

anno V - N° 3 - MAGGIO/GIUGNO 2021



La Chimica e l'Industria online

 Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

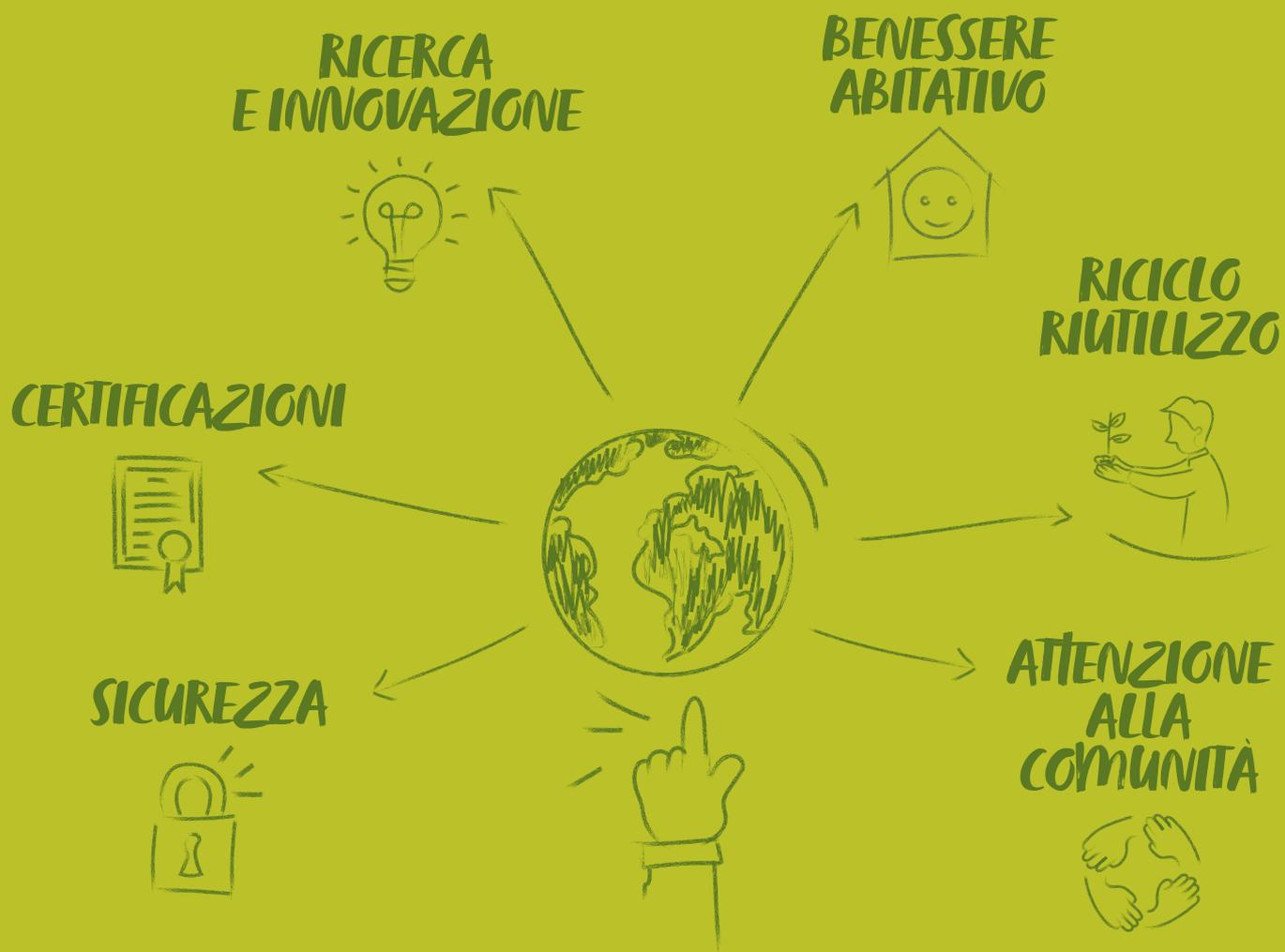
2021

3



**Quanta chimica nell'edilizia!
Premi a giovani ricercatori SCI**

Costruiamo insieme un futuro **SOSTENIBILE**



Attraverso la ricerca e l'innovazione offriamo le **soluzioni migliori per costruire opere sostenibili, durature, di qualità** contribuendo alla crescita e allo sviluppo delle comunità di tutto il mondo.

È TUTTO OK,
CON MAPEI

Scopri di più su mapei.it





LA CHIMICA NEI CANTIERI

Tanta chimica nella casa sostenibile



Fonte: Federchimica; anno 2018

edile e si nutrono forti aspettative per il futuro, dopo un anno difficile che aveva visto un crollo del giro d'affari per il 61% rispetto allo stesso periodo del 2019. Per quanto riguarda il fatturato, l'Osservatorio SAIE registra che 2 aziende su 3 (66%) sono sicure di chiudere il 2021 con una crescita. Tra queste sono molte (il 32% del totale) a prevedere un aumento del giro d'affari compreso tra il +5% e il +25%. Solo un'azienda su dieci circa (12%) crede che il proprio fatturato subirà un calo, mentre per il 22% rimarrà stabile. Quasi nove aziende su dieci (86%) ritengono, inoltre, di avere un portafoglio ordini adeguato a sostenere finanziariamente l'impresa. L'analisi completa della si-

Oggi si invoca con insistenza e a ragione, non sempre con cognizione di causa, la rinascita del Paese dopo la pandemia. Chi ha dimostrato di avere idee originali sul tema è l'architetto Renzo Piano il quale, in un articolo intitolato "Una città invisibile chiamata Europa", pubblicato dal supplemento de "La Repubblica" (21/11/2020), le ha espresse. Piano immaginava un mondo senza differenze tra urbano e rurale, centro e periferia, dove fosse possibile **abitare diversamente gli spazi pubblici**. Il suo progetto poteva apparire visionario ma non le indicazioni per intraprendere questa trasformazione. Scriveva: "il sistema migliore per avere idee è quello di guardarsi attorno e osservare la realtà, darle respiro". Si può dire che questo sistema funzioni in molti campi, incluso quello di preparare un giornale dedicato ad un tema di attualità. Se ci guardiamo attorno è quasi impossibile, al giorno d'oggi, non vedere un cantiere edile nei pressi della nostra abitazione o, addirittura, può darsi che anche la nostra sia coinvolta in lavori di ristrutturazione. Complice di questo fervore edilizio è la bella stagione e soprattutto i generosi incentivi del Governo. Si respira aria di fiducia nella filiera

tuazione si trova **qui**. Se così stanno le cose è utile aggiornarsi su un settore ritenuto, a torto, piuttosto conservativo. Questo fascicolo di *C&I*, al quale hanno collaborato soprattutto esperti del mondo industriale, tenta, con i suoi mezzi, di farlo. Chi fosse interessato ad approfondire e a conoscere le cifre del settore può fare riferimento al sito di Federchimica e consultare alcuni importanti documenti. Ad esempio, si può cominciare da "**Il ruolo della chimica nel settore delle costruzioni**", uno studio che già nel 2012 faceva riferimento all'innovazione, alla promozione dello sviluppo sostenibile e all'efficienza energetica. Dopo un'introduzione di tipo generale e alcune riflessioni di politica industriale, esso si articola in una serie di schede settoriali che includono: materie plastiche, prodotti per la ceramica, pitture e vernici, adesivi, sigillanti e prodotti chimici a base cementizia, additivi per cementi, malte e calcestruzzo, additivi per manti stradali, impermeabilizzanti e fibre chimiche. Aggiornamenti successivi si trovano **qui**, in particolare alla voce "Ruolo e situazione congiunturale della chimica destinata alle costruzioni". Sono estratti dal Rapporto di Federcostruzioni sul sistema delle



costruzioni in Italia e riportano: bilanci del periodo, punti di forza, criticità e proposte per il rilancio del settore nel medio periodo. Per completare il quadro è utile dare un'occhiata anche al **Rapporto Federchimica 2019-2020**, dove la chimica è suddivisa in venticinque comparti e quella destinata alle costruzioni appare soprattutto in quattro: a) materie plastiche e resine sintetiche; b) smalti per ceramica, pigmenti inorganici ed ossidi metallici; c) adesivi e sigillanti; d) pitture e vernici. Chi è interessato all'attività dell'associazione in uno specifico comparto ne avrà un'idea riferendosi a detto Rapporto.

Qui, a titolo di esempio, si farà un cenno a quello di pitture e vernici. Si scopre che il comparto dei prodotti vernicianti per edilizia vale quasi il 50% dell'intero mercato delle pitture e vernici: si guarda con fiducia al settore delle ristrutturazioni e alla manutenzione straordinaria di ponti e viadotti. Regolamento Reach e Regolamento Biocidi (UE) 528/2012 stimolano l'attività di ricerca e spingono ad investire significative risorse per la formulazione di prodotti conformi. Questo è un indirizzo generale dell'odierna industria chimica italiana teso a favorire l'efficienza energetica e la sostenibilità dell'edilizia. Già nel 2016, **proprio su questo giornale**, Marco Squinzi *et al.* si soffermavano su tali obiettivi.

Oggi si può dire che l'industria chimica rappresenta un modello per la sostenibilità in tutte e tre le sue dimensioni (economica, sociale e ambienta-

le). Infatti, guida la classifica dei settori industriali italiani in base al **Prodotto Interno Qualità**. Studi di LCA in edilizia hanno dimostrato come materiali isolanti, pitture riflettenti, materiali a cambiamento di fase e altri permettano la riduzione dei consumi di energia degli edifici, riducendone l'impatto ambientale in termini di emissioni di diossido di carbonio. La casa, grazie alla chimica, diviene sostenibile a partire dai tetti, proseguendo con i muri, gli infissi, i vetri, le tubazioni e gli arredi. Se si aggiungono le tecnologie e le

sostanze per la potabilizzazione e la depurazione delle acque, il riscaldamento e l'illuminazione, l'energia in generale, i vantaggi che la chimica arreca alle nostre abitazioni sono molteplici. In questo fascicolo di C&I non mancano neppure le pagine di storia dove si parla di chimica del cemento. Oggi si leggono articoli di critica con **titoli allarmisti** che lo definiscono il materiale più distruttivo che ci sia oppure, nel migliore dei casi, quello che avrebbe reso "grigio" il pianeta. Lo si definisce inquinante e dannoso, deprecando gli eccessi nella sua utilizzazione che sono senz'altro da condividere. Va ricordato, tuttavia, che fino alla metà del secolo scorso anche in Italia c'era chi viveva in casupole malsane, senz'acqua corrente, luce elettrica e con il riscaldamento nella sola cucina. L'edilizia basata sul cemento ha contribuito a creare condizioni di vita migliore per tanti di noi. Si dice che sarebbe meglio limitare le nuove costruzioni valorizzando il patrimonio immobiliare esistente: è vero ma non è sempre possibile. Con il senno di poi, come succede per i combustibili fossili, è facile prendersela con gli errori del passato.

Per concludere, un pensiero per i tanti immigrati che lavorano nell'edilizia: oggi il 31% degli operai addetti alle costruzioni e al mantenimento di strutture edili **sono stranieri**. Quindi, se vediamo sventolare la bandiera italiana su un edificio la cui costruzione è giunta al tetto, nel rispetto di una vecchia tradizione, forse è giusto ricordare che quel risultato si deve anche al loro sudore.

Immagine di copertina per gentile concessione di Sherwin-Williams, Bologna



8



14

EDITORIALE

3 LA CHIMICA NEI CANTIERI

Marco Taddia

ATTUALITÀ

9 UN FUTURO ANCHE PER GLI STUDENTI NON VEDENTI ATTRATTI DALLA CHIMICA E ALTRE SCIENZE

Marco Taddia

FOCUS SULL'INDUSTRIA CHIMICA

12 RECUPERO DI SABBIA E GHIAIA DAI RIFIUTI, PER UN'ECONOMIA CIRCOLARE, IN ITALIA

Ferruccio Trifirò

CHIMICA & EDILIZIA

14 LA CHIMICA DELLE MALTE PREMISCELATE A SECCO

Stefano Carrà

20 LE PIASTRELLE DI CERAMICA: INNOVAZIONE TECNOLOGICA E SOSTENIBILITÀ

Giacomo Boschi, Valeria La Torre, Giuliana Bonvicini, Elisa Rambaldi, Maria Chiara Bigozzi

26 IL FUTURO SOSTENIBILE DELLA SABBIA E DELLA GHIAIA PER IL CALCESTRUZZO

Ferruccio Trifirò

30 IL RUOLO DEL POLISTIRENE ESPANSO IN EDILIZIA

Gilberto Frigerio, Nicola Vecchini

34 EUROPEAN TECHNICAL ASSESSMENT: CASO DI STUDIO RELATIVO AD UN INTONACO PER LA PROTEZIONE PASSIVA DAL FUOCO

Luca Lenzi

38 VERNICI IN POLVERE PER INFISSI IN ALLUMINIO

Christian Lucano

40 IL LEGNO NELL'INDUSTRIA DELLE SUPERFICI DECORATIVE

Marco Lelli

43 DAGLI SCARTI DELLE MICROPLASTICHE UN NUOVO MATERIALE PER L'EDILIZIA "GREEN"

Arturo Zilli

CHIMICA & NOI

44 STORIE DI MATTONI E LATERIZI

Alberto Zanelli

CHIMICA & ENERGIA

50 IDROGENO, LA ROCKSTAR DELLA TRANSIZIONE ENERGETICA

Carlo Giavarini

CHIMICA & AMBIENTE

55 *ReZinCo*: INNOVAZIONE NEL RICICLO POLVERI FEA

Andrea Radaelli, Mirko Magni

CHIMICA & CATALISI

58 OSSIDAZIONE DEI LEGAMI C(sp³) IN POSIZIONE REMOTA

Giorgio Olivo

61 GEL SUPRAMOLECOLARI CON ATTIVITÀ CATALITICA (SUPRA-CAGES)

Carla Rizzo

PAGINE DI STORIA

64 HENRY LE CHATELIER: PRIMO, MODERNO INTERPRETE DELLA CHIMICA DEI CEMENTI

Marco Taddia

69 MAPEI, UNA STORIA DELLA CHIMICA ITALIANA

Giorgio Ferrari

75 IL LINOLEUM, DA SEMPRE NEL FUTURO

Enrico Barison, Paolo Olivieri

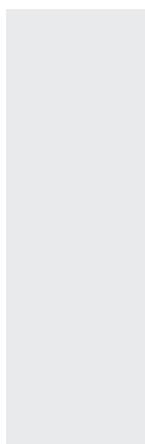
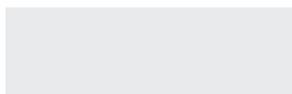
DALLA LETTERATURA

80 a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

82 CONTRO IL CALCESTRUZZO ARMATO

Claudio Della Volpe



Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

DIRETTORE RESPONSABILE

Ferruccio Trifirò

VICE-DIRETTORI

Matteo Guidotti, Mario Marchionna

REDAZIONE SCIENTIFICA

Anna Simonini

Piazzale R. Morandi, 2 - 20121 Milano - tel. +39 345 0478088
anna.simonini@soc.chim.it

COMITATO DI REDAZIONE

Alessandro Abbotto, Catia Arbizzani, Silvia Bordiga, Marta Da Pian,
Martino Di Serio, Enrica Gianotti, Matteo Guidotti,
Mario Marchionna, Maria Menichincheri, Oreste Piccolo,
Anna Simonini, Marco Taddia, Ferruccio Trifirò

COMITATO SCIENTIFICO

Luigi Campanella, Sergio Carrà, Massimiliano Coletta, Silvia Colombo,
Valeria D'Auria, Vito Di Noto, Fulvio Magni, Anna Maria Fadda,
Salvatore Failla, Francesco Paolo Fanizzi, Gaetano Guerra,
Antonio Marcomini, Giovanni Marletta, Maria Cristina Menziani,
Claudio Minero, Italo Pasquon, Raffaele Riccio, Gianluca Sbardella,
Margherita Venturi

HANNO COLLABORATO

Silvia Causeruccio, Monica Civera,
Claudio Della Volpe



PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE

Sara Moscardini

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

Agicom Srl
Viale Caduti in Guerra, 28 - Castelnuovo di Porto (Roma)
Tel. +39 06 9078285, fax +39 06 9079256
agicom@agicom.it
Skype: agicom.advertising

EDITORE

PAS-SCI Srl
Roma

Reg. Tribunale di Milano n. 134 del 11/04/2017

ISSN 2283-544X

http://www.soc.chim.it/riviste/chimica_industria/catalogo

L'evento italiano sulla Cogenerazione

mCTER Cogenerazione

Finalmente torna a Milano l'edizione in presenza della mostra convegno mCTER, riferimento sulla cogenerazione industriale e civile, impreziosita dall'esperienza delle edizioni online. Il target dell'evento è composto da progettisti, ingegneri, impiantisti, responsabili tecnici, energy manager, utilizzatori di energia e calore dall'industria, dal terziario e dai servizi.

Il programma prevede:

- ✓ cinque sessioni plenarie in contemporanea
- ✓ una parte espositiva con più di cento aziende partecipanti
- ✓ workshop, seminari, corsi di formazione
- ✓ sessioni in presenza trasmesse anche online
- ✓ coffee-break e buffet offerti dagli sponsor
- ✓ in esclusiva gratuitamente tutti i contenuti in PDF

21 settembre 2021

Crowne Plaza Hotel - San Donato Milanese (MI)

Supported by



Organizzato da



Partner ufficiale



Registrazione gratuita per gli operatori professionali



27

edizioni di successo



1.000

operatori previsti



+100

aziende rappresentate



5

convegni plenari

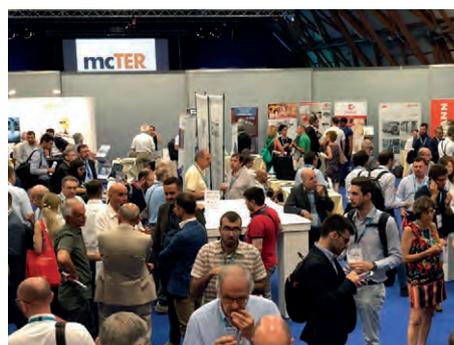


Sessioni anche online



+20

workshop



www.mcter.com/cogenerazione_milano



Marco Taddia

Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica

UN FUTURO ANCHE PER GLI STUDENTI NON VEDENTI ATTRATTI DALLA CHIMICA E ALTRE SCIENZE



Escono ancora dei libri ma credo non siano tanti, capaci di spalancare le finestre su mondi sconosciuti alla maggior parte di noi e di coinvolgere la nostra sensibilità al punto tale da indurci a cambiare, in senso positivo, il modo di pensare. Quello di Michele Mele (*L'universo tra le dita. Storie*

di scienziati ipovedenti o non vedenti, Edizioni Efesto, 2021) nella sua concisione, riesce nell'intento e tutti, in primo luogo i genitori e gli insegnanti dovrebbero leggerlo.

