



Comité Technique Européen du Fluor

A sector group of Cefic
European Chemical Industry Council - Cefic aisbl




EUROFLUOR HF

Un'istantanea sull'industria del fluoro

Quarta edizione





**“Benvenuti
nel mondo
del fluoro.”**

Indice

Introduzione	3
Che cosa sono i fluoruri?	3
Misure di sicurezza	5
Applicazioni	6
Fluorocarburi	6
Fluoropolimeri	7
Elettronica	7
Industria metallurgica	7
Industria petrolifera	8
Prodotti farmaceutici	9
Prodotti fitosanitari	9
Prodotti di consumo	10
Detergenti	10
Cristallo	11
Materiali ceramici	11
L'albero delle applicazioni	12
Chi produce HF in Europa?	13
Informazioni su EUROFLUOR	14
Membri di EUROFLUOR	15

“La sicurezza
è fattore chiave
tanto per i produttori
quanto per gli utenti.”



Introduzione

Il fluoruro di idrogeno (HF), meglio noto come acido fluoridrico, è una importante materia prima per numerosi prodotti industriali e commerciali. La produzione di acido fluoridrico avviene mediante reazione di un minerale presente in natura, la fluorite, con l'acido solforico. L'HF è un acido fortemente corrosivo, da maneggiare con estrema cura. La sicurezza è pertanto un fattore chiave tanto per i produttori quanto per gli utenti.

L'attività principale del EUROFLUOR (Comité Technique Européen du Fluor) è l'elaborazione di raccomandazioni di sicurezza per il trattamento dell'acido fluoridrico in fase di produzione, conservazione, trasporto ed uso.

Il ruolo socio-economico dell'industria del fluoro

Nel 2015, è stato prodotto in Europa un totale di 232.000 tonnellate di acido fluoridrico, per un valore di circa 270 milioni di Euro.

I 9 stabilimenti produttivi di HF, situati in 4 paesi europei, occupano direttamente circa 300 dipendenti. Si calcola che i posti di lavoro associati al settore del fluoro, compreso l'indotto, ammontino a più di 50.000 unità.

Che cosa sono i fluoruri?

Fluorite

L'elemento chimico fluoro, in combinazione con altri elementi chimici, forma delle sostanze denominate fluoruri.





Il fluoro è contenuto principalmente in un minerale denominato fluorite, conosciuto anche come spatofluoro. Si tratta di un minerale che si trova in natura e può contenere fino al 45 % di fluoruro di calcio (CaF_2). Allo stato naturale, la fluorite è associata ad altri minerali, come la barite, la galena, le piriti ed altri solfuri. Allo stato puro, il minerale è incolore, trasparente o translucido, e di aspetto brillante. Le impurità del minerale possono dar vita a numerosi colori, ed alcuni di essi presentano anche caratteristiche di fluorescenza. La fluorite è, infatti, uno dei minerali più colorati al mondo, e può presentare numerosissime tonalità, dal giallo e verde al rosato, dal rosso, rosa ed arancione fino al blu e al nero.

I principali depositi di fluorite si trovano oggi in Cina, Messico, Mongolia, Sud Africa e Namibia. L'Europa ha ancora alcune miniere di fluorite attive, sebbene il loro numero si sia gradualmente ridotto nel corso degli anni. Si tratta di un settore di estensione globale con un consumo mondiale valutato intorno a 4.5 milioni di tonnellate all'anno.

La qualità più comune è quella acida, utilizzata come materia prima per la produzione dell'acido fluoridrico, con una capacità di produzione globale di più di tre milioni di tonnellate.

