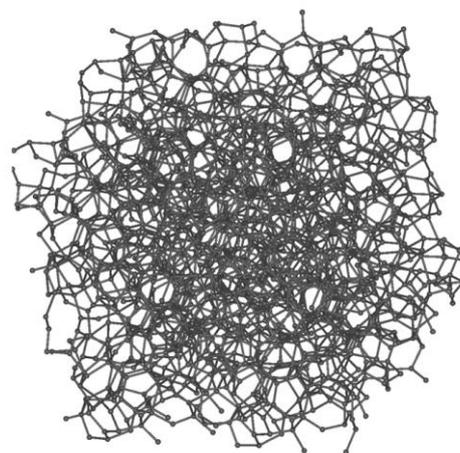


LE DIVERSE FACCE DEL CARBONIO AMORFO: NERO DI CARBONIO, CARBONE ATTIVO E PARTICOLATO CARBONIOSO

Ferruccio Trifirò

In questa nota sono state riportate le proprietà e gli usi dei diversi tipi di carbonio amorfo. Il nero di carbonio è utilizzato come additivo in gomme, plastiche, colorante in inchiostri e riducente in metallurgia. Il carbone attivo, che presenta un'elevata area superficiale, è utilizzato per purificare gas e liquidi, in medicina e nell'alimentazione. Il particolato carbonioso è un inquinante con particelle di carbonio <2,5 µm, presente nella fuliggine, emissione di combustioni incomplete e non controllate.



L'elemento carbonio, come tale, è presente in molti prodotti chimici, come grafite, diamante, grafene, fullereni, fibre di carbonio e carbonio amorfo. Il carbonio amorfo, che sarà oggetto di questa nota, comprende prodotti chimici industriali come il nero di carbonio utilizzato essenzialmente come additivo per gomme e plastiche e come colorante, il carbone attivo utilizzato soprattutto come adsorbente per disinquinare ed il particolato carbonioso presente nella fuliggine emissione inquinante di combustioni non controllate.

In Tab. 1 sono riportati i nomi in inglese e quelli utilizzati in Italia da enti statali e strutture industriali che non sono affatto la traduzione letterale dall'inglese e questo porta ad utilizzare in Italia denominazioni anche diverse da quelle della Tab. 1, creando grande confusione.

Tab. 1 - Definizioni del carbonio amorfo

In inglese	In italiano
Carbon black	Nero di carbonio o nerofumo
Black carbon	Particolato carbonioso o fuliggine
Activated carbon	Carbone attivo

La fuliggine (soot) che contiene il particolato carbonioso (black carbon) è uno dei maggiori inquinanti dell'aria. Il nero di carbonio (carbon black) invece è prodotto industrialmente in gran parte mediante cracking termico di frazioni altobollenti di petrolio ed è utilizzato in diversi prodotti che vanno poi sul mercato. Il carbone attivo (activated carbon), che dovrebbe essere chiamato carbonio attivato, prodotto da carbone e da sostanze vegetali è utilizzato come adsorbente di inquinanti liquidi e gassosi essenzialmente in impianti industriali, ma anche come medicinale, in cosmetica e nell'alimentazione. La fuliggine [1] è altamente tossica per il genere umano e dannosa per l'ambiente, il nero di carbonio non è considerato tossico per il genere umano, né per l'ambiente, ma solo possibile cancerogeno (di categoria 2B) [2], mentre il carbone attivo [3] è utilizzato come farmaco ed in alimenti può essere quindi tranquillamente ingerito dalle persone ed è anche a basso rischio, perché utilizzato in impianti industriali con bassa probabilità di contatto con le persone e con l'ambiente. Tutte e tre queste specie di carbonio amorfo sono comunque pericolose a causa della loro facile infiammabilità; le differenze fra di loro sono nella purezza (il contenuto di carbonio e di altre sostanze organiche ed inorganiche presenti come impurezze), le dimensioni delle particelle che possano andare da sotto 1 micron a >500 micron e l'area superficiale, che comunque è sempre molto elevata per tutti i carboni amorfici, e può arrivare fino a 2.000 m²/g. Tutte queste proprietà sono responsabili sia della tossicità e dei danni all'ambiente sia delle proprietà che ne determinano il loro utilizzo. Passando dalla fuliggine al nero di carbonio e al carbone attivo aumentano le dimensioni dei

cristalliti, l'area superficiale e la purezza. Il carbonio amorfo è quindi un esempio di una sostanza chimica della quale le proprietà fisiche ne determinano le proprietà, ma anche la presenza delle impurezze.