Comincio a parlarne citando l'annuncio di un evento che il libro mi ha spinto a rintracciare dopo che, fin dallo scorso mese di ottobre, era apparso sul sito dell'Università del Maryland, Contea di Baltimore. Si trattava di un seminario tenuto dalla dottoressa Mona Minkara (Fig. 1), PhD in Chimica Fisica e assistant professor alla Northeastern University, College of Engineering, sul tema: *Computational Studies of Pulmonary Surfactant*. Nel riassunto si anticipava che Mona Minkara avrebbe illustrato le ricerche del proprio gruppo di ricerca volte a studiare il comportamento fisiologico delle frazioni di tensioattivi polmonari nonché il lavoro compiuto sul coronavirus Sars-CoV-2. Gli argomenti includevano monostrati lipidici, proteine e sviluppo di farmaci, oltre a una discussione dei metodi computazionali, comprese simulazioni Monte Carlo e di dinamica molecolare, modellazione dell'omologia e calcoli di docking molecolare. Qui non possiamo andare oltre se non ricordare che il surfattante (tensioattivo) polmonare riveste notoriamente un ruolo assai importante nella malattia che sta affliggendo l'umanità. È ovvio che in questa fase di lotta al virus Sars-Cov-2 il seminario avrà destato interesse e, fin qui, nulla di inatteso. Non ci sarebbe altro da aggiungere, visto che eventi culturali di alto livello sono all'ordine del giorno in molte università ma invece non è finita, perché la dottoressa Minkara è arrivata a distinguersi nella comunità scientifica



Fig. 1 - Mona Minkara (1987, Tokoma Park, MD)

anche per altri motivi e non solo per i suoi **articoli**. Nata nel 1987 in una piccola cittadina del Maryland da immigrati libanesi, Mona è di fede musulmana, come appare anche dalle foto che la ritraggono con il velo islamico ma, soprattutto, è priva della vista ed è dotata di un'invidiabile forza di carattere, testimoniata **dall'intervista** rilasciata nel 2017 a Rachel Brazil di *Chemistry World*, organo della RSC, nonché dal sorriso che illumina sempre il suo volto. Quando aveva circa sette anni le fu diagnosticata, oltre ad una degenerazione maculare, una distrofia dei coni e dei bastoncelli che le azzerò rapidamente il visus. La sua storia ce la racconta Michele Mele, insieme a quella di altri nove scienziati, tra i quali il chimico-imprenditore statunitense Henry 'Hoby' Wedler (1987, Petaluma, CA)(Fig. 2), laureato non soltanto in chimica ma anche in storia americana, fondatore con altri professionisti del progetto "Accessible Science" e vincitore del Diversity and Inclusion Award della RSC britannica. I risultati ottenuti da Wedler e Minkara dimostrano che il talento, la personale determinazione, il sostegno dei famigliari e degli insegnanti, consentono anche ai non vedenti di accedere ai più alti gradi degli studi in materie, come la chimica, che sembrerebbero escluderli. Certo, il cammino per laurearsi non è agevole e, come spiega il chimico Cary Supalo in un **articolo istruttivo**, gli sforzi da mettere in campo, sia da parte degli studenti che da parte dei docenti, devono rientrare in un quadro di tecniche messe a punto preventivamente, senza lasciar spazio all'improvvisazione.

Andando indietro nel tempo, il libro di Mele ci presenta i ritratti di alcuni matematici: Nicholas Sau-

nderson (1682-1739), Leonhard Euler (1707-1783), Abraham Nemeth (1918-2013) e Lawrence Baggett (1939). È la prova che la matematica è particolarmente congeniale alle persone che soffrono di cecità, dotate di una capacità di astrazione fuori dal comune. Altri scienziati che compaiono nel libro sono l'ingegnere civile John Metcalf (1717-1810), l'entomologo François Huber (1750-1831), il medico Jacob Bolotin (1888-1924) e l'ingegnere biomedico Damion Corrigan (1979). Si potrebbe pensare che questa galleria includa soltanto dei geni ma forse non è così: molto dipende dall'ambiente in cui sono cresciuti. Mele ci spiega, a p. 70-71, nel capitolo dedicato ad Huber, studioso della vita delle api: "Non è poi così difficile creare un ambiente inclusivo, un contesto che permetta alle menti dei non vedenti e degli ipovedenti di seguire una naturale vocazione". Egli ci fornisce molti esempi in proposito, uno per ciascuno dei protagonisti. Aggiunge: "la prova tangibile che i processi di inclusione non giovano soltanto ai più immediati destinatari, ma all'intera comunità, è che i loro benefici sono largamente superiori ai costi". Circa le qualità personali che permettono ad un non vedente di emergere, l'Autore, a proposito di Bolotin, afferma che fu un "condensato di razionalità e capacità di sognare, nel quale non c'è mai stato spazio per

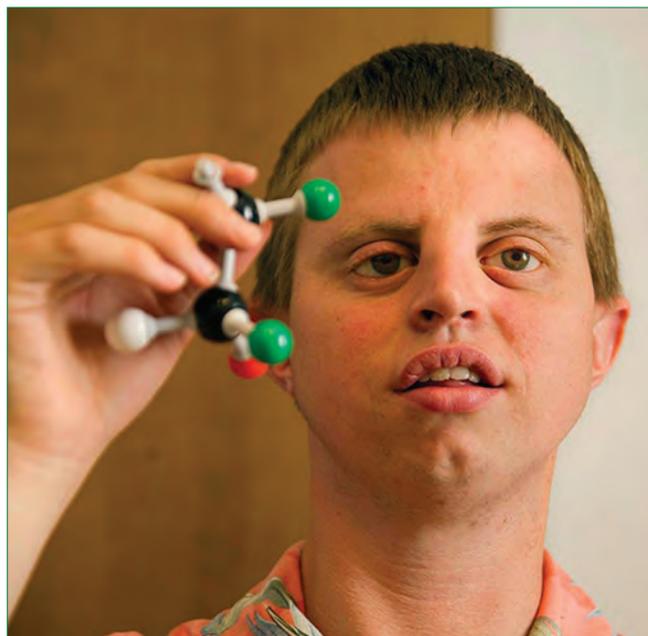
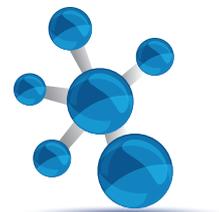


Fig. 2 - Henry 'Hoby' Wedler (1987, Petaluma, CA)



alcuna traccia di autocommiserazione, a fare di questo ragazzo di umile famiglia uno dei più grandi americani di tutti i tempi". La sua Patria, tra l'altro, ne riconobbe i meriti riproducendo la sua effigie su una serie di francobolli emessi nel centenario della nascita. I riconoscimenti ottenuti dagli scienziati citati da Mele sono diversi, non possiamo elencarli tutti ma basta, come esempio recente, un accenno al *Longitude Prize*, attribuito nel 2017 a Damion Corrigan e al suo gruppo di ricerca. Tutte le brevi biografie che compaiono nel libro si leggono piacevolmente e d'un fiato, dall'inizio alla fine.

Mele rivela una facilità di scrittura e un calore comunicativo animato da sensibilità ed empatia non comuni. Ci fa capire che coloro ai quali la Natura ha tolto uno strumento che tanti di noi non sfruttano in modo adeguato non hanno bisogno di indulgente compatimento e, men che meno, di venire scoraggiati quando aspirano a traguardi impegnativi. Servono piuttosto ausili concreti, intelligenti e una diversa organizzazione scolastica per condurli a giuste soddisfazioni, anche negli studi scientifici. La stessa Minkana, in collaborazione con altri, ha proposto alcuni anni fa, tramite il **Journal of Chemical Education**, l'implementazione di protocolli idonei ad accompagnare la formazione di studenti non vedenti in chimica fisica e computazionale.

Non ci resta quindi che agire, ciascuno nel proprio ambiente, mettendo da parte ogni pregiudizio perché non è vero che gli studi scientifici, in particolare quelli di chimica, siano preclusi ai non vedenti. In conclusione, gli esempi del libro e la documentazione qui citata dovrebbero costituire un messaggio di speranza per i giovani non vedenti, di incoraggiamento per le famiglie e di stimolo agli insegnanti. Chi scrive queste righe, avvalendosi anche dell'ospitalità di questo giornale, farà il possibile, nel suo piccolo, per proseguire questa campagna di sensibilizzazione.

Ah, scusate, dimenticavo di dirvi che Michele Mele, Laurea Magistrale in Matematica all'Università di Salerno, PhD in Scienze Matematiche ed Informatiche alla "Federico II" di Napoli, ora assegnista all'Università del Sannio, è anch'egli un ipovedente ma questo, una volta giunti all'ultima pagina del libro, e provata l'intima soddisfazione di averlo letto, chi se lo ricorda più?

VETRINA SCI

Polo SCI - Polo a manica corta, a tre bottoni, bianca ad effetto perlato, colletto da un lato in tinta, dall'altro lato a contrasto con colori bandiera (visibili solo se alzato), bordo manica dx con fine inserto colore bandiera in contrasto, bordo manica a costine, spacchetti laterali con colore bandiera, cuciture del collo coperte con nastro in jersey colori bandiera, nastro di rinforzo laterale. Logo SCI sul petto. Composizione: piquet 100% cotone; peso: 210 g/mq; misure: S-M-L-XL-XXL; modello: uomo/donna. Costo 25 € comprese spese di spedizione.



Distintivo SCI - Le spille in oro ed in argento con il logo della SCI sono ben note a tutti e sono spesso indossate in occasioni ufficiali ma sono molti i Soci che abitualmente portano con orgoglio questo distintivo.

La spilla in oro è disponibile, tramite il nostro distributore autorizzato, a € 40,00.

La spilla in argento, riservata esclusivamente ai Soci, è disponibile con un contributo spese di € 10,00.



Francobollo IYC 2011 - In occasione dell'Anno Internazionale della Chimica 2011 la SCI ha promosso l'emissione di un francobollo celebrativo emesso il giorno 11 settembre 2011 in occasione dell'apertura dei lavori del XXIV Congresso Nazionale della SCI di Lecce. Il Bollettino Informativo di Poste Italiane relativo a questa emissione è visibile al sito: www.soc.chim.it/sites/default/files/users/gadmin/vetrina/bollettino_illustrativo.pdf

Un kit completo, comprendente il francobollo, il bollettino informativo, una busta affrancata con annullo del primo giorno d'emissione, una cartolina dell'Anno Internazionale della Chimica affrancata con annullo speciale ed altro materiale filatelico ancora, è disponibile, esclusivamente per i Soci, con un contributo spese di 20 euro.



Foulard e Cravatta - Solo per i Soci SCI sono stati creati dal setificio Mantero di Como (www.mantero.com) due oggetti esclusivi in seta di grande qualità ed eleganza: un foulard (87x87cm) ed una cravatta. In oltre 100 anni di attività, Mantero seta ha scalato le vette dell'alta moda, producendo foulard e cravatte di altissima qualità, tanto che molte grandi case di moda italiana e straniera affidano a Mantero le proprie realizzazioni in seta. Sia sulla cravatta che sul foulard è presente un'etichetta che riporta "Mantero Seta per Società Chimica Italiana" a conferma dell'originalità ed esclusività dell'articolo. Foulard e cravatta sono disponibili al prezzo di 50 euro e 30 euro, rispettivamente, tramite il nostro distributore autorizzato.

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968,

o inviare un messaggio a simone.fanfoni@soc.chim.it

RECUPERO DI SABBIA E GHIAIA DAI RIFIUTI, PER UN'ECONOMIA CIRCOLARE, IN ITALIA

In questa nota sono riportati i progetti di recupero da parte di aziende italiane della sabbia e della ghiaia, presenti in diversi rifiuti provenienti da demolizioni, costruzioni edili e produzioni industriali. L'utilizzo di questi rifiuti per produrre aggregati per il calcestruzzo non serve solo ad abbattere i loro costi di smaltimento, ma anche a consumare meno aggregati naturali e a ridurre i costi di approvvigionamento. Un'alternativa proposta è anche l'impiego di vetro riciclato. Aggiungiamo che, al fine di produrre aggregati per calcestruzzo, all'estero si impiegano anche scarti agricoli ed alimentari, come gusci di arachidi, gusci di ostriche, bucce di riso e di cocco.

Recupero da calcestruzzo non utilizzato

L'azienda Mapei ha ricevuto nel 2015 il premio "Responsible Care" di Federchimica [1] per il progetto "Re-Con Zero" e, nel 2019, il premio Economia Circolare per lo stesso progetto [2], una soluzione sostenibile per il recupero e per il riutilizzo del calcestruzzo reso, un vero esempio di "economia circolare". Questo materiale ritorna all'impianto di produzione all'interno delle autobetoniere (il cosiddetto "calcestruzzo reso") finora smaltito come rifiuto [3]. Re-Con Zero è il metodo più sostenibile di trattamento del calcestruzzo in grado di recuperare completamente il reso, evitando il ricorso alla discarica. È un prodotto in polvere a due componenti che viene utilizzato per il recupero totale di tutte le tipologie di calcestruzzo reso, sia in centrale di betonaggio, a fine cantiere o fine giornata, con impatto nullo sull'ambiente e senza bisogno di investimenti per gli impianti di trattamento. I due componenti di questo additivo sono polimeri speciali e composti inorganici. Esso trasforma il calcestruzzo reso in un aggregato a base di sabbia e ghiaia. Si noti che la quantità di calcestruzzo che rimane inutilizzato in cantiere,

che ritorna al produttore e che necessita di smaltimento, rappresenta circa il 3% dell'intera produzione. Il calcestruzzo non usato, così recuperato da Mapei, rappresentava il rifiuto più abbondante nei suoi stabilimenti.

Recupero da terreni contaminati

Ecotec ha messo a punto ad Assemini (CA) un processo di recupero della sabbia e della ghiaia presenti nei terreni contaminati di aree dismesse o compromesse (bonifiche ambientali), oltre che nei sottofondi stradali e ferroviari. La tecnologia di recupero comprende il cosiddetto "Soil Washing" ed "Ensolvex" e impiega il trattamento dei residui dei terreni con acqua allo scopo di eliminare le particelle fini (limi e argille) che veicolano le sostanze inquinanti presenti; in tal modo si purifica la frazione inerte con granulometria maggiore, quella che contiene sabbia e ghiaia [4]. Successivamente, le particelle più fini estratte con l'acqua vengono trattate con la tecnologia "Ensolvex", che ricorre ad acetato di etile come solvente per eliminare gli inquinanti presenti. L'impianto è costituito anche da una sezione di macinazione (opzionale), di pre-vagliatura e vagliatura dell'aggregato.

Recupero dai residui di demolizione e costruzione di edifici

Per produrre sabbia e ghiaia per il calcestruzzo, Matec Italia, con sede a Peschiera Borromeo (MI), progetta e produce macchinari mobili per la frantumazione, vagliatura, lavaggio e riciclaggio di rifiuti inerti ottenuti dalla demolizione e dalla costruzione di edifici e lavori di scavo. Questo processo è molto utile in aree con scarse riserve naturali e per ridurre i costi di trasporto [5]. Per il riciclaggio di questi rifiuti è necessaria la rimozione dei diversi contaminanti con un lavaggio atto ad eliminare le

impurezze (argilla, sali metallici, ecc.), insieme alla fanghiglia aderente alla superficie dei precursori degli aggregati.

Recupero rifiuti da terre e rocce di scavo

Marmi Srl, con sede ad Airola (Benevento), ha messo a punto una tecnologia per il recupero di residui da terre e rocce di scavo, al fine di utilizzarli per produrre sabbia e ghiaia per il calcestruzzo. I giacimenti di prelievo di queste rocce sono a Custonaci (TP) [6]. Le terre e le rocce da scavo sono ottenute da attività come: scavi in genere (sbancamento, fondazioni, trincee); perforazione, trivellazione, palificazione, consolidamento; opere infrastrutturali in generale (gallerie, strade, ecc.); rimozione e livellamento di opere in terra. L'azienda, per realizzare le sue attività di recupero rifiuti, utilizza una frantumazione, con un sistema di vagliatura e di lavaggio del materiale.

Progetto di recupero di scorie da acciaieria

Acciai Speciali Terni (AST) è la prima azienda in Italia ad aver trovato una soluzione per il riciclo delle scorie (sabbie e ghiaia) derivanti dalla produzione di acciaio e, in collaborazione con la finlandese Tapojärvi Oy, sta realizzando questo progetto [7]. La sabbia di fonderia, sottoprodotto della colata di metalli ferrosi e non ferrosi, è costituita in percentuale variabile dall'85 al 95% di sabbia silicea con granulometria di 0,05-2 mm. Le particelle hanno forma da sub-angolare a tonda, ma presentano l'inconveniente della presenza di sostanze dannose per il calcestruzzo, che il progetto ha l'obiettivo di eliminare. Dato che nella sola provincia di Brescia si producono ben 800.000 t/a di scorie da acciaieria su un totale italiano di 3 milioni, ricercatori dell'Università di Brescia hanno studiato la possibilità di utilizzarle per produrre aggregati per il calcestruzzo alternativi a quelli naturali [8]. Tale ricerca ha dimostrato che le concentrazioni di metalli pesanti ivi presenti sono tutte al disotto dei limiti di legge, con valori simili a quelli del materiale da cava. Di conseguenza, queste scorie si posso-

no tranquillamente utilizzare per produrre aggregati per il calcestruzzo, evitando così l'apertura di nuove cave e la creazione di discariche.

Recupero da rifiuti di demolizione e di origine industriale

ICESP - Italian Circular Economy Stakeholder Platform (Gruppo SEIPA) produce calcestruzzo con aggregati provenienti dal riciclo di rifiuti di demolizione e di cantieri edili, insieme a rifiuti di origine industriale, come, ad esempio, le scorie di acciaieria. Nei due impianti che l'azienda possiede in provincia di Brescia sono state prodotte, nel periodo 2014-2019, circa 100.000 t di aggregati provenienti da rifiuti [9].

Recupero da rifiuti di vetro

Alcune industrie hanno proposto l'utilizzo di vetro riciclato per produrre sabbia per calcestruzzo, da miscelare con sabbia naturale [10]. Inoltre, è stato suggerito di impiegare il vetro riciclato per produrre una sabbia leggera, che presenta porosità e, quindi, aria al suo interno, ottenuta con un'operazione di riscaldamento che ne provoca l'espansione [11].