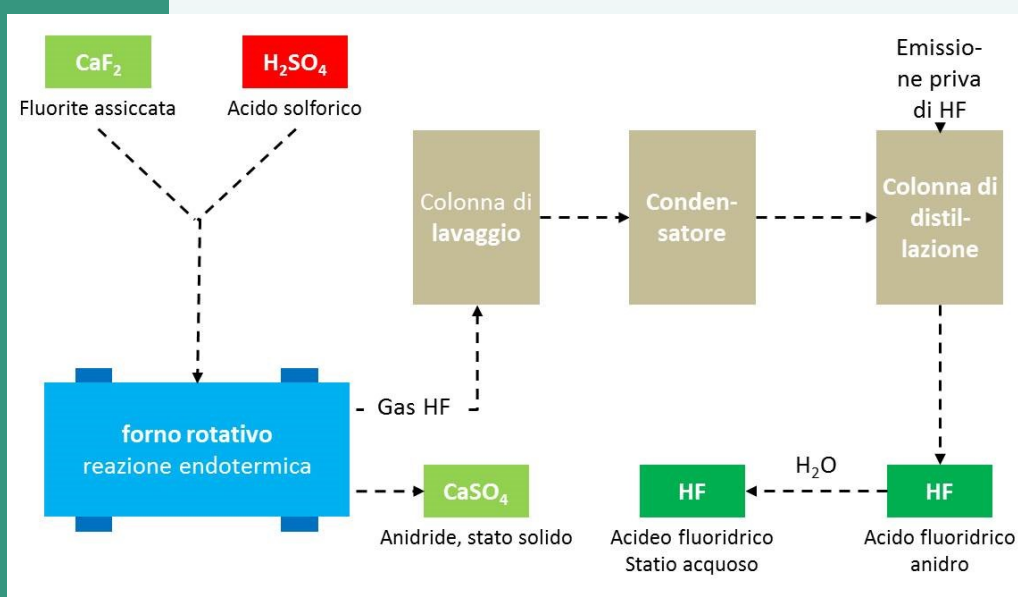
Una volta scavato il minerale grezzo dalle miniere o dalle cave, se ne eliminano le impurità per ottenere una fluorite contenente un minimo di 97 % di fluoruro di calcio. Si procede quindi alla separazione e alla raccolta dei prodotti associati, che possono essere utilizzati in numerose applicazioni industriali. La fluorite di qualità acida è successivamente trasportata agli impianti di produzione di acido fluoridrico su navi o chiatte, su strada o ferrovia. In tali impianti viene indotta la reazione con l'acido solforico per la formazione del fluoruro di idrogeno.

Questo è raccolto e immagazzinato per essere utilizzato come gas liquefatto, oppure può essere diluito in acqua per realizzare soluzioni acquose di acido fluoridrico.

Le principali qualità disponibili di fluorite sono le seguenti:

- minerale grezzo 25 – 30 %
- qualità metallurgica 75 – 82 %
- qualità ceramica 94 – 96 %
- qualità acida 97 %
- qualità cristallina 99 %

Produzione di acido fluoridrico (HF)



Misure di sicurezza

Sicurezza nel trasporto di acido fluoridrico

Per i produttori e gli utilizzatori di acido fluoridrico, la sicurezza è un aspetto fondamentale del programma Responsible Care®. Su tutta la catena, dal produttore al consumatore, le misure di sicurezza si riferiscono alla lavorazione, alla movimentazione, all’immagazzinamento, al trasporto e all’uso, nonché ad aspetti importanti della salute e dell’ambiente.

Per le sue proprietà uniche, l’acido fluoridrico e i prodotti derivati dallo stesso si rivelano essenziali per la vita quotidiana. La sostanza deve quindi essere trasportata dagli impianti di produzione ai clienti. L’HF è trasportato da più di cinquant’anni su strada, ferrovia e nave e non è mai stato coinvolto in gravi incidenti in Europa.

Questo record invidiabile di sicurezza è dovuto in massima parte all’alta qualità dei recipienti utilizzati per il trasporto. Questi sono progettati nel rispetto di numerose normative internazionali e realizzati in acciaio, per rispondere ai più elevati criteri di sicurezza. Inoltre, le unità sono regolarmente ispezionate e certificate da organismi indipendenti.

“Unità di
trasporto sicure,
ispezionate
regolarmente.”



Nell’improbabile eventualità di un incidente, tecnici specializzati sono presenti in ogni paese europeo di destinazione, pronti a fornire consulenza professionale e ridurre al minimo le possibili conseguenze.

Per ulteriori informazioni, si rimanda ai siti Web www.eurofluor.org e www.cefic.org.