Il nero di carbonio

Viene chiamato nero di carbonio (o nerofumo o nero di catrame) il carbonio amorfo che per il 90% è utilizzato come rinforzante delle gomme per pneumatici, 9% come pigmento nero per inchiostri e 1% per altre applicazioni (riduttore nella produzione di metalli, additivo per plastiche per aumentarne la conducibilità, la viscosità e la protezione UV) [4, 5]. Il nero di carbonio è una forma di carbonio amorfo con dimensioni delle particelle che vanno da 5 a 500 nm; ci sono comunque prodotti con dimensioni diverse che vanno da 5 a 35 nm, da 15 a 80 nm, da 5 a 50 nm e da 10 a 500 nm. L'area superficiale dei neri di carbonio va da 20 a 200 m²/g.

Nel sito dell'associazione delle industrie di produzione del carbone black e nei documenti della Comunità Europea [6] si trova che la concentrazione del carbonio deve essere >97%, mentre in letteratura si trova dal 95 al 97% (probabilmente era così nel passato). Invece nelle schede di sicurezza aggiornate delle industrie produttrici di nero di carbonio è riportato che la concentrazione del carbonio deve essere del 99% e la concentrazione dei poliaromatici <0,1%.



Il nero di carbonio è prodotto in gran parte da oli pesanti [7, 8, 9] con elevato contenuto di aromatici derivati dal petrolio con un trattamento in forni in assenza di ossigeno sui 1500 °C: il processo di reazione consiste essenzialmente in una vaporizzazione dell'olio aromatico seguita da una reazione di deidrogenazione, infine il nero di carbonio può subire un trattamento con solventi per estrarre i poliaromatici adsorbiti.

In Italia abbiamo due impianti di produzione a Ravenna, quelli della Cabot e della Orion. Il sito produttivo di Ravenna nacque nel 1961 col nome di Phillips Carbon Black Italiana (P.C.B.I.), frutto dalla joint-venture fra la Phillips Petroleum Company e l'Anic. Nel corso degli anni

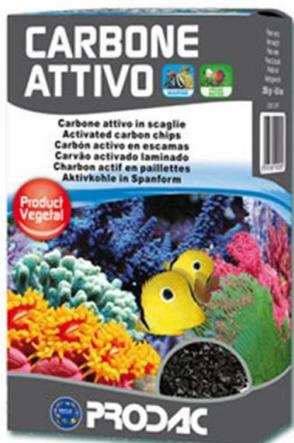
gli assetti azionari si sono via via modificati e attualmente lo stabilimento è di proprietà della Orion Engineered Carbons, che oggi è fra i principali produttori mondiali di nero di carbonio ed è in grado di produrre 75 mila tonnellate di nero di carbonio all'anno, quasi sei volte in più rispetto ai primi anni. Nella scheda di sicurezza in italiano aggiornata al 15 aprile 2016 del Cancarb [10], un'azienda canadese, è riportato che il nero di carbonio non è una sostanza o preparato pericoloso ai sensi del Sistema Armonizzato Globale (GHS), ai sensi delle direttive CE 67/548/CEE o 1999/45/CE e ai sensi del regolamento CLP-(CE) n. 1272/2008. Inoltre è riportato che il nero di carbonio non contiene alcuna sostanza presente nella "Lista Candidate" dell'ECHA ai sensi del regolamento REACH, ossia le "Sostanze Estremamente Preoccupanti" (SVHC), a concentrazioni >0,1%, e ha un contenuto di carbonio del 99%.