BIBLIOGRAFIA

- [1] **Premi Responsible Care 2015**
- [2] **Premio Economia Circolare a Re-Con Zero**
- [3] **Mapei Re-Con Zero**
- [4] **Ecotec Group | Impianto mobile soil washing**
- [5] **Riciclaggio rifiuti C&D | Matec Italia**
- [6] **Home | Marmi Srl**
- [7] **Progetto recupero Scorie AST | Acciai Speciali Terni**
- [8] **Scorie d'acciaieria: meglio della sabbia | Università degli Studi di Brescia**
- [9] **CLS da aggregati inerti riciclati - CAM | Icesp**
- [10] **Vetro riciclato negli aggregati fini per calcestruzzo**
- [11] **Riciclo del vetro nella produzione del calcestruzzo**



LA CHIMICA DELLE MALTE PREMISCELATE A SECCO

Le malte premiscelate a secco sono dei prodotti in polvere, costituiti da una base composta da un legante idraulico ed inerti e modificata da additivi, che impartiscono alla miscela funzionalità specifiche. L'articolo si focalizza su due additivi, gli eteri di cellulosa, che garantiscono la ritenzione d'acqua, e i polimeri, che influenzano le proprietà del materiale indurito, e sui loro effetti chimici sul comportamento della formulazione.



Introduzione

Le malte premiscelate a secco sono dei prodotti in polvere formulati, costituiti da una base composta da un legante idraulico ed inerti, sabbia e carbonato, di granulometria controllata, opportunamente modificata tramite l'aggiunta di additivi chimici, che impartiscono alla miscela specifiche funzionalità applicative. In questo modo si ottiene un'enorme varietà di prodotti che, a partire dalla metà del secolo scorso, hanno rivoluzionato le attività nei cantieri edili aumentando la produttività, che sono stati ottimizzati per applicazioni molto specifiche e resi in grado di accogliere materiali innovativi e capaci di rispondere alle richieste di una maggiore sostenibilità degli edifici. Tali polveri formulate possono essere trasportate in silo o in sacchi in cantiere, ove vengono miscelate con acqua ed applicate con grande varietà di mezzi: possono essere miscelate a mano, o con svariate tipologie di agitatori meccanici, ed essere applicate con una spatola o con una pompa. La reazione di idratazione del legante idraulico, perlopiù cemento

Portland, è quella che impartisce le proprietà meccaniche del prodotto che nel tempo indurisce, ma gli additivi chimici giocano un ruolo molto importante, nel modificare le caratteristiche reologiche applicative e le proprietà meccaniche del prodotto indurito. Le modifiche chimiche più sofisticate delle malte premiscelate riguardano prodotti specializzati che costituiscono circa il 30% del totale applicato in Italia, quali ad esempio gli adesivi per piastrelle ceramiche e pietre naturali, riempitivi cementizi delle fughe tra le piastrelle, sistemi compositi termoisolanti da esterno, membrane cementizie, malte da riparazione ed autolivellanti. Per meglio comprenderne il grado di specializzazione, si tenga conto che ogni azienda del settore offre almeno una dozzina di adesivi per piastrelle, ciascuno dei quali progettato per un'applicazione specifica. Come accennato poco sopra, la specificità delle formulazioni viene impartita dagli additivi chimici, che hanno anche un grosso impatto sul costo del prodotto e la cui scelta deve quindi essere effettuata con molta cura. In questo articolo quindi discuteremo il ruolo e la funzione di due degli additivi chimici più importanti, gli eteri di cellulosa, che fungono da ritentori d'acqua della miscela e dei polimeri, che ne modificano le proprietà meccaniche.

Eteri di cellulosa

Gli eteri di cellulosa sono l'additivo principe di adesivi cementizi ed intonaci, malte che vengono applicate a spessori molto bassi, nell'ordine di qualche millimetro, su un sottofondo più o meno assorbente, tipica-

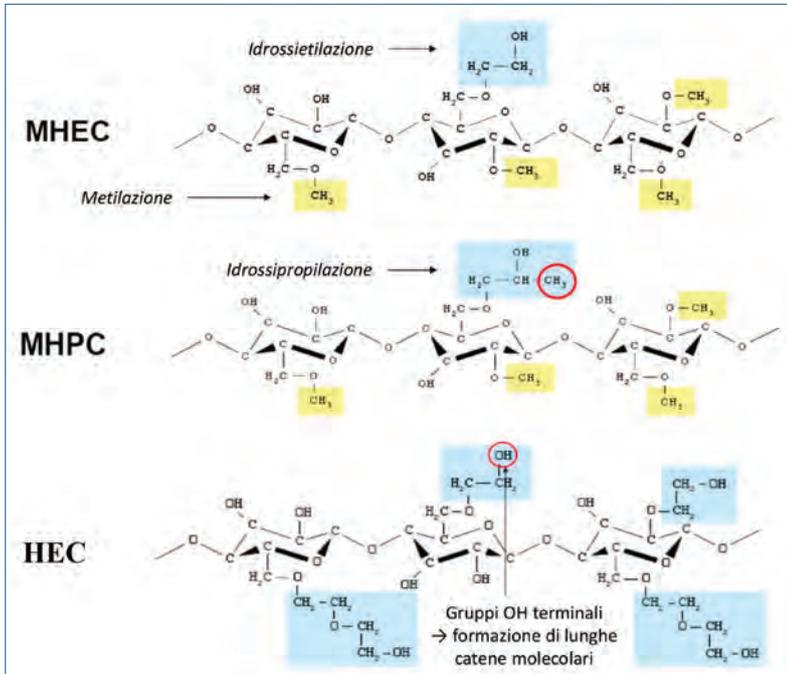
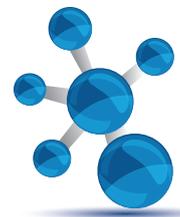


Fig. 1 - Gli eteri di cellulosa più comunemente utilizzati negli impasti cementizi

mente un muro di mattoni o un massetto, e hanno la funzione principale di “ritenere” l’acqua dell’impasto, onde evitare che essa venga istantaneamente consumata dalla reazione di idratazione del cemento e dalla sua perdita per evaporazione o assorbimento da parte del sottofondo. In assenza di etere di cellulosa l’impasto di legante idraulico e inerti “brucerebbe” in pochi minuti, perdendo rapidamente le proprie capacità adesive e non riuscirebbe neanche a sviluppare nel tempo le proprie caratteristiche meccaniche.

Gli eteri di cellulosa più comunemente utilizzati negli impasti cementizi sono la metilidrossietil cellulosa (MHEC), la metilidrossipropil cellulosa (MHPC), e l’idrossietil cellulosa (HEC) (Fig. 1) e si caratterizzano in base al grado di sostituzione (DS), al numero medio dei sostituenti (MS) e al grado di polimerizzazione (DP). Il parametro DS rappresenta il numero medio di gruppi OH per anello di anidroglicosio sostituiti da gruppi eterici: poiché vi sono tre posizioni potenzialmente sostituibili, il valore del DS può variare da zero (cellulosa) a 3. I sostituenti sono, in genere, statisticamente distribuiti su tutto il polimero, ma il gruppo idrossilico in posizione 3 (Fig. 2) risulta protetto dall’ingombro sterico del polimero: ciò rappresenta un ostacolo che determina la presenza di

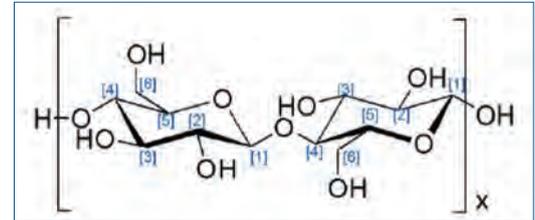


Fig. 2 - Unità glucosidica e numerazione posizioni

meno sostituenti possibili in posizione 3. Il numero medio di sostituenti (MS) per unità monomerica, definisce la frazione molare dei sostituenti per ogni anello anidroglicosidico. Il grado di polimerizzazione DP è il numero di unità anidroglicosidiche per catena polimerica e determina la lunghezza della catena del polimero. La lunghezza della catena degli eteri di cellulosa non può essere superiore a quella della cellulosa impiegata come materia prima. La viscosità di una soluzione acquosa con una determinata concentrazione di etere di cellulosa dipende dal valore di DP. Più lunghe sono

le molecole, più alto sarà il valore della viscosità per quel determinato tipo di etere di cellulosa. In soluzioni acquose all’1-2% di etere di cellulosa, la viscosità può essere valutata sulla base del peso molecolare, in luogo del valore di DP.

L’effetto di ritenzione impartito dalla cellulosa a una malta può essere quantificato utilizzando il metodo ASTM C91 [1], che prevede di mettere la malta in

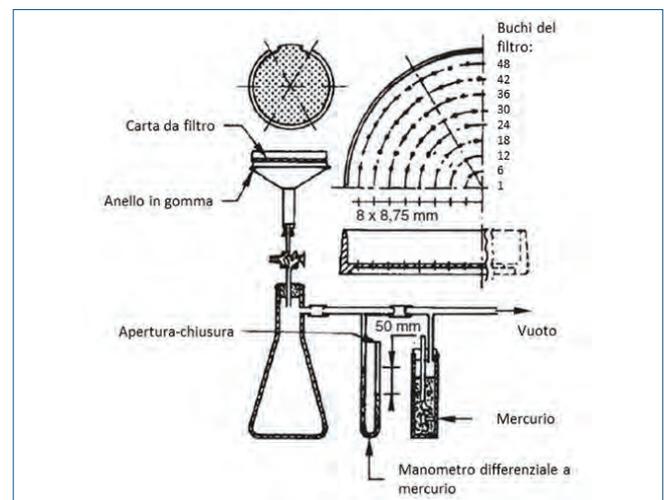


Fig. 3 - Impianto sperimentale per la misura della ritenzione di acqua col metodo ASTM C91

contatto con una carta da filtro e di misurare gravimetricamente la perdita d'acqua (Fig. 3). Si è osservato che la ritenzione è un effetto della chimica degli eteri di cellulosa [2], in particolare cresce al crescere del peso molecolare per le MHEC e le MHPC, mentre incontra un effetto soglia, funzione del grado di sostituzione, per le HEC. Si pensa che il meccanismo che regola la ritenzione sia l'aumento di viscosità dell'acqua interstiziale [3], dato che la perdita d'acqua dalla malta fresca nei capillari è inferiore rispetto a quella dell'acqua a viscosità più bassa. Inoltre, la perdita d'acqua è ridotta dall'adsorbimento sul substrato dei ritentori e di particelle di legante che formano uno strato molto sottile di bassa permeabilità.

Tuttavia, l'effetto degli eteri di cellulosa sulla malta non è meramente fisico: esistono infatti interazioni chimiche tra gli eteri di cellulosa e il legante idraulico e si osservano, di conseguenza, significativi effetti di ritardo nella cinetica di indurimento del cemento. Tali fenomeni devono essere controllati, dato che un indurimento troppo prolungato, specialmente alle basse temperature, può avere effetti negativi sulle prestazioni del prodotto, tipo i tempi di accessibilità di un locale piastrellato. In più, le interazioni tra ritentori d'acqua e cemento possono avere effetti negativi anche sulle caratteristiche meccaniche della malta a medio e lungo termine. Esiste quindi un forte impulso a progettare delle molecole di impatto minimo sulla cinetica di idratazione. Il fenomeno può essere descritto in maniera molto evidente facendo ricorso a una tecnica della calorimetria isoterma, ovvero tramite la misura della potenza termica, calore di reazione prodotto, sviluppato dal campione in ambiente mantenuto a temperatura costante, secondo un metodo che è riconosciuto anche in sede normativa [4] per la caratterizzazione dei materiali cementizi e che generalmente permette di distinguere la sequenza degli stadi seguenti:

- un picco esotermico iniziale corrispondente all'idrolisi superficiale delle fasi più reattive del clinker (idrossido di calcio, solfati di sodio, solfati di potassio ecc., che, idratandosi e dissolvendosi, liberano diverse specie ioniche in soluzione), alla formazione di alluminati idrati di calcio e alla progressiva formazione di ettringite (trizolfo-alluminato di calcio idrato, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$), prodotto della reazione tra l'alluminato tricalcico, che è uno dei compo-

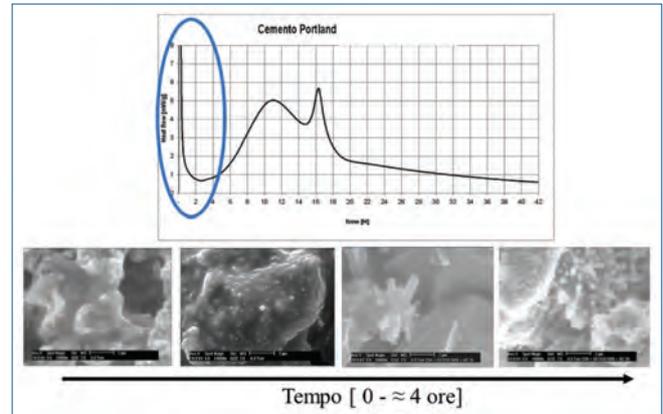


Fig. 4 - Cinetica di idratazione della fase alluminosa di un cemento Portland, seguita per via calorimetrica e con istantanee collezionate con microscopio elettronico ESEM

nenti principali del clinker di Portland, e i solfati di calcio, che vengono comunemente addizionati al clinker nella produzione dei cementi Portland;

- un plateau che ne segue detto “periodo dormiente” o “periodo d’induzione” nel corso del quale si registra un sostanziale bilancio tra reazioni endotermiche ed esotermiche nella fase del processo caratterizzata dalla crescita dei cristalli di ettringite, e quindi da un progressivo aumento della viscosità del sistema (Fig. 4);
- picco principale durante il quale la fase silicatica del clinker (Fig. 5) entra in contatto con l’acqua e si formano le fibre del C-S-H, silicati idrati di calcio, che sono la causa dell’aumento della resistenza meccanica nel tempo. Il picco esotermico che compare

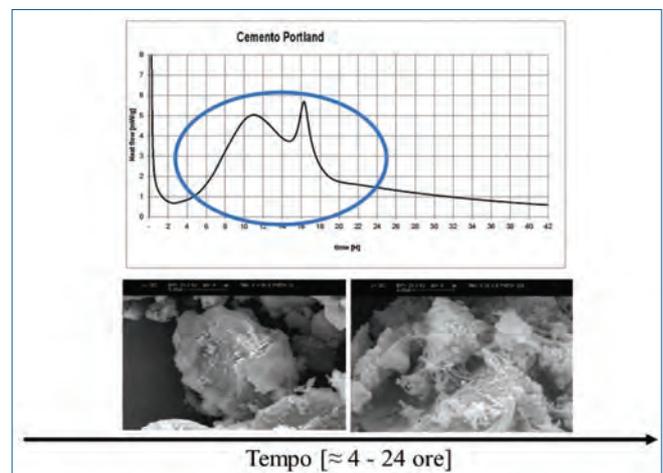


Fig. 5 - Cinetica di idratazione della fase silicatica di un cemento Portland, seguita per via calorimetrica e con istantanee collezionate con microscopio elettronico ESEM

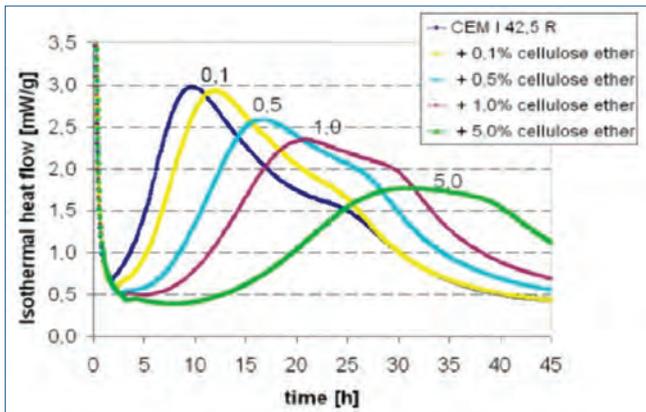
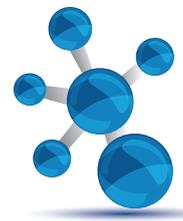


Fig. 6 - Curve calorimetriche di idratazione di un cemento di classe CEM I 42,5 R al crescere della quantità di etere di cellulosa

dopo alcune ore dall'inizio del processo è dato dai processi di nucleazione di C-S-H sui grani di cemento e dall'accrescimento delle fibre di C-S-H. Questi processi possono anche avvenire in tempi diversi: questa è la motivazione per la quale tali picchi possono presentare forme diverse (Fig. 5).

La tecnica calorimetrica permette di valutare l'effetto di aggiunte di un etere di cellulosa in quantità crescenti sulla cinetica di idratazione di un cemento di classe CEM I 42,5 R (Fig. 6).

Queste curve permettono di fare le seguenti osservazioni:

- all'aumentare della concentrazione degli eteri di cellulosa aumenta il ritardo nell'inizio del processo d'idratazione del cemento;
- è necessaria una quantità percentuale di etere di cellulosa almeno dello 0,1% per dare effetti di ritardo pronunciati;
- all'aumentare della concentrazione di etere di cellulosa presente aumenta il periodo inattivo di reazione.

In letteratura sono stati proposti diversi meccanismi per spiegare l'effetto di ritardo indotto dagli eteri di cellulosa. Un lavoro di ricerca svolto nei nostri laboratori [5] tramite approccio chemiometrico ha sviluppato un modello secondo il quale l'etere di cellulosa crea ponti a idrogeno fra i gruppi OH dell'unità glucosidica rimasti non eterificati con le celle cristalline dalla fase alluminosa del cemento. Tale interazione, seppur debole, determina un'inibizione nell'idratazione della C3A che porta ad una modifica della cinetica di formazione di ettringite, indicando l'esistenza de-

gli alluminati idrati come intermedi di reazione piuttosto che come stati di transizione. La variazione ad opera dell'etere di cellulosa delle costanti di velocità delle reazioni che portano alla formazione di ettringite, determina una più lenta evoluzione dell'ettringite da struttura amorfa a struttura cristallina, il cui effetto macroscopico è il ritardo della presa.