Applicazioni

- ⇒ Fluorocarburi
- ⇒ Fluoropolimeri
- ⇒ Elettronica
- ⇒ Industria metallurgica
- ⇒ Industria petrolifera
- ⇒ Prodotti farmaceutici
- ⇒ Prodotti fitosanitari
- ⇒ Prodotti di consumo
- ⇒ Detergenti
- ⇒ Cristallo
- ⇒ Materiali ceramici



Applicazioni

Fluorocarburi

L'applicazione principale del fluoruro di idrogeno è la produzione di fluorocarburi. Circa il 60% dell'HF prodotto in tutto il mondo viene utilizzato in questo settore. Il protocollo di Montreal del settembre 1987, con il quale le parti hanno stabilito di bandire gradualmente l'uso dei clorofluorocarburi (CFC), ha stabilito un processo di sostituzione di questi prodotti in due fasi. In un primo momento, gli idroclorofluorocarburi (HCFC) hanno sostituito i CFC. Tuttavia, poiché vi era ancora una potenzialità di danneggiamento della fascia dell'ozono, per quanto minore, gli HCFC furono considerati come una soluzione provvisoria del problema. L'impegno dei produttori ha portato allo sviluppo di idrofluorocarburi (HFC) privi di cloro, e senza alcun effetto dannoso per la fascia dell'ozono, ma con un potenziale di riscaldamento globale (GWP). L'ultima generazione di olefine fluorurate idrogenate (HFO) è in corso di sviluppo ed è caratterizzata da un GWP molto basso. I principali settori di applicazione sono due:

1. Refrigerazione

Il prodotto principalmente utilizzato per le applicazioni di refrigerazione è l'HFC 134a, che si è rivelato un eccellente sostituto del CFC 12. Nonostante il suo uso sia parzialmente ristretto, il prodotto è utilizzato per realizzare processi di raffreddamento, congelamento o scambio di calore. Attualmente si discute se utilizzare le HFO per applicazioni simili, quali:

- raffreddamento di processo, lavorazioni alimentari, refrigerazione industriale
- refrigerazione nel trasporto, commerciale e domestica
- condizionamento d'aria

2. Produzione di espansi

Un certo numero di materiali plastici, tra cui il poliuretano e il polistirene, sono caratterizzati da elevate proprietà isolanti. Il processo di produzione è noto come





“soffiatura”. Quando la “soffiatura” è realizzata mediante l’uso di fluorocarburi, fornisce una prestazione molto elevata e schiume isolanti a bassa densità. Gli HFC, sostanze che non riducono lo strato di ozono, hanno sostituito i CFC e, parzialmente, gli HCFC. HFOs sono in via di sviluppo anche per questa applicazione. I principali settori di applicazione sono i seguenti:

- elettrodomestici
- isolamento nella costruzione
- isolamento nel trasporto

Fluoropolimeri

Gran parte dei fluoropolimeri deriva da una combinazione di fluorocarburi. Tra gli altri fluoropolimeri, il politetrafluoroetilene (PTFE) viene utilizzato per l’isolamento di fili e cavi, tubi, valvole e serbatoi, rivestimenti in genere, come ad esempio tegami, laminati impermeabili ad uso tessile, ecc...

Tra le caratteristiche tipiche dei fluoropolimeri figurano l’incombustibilità, la resistenza meccanica, l’isolamento, la bassa tensione superficiale e la resistenza alle sostanze chimiche.

Elettronica

Nel settore elettronico, l’acido fluoridrico è sostanza chiave per la produzione di semiconduttori a base di silicio. È adatto a numerose applicazioni in cui siano richiesti processi di pulizia ed attacco chimico perché è capace di attaccare l’ossido di silicio e di trasformarlo in composti solubili.

L’acido fluoridrico è utilizzato insieme all’acido nitrico per l’incisione del silicio, come agente di attacco tamponato in combinazione con soluzioni di fluoruro di ammonio, e in forma diluita per le fasi di pulizia e di rimozione degli ossidi nativi.

I semiconduttori sono essenziali per il corretto funzionamento di un gran numero di articoli oggi pressoché irrinunciabili, per esempio lavatrici, computer, frigoriferi, telefoni cellulari, videocamere e molti altri, ma costituiscono anche elementi fondamentali dei sistemi elettronici di automobili, aerei e treni.

Industria metallurgica

L’acido fluoridrico e i relativi sali vengono utilizzati in diverse fasi della lavorazione di molti metalli, in settori quali la produzione di alluminio ed acciaio inossidabile e le fonderie.

1. Estrazione di metalli

L’HF è utilizzato per la separazione dei metalli essenziali dai minerali grezzi. Il tantalio e il niobio, per esempio, vengono utilizzati in ambito elettronico ed in altre applicazioni importanti. Il tantalio è fondamentale nella produzione di telefoni cellulari.