Comunque è ben noto dal 1995, e riconfermato dallo IARC nel 2006, che il nero di carbonio è un possibile cancerogeno per gli esseri umani (Gruppo 2B). C'è inoltre un'accusa contro il nero di carbonio per avere prodotto tumori alla vescica agli addetti allo scarico del nero di carbonio dalle navi a Genova che hanno lavorato dal 1947 al 1960 e dal 1990-1999 [11]. Le accuse che sono state fatte nel passato riguardo la tossicità del nero di carbonio molto probabilmente erano legate ad un contenuto molto elevato di poliaromatici noti cancerogeni.

Il carbone attivo

Il carbone attivo, così chiamato in Italia, ma dovrebbe, invece, essere chiamato carbonio attivato dall'inglese *activated carbon*, è utilizzato come adsorbente per purificare gas ed acqua, per l'estrazione di metalli, il recupero di oro, in medicina per rimediare malattie gastrointestinali, in maschere antigas, in deodorizzanti di camere, nell'eliminazione di etilene per prevenire la maturazione di frutta e vegetali e per la decolorazione dello zucchero, di succhi di frutta e miele, per la preparazione di pane, pizza e altri prodotti da forno e come supporto per catalizzatori [1, 12, 13, 14]. Il carbone attivo è una forma amorfa di grafite, altamente porosa che gli permette di avere un'elevata area superficiale, da 500 a 2.000 m²/g. Il carbone

attivo industriale ha una purezza in carbonio >90% il rimanente sono ceneri, mentre quello utilizzato come farmaco e nell'alimentazione e nella medicina ha una purezza del 100%. Il carbone attivo possiede le più forti forze fisiche di adsorbimento, di qualsiasi altro materiale conosciuto.



La S.I.C.A.V. Srl [15]. è un'azienda italiana presente da oltre 20 anni sul mercato dei carboni attivi con proprietà fisiche diverse, per soddisfare i molteplici campi di applicazione [16, 17, 18, 19]. Ci sono diversi tipi di carboni attivi: carboni attivi in polvere con dimensioni delle particelle inferiori ai 200 mesh per la depurazione delle acque e per uso alimentare; carboni attivi granulari con dimensioni fra 4-40 mesh per il trattamento delle acque potabili e delle acque di scarico; carboni attivi a scaglie ed estrusi per la depurazione di aria, gas, ecc.; carboni attivi speciali impregnati per adsorbimento di sostanze particolari.

La materia prima per la produzione dei carboni attivi può essere molto diversa: lignite, carbone bituminoso, gusci di noci di cocco, noccioli di frutta, torba, segatura, residui della lavorazione del petrolio. Queste materie prime subiscono prima un processo di carbonizzazione per trattamento a temperatura fra 500-700 °C in assenza di ossigeno. Dopo un trattamento di attivazione fisico o chimico, che è quello che crea la porosità, l'attivazione fisica viene realizzata in presenza di CO₂ o di O₂ fra 800-1000 °C, mentre l'attivazione chimica viene realizzata, per esempio, per impregnazione con acido fosforico e trattamento successivo fra 400-500 °C. I carboni attivi di origine vegetale vengono utilizzati in medicina e nell'alimentazione. Nella scheda di sicurezza [20] è riportato che il carbone attivo in polvere non è una sostanza pericolosa secondo la direttiva 1967/548CE ed il regolamento(CE)1272(2008).