Polimeri

La modifica delle malte cementizie mediante aggiunta di polimeri appartiene alla pratica di cantiere da almeno un secolo e, originariamente, veniva ottenuta esclusivamente mescolando sabbia e cemento con dei lattici, perlopiù a base di copolimeri di cloruro di vinile e di stirene e butadiene. I primi brevetti risalgono agli anni Venti del Novecento. Nel corso dei decenni la tipologia dei polimeri si è enormemente ampliata e comprende macromolecole di natura elastomerica naturale e sintetica, polimeri termoplastici, termoidurenti e bituminosi. Si può dire, d'altra parte, che le formulazioni delle malte miscelate a secco sono nate negli anni Sessanta del secolo scorso, quando è iniziata la produzione industriale delle polveri ridispersibili, via essiccamento in *spray drying* dei lattici, mediante anche aggiunta di un minerale, generalmente caolino, in funzione di agente anti-impaccante, e che, miscelate con acqua, permettono di riottenere i lattici di partenza. La possibilità di avere il polimero disponibile come polvere consente di aggiungerlo direttamente nel formulato, selezionandone la tipologia e la quantità in funzione dell'applicazione, risparmiando nel trasporto dell'acqua nella quale il polimero è disperso quando si presenta sotto forma di lattice ed evitando nel contempo di dover disporre delle taniche di plastica nelle quali il lattice viene trasportato.

Il meccanismo che governa la modifica polimerica delle miscele cementizie è la coalescenza delle particelle, che avviene negli spazi vuoti che si creano via via che il cemento idrata e che forma un film che si intreccia con i cristalli prodotti dall'idratazione generando in questo modo una co-matrice [6]. L'interazione può essere resa più efficiente dalla presenza nelle catene polimeriche di gruppi in grado di reagire con le specie presenti nel cemento, ioni calcio o silicati, rendendo in questo modo più forte la miscela. Le paste di cemento indurite sono fondamentalmente costituite da strutture agglomerate di silicati di calcio,

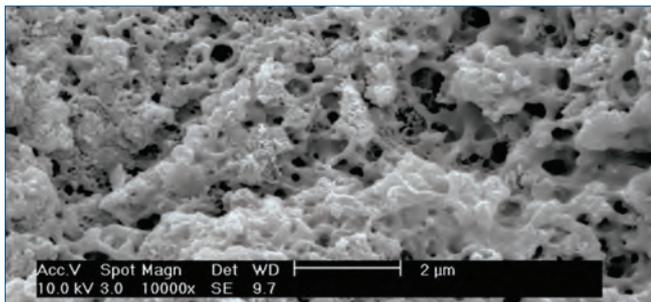


Fig. 7 - Dispersione del polimero in una matrice cementizia indurita con tecnica ESEM

alluminati e idrossidi tenute assieme da forze di van der Waals relativamente deboli, al punto che gli stress generati, ad esempio dall'evaporazione dell'acqua in eccesso, possono provocare delle microfrazture rispetto alle quali il polimero agisce in due modi diversi, impedendo il trasporto dell'umidità ostruendo i passaggi nei pori e creando ponti costituiti da film di polimero che si oppongono alla propagazione delle fratture (Fig. 7).

Molto importante è il ruolo della componente polimerica negli adesivi per ceramica che permette di ottenere delle buone adesioni anche su piastrelle vetrose dalla superficie molto impervia, laddove invece con piastrelle porose è sufficiente l'adesione meccanica impartita dai cristalli di C-S-H. Inoltre, il polimero consente di diminuire significativamente il modulo elastico del prodotto indurito e ciò è particolarmente importante considerando che l'adesivo cementizio è il componente elastico delle installazioni ceramiche e come tale ha il ruolo di assorbire le sollecitazioni del sistema, in particolare per esempio quelle dovute all'espansione termica delle piastrelle per applicazioni in facciata. È possibile influenzare il modulo elastico dell'adesivo agendo sulla co-matrice polimero-cemento, giocando sulle caratteristiche della fase idraulica indurita e sulle proprietà fisiche del polimero e sulla sua Tg, come recentemente dimostrato in un lavoro condotto nei laboratori Ricerca e Sviluppo di Mapei [7].

Conclusioni

La scienza della chimica delle formulazioni delle malte premiscelate a secco, ruota attorno alla scelta degli additivi organici che permettono di impartire alla miscela inerti-legante idraulico le caratteristiche applicative e prestazionali desiderate. Tale scelta può

essere declinata in tantissimi modi, quante sono le tipologie di malte premiscelate per edilizia, focalizzate su applicazioni molto specializzate. L'attenzione dedicata in questo articolo a due tipologie di additivi molto importanti, eteri di cellulosa e polimeri, ha permesso di sottolineare le interazioni chimiche e fisiche che si creano tra gli additivi e il legante idraulico durante e al termine della fase di idratazione e la complessità dei meccanismi che in ultima istanza determinano le proprietà delle malte premiscelate a secco.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ASTM C91/C91-M18: Standard Specification for Masonry Cement.
- [2] L. Patural, P. Grosseau *et al.*, Water transport in freshly-mixed mortars containing cellulose ethers, *Journal du CEREM*, 2008.
- [3] Y. Ohama, *Cem. Concr. Comp.*, 1998, **20**, 189.
- [4] ASTM C1702-17: Standard Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry Determining the heat of hydration.
- [5] M. Monti, Meccanismo di idratazione di un etere di cellulosa con le fasi costituenti il clinker di un cemento Portland 52.5 durante il processo di idratazione, Tesi di Laurea presso Università degli Studi di Milano Bicocca, 2008.
- [6] Y. Omaha, Study on Properties and Mix Proportioning of Polymer-Modified Mortars for Buildings, Report of the Building Research Institute, Tokyo, 1973, 65.
- [7] M. Monti, S. Carrà, Tile Adhesives' Elastic Modulus: its Dependency on Formulation Properties and its Influence on Ceramic Installation Stability, *Drymix Mortar Yearbook*, 2021.

Drymix Mortars

Drymix mortars are powder products, where a hydraulic binder is mixed with inerts and modified by additives which provide the mix a set of specific characteristics. The article focuses on two additives, cellulose ethers, which grant the mix water retention properties, and polymers, which enhance the hardened material attributes, and on their chemical effects upon the formulation behavior.



dal 1989



Specialist in Process Control

Density Analysis Flow Pressure Level Viscosity Valves

BROOKS
INSTRUMENT



BLISS ANAND



Solent & Pratt CURTISS-WRIGHT



BRODIE
INTERNATIONAL

Dal 1989 Partner di riferimento competente ed affidabile

per strumentazione di processo, valvole e sistemi integrati per industria e laboratori



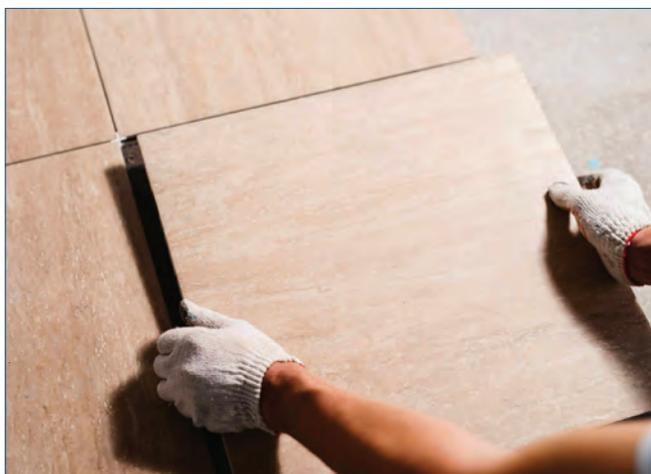
Lira s.r.l.

Via San Cristoforo 97 - 20090 - Trezzano sul Naviglio - MILANO - Tel: +39.02.4451031 - mail: cst@lirasrl.it



LE PIASTRELLE DI CERAMICA: INNOVAZIONE TECNOLOGICA E SOSTENIBILITÀ

Prodotto di punta del settore, le piastrelle in grès porcellanato continuano ad affermarsi come materiale da costruzione versatile, durevole e altamente performante. Nel contributo sono riportate le recenti innovazioni tecnologiche di processo e di prodotto che rendono questo prodotto sostenibile e competitivo.



Tra i materiali ceramici tradizionali da costruzione, le piastrelle di ceramica si distinguono per la loro versatilità in quanto sono applicabili, sia come rivestimento che pavimentazione, in ambienti *indoor* e *outdoor*, riuscendo a soddisfare le esigenze estetiche e tecnico-funzionali di ambienti residenziali, pubblici ed industriali. Tra i fattori che concorrono all'utilizzo delle piastrelle di ceramica, vi sono caratteristiche tecniche - quali elevata durabilità, inerzia chimica, igienicità, etc. - legate alla natura inorganica delle materie prime utilizzate e al processo produttivo.

Originariamente prodotte con duplice cottura (bicottura) così da sinterizzare prima il supporto e successivamente lo smalto, dagli anni Ottanta le piastrelle si evolvono dando origine a prodotti, denominati grès e grès porcellanato, ottenuti con un'unica cottura (monocottura) e dalle caratteristiche particolarmente performanti [1]. Inizialmente sviluppate come piastrelle non smaltate aventi funzione esclusivamente tecnica e in una ristretta gamma di colori e formati, le piastrelle in grès porcellanato si sono affermate come prodotto di punta, in Italia e nel mondo, grazie ad una serie di innovazioni tecnologiche che hanno rivoluzionato l'industria ceramica. Insieme alla formulazione di nuovi impasti che permettono elevati livelli di greificazione (sigillatura delle porosità aperte per vetrificazione) durante la cottura, e quindi prodotti ad elevata compattezza, si è parallelamente sviluppato un sistema impiantistico che ha innovato tutto il processo. Sono stati messi a punto mulini che permettono la miscelazione di polveri eterogenee e granulati colorati; atomizzatori ad alta efficienza collegati ad impianti di cogenerazione; presse capaci di effettuare la formatura ad alta pressione in continuo (compattatori a nastro); stampanti digitali per la decorazione e la smaltatura; forni continui, anche a doppio canale, che permettono cicli di cottura in

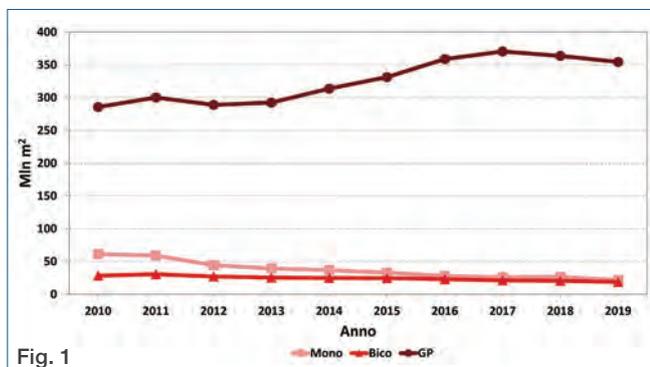
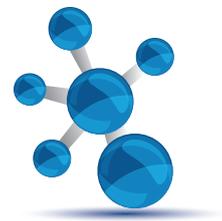


Fig. 1

grado di limitare ritiri e distorsioni geometriche; impianti per i trattamenti post cottura (rettifica, lappatura, etc.). Tali potenziamenti hanno reso possibile la produzione di piastrelle in grès porcellanato con alte funzionalità tecniche e ricercate caratteristiche estetiche, in formati sempre più innovativi. Vengono infatti oggi prodotte con spessori che variano dai 3 ai 30 mm e dimensioni che possono raggiungere 160x320 cm. Questa variabilità di formati permette la produzione di piastrelle più sostenibili (prevedendo un minor utilizzo di materie prime per gli spessori sottili) e/o idonee a nuove destinazioni d'uso (le piastrelle ad elevato spessore, 20-30 mm, sono ideali per pavimentazioni autoposanti, mentre quelle sottili possono essere utilizzate anche come rivestimento di gallerie, piani cucina, arredo, etc.).

Le piastrelle di grès porcellanato sono la tipologia maggiormente prodotta in Italia (Fig. 1). Nel 2019, per un totale di 407 milioni di mq venduti, pari ad un fatturato totale di 5,34 miliardi di euro [2], le vendite delle sole piastrelle di grès porcellanato si attestano sui 356 milioni di mq, coprendo l'87% dell'intero portafoglio prodotti italiano [3].

Durabilità e riciclabilità a fine vita sono due tra le prestazioni più richieste oggi dal mercato dei materiali da costruzione, proprietà ampiamente soddisfatte dalle piastrelle di ceramica. Inoltre, è fondamentale che il materiale da costruzione sia sicuro, salubre, cioè in grado di non emettere sostanze potenzialmente pericolose, e igienico. Queste caratteristiche, nel contesto edilizio, si traducono in apprezzabili condizioni di comfort abitativo e buona qualità dell'aria indoor. Grazie alla loro natura inorganica, per le piastrelle di ceramica il rilascio di composti organici volatili (COV) e radon è trascurabile, e caratteristiche quali l'incombustibilità e la stabilità

termica sono ulteriori valori aggiunti. Oltre a ciò, la superficie ceramica, essendo facilmente pulibile, è batteriostatica, ovvero in grado di inibire la proliferazione batterica. Eventuali trattamenti igienizzanti, come quelli oggi richiesti a causa dell'emergenza sanitaria da COVID-19, sono perfettamente tollerati e non causano solitamente alcuna alterazione superficiale.

Dal punto di vista normativo, i requisiti afferenti all'ampio numero di prestazioni tecniche richieste alle piastrelle di ceramica sono riportati nella norma europea EN 14411 [4] e nella norma internazionale ISO 13006 [5]. I limiti più stringenti sono previsti per le piastrelle di ceramica che presentano valori di assorbimento d'acqua $\leq 0,5\%$, classe di prodotti - denominata Bla - in cui ricadono le piastrelle in grès porcellanato. Altri requisiti della classe Bla interessano la resistenza a flessione, per cui è definito un modulo di rottura minimo di 35 N/mm², la resistenza all'abrasione profonda, agli agenti chimici e alle macchie, la resistenza al gelo e allo shock termico, etc. I metodi di prova per la determinazione delle principali prestazioni tecniche delle piastrelle di ceramica sono uguali a livello europeo e internazionale e sono riportati nelle norme EN ISO 10545 Parte 1-16 (Fig. 2).

Il settore delle piastrelle di ceramica continua ad investire ingenti forze e risorse al fine di perseguire una tecnologia di processo che risulti sempre più sostenibile dal punto di vista ambientale ed energetico. Per questo motivo, ciascuna fase del ciclo di produzione viene costantemente monitorata e le azioni intraprese affinché le emissioni in ambiente siano minimizzate sono costanti ed efficaci.

Il particolato solido rappresenta la principale emissione del processo produttivo. Pur non costituendo un pericolo intrinseco per l'ambiente, in termini generali, il particolato è in grado di veicolare altre sostanze al di fuori degli impianti, contribuisce ad aumentare i livelli di PM₁₀ e PM_{2,5} nell'ambiente e può costituire un rischio per la salute dei lavoratori. Grazie all'installazione dei sistemi di abbattimento delle polveri, negli impianti di produzione delle piastrelle di ceramica, dall'introduzione della macinazione ad umido in sostituzione di quella a secco, le emissioni di particolato in ambiente sono state drasticamente ridotte, passando da 4,4 g/m² (1996) a

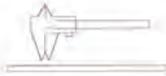
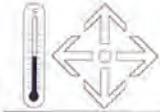
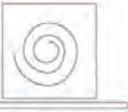
EN ISO 10545-2	EN ISO 10545-3	EN ISO 10545-4	EN ISO 10545-5
 DIMENSIONI E ASPETTO	 ASSORBIMENTO D'ACQUA	 RESISTENZA ALLA FLESSIONE	 RESISTENZA ALL'URTO
EN ISO 10545-6	EN ISO 10545-7	EN ISO 10545-8	EN ISO 10545-9
 RESISTENZA ALL'ABRASIONE SUPERFICIALE	 RESISTENZA ALL'ABRASIONE PROFONDA	 DILATAZIONE TERMICA	 RESISTENZA AGLI SBALZI TERMICI
EN ISO 10545-10	EN ISO 10545-11	EN ISO 10545-12	EN ISO 10545-13
 DILATAZIONE ALL'UMIDITÀ	 RESISTENZA AL CAVILLO	 RESISTENZA AL GELO	 RESISTENZA CHIMICA
EN ISO 10545-14		EN ISO 10545-15	EN ISO 10545-16
 RESISTENZA ALLE MACCHIE		 CESSIONE PIOMBO E CADMIO	 PICCOLE DIFFERENZE DI COLORE

Fig. 2 RESISTENZA ALLE MACCHIE

valori intorno a 1,0 g/m² (2018). Questo valore risulta ben al di sotto dei limiti di legge regionali, nazionali ed europei fissati, rispettivamente, a 7,5 g/m² e 5,2 g/m² [6]. Le emissioni di composti inorganici del

fluoro, elemento presente nel reticolo cristallino delle argille, risultano oggi decisamente più contenute, essendosi ridotte da 0,5 g/m² (1996) a circa 0,1 g/m² (2018). Anche in questo caso, vi è il pieno soddisfacimento del limite cogente a livello nazionale, pari a 0,6 g/m², e anche di quanto richiesto dalla più stringente etichetta Ecolabel europea, che fissa una soglia di 0,2 g/m² (Fig. 3) [6].

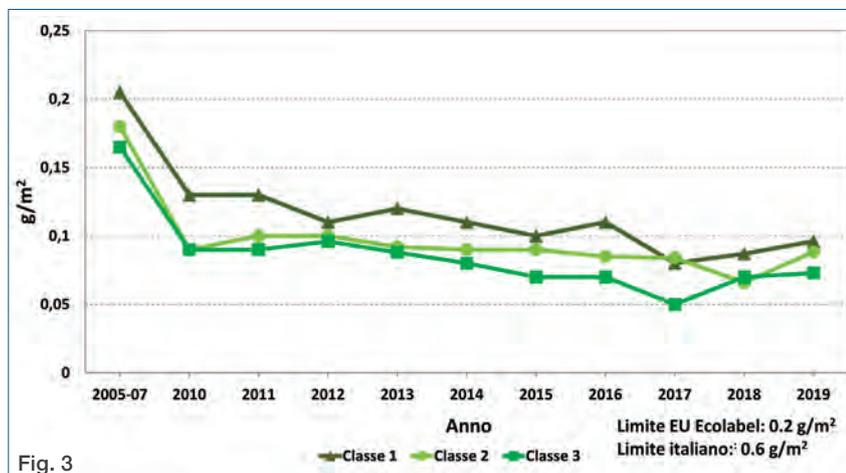
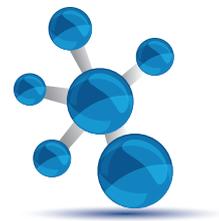


Fig. 3

L'efficientamento energetico del processo di cottura ed un'accurata selezione delle materie prime, inoltre, hanno condotto ad una diminuzione delle emissioni di ossidi di azoto (NO_x) e ossidi di zolfo (SO_x) in atmosfera, in accordo con i limiti imposti a livello europeo. Di grande rilevanza per l'efficientamento energetico del



processo produttivo è stata l'introduzione dei cogeneratori all'interno degli impianti di produzione. Queste macchine permettono di sfruttare in maniera ottimale l'energia chimica contenuta nel combustibile, fornendo una combinazione di energia elettrica e termica, promuovendo una diminuzione delle perdite di calore e delle emissioni durante l'intero ciclo di fabbricazione del prodotto [7].