“L’acido fluoridrico è
usato come un
catalizzatore per una
maggiore efficienza
nei processi.”



2. Produzione di metalli

L’alluminio viene ottenuto dalla bauxite ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$) mediante elettrolisi. L’elettrolita utilizzato è il fluoruro di alluminio e sodio, noto come criolite di sodio. Un’altra materia prima fondamentale in questo processo è il fluoruro di alluminio (AlF_3). L’ AlF_3 è usato per diminuire il punto di fusione, con significativo risparmio energetico.

3. Lavorazione dei metalli

Un altro campo di applicazione del fluoro è il trattamento superficiale dei metalli. L’acido fluoridrico è utilizzato, insieme all’acido nitrico, nella produzione di acciaio inossidabile al fine di eliminare gli ossidi indesiderati e le altre impurità dalla superficie della lamiera finita.

4. Varie

Con il continuo sviluppo di nuovi prodotti e tecnologie, l’utilizzo dell’acido fluoridrico e dei suoi derivati si sta diffondendo sempre più come:

- agenti fondenti, per la riduzione dei punti di fusione, il che implica un conseguente risparmio energetico
- agenti affinanti per i metalli
- materiali protettivi per le superfici metalliche prima della rifinitura decorativa

Industria petrolifera

Oltre alle summenzionate applicazioni quale sostanza chimica di processo, l’HF è inoltre utilizzato in importanti applicazioni industriali con funzione di catalizzatore. Un catalizzatore è una sostanza che promuove una reazione chimica senza esserne né un reagente né un prodotto. L’uso di un catalizzatore si rivela vantaggioso in termini di efficienza ed economia di processo.

Nell’industria petrolchimica, i componenti del greggio esistenti in natura vengono tradizionalmente separati mediante un processo di distillazione.

Questo processo non altera tuttavia le proporzioni delle singole componenti, alcune delle quali hanno un valore commerciale più elevato di altre.

Tramite il processo di alchilazione, nel quale l’HF funge da catalizzatore, è possibile incrementare la portata delle frazioni di maggior pregio del petrolio. Sostanzialmente, le frazioni a basso punto di ebollizione come il propilene e il butilene sono indotte a reagire con l’isobutano per generare prodotti ad alto numero di ottani, gli alchilati.

Tali prodotti consentono di ottenere un carburante che brucia efficientemente, garantendo una maggior durata ai motori e riducendo la quantità di emissioni.

Gli alchilati consentono di evitare l’uso di sostanze dannose per l’ambiente come il piombo, poiché aumentano il numero di ottani senza tuttavia compromettere le prestazioni dei motori.



“Il fluoro ha una
funzione importante
per il trattamento
dell’asma.”



Prodotti farmaceutici

Da diversi decenni, il fluoro riveste un ruolo fondamentale nei settori farmaceutico ed agrochimico. È risaputo che anche un solo atomo di fluoro può incrementare significativamente l'efficacia di molte molecole complesse. Inizialmente, l'acido fluoridrico era utilizzato in modo diffuso per garantire la necessaria presenza di fluoro.

Successivamente, si è utilizzato il fluoruro di potassio, in particolare nelle reazioni di scambio alogeno in cui sia necessario eliminare un atomo di cloro e sostituirlo con un atomo di fluoro. Il fluoruro di potassio è più facilmente trattabile e presenta una selettività notevolmente superiore rispetto all'acido fluoridrico. Questa sostanza è ancora molto diffusa ed è utilizzata come fonte principale di fluoro in numerosi insetticidi ed erbicidi, nonché in alcuni preparati analgesici, antibiotici ed antidepressivi.

Più recentemente, si è ottenuto un progresso significativo nello sviluppo di una serie di composti organici fluorurati basati sui gruppi CF₂ e CF₃. Tra tali composti figurano un preparato anestetico ed un noto farmaco antimalarico.

Negli ultimi due anni, la concorrenza di colossi industriali in questo settore di ricerca ha condotto allo sviluppo di una gamma sempre più complessa di sostanze organiche intermedie, ancora basate sulle vecchie e solide fondamenta della ricerca, ma con l'ausilio di moderni processi industriali. Questo sviluppo ha aperto una vasta gamma di opportunità per i produttori nelle industrie farmaceutica e agrochimica.