Il particolato carbonioso

Il particolato carbonioso (black carbon) si trova nella fuliggine (soot) ed è l'emissione della combustione incompleta e non soggetta a purificazione in apparecchiature casalinghe, industriali e artigianali, nell'incendio dei boschi e dei rifiuti dell'agricoltura e nelle emissioni delle automobili (in particolari motori diesel) [21, 22, 23, 24, 25]. Nella fuliggine il particolato carbonioso è presente con concentrazioni <60% con



dimensioni <PM_{2,5} (µm) e si trova principalmente con dimensioni <PM₁ (µm) ed è costituito, oltre che da carbonio amorfo, da solfati, nitrati, sali di ammonio e metalli pesanti. Le particelle penetrano in profondità nei polmoni e il loro effetto sulla nostra salute e sull'ambiente dipende dalla loro composizione. La fuliggine provoca danni alla salute umana con - affezioni delle vie respiratorie e del sistema cardiocircolatorio - e provoca aumento della mortalità e del rischio di cancro. Inoltre le emissioni di fuliggine contribuiscono al riscaldamento globale, poiché il particolato

carbonioso assorbe la radiazione del sole e riscalda l'aria [26, 27]. Queste particelle scure, cadendo sulle nevi e sui ghiacciai, trasformano tali superfici da riflettenti in assorbenti ed aumentandone la velocità di scioglimento. In un recente rapporto dell'OMS [28] è riportato che i tre killer provenienti dall'aria sono l'ozono, il metano ed il particolato carbonioso. Nei motori diesel l'abbattimento del particolato è stato realizzato con supporti ceramici in carburo di silicio (SiC) strutturati in forma di monoliti a pareti filtranti di tipo con un catalizzatore a base di ferrite di rame (CuFe₂O₄).

BIBLIOGRAFIA

¹http://www.salute.gov.it/imgs/C_17_opuscoliPoster_283_ulterioriallegati_ulterioreallegato_7_alleg.pdf

²http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_144.pdf

³<http://www.chemvironcarbon.com/it/carbone-attivo>

⁴<http://www.cabotcorp.de/~media/product-documents/msds/et/m5-eghs-et.pdf>

⁵<http://carbon-black.org/index.php/carbon-black-uses>

- ⁶<http://www.inchem.org/documents/iarc/vol65/carbon.html>
- ⁷<http://carbon-black.org/index.php/what-is-carbon-black>
- ⁸<http://www.cabotcorp.com/solutions/products-plus/specialty-carbon-blacks>
- ⁹http://www.orioncarbons.com/about_carbon_black
- ¹⁰http://www.cancarb.com/docs/msds/MSDS_Italian.pdf
- ¹¹<http://www.puntosicuro.it/sicurezza-sul-lavoro-C-1/ruoli-figure-C-7/lavoratori-C-73/rischio-cancerogeno-per-i-lavoratori>
- ¹²<http://www.enciclopediambiente.com/definizioni/carbone-attivo/>
- ¹³http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Activated_carbon
- ¹⁴<http://www.cabotcorp.com/solutions/products-plus/activated-carbon>
- ¹⁵<http://www.sicavsrl.com/azienda.html>
- ¹⁶<http://www.thomasnet.com/articles/chemicals/producing-activated-carbon>
- ¹⁷http://www.pentachemicals.it/carboni_attivi.html
- ¹⁸<http://www.chemvironcarbon.com/it/carbone-attivo>
- ¹⁹<http://www.bio-optica.it/pdf2/FiltroAutocolor.pdf>
- ²⁰<http://www.zetalab.it/schede/x211237.pdf>
- ²¹<http://www.savio.it/blog/la-fuliggine-che-oscura-la-nostra-salute/>
- ²²<http://www.iss.it/publ/anna/2003/3/393365.pdf>
- ²³http://www.arpae.it/dettaglio_generale.asp?id=110&idlivello=204Particolato PM10
- ²⁴<http://www.c2es.org/publications/black-carbon-climate-change>
- ²⁵www.unimi.it/news/3278.htm
- ²⁶A. D'Alessio *et al.*, *Chimica e Industria*, 2005, **87**(1), 16.
- ²⁷S. Sandrini, *Atmospheric Environment*, 2014, **99**, December, 587;
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231014008218> - aff1
- ²⁸<https://u-earthblog.com/2015/10/24/ozono-metano-particolato-carbonioso-i-killer-dellaria/>