Un'altra innovazione di processo, introdotta negli ultimi anni e rapidamente affermata, è la decorazione digitale delle piastrelle. Ormai comunemente adottata in sostituzione della smaltatura serigrafica, questa tecnologia è in grado di riprodurre una vastissima gamma di decori ed effetti impiegando quantità minime di materiale e riducendo, in questo modo, le materie prime necessarie alla decorazione superficiale del prodotto.

Tutte le azioni finora intraprese per minimizzare l'impatto ambientale del settore continuano a garantire alla produzione italiana di piastrelle un livello di eccellenza in termini di sostenibilità. Tra queste, vi è anche la pratica del riciclo e del riutilizzo di scarti di processo e di materie prime. I consumi idrici, ad esempio, sono sempre più ridotti grazie all'introduzione di processi di purificazione delle acque in grado di garantirne un elevato ricircolo all'interno del ciclo produttivo.

Inoltre, gli scarti di piastrelle crude (cioè quelli generati nelle fasi precedenti il consolidamento tramite cottura) sono sempre reintrodotti nel processo, come avviene anche per gli sfridi di lavorazione provenienti dalle fasi di taglio, squadratura e lappatura delle lastre, facilmente utilizzabili in virtù della loro granulometria molto fine [8]. Gli scarti cotti di maggiori dimensioni, invece, devono essere macinati prima di poter essere riutilizzati in sostituzione delle materie prime naturali e quella parte di scarto cotto che non è impiegata all'interno del processo ceramico, è in buona parte recuperata per altri usi, come, ad esempio, riempitivo di sottofondi stradali, materiale inerte per il calcestruzzo, etc. Il risultato finale è quello di avere un ciclo produttivo in cui la quantità di rifiuti destinata a smaltimento è quasi trascurabile.

Infine, il riciclo di materiali provenienti da altre filiere e il loro uso come materie prime seconde è ampiamente studiato [9-12].

Il rottame di vetro è tra gli scarti maggiormente recuperati all'interno del ciclo produttivo delle piastrelle di ceramica. Il vetro, infatti, grazie alla sua composizione chimica, ricca in silice e ossidi basso fondenti, quali gli ossidi di sodio, calcio e potassio, fa sì che possa essere usato in elevate percentuali, fino al 60% ed oltre, in sostituzione a quarzo e feldspati nelle formulazioni di grès [9]. Si possono così produrre piastrelle in grado di sinterizzare a temperature anche al di sotto dei 1000 °C, abbondantemente inferiori a quelle di comune impiego (circa 1200-1250 °C), determinando in questo modo un minor consumo di gas naturale e, di conseguenza, un minor rilascio di CO₂ nell'ambiente. Interessanti potenzialità sono state riportate in letteratura anche per l'uso di scarti provenienti dagli impianti di incenerimento, di polveri legate all'estrazione o alla lavorazione di pietre naturali, e di fanghi provenienti dagli impianti di depurazione delle acque, sia ad uso cittadino che industriale [10-12]. La sinterizzazione di questi scarti ad elevate temperature fa sì che eventuali specie chimiche pericolose contenute all'interno del rifiuto, vengano inglobate nella matrice ceramica inerte, evitando così ogni possibilità di una loro cessione in ambiente.

Nell'ottica di uno sviluppo di strategie di *green economy*, l'industria ceramica italiana ha ottenuto molteplici certificazioni volontarie in grado di avvalorare prodotti e processi sulla base di regolamentazioni tecniche e legislative. Tra queste, l'EPD di settore (Dichiarazione Ambientale di Prodotto, ISO 14025), ottenuta nel 2016 [13], descrive il profilo prestazionale della piastrella di ceramica mediante una valutazione oggettiva e trasparente dell'impatto ambientale che il materiale stesso esercita nel suo intero ciclo di vita. Tale dichiarazione, inoltre, contribuisce al rating del protocollo LEED (*Leadership in Energy and Environmental Design*), usato come sistema internazionale di valutazione energetico-ambientale degli edifici. Le piastrelle di ceramica, rientrandovi come materiale da costruzione conforme ai requisiti previsti, avvalorano la performance di edifici sostenibili promossa da tale certificazione. Altrettanto importante è il contributo che le piastrelle di ceramica garantiscono per il raggiungimento dei Criteri Ambientali Minimi (D.M. 11 ottobre 2017), strategicamente elaborati su scala nazionale per la gestione

di appalti pubblici relativi a lavori di progettazione, nuova costruzione e ristrutturazione di edifici.

A conferma dell'attenzione riservata dall'industria ceramica italiana alle tematiche ambientali, non si può non citare la norma sulla sostenibilità ISO/FDIS 17889-1, specifica per le piastrelle di ceramica e fortemente promossa dal settore [14-16]. Questa norma introduce standard qualitativi di sviluppo sostenibile per l'industria ceramica, valutandone la sostenibilità dal punto di vista ambientale, economico e sociale. Ogni aspetto del ciclo di vita del prodotto, dall'estrazione delle materie prime e riciclo dei materiali, alle fasi di produzione e installazione delle piastrelle, fino al suo smaltimento, è valutato secondo precisi criteri, al fine di salvaguardare il consumo di risorse e di garantire la sicurezza sia verso l'ambiente, quanto verso il lavoratore e l'utilizzatore finale della ceramica.

Per giunta, l'industria della ceramica rientra appieno nella direttiva europea 2010/75/UE, nota come IED (*Industrial Emission Directive*), che garantisce il rispetto degli obblighi ambientali per le grandi produzioni industriali [17]. Queste vengono incentivate all'adozione delle migliori tecniche disponibili, le cosiddette BAT (*Best Available Techniques*), definite a livello europeo e riguardanti l'esercizio degli impianti e il controllo dell'inquinamento verso aria, acque e suolo.

In uno scenario di crescente sostenibilità, tali certificazioni attestano l'eco-compatibilità delle piastrelle di ceramica ed incentivano il consumatore moderno, sempre più sensibile alle tematiche ambientali, alla scelta di un materiale performante, sicuro e garante di ambienti salubri e comfort abitativo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Timellini, C. Polmonari, *Le piastrelle di ceramica negli ambienti pubblici - Manuale Applicativo*, EdiCer Srl, Sassuolo, 2004.
- [2] L. Baraldi, *Ceramic World Review*, 2020, **138**, 42.
- [3] Indagini statistiche sull'industria italiana, Confindustria Ceramica, Sassuolo, 2020.
- [4] European standard EN 14411, *Ceramic tiles - Definition, classification, characteristics, assessment and verification of constancy of performance and marking*, 2016.
- [5] International standard ISO 13006, *Ceramic tiles - Definitions, classification, characteristics and marking*, 2018.
- [6] G. Boschi, G. Masi *et al.*, *Appl. Sci.*, 2020, **10**, 9063.
- [7] L. Branchini, M.C. Bignozzi *et al.*, *Sustainability*, 2021, **13**, 4006.
- [8] E. Rambaldi, L. Esposito *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27**, 3509.
- [9] F. Andreola, L. Barbieri *et al.*, *Ceramics International*, 2016, **42**, 13333.
- [10] L.M. Schabbach, F. Andreola *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, **32**, 2843.
- [11] A.M. Segadães, M.A. Carvalho, W. Acchar, *Applied Clay Science*, 2005, **30**, 42.
- [12] M.M. Jordan, M.B. Almendro-Candel *et al.*, *Applied Clay Science*, 2005, **30**, 219.
- [13] <http://www.confindustriaceramica.it/site/home/articolo8548.html> (ultima consultazione 28 aprile 2021).
- [14] ISO/FDIS 17889-1 *Ceramic tiling systems - Sustainability for ceramic tiles and installation materials - Part 1: Specification for ceramic tiles*, in pubblicazione.
- [15] Report sintesi SDGs Agenda 2030 ONU per Industria Ceramica Italiana, Confindustria Ceramica - Sassuolo, 2019.
- [16] A. Canetti, A. Contri, "Una norma ISO sulla sostenibilità delle piastrelle di ceramica", in *La diffusione degli strumenti volontari per la gestione della sostenibilità in Emilia-Romagna, ART-ER e Regione Emilia-Romagna*, 2019.
- [17] Direttiva 2010/75/UE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 24 novembre 2010 relativa alle emissioni industriali (prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento), *Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea*, 2010.

Ceramic Tiles: Technological Innovation and Sustainability

Top product of the sector, porcelain tiles are versatile and highly performing building materials with excellent durability. In this contribute, the more recent technological innovations of the process and product are reported highlighting the sustainable profile of ceramic tiles.



POWERING YOUR COMPANY

WWW.AGICOM.IT



IL FUTURO SOSTENIBILE DELLA SABBIA E DELLA GHIAIA PER IL CALCESTRUZZO

La sabbia e la ghiaia sono componenti essenziali del calcestruzzo, ma purtroppo sono in via di esaurimento. Si deve pertanto diminuirne il consumo e trovare delle alternative, considerato anche che la loro estrazione dai fiumi, dai laghi e dal mare è fortemente nociva all'equilibrio ambientale. In questa nota sono riportate alcune possibilità per ridurre il consumo come, ad esempio, la produzione di calcestruzzi leggeri per aggiunta di altri materiali, l'utilizzo di aggregati provenienti da cave e l'impiego di sabbia del deserto trattata.

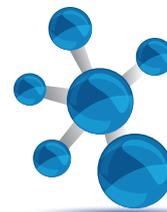


La gran parte delle sabbia e della ghiaia, chiamati aggregati del calcestruzzo, è utilizzata nella produzione del calcestruzzo per le costruzioni, ma anche per l'asfalto delle strade, per la produzione del vetro, per l'elettronica ed altre minori applicazioni [1]. Un metro cubo di calcestruzzo è composto, all'incirca, da 0,4 m³ di sabbia, 0,8 m³ di ghiaia, 300 kg di cemento e 150 kg di acqua, ma tale composizione varia moltissimo a seconda dell'impiego finale. Attualmente, gli aggregati provengono dai fiumi, dai laghi e dal mare e bisogna tener presente che

questi ultimi devono essere lavati prima dell'utilizzo. La sabbia ha dimensione da 3-4 mm, la ghiaia da 5-30 mm ed hanno entrambe una forma arrotondata. Si consumano ogni anno nel mondo tra i 40 e i 50 miliardi di tonnellate di sabbia e ghiaia per costruire infrastrutture, strade e case. Dato che la sabbia dei deserti non può essere usata nell'edilizia, il prelievo degli aggregati per il calcestruzzo comporta erosione di coste, scomparsa di isole, devastazione di bacini fluviali e lacustri, rischi idrogeologici, inquinamenti e conflitti per contendersi la sabbia, specialmente in Asia. La sparizione delle coste arreca danni all'agricoltura, perché annulla l'impermeabilizzazione dei terreni dall'acqua marina, mentre i fiumi possono cambiare percorso e portata [2, 3]. Gli aggregati sono il secondo prodotto naturale più utilizzato al mondo, dopo l'acqua.

Alternative agli attuali aggregati usati per il calcestruzzo per l'edilizia

La necessità di trovare alternative alla sabbia e alla ghiaia, lacustri, fluviali e marine per produrre calcestruzzo è dovuta a diversi motivi. In primo luogo, la loro scarsità in diversi Paesi, poi le restrizioni alla



loro estrazione in molte parti del mondo, limitazioni destinate a crescere in futuro e, infine, l'alto costo che hanno raggiunto. Si prevede una forte diminuzione della loro disponibilità nel prossimo futuro e la loro scomparsa totale per il 2100, qualora non si trovassero alternative. Le soluzioni per diminuire gli effetti negativi dell'attuale scarsità di sabbia e ghiaia sono le seguenti: riciclare i rifiuti di calcestruzzo ottenuti dalle costruzioni in demolizione o scartati nel corso dei lavori; sostituire gli aggregati con rifiuti silicei di altri processi industriali, per esempio del vetro e dell'asfalto; utilizzare la sabbia del deserto, alternativa al momento impossibile; utilizzare sabbia "difficile" (sabbia con diverse impurezze) per adesso poco utilizzata; utilizzare rocce macinate; utilizzare calcestruzzi leggeri, ovvero microporosi per la presenza di aria inglobata per addizione di nuovi materiali. Alcune di queste alternative sono già usate, altre meno e occorre incrementare la ricerca per ottimizzarle, prima che sorgano difficoltà irreparabili in seguito all'esaurimento delle risorse naturali [4].

Calcestruzzi leggeri

I calcestruzzi leggeri si distinguono da quelli tradizionali per il fatto che sostituiscono totalmente o in parte, la sabbia e la ghiaia tradizionale con aggregati leggeri aventi un peso specifico inferiore. L'aggregato leggero si ottiene inserendo aria nell'impasto, per diminuirne la densità e dare un maggiore isolamento termico e acustico e resistenza all'umidità. I calcestruzzi leggeri sono i seguenti: cellulare, con sfere di polistirene espanso, Polycem (combinazione di quelli cellulari con quelli polistirenici), con argilla espansa, oppure con altro materiale inorganico leggero (vermiculite, pomice, perlite, vetro espanso, ecc.). I calcestruzzi leggeri sono in gran parte non strutturali, ossia sono progettati per la realizzazione di coperture, massetti e sottofondi di riempimenti di intercapedini e sottofondi termoisolanti, laddove si vogliono privilegiare le proprietà di isolamento termico e assorbimento acustico [5]. C'è, inoltre, un calcestruzzo leggero strutturale a base di argilla espansa utilizzato per la costruzione di ponti e di edifici in zone sismiche. Il calcestruzzo cellulare è costituito da sabbia macinata, calce, alluminio, cemento ed acqua. La



miscela viene trattata in autoclave a 190 °C e l'alluminio reagisce con la calce per produrre H_2 che entra negli alveoli. Successivamente la calce reagisce con la silice per formare silicato di calcio che impartisce durezza all'impasto, mentre l'idrogeno fuoriesce dagli alveoli che ha creato ed è sostituito dall'aria [6]. Il calcestruzzo leggero contiene aggregati naturali ed è alleggerito dalla presenza di sfere di polistirolo espanso che hanno diametro variabile da 1 a 6 mm. La sua porosità è creata dall'evaporazione del *n*-pentano presente nel polistirolo che, dopo un previo riscaldamento (espansione), è sostituito dall'aria [7].

Il "calcestruzzo leggero strutturale in argilla espansa" è costituito da argilla espansa, che si prepara dalla cottura dell'argilla naturale in speciali forni rotanti. Si ottiene una struttura porosa con all'interno dell'aria, per cui da 1 m³ di argilla si ottengono 5 m³ di argilla espansa. In pratica questo materiale sostituisce la ghiaia parzialmente o totalmente, riducendone la massa volumetrica [8].

Il calcestruzzo leggero può contenere perlite, un materiale vulcanico che, a differenza delle altre rocce vetrose, ha la capacità di espandere il proprio volume fino a 20 volte rispetto a quello originale, qualora venga portato ad elevate temperature, prossime al suo punto di rammollimento [9]. L'espansione è legata alla presenza di acqua rimasta confinata nella porosità chiusa della roccia, per effetto del repentino raffreddamento in fase di fuoriuscita del magma. Il calcestruzzo leggero "isoPET" è ottenuto con aggregati ottenuti dal riciclo di materiali plastici sottoposti a trattamenti di purificazione e a un processo di granulazione, per realizzare la lavorabilità prefissata e una sufficiente adesione con il cemento [10].



Utilizzo della sabbia del deserto

La sabbia del deserto non è impiegata attualmente per produrre il calcestruzzo, perché è costituita da particelle troppo lisce e arrotondate che, per questo, non riescono a aggregarsi con il cemento. Questa sabbia, inoltre, è di dimensioni inferiori a 1 mm, troppo piccole per filtrare l'acqua. Un'informazione che dà un'idea di questo problema è, per esempio, che a Dubai, per l'industria edilizia, importano la sabbia dall'Australia.

Di seguito sono riportate alcune proposte per potere utilizzare la sabbia del deserto.

L'azienda tedesca "Polycare" ha suggerito la produzione di un nuovo materiale per le costruzioni chiamato "calcestruzzo polimerico" (Polymer concrete) che utilizza 90% di sabbia del deserto della Namibia e 10% di resine di polietilene tereftalato riciclate (PET) come legante [11]. L'Università Tecnica di Dresda (D) ha brevettato l'utilizzo della sabbia del deserto per sostituire gli attuali aggregati del calcestruzzo con una tecnologia che si basa su un processo di fusione della sabbia per formare delle rocce che poi vengono macinate [12]. Ricercatori del Senegal hanno proposto di utilizzare la sabbia del deserto per produrre calcestruzzo mescolandola con sabbia ottenuta macinando delle rocce basaltiche [13]. Ricercatori inglesi dell'Imperial College di Londra hanno messo a punto un additivo, ancora segreto, da mescolare con la sabbia del deserto per produrre un calcestruzzo chiamato "FINITE" [14].

Utilizzo di sabbie e ghiaia da rocce

Molte sabbie ottenute da cave sono chiamate "sabbie difficili" e sono poco utilizzate perché

contengono impurezze. La Basf ha messo a punto un nuovo calcestruzzo che utilizza sabbie difficili brevettando uno speciale additivo dal nome MasterSuna SBS [15]. Esso consiste di un liquido innovativo a base di macromolecole che hanno un'elevatissima affinità con i minerali argillosi espansivi (argille e mica) che contaminano la sabbia, facilitandone così la loro separazione. Nel Bergamasco si utilizzano anche sabbie ottenute con operazioni di frantumazione e di macinazione di rocce estratte da pareti rocciose di monte, oppure ricorrendo alla riduzione dimensionale di pietrisco di grosse dimensioni proveniente dalle fonti acquose [1]. Resta il fatto che questi aggregati ottenuti per frantumazione hanno una forma poligonale a spigoli vivi e presentano superfici scabre e rugose. Sembra, tuttavia, che questo sia un difetto accettabile.