Gran parte delle principali società agrochimiche stanno attualmente conducendo ricerche per l'uso di tali sostanze chimiche per la produzione di insetticidi ed erbicidi. I farmaci derivati da tali sviluppi comprendono una delle sostanze più affermate contro l'artrite ed un trattamento molto promettente per l'AIDS.

L'uso del fluoro è inoltre vitale in un altro settore medico estremamente importante. Per molti anni, i clorofluorocarburi sono stati utilizzati in funzione di propellenti in inalatori a dosaggio.

In seguito al protocollo di Montreal e al successivo accordo di divieto dei CFC, si è sviluppata una nuova generazione di propellenti. Questi gas, con effetto zero sull'ozono, sono noti come idrofluorocarburi, solitamente abbreviati in HFC. I pazienti asmatici in tutto il mondo che fanno uso di inalatori possono oggi trarre vantaggio da tale sviluppo. La ricerca prosegue nel settore con l'obiettivo di utilizzare questi gas per somministrare altri farmaci mediante inalazione, per il trattamento di una vasta gamma di condizioni patologiche.

Prodotti fitosanitari

L'acido fluoridrico è inoltre utilizzato nella produzione di moderni agenti a protezione delle colture. In questo caso, la componente fluoro permette di ottenere un incremento considerevole della reattività e della selettività sia degli insetticidi che degli erbicidi. Le sostanze attive si rivelano pertanto più efficienti e molto meno dannose per l'ambiente rispetto a molte formulazioni tradizionali.

Detergenti

Il fluoruro di idrogeno può essere utilizzato in funzione di catalizzatore nella produzione di detergenti. Il processo produttivo si rivela simile in molti aspetti a quello di alchilazione del petrolio, fatto salvo per la produzione di alchilbenzene lineare (LAB). Questa sostanza è utilizzata prevalentemente nella produzione di detergenti a base di alchilbensolfonato (LAS) a catena lineare per applicazioni di lavaggio di tessuti e stoviglie.

A confronto con un prodotto detergente tradizionale, per esempio il sapone, questi prodotti sono più solubili in acqua. Tale solubilità consente una migliore penetrazione nei capi da lavare. L'azione di un detergente dipende in larga misura dalla presenza di una componente polare e di una componente non polare nella molecola. La componente polare attira l'acqua, mentre quella non polare attira gli oli e i grassi. In questo modo, si forma un'emulsione in cui lo sporco può essere efficacemente eliminato. Nelle applicazioni di trattamento del petrolio e di produzione di detergenti, si osserva una certa perdita di catalizzatore, dovuta alle condizioni d'uso. Per questo motivo, la domanda di HF è in crescita costante.



Prodotti di consumo

Fin dal 1925, negli Stati Uniti si è scoperto come il fluoro ingerito contenuto nell'acqua proveniente da sorgenti ricche di fluoruro riducesse significativamente l'incidenza della carie dentaria. Dopo anni di ricerca, vennero implementati processi di fluorizzazione dell'acqua potabile nelle Grand Rapids, Michigan, nel 1947. Il sistema di distribuzione dell'acqua in Svizzera non si prestava a questo tipo di processo; tuttavia, negli anni '50, alcuni scienziati svizzeri scoprirono che il fluoro poteva essere aggiunto al sale commestibile in forma di fluoruro di potassio.

La sperimentazione dimostrò che i risultati erano simili a quelli ottenuti con la fluorizzazione dell'acqua. La fluorizzazione del sale commestibile fu raccomandata inoltre da un programma dell'Organizzazione Mondiale della Sanità, quale sistema migliore di prevenzione della carie dentale, per i casi in cui la fluorizzazione dell'acqua non fosse possibile. Come risultato, oggi il fluoruro di potassio è comunemente aggiunto al sale commestibile in molte zone dell'America centrale e meridionale. Il sale commestibile fluorurato è oggi disponibile in misura limitata anche all'interno dell'Unione europea.

Altri due composti, il fluoruro di sodio e il monofluorofosfato di sodio, sono componenti essenziali delle formulazioni di dentifrici e sono analogamente importanti nella prevenzione delle carie dentali. Non vi è tuttavia alcun dubbio che l'ingestione di livelli controllati di fluoruro sia decisamente più efficace che qualsiasi altra applicazione topica.





