polietilene clorosolfonato), a parte fenomeni di rammollimento a seguito di contatti di lunga durata.

Restano sul tappeto alcune incognite [15] sulla sua tossicità in quanto - ai sensi della direttiva 67/548/Cee e relativa classificazione - esso viene indicato come prodotto nocivo per inalazione: è altresì sospettato di provocare irritazione agli occhi e alla pelle, sebbene siano ancora in corso approfondimenti al riguardo. Un recente studio dell'Epa statunitense (Environmental Protection Agency) prevede per l'n-propil bromuro un limite di esposizione di 100 ppm.

L'Ascusol MC viene indicato come valido sostituto dei solventi clorurati e dell'HCFC 141 b nei trattamenti a vapore, a immersione con o senza ultrasuoni, a freddo con pennello e/o spruzzo per la pulizia di superfici metalliche, componenti elettronici e circuiti stampati, lasciando i pezzi sgrassati perfettamente asciutti.

Le alternative idrocarburiche

Da diversi anni taluni idrocarburi di derivazione petrolchimica hanno sostituito i CFC in svariati settori di applicazione e stanno insidiando i composti fluorurati nelle aree tradizionalmente di loro maggiore impiego quali la refrigerazione e la climatizzazione. Questo stato di cose è la conseguenza del contributo negativo apportato dagli HFC all'effetto serra in termini di potenziale di riscaldamento globale: è innegabile che il ridottissimo impatto ambientale delle alternative idrocarburiche come pure la brevità della loro vita atmosferica facciano da contrappeso, per così dire, alle loro ben note caratteristiche di infiam-

mabilità. E neppure si può sottacere, d'altronde, che il costo contenuto e la possibilità di essere prodotti anche nei Paesi in via di sviluppo giochino a loro favore.

I principali sostituti idrocarburici dei clorofluorocarburi e degli idroclorofluorocarburi sono essenzialmente il propano, l'isobutano, il normalpentano, l'isopentano e il ciclopentano, le cui principali proprietà vengono riportate nella Tabella 11.

Dopo la messa al bando dei CFC con il protocollo di Montreal del 1987 i propellenti per aerosol a base di questi ultimi furono rapidamente sostituiti dagli idrocarburi leggeri di provenienza dal petrolio e precisamente dai gas petroliferi liquefatti (GPL) tranne che in particolari "usi critici" come quelli di propellenti - dosatori per farmaci impiegati nelle terapie antiasmatiche: il consumo di idrocarburi nello specifico comparto si può stimare intorno alle 100 mila tonnellate annue.

Nel mercato degli espandenti per materie plastiche, dominato per lungo tempo dagli idroclorofluorocarburi (HCFC 141 b), la penetrazione degli idrocarburi è stata meno rapida ma costante assumendo ultimamente un andamento crescente a seguito delle normative comunitarie di dismissione accelerata degli HCFC. È significativo che anche alcune industrie degli Usa, nazione da sempre molto guardinga nei confronti degli idrocarburi per le caratteristiche di infiammabilità che presentano, abbiano iniziato a rivolgere a essi la loro attenzione, come dimostrato dal caso della Atlas Co., una delle più grandi produttrici mondiali di materiali plastici espansi.

Attualmente gli idrocarburi, come già accennato in precedenza, vengono proposti anche come fluidi frigoriferi. Un approccio in questo senso è rappresentato dall'applicazione e dalla diffusione della tecnologia "Greenfreeze" [16], denominazione con la quale si identifica una particolare tipologia di frigoriferi per uso domestico in cui gli idrocarburi vengono impiegati sia per la fabbricazione della schiuma isolante sia come refrigeranti nel circuito. Le predette apparecchiature, largamente sponsorizzate da organizzazioni ambientaliste, utilizzano quale fluido frigorifero una miscela di butano e isobutano. I sostenitori di questa tecnologia affermano che con essa si realizzeranno risparmi energetici dell'ordine del 35%.

L'organismo tedesco degli standard di sicurezza, il Tüv, avrebbe dato il proprio "placet" a questi modelli di apparecchiature, favorendo la produzione e la commercializzazione degli stessi



Tabella 11 - Proprietà dei principali sostituti idrocarburici

	Propano	Isobutano	n-Pentano	Isopentano	Ciclopentano
Peso molecolare	44,1	58,1	72	72	70
Punto di ebollizione (°C)	-42,1	-11,7	28	36	50
Densità (20 °C, fase liquida)	0,5	0,557	0,630	0,625	0,747
Punto di infiammabilità (°C)	-83	-83	-48	-57	< -20
Tensione di vapore a 20 °C (bar)	8,4	2,1	0,65	0,8	0,34
ODP	0	0	0	0	0
GWP	3	3	3	20	20
Vita media in atmosfera	minima	minima	minima	minima	minima

da parte di alcune grandi marche europee tra cui Bosch, Siemens, Miele e Aeg. Il trasferimento di questa nuova tecnologia è stato avviato nei confronti di Paesi in via di sviluppo nei quali è prevista una notevole crescita di consumi di apparecchi domestici per la refrigerazione: tra essi l'India, il Pakistan, la Cina, il Ghana e il Kenia, che potranno avvalersi di programmi di cooperazione promossi da taluni paesi europei, segnatamente Germania e Svizzera.