BIBLIOGRAFIA

- [1] **Gli aggregati impiegati per produrre il calcestruzzo - Ghiaia o pietrisco?**
- [2] **Il Calcestruzzo - La composizione media standard dell'impasto**
- [3] **Stiamo finendo la sabbia**
- [4] M.C. Collivignarelli *et al.*, *Sustainability*, 2020, **12**(19), 7903, DOI: <https://doi.org/10.3390/su12197903>.
- [5] **I calcestruzzi leggeri**
- [6] **Calcestruzzo cellulare: caratteristiche e impieghi**
- [7] **Facciamo chiarezza sull'utilizzo di calcestruzzi leggeri confezionati con polistirene espanso**
- [8] **Manuale del calcestruzzo**
- [9] **Calcestruzzo alleggerito con perlite**
- [10] **Isopet**
- [11] **Polycare turns Namibia's desert sand into concrete**
- [12] A. Cisse, S. Tamba *et al.*, *EESRJ*, 2012, **4**(12), 1071.
- [13] https://www.researchgate.net/figure/Desert-sands-and-basaltic-crushed-sand-0-3_fig3_303999787
- [14] **La sabbia del deserto potrebbe sostituire il cemento?**
- [15] **MasterSuna SBS - Additivo sabbie difficili con argilla**

SCI2021

XXVII CONGRESSO NAZIONALE DELLA
SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA

LA CHIMICA GUIDA LO SVILUPPO SOSTENIBILE

14 - 23 SETTEMBRE 2021

Benvenuti a SCI2021!

Il Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana, giunto alla sua XXVII edizione, si svolgerà in modo virtuale da martedì 14 settembre a giovedì 23 settembre 2021. Come di consueto, sarà un punto di incontro e di confronto per tutto il mondo della chimica in Italia su argomenti di grande attualità.

Il congresso sarà aperto dalla **plenary lecture del Prof. Stanley Whittingham, premio Nobel per la Chimica 2019**, e prevede interventi di una serie di illustri oratori, fra cui **il premio Nobel per la Chimica 1981, Prof. Roald Hoffmann**. Il congresso si articolerà in sessioni plenarie di interesse generale e sessioni parallele, a cura delle Divisioni della Società Chimica Italiana. Nel pomeriggio di mercoledì 22 settembre sono previsti eventi satellite di interesse industriale, accessibili gratuitamente per gli iscritti al congresso.

Nelle attuali necessità di distanziamento sociale, il congresso si svolgerà tutto in modalità live telematica, con presentazioni, discussioni e tavole rotonde in diretta. Gli interventi verranno comunque registrati e resi disponibili ai partecipanti nelle due settimane successive alla chiusura del congresso, con possibilità di contatto e discussione con i presentatori.

Invio abstract - 20 Maggio 2021

Comunicazione accettazione contributo - 15 Giugno 2021

Iscrizione congresso senza maggiorazione - 30 Giugno 2021

Versamento quota Iscrizione dei presentatori - 15 luglio 2021



ISCRIZIONE

È possibile iscriversi al congresso attraverso la piattaforma SCI:

[>> ISCRIZIONE SCI2021 <<](#)



ORGANIZZAZIONE

Comitato scientifico, comitato organizzatore, elenco dei delegati delle Divisioni per SCI2021



PROGRAMMA

Il programma scientifico del congresso virtuale SCI2021



BORSE DI PARTECIPAZIONE

Le borse di studio per i giovani per partecipare a SCI2021



IL RUOLO DEL POLISTIRENE ESPANSO IN EDILIZIA

Gli isolanti a base di polistirene espanso possono dare un grande contributo a ridurre il consumo energetico degli edifici, e, conseguentemente, alle emissioni di CO₂ ad esso collegate. In questo articolo si descrive la preparazione dei polimeri alla base di questi materiali e la loro trasformazione in lastre espanso. Dopo una breve descrizione delle loro proprietà, in particolare sulla trasmissione del calore, si delineano le loro principali applicazioni in edilizia e come sia ora possibile inserire nella materia prima quote di prodotti riciclati post consumo.



L'importanza degli edifici, residenziali e commerciali quali consumatori di energia ed emettitori di CO₂ è ben chiara ai legislatori. Il settore del "building", infatti, rappresenta circa il 20% delle emissioni di CO₂ nei 27 Paesi dell'Unione Europea più Confederazione Svizzera, Norvegia e Regno Unito, preceduto dalla produzione di energia e dal settore dei trasporti, come si evince dal database "Edgar" [1]. Per questo motivo l'Unione ha promosso fin dai primi anni Duemila politiche mirate a far chiarezza ed incentivare l'efficienza energetica degli edifici, con l'emissione di diverse versioni della "Energy Efficiency of Buildings Directive" [2], nota come EPBD. Anche il Governo Italiano, consapevole dell'importanza di continuare a migliorare questo settore, ha provveduto a incentivare gli interventi di efficientamento energetico, partendo fin dalla legge finanziaria del 2007 con incentivi fiscali per gli interventi di riqualificazione energetica degli edifici, le famose detrazioni del 55% e poi del

65%, per arrivare negli ultimi anni al "bonus facciate" e al "bonus 110%", contenente anche innovativi meccanismi di cessione del credito che consentono al proprietario, in particolare nel caso dei condomini, di effettuare gratuitamente i lavori.

I risultati di queste azioni si sono già visti: analizzando, infatti, i dati del database Edgar, si può valutare che le emissioni del settore mediate negli anni 1990-2006 (anno in cui la direttiva è stata recepita nelle leggi nazionali) erano di circa 800 Mt/anno, mentre negli anni successivi, 2007-2019, la media si è portata vicino alle 650 Mt/anno, con una diminuzione quindi superiore al 15% (Fig. 1).

Nel report 2020 di Enea [3], che gestisce le pratiche delle detrazioni fiscali, si legge che il 49,2% degli interventi degli ultimi 6 anni (2014-2019) ha riguarda-

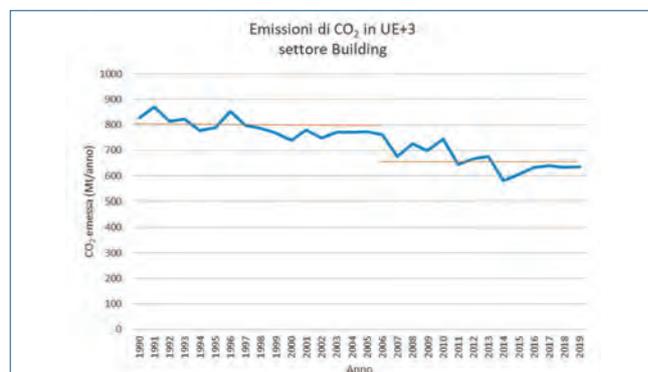
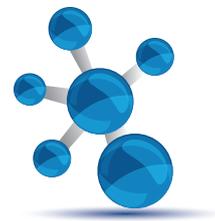


Fig. 1 - Evoluzione temporale delle Emissioni di CO₂ in EU+3 nel settore building (dal database Edgar - Emissions Database for Global Atmospheric Research)



to la sostituzione dei serramenti (interventi di minor costo), portando ad un risparmio di consumi che, sul totale degli interventi effettuati, è del 36%; per contro, gli interventi di coibentazione dell'involucro (più impegnativi dal punto di vista economico) sono stati solo il 6,4% portando però ad un risparmio di energia del 28,8%. Il senso degli ultimi interventi legislativi (bonus facciate, bonus 110%) è quello di agevolare quindi gli interventi di coibentazione dell'involucro, che offrono la maggiore efficienza sia in termini economici (Enea riporta un costo di 0,08 €/kWh risparmiato, il più basso tra le diverse tipologie di interventi) che, come visto, in termini energetici.

In questo contesto il ruolo dei polimeri stirenici espansi è fondamentale, in quanto tra i materiali isolanti più utilizzati in edilizia. Secondo nostre valutazioni, il 65% dei materiali isolanti utilizzati in Italia è costituito da espansi plastici, con una ripartizione quasi uguale tra poliuretano espanso, polistirene espanso estruso (XPS) e polistirene espanso sinterizzato (EPS): più del 40% degli isolanti termici impiegati in Italia sono quindi su base stirenica. Passeremo ora in rassegna le tecniche industriali di polimerizzazione e di trasformazione del PS in espansi, quindi le proprietà dei prodotti e le principali applicazioni edili di questi materiali. Seguirà una breve descrizione di quanto sta accadendo in questo settore relativamente all'impiego di prodotti contenenti materiale di riciclo.

La produzione del polistirene e del polistirene espandibile

Il polistirene è generalmente prodotto attraverso un processo chiamato in massa continua. Lo stirene, dopo l'aggiunta di una quantità variabile dal 5 al 10% di solvente ed eventualmente un iniziatore perossidico, è fatto reagire ad una temperatura compresa tra i 150 e 180 °C e per un tempo tale da ottenere una conversione di circa il 75% dello stirene. Il prodotto di reazione così ottenuto viene quindi sottoposto ad un'operazione di "devolatilizzazione" attraverso la quale si rimuove il solvente, lo stirene non reagito ed altre impurezze. Il polimero, che esce allo stato fuso dalla devolatilizzazione, viene raffreddato e granulato, ottenendo il polistirene come prodotto finale, conosciuto anche con il nome GPPS (General Purpose Polystyrene).

Il polistirene espandibile può invece essere prodotto attraverso il processo di polimerizzazione in sospen-

sione. In questo caso lo stirene, contenente eventuali iniziatori perossidici, viene fatto polimerizzare all'interno di un reattore contenente acqua. Le goccioline di stirene disperse nell'acqua vengono mantenute disperse ed in sospensione attraverso l'uso di un agente sospendente. Prima che la polimerizzazione sia completata, viene aggiunto anche un agente espandente, come il pentano. Terminata la polimerizzazione si ottiene, ad esempio, una sospensione di acqua e perline di polistirene espandibile che, una volta recuperate per filtrazione ed essiccate, compongono il prodotto finito. La dimensione delle perline rappresenta la distribuzione dimensionale delle goccioline di stirene da cui hanno avuto origine; per questo motivo il polistirene espandibile viene anche vagliato per separare le varie frazioni che possono avere applicazioni diverse.

Una via alternativa per la produzione di polistirene espandibile consiste nell'inserire l'agente espandente nel GPPS, mediante un processo di estrusione e successiva granulazione.

La produzione degli espansi stirenici

Dalle due materie prime appena descritte si ottengono due tipologie di materiali espansi utilizzati come isolanti: l'XPS (PS espanso via estrusione) e l'EPS (PS espanso sinterizzato).

Nel primo caso il GPPS viene fuso in un estrusore e ivi additivato di vari agenti (coloranti, nucleanti, ritardanti di fiamma). Nella parte finale dell'estrusore viene iniettato un agente espandente (spesso CO₂ in miscela con alcool) che, all'uscita dalla testa dell'estrusore, causa l'espansione della massa polimerica ancora sopra la T_g (Transizione Vetrosa, "glass transition temperature") [4]. La lastra espansa continua così ottenuta dopo calibrazione dello spessore, rifilatura ed eventuale battentatura dei bordi (creazione di una sporgenza per facilitare un incastro tra lastre) viene tagliata a misura. Le densità delle schiume ottenute con questo processo sono dell'ordine di 30-40 kg/m³.

Nel caso dell'EPS le perline espandibili di PS contenenti pentano vengono mescolate con vapore saturo secco sotto agitazione in macchine dette pre-espansori: la temperatura del vapore è superiore sia alla T_g della miscela PS/pentano (attorno ai 50 °C) che alla temperatura di ebollizione del pentano (attorno ai 30 °C). Nel polimero si formano quindi,

da centri di nucleazione, delle bolle di pentano che possono esercitare una pressione sul PS fuso, e crescono fino alla formazione della struttura cellulare. Al raggiungimento della densità desiderata l'ingresso del vapore viene fermato e le perline espanse vengono scaricate e poste in silos per la fase di cosiddetta "maturazione", in cui le pressioni dei gas all'interno della struttura cellulare si riequilibrano con la pressione atmosferica. Dopo qualche ora, le perline sono pronte per essere stampate (sinterizzate) in grandi blocchi o in manufatti della forma desiderata. Il processo consiste semplicemente in una nuova esposizione delle perline al vapore all'interno di uno stampo. Il pentano residuo causa una nuova espansione delle perle, che, non potendo espandersi liberamente, riempiono gli spazi vuoti cambiando la propria forma da sfere a poliedri e si uniscono a formare una massa compatta con densità che possono andare dai 10 ai 35 kg/m³. Nel caso dello stampaggio di blocchi, questi vengono tagliati in lastre delle dimensioni desiderate tramite taglierine a filo caldo.

Caratteristiche degli espansi: densità, isolamento termico, resistenza meccanica

Le caratteristiche fisiche degli espansi stirenici dipendono in prima approssimazione dalla densità della schiuma, anche se il processo di trasformazione ha naturalmente un'influenza su di esse: pensiamo, ad esempio, alle anisotropie ed alle tensioni residue per le schiume prodotte via estrusione o al livello di sinterizzazione delle schiume prodotte per stampaggio, che dipende dal calore fornito al materiale con il vapore. In linea di massima, si può però affermare che le caratteristiche meccaniche di interesse in edilizia degli espansi crescono linearmente con la densità, come si vede nel grafico di Fig. 2, che riporta una delle caratteristiche utilizzate per la classificazione dell'EPS, cioè lo sforzo a compressione misurato alla deformazione del 10%. Analogo comportamento lineare è osservabile riportando lo sforzo a rottura in trazione. La conducibilità termica presenta, invece, un comportamento più complesso, che dipende da come i diversi fenomeni di trasmissione del calore possibili in una schiuma dipendono dalla densità. Il flusso termico tra due superfici a temperature diverse tra le quali è posto un materiale espanso può infatti avvenire secondo 4 differenti meccanismi: trasmissione attraverso la matrice solida, che cresce linearmente con la densità; trasmissione attraverso il gas di cella,

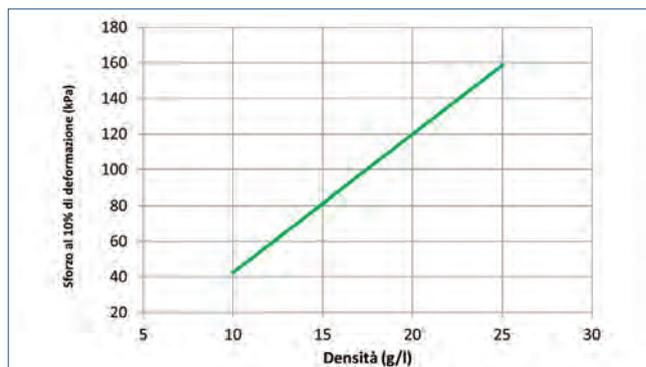


Fig. 2 - Carico al 10% di deformazione in funzione della densità per EPS

che diminuisce linearmente con la densità; trasmissione per irraggiamento, che decresce esponenzialmente con la densità a causa dell'assorbimento da parte del polimero; trasmissione per convezione nel gas di cella. Quest'ultimo fenomeno è assente nei materiali di cui stiamo parlando poiché la piccola dimensione delle celle (attorno ai 100 μm) impedisce l'instaurarsi di moti convettivi. La somma dei contributi appena descritti fa sì che la curva della conducibilità in funzione della densità presenti un minimo attorno ai 30 kg/m³. La conducibilità termica può essere migliorata soprattutto alle basse densità additivando il polimero con "assorbitori di infrarosso", quali la grafite o il carbon black (Fig. 3).

Applicazioni

Una ricca carrellata di applicazioni dell'EPS in edilizia è riportata sul sito dell'Associazione Europea dei Produttori di EPS, EUMEPS [5], o sul sito dell'analoga associazione italiana Aipe [6]. Qui tratteremo solo le principali.

Uno dei settori di intervento più importanti, per cui l'EPS in tutta Europa è il prodotto di elezione, è quello

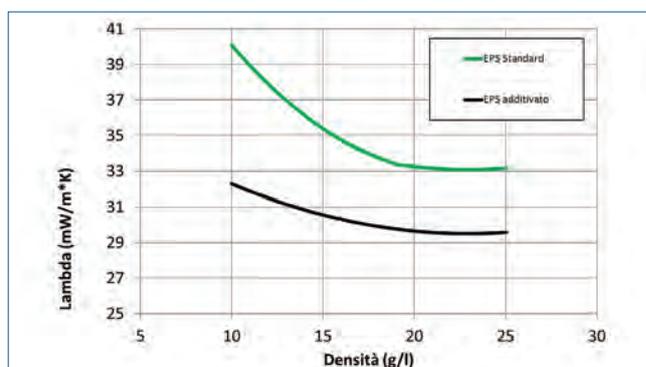


Fig. 3 - Andamento della conducibilità termica con la densità per EPS standard (prodotti bianchi) o additivati (prodotti grigi)

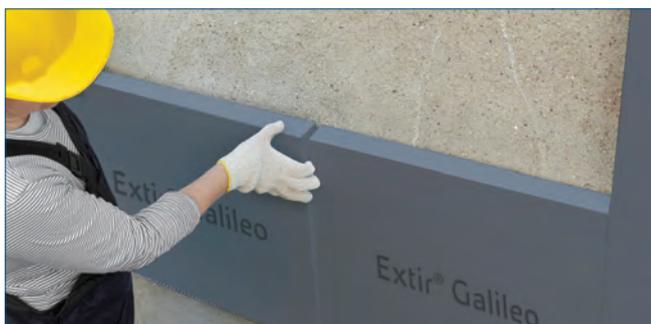
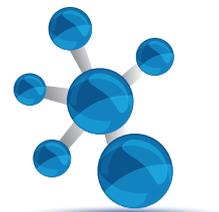


Fig. 4 - Posa dell'isolamento a cappotto

dell'isolamento delle pareti perimetrali mediante "External Thermal Insulation System", acronimo ETICS, noto in Italia come "cappotto". Come un cappotto, infatti, è un sistema con diverse componenti che riveste l'edificio dall'esterno, risolvendo il problema dei ponti termici causato dalle strutture in cemento armato (pilastri e travi) e diminuendo di molto le dispersioni di calore. Per fare un esempio numerico, una parete in muratura realizzata con mattoni forati da 30 cm ha tipicamente una trasmittanza termica di circa $0,8 \text{ W/m}^2$, che diventa di $0,2 \text{ W/m}^2$ con 15 cm di EPS applicato a cappotto, riducendo quindi a un quarto le dispersioni termiche delle pareti (Fig. 4).