Cristallo

Le materie prime principalmente utilizzate nella produzione di quasi tutti i tipi di vetro sono la sabbia silicea e il carbonato di sodio. Per il cristallo, si utilizza inoltre l'ossido di piombo. Il vetro viene formato, meccanicamente o mediante soffiatura, mentre si trova allo stato fuso, per ottenere la forma richiesta. In molti casi, con una mola diamantata, è possibile realizzare un motivo più o meno complesso sulla superficie del vetro raffreddato.

La fase finale del processo produttivo consiste nel passaggio lento del vetro attraverso un bagno contenente una miscela di acido fluoridrico ed acido solforico. Le soluzioni acquose di acido fluoridrico sono le uniche in grado di sciogliere la materia prima del vetro, la silice, in un tempo accettabile. È questo trattamento acido finale che conferisce al cristallo il caratteristico scintillio che ne fa un prodotto ricercato in tutto il mondo.

“L'HF conferisce al
cristallo il
caratteristico
scintillio.”

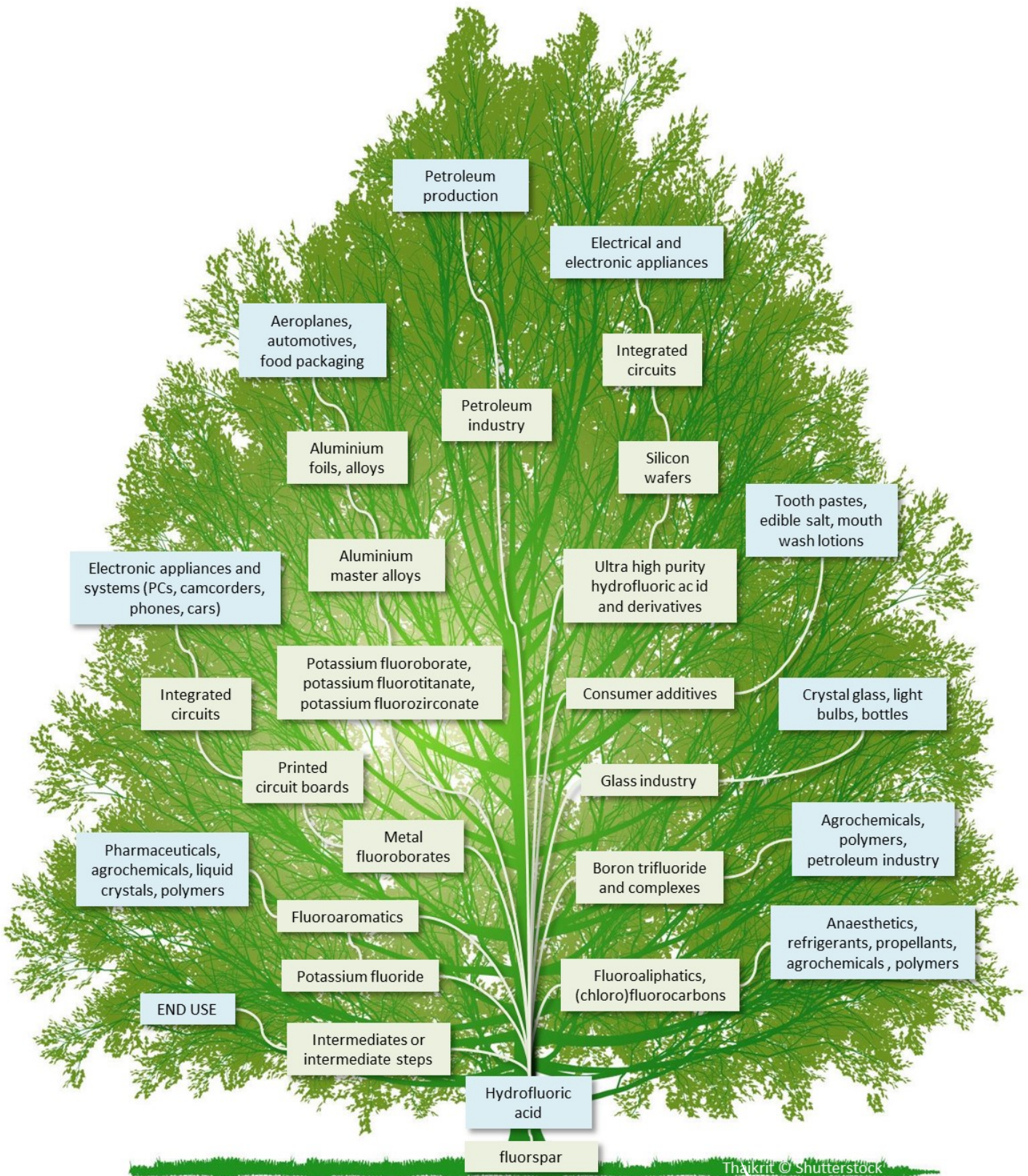
Materiali ceramici

I composti fluorurati inorganici sono componenti importanti di fritte e vetrine.