Nel campo della climatizzazione un'importante ditta italiana, la De Longhi, ha adottato per i suoi apparecchi "trasferibili" (il ben noto "Pinguino") il propano a elevato grado di purezza. Nell'ottica sopraccennata la Danimarca ha avanzato molto recentemente [17] all'Unione Europea la proposta di mettere al bando, nei climatizzatori e negli impianti frigoriferi, gli idrofluorocarburi, il che preluderebbe in pratica alla definitiva eliminazione degli stessi dal mercato tranne che per applicazioni di nicchia citate in precedenza (antincendio, plasma etching, casi particolari di lavaggio industriale ecc.).

Ovviamente, se la proposta danese venisse accolta, si prospetterebbero scenari allarmanti per l'industria della refrigerazione e della climatizzazione, la quale dovrebbe provvedere a rivoluzionare completamente la filosofia delle proprie produzioni con ripercussioni imprevedibili sui bacini di utenza. Ciò malgrado una presa di posizione [18] dell'Asercom (Association of European Refrigeration, Compressors and Control Manufacturers) è improntata a una certa prudenza in merito all'impiego degli idrocarburi negli apparecchi di refrigerazione per ragioni di sicurezza che impongono rigidi vincoli antinfortunistici in quanto le apparecchiature o parti di esse vengono a diretto contatto con utenti impreparati.

Si accenna qui di seguito a due tra le principali realtà industriali e commerciali operanti nell'ambito delle alternative idrocarburiche ai CFC ed agli HCFC.

Settala Gas

Questa società, sorta nel 1966 a Settala in provincia di Milano, è leader nella produzione di propellenti per aerosol, che ricava dal frazionamento e dalla raffinazione del GPL.

È dotata di moderni impianti rispondenti ai più rigidi standard di sicurezza e di un laboratorio chimico con strumentazione in grado di monitorare campioni prelevati nelle varie fasi del processo di lavorazione fino all'ottenimento di idrocarburi paraffinici a elevato grado di purezza (da 99,5 a 99,95%). Il marchio registrato di questi prodotti è "Purifrigor". Purifrigor P 2 - 2,5 - 3 e 3,5 contraddistinguono il propano a grado di purezza da 99 a 99,5% mentre i Purifrigor Iso con la medesima numerazione identificano l'isobutano.

Con la denominazione "Purifair" vengono fabbricati i GPL raffinati avviati all'uso di propellenti per aerosol.

ExxonMobil

ExxonMobil Chemical, industria leader nella produzione di idrocarburi di derivazione petrolchimica, dispone in Italia di un importante ufficio di commercializzazione avente sede a Milano.

La gamma dei composti distribuiti da questa società è molto vasta e comprende numerosi marchi consolidati che trovano applicazione in varie aree industriali (industria dei prodotti vernicianti, degli inchiostri da stampa, pulizia industriale...) ma - ai fini di questo articolo -

riveste particolare importanza il ruolo giocato dai prodotti con i marchi "Exxsol" e "Norpar" nel comparto degli espandenti per poliuretano, riportati nella Tabella 12. Sia il ciclopentano di elevata purezza sia le miscele di questa sostanza con l'isopentano presentano vantaggi non indifferenti che ne fanno un sostituto quasi ideale dell'HCFC 141 b come espandente. Fra le proprietà positive vanno citate la bassa conducibilità termica, l'elevata densità della schiuma, la solubilità nei polioli che consente la preparazione di premiscele già contenenti l'espandente. Rispetto al n-pentano, le miscele ciclopentano-isopentano manifestano il solo inconveniente di un costo superiore, in parte compensato dalle migliori prestazioni. Va detto infine che tale serie di prodotti presenta una notevole infiammabilità. Inoltre nel campo del lavaggio industriale trovano impiego taluni composti di produzione della HexxonMobil che si segnalano per le loro buone proprietà sgrassanti, le possibilità di riciclo, il costo contenuto e un impatto ambientale trascurabile. Essi comprendono:

- la serie degli "Hexxsol D", tagli ristretti di idrocarburi paraffinici dearomatizzati (tenore di aromatici inferiore allo 0,2%) con punti di ebollizione aventi un range tra 15 e 20° C che vanno da 140 a 215° C, riconducibili merceologicamente ad acque ragie raffinate. Il loro punto di infiammabilità va dai 28° C delle frazioni bassobollenti ai 64° C di quelle a più elevato punto di ebollizione. Sono caratterizzati da un buon potere sgrassante, elevata velocità di evaporazione nei trattamenti a freddo e scarsa azione corrosiva nei confronti dei materiali con cui vengono a contatto;
- la serie degli "Isopar" (G, H, K, I, L, M, P), tagli ristretti di idrocarburi isoparaffinici dearomatizzati, anch'essi costituiti da frazioni di range limitato con punti di ebollizione da 162 a 282 °C e punti di infiammabilità che vanno da 42 a 111 °C. Rispetto ai precedenti sono più adatti per operazioni di pulitura a caldo e rimozione di sporco di consistenza cerosa;
- l'idrocarburo isoparaffinico di sintesi "Actrel 3356 D" con un intervallo di distillazione di pochi gradi centigradi intorno ai 190°, basso tenore di aromatici e punto di infiammabilità >56 °C. Con alcune modifiche di carattere tecnologico alle apparecchiature

Tabella 12 - Composti e miscele proposti dalla ExxonMobil

Exxsol Isopentane S	Isopentano a grado di purezza 95% min
Norpar 5 S	Normal pentano a grado di purezza 95% min
Exxsol Cyclopentane S	Ciclopentano a grado di purezza 95% min
Exxsol 1600 Blowing Agent	Miscela di Ciclopentano ed Isopentano

esso viene proposto come alternativa non solo al CFC 113 ma anche ai solventi clorurati usati nel lavaggio a secco.

Si deve infine segnalare che il pentano trova impiego come propellente negli aerosol.

Ammoniaca e anidride carbonica: altre alternative

L'ammoniaca contraddistinta dalla sigla Ashrae "R717" è stata, in ordine di tempo, il primo fluido a trovare largo impiego nella refrigerazione, soppiantato dalla comparsa sul mercato dei clorofluorocarburi caratterizzati da una tossicità di gran lunga inferiore. Al momento attuale ha ripreso il suo posto nel settore della refrigerazione in virtù del costo accessibile, dell'estesa disponibilità, delle buone qualità termodinamiche e della limitata infiammabilità. Inoltre essa manifesta una buona compatibilità ambientale non avendo alcuna influenza sia sull'impoverimento dello strato di ozono sia sull'effetto serra: pone tuttavia dei seri problemi ai progettisti di impianti di refrigerazione dal momento che non può assolutamente venire a contatto con parti di apparecchiature in rame. Secondo il parere dei più qualificati esperti del comparto, detto fluido non può essere preso in considerazione per le applicazioni di tipo "residenziale" per motivi di tipo progettuale (compressori, motori ecc.), mentre è ipotizzabile un suo utilizzo sempre più ampio in impieghi industriali di elevatissima potenzialità (ad esempio industria alimentare) in cui verrebbe ammortizzato senza problemi il considerevole costo delle imponenti misure di sicurezza richieste dalla vigente normativa antiinfortunistica. Quanto all'anidride carbonica (R744 nella

nomenclatura Ashrae) il suo uso nel campo della refrigerazione, pur essendo considerato promettente, è ancora a uno stadio preliminare né esistono elementi certi in ordine alle possibilità di commercializzazione in tempi brevi. Vantaggi innegabili sono comunque il basso costo, l'illimitata disponibilità, l'ininfiammabilità, la notevole capacità di scambio termico, mentre uno svantaggio già accertato consiste nelle elevate pressioni che si raggiungono all'interno del circuito frigorifero con contestuale necessità di attenersi a rigorosi standard costruttivi.

Bibliografia

- [8] *ibid.*, **227**.
- [9] P. Cuzzato, *La Chimica e l'Industria*, 2000, 9, **82**, 963.
- [10] R. Chatterjee, S. Karecky, L. Pruet, R. Reif, V. Vartanian, T. Sparks, *Proceedings of Electrochemical Society Fall Meeting Honolulu* (1999).
- [11] G. Basile, A. Nicoletti, *La chimica del fluoro e la refrigerazione*, Atti del "Free 1997", **189**.
- [12] G. Marchionni, R. Silvani, G. Fontana, G. Malinverno, M. Visca, *Journal of Fluorine Chemistry*, 1999, **95**, 48.
- [13] *ibid.*, **50**.
- [14] P.L. Offredi, *Il manuale del lavaggio industriale*, H.B. pi. Erre editrice, 1999, **206**.
- [15] *ibid.*, **207**.
- [16] S. Zanda, G. Calabrò, *Problemi ambientali legati al settore della refrigerazione*, Ed. Kappa, 1999, **119** e segg. ti.
- [17] *La Chimica e l'Industria*, 2001, 2, **83**, 43.
- [18] J.A. Winker, *Position and Perspectives of The European Refrigeration Compressors Manufacturers Association*, Atti del "Free 2000", **53**.