Altro importante punto di applicazione è il tetto, che pur essendo forse meno sentito soprattutto negli edifici multipiano, in cui la superficie disperdente del tetto è più piccola rispetto a quella delle pareti, riveste in realtà un ruolo fondamentale anche per il confort abitativo degli appartamenti dell'ultimo piano. In questo caso esistono moltissime diverse modalità applicative, spesso con sistemi ventilati o microventilati che migliorano anche la dispersione dell'umidità che si genera negli spazi abitati. In questi casi si applicano sia sistemi basati sull'EPS, che può essere facilmente sagomato o direttamente stampato per ospitare tegole o coppi, che sistemi basati sull'XPS che, grazie alle sue premianti caratteristiche di resistenza a compressione, è particolarmente idoneo per sopportare il peso della copertura. In questo caso ci sono naturalmente meno limitazioni sullo spessore di isolante applicabile, per cui si possono facilmente impiegare spessori anche di 30 cm, che consentono di raggiungere trasmittanze veramente basse, pari a $0,1 \text{ W/m}^2$.

Il terzo elemento importante da isolare è la parte di edificio che rimane interrata, ovvero scantinati e fondazioni. In questo caso il prodotto preferito è solitamente l'XPS per le sue ottime qualità di resistenza a

compressione e di impermeabilità. Negli ultimi anni è però anche aumentato l'utilizzo di EPS ad alte densità ($28\text{-}35 \text{ kg/m}^3$), con formulazioni speciali per migliorare l'impermeabilità al vapore d'acqua. È infatti particolarmente importante che i prodotti isolanti, oltre a resistere alle spinte del terreno, non assorbano il vapore d'acqua che permea dalle pareti dell'edificio: se assorbito dal materiale con il gelo invernale potrebbe causarne la frattura.

L'utilizzo di prodotti da riciclo

Attraverso specifiche tecnologie è possibile produrre gamme di polistireni espandibili contenenti materia prima seconda fornita dal circuito della raccolta differenziata domestica (ad esempio piatti, bicchieri, vassoi e coppette da yogurt in polistirene). Il materiale riciclato viene incorporato nel prodotto finito in modo che le sue caratteristiche siano idonee ad ottenere prestazioni dello stesso livello del prodotto vergine. Il contenuto di riciclato può variare dal 10% al 35% a seconda del grado. Il prodotto finito può essere poi trasformato in manufatti destinati sia al settore dell'edilizia che degli imballaggi [7].

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://edgar.jrc.ec.europa.eu/>
- [2] <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2010/31/oj>
- [3] **ENEA - Rapporto annuale detrazioni fiscali**
- [4] AA.VV., *Enciclopedia degli Idrocarburi Treccani*, 2006, **2**, 858.
- [5] <https://eumeps.construction/applications>
- [6] <https://www.aipe.biz/>
- [7] **Polimeri da riciclo**

The Role of Expanded Polystyrenes in the Building Sector

Insulating products made from expanded PS can efficiently contribute to the reduction of energy consumption in buildings, and, consequently, to related CO₂ emissions. In this paper we briefly describe industrial production of styrenic polymers and their processing into insulating boards. After a short description of their properties, with particular focus on heat conductivity, we describe main building applications of these products, and how it is now possible to include in the raw material a percentage of post-consumer recycled products.



EUROPEAN TECHNICAL ASSESSMENT: CASO DI STUDIO RELATIVO AD UN INTONACO PER LA PROTEZIONE PASSIVA DAL FUOCO

L'ETA (European Technical Assessment) è un documento di natura volontaria che contiene le prestazioni delle caratteristiche essenziali di un prodotto da costruzione; esso è rilasciato per prodotti che non rientrano nel campo di applicazione di una norma armonizzata o per cui il metodo di valutazione non è appropriato o non esiste. In questa casistica rientrano gli intonaci per la protezione passiva dal fuoco. In questo articolo viene riportato il caso studio relativo ad uno di questi prodotti, tramite la descrizione delle proprietà chimico-fisiche del materiale e la metodologia per determinare lo spessore di intonaco necessario per la protezione al fuoco di travi in acciaio.



Il marchio CE attesta che un prodotto da costruzione può essere legalmente immesso sul mercato degli Stati membri dello Spazio Economico Europeo (SEE) e indica che il prodotto è in linea con i dati forniti nella relativa Dichiarazione di Prestazione - Declaration of Performance (DoP), come rilasciata dal produttore.

Produzione, commercializzazione e distribuzione di tutti i materiali da costruzione sono soggette a disposizioni legislative obbligatorie e in continua evoluzione.

Attualmente il principale strumento giuridico che regola l'industria europea delle costruzioni è il Regolamento per i Prodotti da Costruzione - *Construction Products Regulation* [CPR (EU) 305/2011] che ha sostituito, dal 1° luglio 2013, la Direttiva Prodotti da Costruzione [CPD 89/106/CEE]. Solo se conformi ai requisiti del Regolamento CPR e delle Norme Tecniche Armonizzate (*harmonized European standard* - hEN) corrispondenti, i materiali possono essere dotati di Marchio CE ed essere immessi sul mercato nei Paesi dello Spazio Economico Europeo (anche se prodotti fuori dal territorio UE). Il CPR prevede tre categorie di prodotto:

- 1) prodotti che rientrano in una norma armonizzata;
- 2) prodotti che non rientrano interamente in una hEN quando, cioè, esiste una norma armonizzata ma per almeno una delle caratteristiche essenziali del prodotto si verifica che:

- 2.1) il metodo di valutazione non è appropriato;
- 2.2) non esiste un metodo di valutazione;

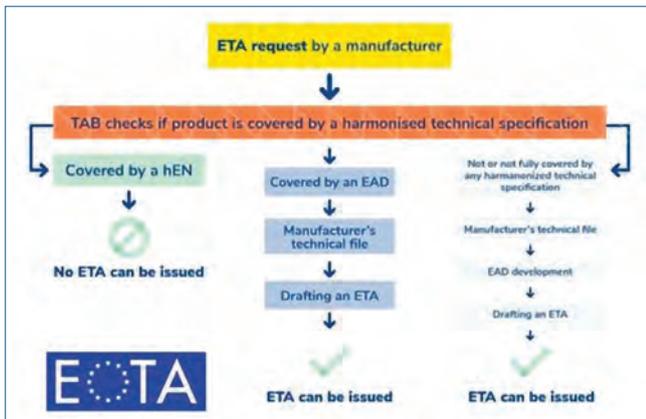
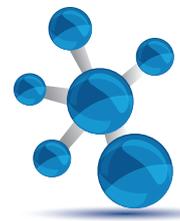


Fig. 1 - Percorso di certificazione ETA (da [2])

3) prodotti che non rientrano nell'ambito di applicazione di una norma armonizzata [1].

Per i prodotti che rientrano nel 1° gruppo, la Dichiarazione di Prestazione e la conseguente marcatura CE sono obbligatori. Per i prodotti che rientrano nei gruppi 2 e 3 se il fabbricante ha scelto di dichiarare le prestazioni può avvalersi di un EAD (European Assessment Document) e conseguente rilascio di un'ETA (European Technical Assessment) da parte di organismo di valutazione tecnica designato (TAB) e, quindi, apporre la marcatura CE dopo aver applicato il sistema di AVCP (Assessment and Verification of Constancy of Performance) previsto dall'EAD (Fig. 1) [1]. La Valutazione Tecnica Europea (in inglese - ETA) è definita dal CPR 305/2011 come "la valutazione documentata della prestazione di un prodotto da costruzione, in relazione alle sue caratteristiche essenziali, conformemente al rispettivo documento per la valutazione europea".

L'ETA è un documento di natura volontaria che contiene le prestazioni delle caratteristiche essenziali di un prodotto da costruzione; esso è rilasciato per prodotti che non rientrano nel campo di applicazione di una norma armonizzata o che, per almeno una delle caratteristiche essenziali, il metodo di valutazione non è appropriato o non esiste [2]. Il rilascio dell'ETA si basa sulla specifica tecnica armonizzata "Documento per la Valutazione Europea" (EAD).

L'ETA è di proprietà del fabbricante che lo ha richiesto ed è specificatamente rilasciato per una tipologia di prodotto, in coerenza con i documenti per la valutazione tecnica (EAD) o con le linee guida per il rilascio degli ETA (ETAGs - European

Technical Assessment Guidelines) [1].

La marcatura CE basata sull'ETA consente ai produttori di commercializzare liberamente il loro prodotto sull'intero mercato interno europeo e offre loro l'opportunità di distribuire in Europa prodotti con caratteristiche innovative [2].

Protezione passiva al fuoco: caso dell'intonaco Protherm Light

I sistemi di protezione al fuoco delle strutture civili ed industriali si possono dividere in protezione attiva, che consiste nell'utilizzo di dispositivi che, in caso di incendio, svolgono un ruolo attivo nella estinzione dello stesso, come estintori ed idranti, e di protezione passiva, i quali ostacolano la diffusione dell'incendio come barriere e materiali certificati.

Si propone il caso di studio dell'intonaco Protherm Light di Edilteco SpA, un prodotto termoisolante spruzzabile a bassa densità, costituito da polistirene espanso, cemento e additivi che lo rendono un materiale adatto alla protezione passiva al fuoco. A causa della particolare applicazione, il prodotto non rientra nell'ambito di applicazione di una norma armonizzata, per cui si rende necessaria un'ETA per poterlo commercializzare. L'ETA di un prodotto contiene le prestazioni da dichiarare, espresse in livelli o classi, oppure una descrizione, delle caratteristiche essenziali indicate dal fabbricante tra quelle previste dall'EAD di riferimento, oltre al sistema di valutazione e verifica della costanza della prestazione (VVCP). L'EAD per questo prodotto richiede l'individuazione, mediante test di laboratorio, delle caratteristiche chimico-fisiche, delle proprietà meccaniche e delle prestazioni di reazione al fuoco. Alcune delle proprietà del materiale

Massa volumetrica a secco	~300 kg/m ³
Essiccazione	In superficie: 24 h a +20 °C e con ventilazione naturale
Caratteristiche chimiche	Materiale inerte e non putrescibile, ottime proprietà traspiranti e idrorepellenti, ottima resistenza agli agenti meteorici
Caratteristiche fisiche	Ottime caratteristiche di resistenza meccanica, ottime prestazioni termoisolanti e acustiche
Reazione al fuoco	A1 (UNI EN 13501-1)
Resistenza a compressione	0,97 N/mm ² (in accordo con UNI EN ISO 12390-3)
Resistenza a flessione	0,35 N/mm ² (in accordo con UNI EN ISO 12390-5)
Conducibilità termica	0,079 W/mK (UNI EN 12667)
Fattore di resistenza alla diffusione del vapore acqueo μ	9 (UNI EN 1015-19:2008)

Tab. 1 - Caratteristiche del prodotto Protherm Light

sono riportate in Tab. 1. Vengono, inoltre, verificate le proprietà acustiche dell'intonaco tramite l'isolamento del rumore aereo, l'assorbimento sonoro e l'isolamento al calpestio.

Caratteristiche chimico-fisiche del Protherm Light

Uno dei costituenti fondamentali dell'intonaco Protherm Light è la presenza di perle di polistirene espanso. La presenza dell'EPS conferisce all'intonaco una bassa densità (300 kg/m^3) che non appesantisce le strutture. Questo polimero viene prodotto mediante polimerizzazione radicalica in emulsione del monomero stirene, generando perle a cella chiusa aventi un diametro compreso tra i $150 \mu\text{m}$ e i $250 \mu\text{m}$. Le perle così prodotte vengono permeate da un agente espandente, generalmente pentano e altri isomeri. Tramite l'utilizzo di vapore si opera l'espansione dei granuli [3]. Il diametro finale è funzione della quantità di agente espandente e del peso molecolare del polimero. Si arriva così ad ottenere un materiale costituito da più del 95% di aria, raggiungendo densità che vanno dagli 8 kg/m^3 ai 12 kg/m^3 , con una conducibilità termica che generalmente ha valori compresi tra $0,032$ ai $0,038 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ [4]. Data la differenza di densità tra il materiale polimerico ed il cemento, Edilteco ha sviluppato un additivo il quale, una volta distribuito sulla superficie delle perle di EPS, ne permette l'ottimale miscelazione prevenendo la separazione di fase tra il legante inorganico e l'aggregato leggero. La funzione di questo additivo è quella di rendere compatibili i due materiali così che ogni perla di EPS venga completamente rivestita dalla miscela cementizia. Il prodotto ottenuto, una volta avvenuta la reazione di idratazione del cemento e a seguito della maturazione di 28 giorni, si presenta adatta a migliorare la resistenza al fuoco degli elementi strutturali non solo in acciaio, ma anche in laterizio, calcestruzzo e cemento armato. Durante l'esposizione al fuoco, al raggiungimento della T_g (temperatura di transizione vetrosa) tra $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e $85 \text{ }^\circ\text{C}$, le perle costituite da macromolecole amorfe passano a stato di liquido viscoso, riducendo il loro volume del 90%. A temperature superiori a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ si ha la autoignizione del polistirene [5]. I prodotti volatili derivanti dalla combustione del polistirene hanno una concentrazione tale che non vanno ad alimentare la miscela comburente. Infatti, la massa di materiale organico presente in un m^3 di materiale è inferiore al 4% in peso. Come mostrato in Fig. 2, la combustione dell'EPS

presente nel corpo dell'intonaco lascia una matrice inorganica a celle chiuse che permette il continuo isolamento termico della struttura nonostante la mancanza dell'aggregato isolante. Essa si genera grazie all'additivazione superficiale delle perle polimeriche che ne permette il completo rivestimento da parte del legante cementizio. Ne risulta che nel materiale non si hanno aggregati direttamente a contatto ma una struttura inorganica continua. Questo network rimane dimensionalmente stabile nonostante la mancanza dell'EPS.

Protezione al fuoco delle strutture in acciaio

L'acciaio è un materiale da costruzione che, come noto, presenta formidabili caratteristiche. Possiede proprietà meccaniche elevate ed è quindi possibile realizzare sezioni ridotte e contenere conseguentemente gli ingombri della struttura. Le sue ottime proprietà meccaniche sono dovute al reticolo metallico e alla microstruttura. Tali caratteristiche, però, rendono l'acciaio anche un ottimo conduttore del calore [6]. Per certificare la resistenza al fuoco di qualsiasi tipo di elemento strutturale sono consentite tre tipologie di metodologia, secondo il DM 16 febbraio 2007 "Classificazione di resistenza al fuoco di prodotti ed elementi costruttivi di opere da costruzione": metodo tabellare, metodo analitico e metodo sperimentale. Nel caso specifico dell'acciaio, uno dei metodi per garantire la resistenza al fuoco dell'acciaio è proteggerlo con intonaci antincendio. Per determinare lo spessore di protettivo necessario per raggiungere la resistenza al fuoco richiesta, è consigliabile l'utilizzo dei test di resistenza al fuoco secondo EN 13381-4 [7]. È innanzitutto fondamentale definire il fattore di sezione del profilo che occorre proteggere, come mostrato in maniera semplificata in Fig. 3.

Occorre, dunque, calcolare la temperatura critica del profilo. In maniera semplificata, si può affermare che la temperatura critica è la temperatura che il profilo

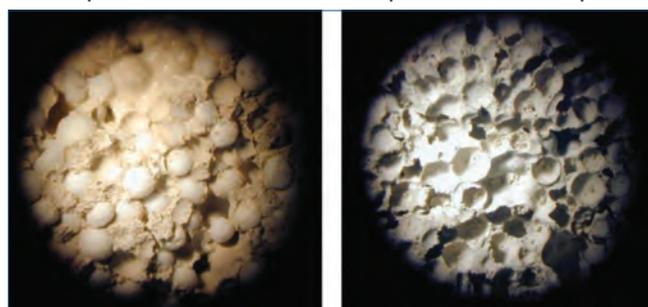


Fig. 2 - Sezione dell'intonaco prima (a sinistra) e dopo (a destra) dell'esposizione al fuoco

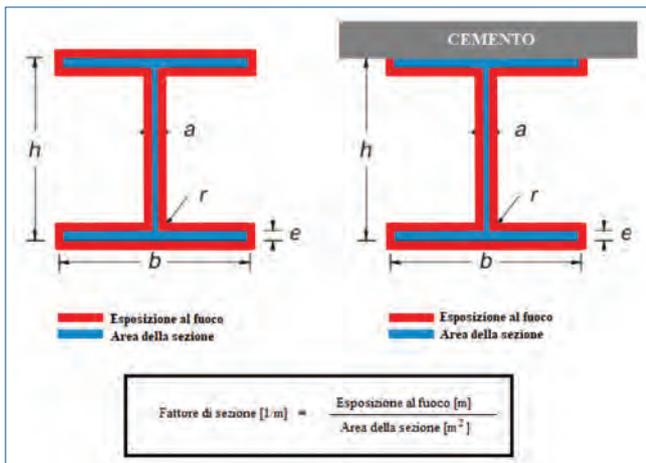
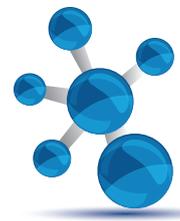


Fig. 3 - Calcolo fattore di sezione di una trave in acciaio [9]

non deve superare, per evitare il collasso della struttura. Il comportamento dell'acciaio è ovviamente complesso [8] e i parametri di calcolo devono avere valori precisi ma, in prima approssimazione, per esempio è convenzionalmente accettata una temperatura critica pari a 500-550 °C [9]. La resistenza al fuoco viene misurata in ore o minuti a seconda delle normative internazionali di riferimento. Si sottolinea come questo tempo, sia inerente a un'esposizione termica che viene descritta con una curva temperatura-tempo: una curva temperatura-tempo riconosciuta a livello internazionale è la curva ISO834 in Fig. 4.

Una volta definiti resistenza al fuoco richiesta (60 minuti, 90 minuti...), fattore di sezione della colonna e temperatura critica si hanno a disposizione tutti i dati necessari, per utilizzare i risultati dei test di resistenza al fuoco secondo EN 13381-4. A questo punto, è infatti possibile determinare facilmente gli spessori necessari per garantire la resistenza al fuoco richiesta. Per essere utilizzati come intonaci per la pro-

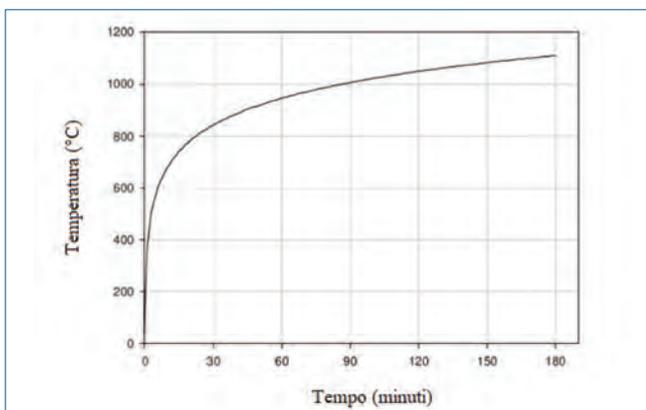


Fig. 4 - Esposizione termica espressa tramite curva temperatura-tempo ISO 834

tezione passiva al fuoco, i materiali devono essere testati in laboratori riconosciuti, secondo la norma EN13381-4. Durante questa prova l'acciaio, protetto con l'intonaco antincendio viene collocato dentro un forno e riscaldato secondo la curva ISO834. A questo punto è, infatti, possibile determinare facilmente gli spessori necessari per garantire la resistenza al fuoco occorrente [9].