A differenza del vetro, nei materiali ceramici i fluoruri entrano a far parte del prodotto finale. Il fluoruro più comunemente utilizzato in questo settore è probabilmente quello di bario, che funge sia da fondente sia da opacizzante.



L'albero delle applicazioni





Chi produce HF in Europa?

- ◆ Derivados del Fluor SAU (ES-Ontón)
- ◆ Fluorchemie Dohna GmbH (DE-Dohna)
- ◆ Fluorchemie Stulln GmbH (DE-Stulln)
- ◆ Fluorsid SpA (IT-Assemini-Porto Marghera)
- ◆ Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH (DE-Seelze)
- ◆ LANXESS Deutschland GmbH (DE-Leverkusen)
- ◆ Solvay Fluor GmbH (DE-Bad Wimpfen)





Jirsaik © Shutterstock

“EUROFLUOR
rappresenta
i principali
produttori e
utilizzatori
di HF in Europa.”

Informazioni su EUROFLUOR

EUROFLUOR (Comité Européen du Fluor) è nato nel 1975 per garantire sicurezza nella produzione, nella conservazione, nel trasporto e nell'uso di acido fluoridrico.

EUROFLUOR rappresenta i principali produttori e utilizzatori di acido fluoridrico e di sostanze chimiche a base di fluoruri in Europa.

Il gruppo di settore si propone di:

- ⇒ garantire che la produzione, la movimentazione, il trasporto e l'uso dell'acido fluoridrico siano adeguati
- ⇒ garantire un'efficace protezione dei lavoratori, dell'ambiente e delle persone a contatto con gli impianti di produzione dell'acido fluoridrico.
- ⇒ garantire un trattamento medico adeguato in caso di bruciature accidentali da acido fluoridrico
- ⇒ studiare le tendenze di consumo dell'acido fluoridrico in vista dei cambiamenti continui della legislazione per i prodotti derivati
- ⇒ garantire una comunicazione adeguata su prodotti e misure di sicurezza



Cummar Pippel © Shutterstock



“per garantire, dal 1975, la **sicurezza** nella produzione, nello stoccaggio, nel trasporto e nell’uso dell’**acido fluoridrico.**”

Membri di EUROFLUOR

- ◆ Alufluor AB (SE) www.alufluor.com
- ◆ Arkema (FR) www.arkema.com
- ◆ Chemours (NL) www.chemours.com
- ◆ Daikin Refrigerants Europe (DE) www.daikin.com
- ◆ Derivados del Fluor SAU (ES) www.ddfluor.com
- ◆ Fluorchemie GmbH (DE) www.fluorchemie.com
- ◆ Fluorsid S.p.A. (IT) www.fluorsid.com
- ◆ Honeywell Chemicals (DE) www.honeywell.com
- ◆ Lanxess Deutschland GmbH (DE) www.lanxess.com
- ◆ Mexichem UK Limited (UK) www.mexichemfluor.com
- ◆ Soderec International (FR) www.soderecfluor.com
- ◆ Solvay (DE-FR) www.solvay.com
- ◆ Victrex Manufacturing Ltd. (GB) www.victrex.com



EUROFLUOR

Comité Technique Européen du Fluor

Rue Belliard 40 box 15 B-1040 Brussels Belgium

Tel. +32.2.436.95.09 info@eurofluor.org

www.eurofluor.org

A sector group of Cefic 

European Chemical Industry Council - Cefic aisbl

EU

Transparency Register n° 64879142323-90



st.djura © Shutterstock

ABOUT CEFIC

Cefic, the European Chemical Industry Council, founded in 1972, is the voice of large, medium and small chemical companies in Europe, which provide 1.1 million jobs and account for 15% of world chemicals production.

Cefic - December 19