BIBLIOGRAFIA

- [1] Istituto Italiano per le Tecnologie della Costruzione, Consiglio Nazionale delle Ricerche, **ETA-Valutazione Tecnica Europea**, 2020.
- [2] European Organization for Technical Assessment, **Do you want to CE mark your construction product?**, 2021.
- [3] K. Buczkowska, T. Pacyniak, *Archives of Foundry Engineering*, 2015, **15**, 132.
- [4] I. Gnip, S. Vèjelis, S. Vaitkus, *Energy and Buildings*, 2012, **52**, 107.
- [5] European Manufacturers of EPS, *Behaviour of EPS in case of fire*, Brussels, 2002, **10**.
- [6] R.G. Zalosh, *Industrial fire protection engineering*, Wiley, USA, 2003, 58.
- [7] EN 1993-1-2:2005, Eurocode 3: Design of steel structures - Part 1-2: General rules - Structural fire design, 2005
- [8] N.K.A. Agustini, A. Triwiyono *et al.*, *Sustainability, Design and Culture*, 2017, **1**, 193.
- [9] D. Cecchinato, **Protezione passiva dell'acciaio al fuoco: un esempio pratico di dimensionamento**, *Ingegno*, 2020, 1-4.

European Technical Assessment: Case Study of a Passive Fire Protection Plaster

ETA (European Technical Assessment) is a voluntary document which contains the performance of the essential characteristics of a construction product; it is issued for products which do not fall within the scope of a harmonised standard or for which the assessment method is not appropriate or does not exist. Passive fire protection plasters are included in this case. In this article is reported the case study of one of these products, through the description of the chemical-physical properties of the material and the methodology to determine the thickness of plaster necessary for the fire protection of steel beams.



VERNICI IN POLVERE PER INFISSI IN ALLUMINIO

L'architettura moderna utilizza spesso infissi in alluminio per l'intelaiatura di grandi vetrate, ai fini di conferire all'edificio luminosità e leggerezza. La durata nel tempo di tali infissi, sottoposti all'esposizione di raggi solari e a diverse condizioni meteorologiche, ha portato allo sviluppo di vernici in polvere ad alta resistenza ai raggi UV, all'umidità, all'abrasione, mantenendo allo stesso tempo aspetti estetici ammirevoli.



Q-Lab Florida Outdoor & Accelerated Testing

Le vernici in polvere per architettura sono principalmente formulate con resine termoindurenti poliestere di tipo insaturo, con funzionalità carbosilica o idrossilica, molto versatili e che offrono un'eccellente resistenza ai raggi UV, così come tutte le materie prime allo stato solido (pigmenti, cariche e additivi) che le completano.

Esse si dividono in tre classi a seconda della resistenza agli agenti esterni che viene richiesta dai progettisti e viene misurata tramite un test di esposizione ai raggi solari della Florida, che misura dopo quanti anni si ha un determinato deteriora-

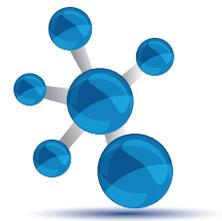
mento del colore e della brillantezza rispetto alla situazione iniziale.

La prima classe, che corrisponde ad un anno di Florida Test [1], è composta da resine poliestere prodotte da acido tereftalico purificato (PTA), acidi polifunzionali e polialcoli ramificati o lineari e neopentilglicole (NPG). Tale classe presenta una temperatura di transizione vetrosa (Tg) tra 52 °C e 68 °C [2]. L'anello aromatico di PTA conferisce alla vernice eccellente durezza, resistenza alla corrosione ed alle macchie e garantisce un'ottima distensione superficiale e fluidificazione

del prodotto verniciante.

In presenza di un catalizzatore e ad una precisa temperatura di "cottura", avviene il processo chimico irreversibile di reticolazione delle catene polimeriche in ciascuno dei siti reattivi, fino a formare una rete tridimensionale.

Per le funzionalità carbosilate, i reticolanti usati sono TGIC (Tri-Glicidil IsoCianurato) e TGIC-free, principalmente a base di indurenti idrossi alchilammide (HAA) Primid®, mentre per le funzionalità idrossilate si usano isocianati. Tutti questi reticolanti offrono una buona resistenza meccanica e



chimica, inclusa anche grande flessibilità e resistenza agli urti. In Europa l'utilizzo del TGIC è sparito da molti anni, in quanto sospetto cancerogeno. I reticolanti Primid® fanno parte della classe chimica della β -idrossialchilammide (HAA) e sono utilizzati per polimerizzare le vernici in polvere a base di resine carbossiliche di poliestere (PES). A temperature superiori ai 160 °C, tramite un meccanismo di policondensazione, il Primid® modifica la sua struttura e si lega alla resina poliestere liberando acqua. Le vernici risultanti dopo la polimerizzazione sono altamente resistenti agli agenti atmosferici e mostrano un'eccellente stabilità del colore.

La seconda classe comprende le vernici definite "Superdurable", formate da un tipo specifico di resina poliestere che contiene un alto livello di acido isoftalico rispetto all'acido tereftalico. L'alto contenuto di IPA garantisce una durata fino a cinque anni all'esposizione del Florida Test.

Le migliori prestazioni di resistenza ai raggi solari si ottengono con le resine di tipo FEVE (Fluoro Etilene-Vinil-Etere) con funzionalità ossidriliche che reagiscono con isocianati. L'ultra-resistenza agli agenti atmosferici, la durata e la resistenza chimica derivano dalle caratteristiche unità fluorurate alternate. Le vernici in fluoropolimero a base FEVE sfruttano il legame carbonio-fluoro, che è estremamente difficile da rompere e può assorbire quantità molto maggiori di energia UV e impedire a questa

energia di interagire con i legami più deboli nella struttura polimerica della resina FEVE [3]. Le vernici in polvere a base di fluoro etilene-vinil-etero resistono per dieci anni all'esposizione del Florida Test. L'esclusivo legame fluoro-carbonio e le proprietà termoindurenti della resina FEVE conferiscono alla vernice livelli di durata e protezione in una sola applicazione, senza l'utilizzo di alcun primer o vernice protettiva trasparente, anche nel caso di vernici in polvere metalliche o miche. In conclusione, a seconda del tipo di utilizzo, dell'ambiente

esterno e dell'economia del progetto, l'utilizzatore ha quindi la possibilità di scegliere tra un'ampia gamma di vernici in polvere per il settore degli infissi in alluminio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://www.q-lab.com/it-ch/test-services/florida.aspx>
- [2] Resine per Vernici in Polvere - Sergio Gazzea, Gazzea Consulting Srl <http://www.gazzeaconsulting.com/> (presentazione confidenziale)
- [3] <https://myemail.constantcontact.com/Feve-Vs--PVDF-resins---what-s-the-difference--RAL-colors-in-powder-and-much-more-from-IFS-.html?soid=1118092496271&aid=eKEiG2J1ECc>

Powder Paints for Aluminum Frames

Modern architecture often uses aluminum for the frame of large windows, in order to give the building brightness and lightness. The durability of these fixtures, subjected to exposure to sunlight and various weather conditions, has led to the development of powder coatings with high resistance to UV, humidity, abrasion, while maintaining admirable aesthetic aspects.



IL LEGNO NELL'INDUSTRIA DELLE SUPERFICI DECORATIVE

Il legno è un materiale da sempre protagonista dei progetti di interior e oggi se ne sta riscoprendo sempre più l'utilizzo, soprattutto delle superfici in legno decorativo, grazie all'evoluzione green che sta trasformando anche abitare, privilegiando materiali naturali come il legno che arriva da foreste a gestione sostenibile.

Oggi il legno, per le sue singolari caratteristiche, è un materiale fortemente rivalutato nell'industria delle costruzioni ma va ricordato che, da sempre, è protagonista dei progetti di *interior*. Il suo utilizzo, soprattutto per quanto riguarda le superfici in legno decorativo, è in crescita costante. Ciò è dovuto all'evoluzione "green" che sta trasformando anche l'abitare e privilegia materiali naturali come il legno proveniente da foreste a gestione sostenibile.

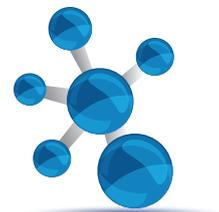
Tra le principali aziende nel settore delle superfici decorative in legno, la nostra azienda, Alpi, è stata la prima ad industrializzarne il processo manifatturiero. Ricordiamo il tranciato denominato "Alpilignum" (produzione annuale 18 milioni di m²), un prodotto certificato ed eco-responsabile realizzato in vero legno, che si ottiene mediante la scomposizione e successiva ricostruzione di un tronco di legno. In tal modo si ottiene un materiale non stampato e progettabile che offre parecchi esiti estetici, capace di rispondere alle richieste specifiche di una committenza molto diversificata, progettando soluzioni personalizzate e ripetibili nel tempo per ogni singolo progetto.

La sinergia con il mondo del progetto ha dato vita negli anni a collaborazioni della nostra azienda con nomi di spicco del design. Un legame che ha portato alla collaborazione con Piero Lissoni che dal 2015 ricopre il ruolo di Art Director.

Il processo produttivo che conduce alla realizzazione del legno composto è di elevata complessità. Esso parte dalla sfogliatura di tronchi di idonee essenze legnose - quali ayous (*Triplochiton scleroxylon*), pioppo (*Populus Euramericana*) e tiglio (*Tilia americana*) provenienti da foreste e coltivazioni agricole gestite in maniera corretta e responsabile certificate da FSC® (Forest Stewardship Council) secondo rigorosi standard ambientali, sociali ed economici. Si possono generare sottili fogli di legno che vengono successivamente tinti, essiccati e composti secondo una specifica sequenza, incollati e pressati per condurre alla creazione di un nuovo "tronco" in forma di parallelepipedo, che possa poi essere tranciato o segato (<https://www.alpi.it/it/info#a-lignum>).

Nel processo produttivo del legno composto il contributo della chimica è di fondamentale importanza, in particolare nelle due fasi di colorazione ed incollaggio. La tintura dei fogli avviene in vasca attraverso un processo costituito da due stadi, sbianca e tintura. Lo sfogliato di legno viene immerso in acqua e sottoposto a cicli termici con tempi e temperature controllate da PLC (Programmable Logic Controller). La sbianca uniforma il substrato legnoso, materia prima soggetta ad una naturale disuniformità di colore, in modo di ridurre la variabilità all'interno dello stesso lotto e garantire una maggiore consistenza del colore tra diversi lotti.





Durante questo processo, realizzato con perossidi, enzimi ed altri additivi candeggianti, è anche possibile trattare il legno con sostanze in grado di migliorarne la resistenza alla luce, come stabilizzanti, UV-absorber e HALS (Hindered Amine Light Stabilizers). Materiali e procedure vengono adattati al variare dell'essenza legnosa da trattare e delle sue caratteristiche, in modo da raggiungere il risultato desiderato.

Il substrato così preparato viene quindi sottoposto ad un processo tintoriale, che prevede l'utilizzo di miscele di coloranti acidi esenti da metalli. La criticità di questa fase produttiva è particolarmente elevata, per via di diversi parametri da tenere sotto controllo:

- processo di colour matching per ottenere la miscela in grado di riprodurre fedelmente la tinta richiesta;
- consistenza tra i vari lotti di colorante;
- variabilità del substrato;
- efficienza dell'impianto di tintoria (stabilità rampa temperatura di esercizio, omogeneità della circolazione dell'acqua tra i fogli di legno).

È necessario investire ingenti risorse nella ricerca atta a migliorare le prestazioni di resistenza alla luce dei prodotti, attraverso la scelta di nuovi coloranti e loro combinazioni, come pure testando nuovi additivi e tecniche di lavorazione.

È importante, tuttavia, ricordare che un contributo rilevante alla protezione del legno dalle variazioni di colore causate dagli agenti atmosferici viene dalla scelta del ciclo di verniciatura che ad esso viene applicato. A tal fine è richiesta una collaborazione attiva con i principali produttori di vernici per legno per migliorare la stabilità del colore dei manufatti, sia per la produzione interna di materiali prefiniti (Alpikord), che per fornire ai clienti di materiale grezzo (Alpilignum) le indicazioni su come ottenere i risultati desiderati.

Il principale metodo di prova utilizzato è il cosiddetto Xenontest, valutato secondo la norma UNI

EN 15187:2007 "Mobili - Valutazione degli effetti dell'esposizione alla luce".

Una volta colorati, i fogli di legno devono essere "ricomposti" a formare un nuovo "tronco" e questa operazione avviene attraverso l'utilizzo di colle idonee.

Il processo di incollaggio è realizzato "a freddo", utilizzando prevalentemente, come avviene anche nella produzione di pannelli in legno, adesivi termoidurenti urea-formaldeide (UF). L'uso di questi adesivi (noti anche come resine) è supportato da diverse caratteristiche, come basse temperature di polimerizzazione, eccellenti proprietà di adesione, resistenza all'acqua e prezzi competitivi.

Purtroppo, a fianco di queste caratteristiche positive, il principale svantaggio di questo tipo di adesivi è la possibilità di rilasciare composti organici volatili (VOC) e vapori di formaldeide. Per questo motivo sono richiesti notevoli sforzi di ricerca volti a sviluppare adesivi più rispettosi dell'ambiente e della salute, in grado di limitare sempre di più il livello di emissioni. Altri adesivi largamente utilizzati sono quelli a base di polivinilacetato (PVAc), anche in combinazione con le resine UF, i quali, essendo di tipo termoplastico, migliorano le caratteristiche di flessibilità, ma, allo stesso tempo, possono generare condizioni più critiche nelle lavorazioni di carteggiatura.



Le colle possono venire usate sia incolore che addizionate di opportuni pigmenti (organici, inorganici o metallici) per fornire un ulteriore contributo all'estetica della superficie.

Oggi, un'azienda come la nostra, è in grado di rispettare, con tutta la sua produzione di tranciato, le più stringenti normative in termini di emissioni di formaldeide, come quelle in vigore in Germania o in California, garantendo la conformità della propria produzione attraverso specifiche certificazioni di prodotto.

Questa caratteristica, unita all'utilizzo di legname certificato FSC®, fa sì che l'uso del legno composto di nostra produzione possa contribuire all'ottenimento di crediti LEED® (Leadership in Energy & Environmental Design): si tratta, com'è noto, di una certificazione riconosciuta a livello internazionale per la progettazione, costruzione e gestione di edifici sostenibili.

Nel corso degli ultimi anni abbiamo intrapreso anche un percorso di ricerca e sviluppo di prodotti contenenti materiali differenti dal legno, allo scopo di ottenere nuovi pattern decorativi. Esistono versioni di tranciato Alpilignum contenenti fogli di alluminio (Silver rail) o di policarbonato (Radiant), il cui incollaggio ha richiesto la ricerca di soluzioni specifiche, sia nel pretrattamento che nella scelta dell'incollaggio, in grado di assicurare la perfetta

tenuta adesiva di due superfici aventi differenti proprietà. Ulteriori progetti sono attualmente in corso per verificare il possibile uso di altri materiali, in grado di formare dei veri e propri prodotti composti con innovative proprietà estetiche e funzionali.

Alla ricerca sull'estetica e sulle prestazioni, si è andata via via sommando una forte attenzione alla sostenibilità ambientale, intesa come capacità di mantenere qualità e riproducibilità delle risorse naturali senza alterare l'ecosistema. Questo processo tiene in forte considerazione sia l'aspetto economico, di esclusività, di salvaguardia delle risorse, di traccia-

bilità, ma anche la durabilità, la circolarità dei prodotti finiti, che favoriscano una minore produzione di rifiuti e la riciclabilità delle risorse.

Tutti questi concetti sono derivati da scelte importanti, tra cui:

- interventi per la riduzione dei rifiuti inviati in discarica, sia attraverso la ricerca di possibilità di riutilizzo in altri settori, ma soprattutto riducendo lo spreco di materiale all'interno del processo produttivo;
- progetti di riutilizzo di materiali provenienti da economia circolare all'interno del prodotto.

La nostra azienda - guidata oggi da Vittorio Alpi, nipote del fondatore - ha saputo tenere il passo con i tempi e le esigenze espresse dal mercato. Occupa 400 persone in Italia e più di 1300 in Africa. I suoi prodotti sono distribuiti in oltre 60 Paesi.

Wood in the Decorative Surface Industry

Wood has always been the protagonist of interior projects and today its use is increasingly being rediscovered, especially of decorative wood surfaces, thanks to the green evolution that is also transforming living and favoring natural materials such as wood, which comes from sustainably managed forests.



Arturo Zilli
Libera Università di Bolzano

DAGLI SCARTI DELLE MICROPLASTICHE UN NUOVO MATERIALE PER L'EDILIZIA "GREEN"



Le microplastiche secondarie, cioè i frammenti di plastica di dimensioni inferiori a 5 mm, derivanti dall'uso di oggetti come borse o bottiglie di plastica, rappresentano circa il 68-81% delle microplastiche presenti negli oceani (fonte: Parlamento Europeo). Nel 2017, l'ONU ha dichiarato la presenza di 51 trilioni di particelle microplastiche nei mari della Terra. In tutto il mondo, i mari sono stati descritti come una delle zone più inquinate da micro e macroplastiche. Di conseguenza, il trattamento e la gestione del ciclo di vita della plastica si sono trasformati in un problema enorme e la mancanza di una soluzione minaccia la biodiversità marina e la sopravvivenza di molte specie di pesci. Per non parlare del fatto che non sono ancora noti i pericoli per l'uomo di questi minuscoli frammenti di plastica che entrano nella catena alimentare.

Un prodotto inventato e brevettato da Marco Caniato, ricercatore e docente della Facoltà di Scienze e Tecnologie della Libera Università di Bolzano, si è rivelato estremamente promettente nella battaglia contro la dispersione ambientale delle microplastiche. Nell'intervista che segue ci parla della sua scoperta.

Come è nata la sua idea?

L'idea è nata cinque anni fa. Una grande azienda industriale mi aveva chiesto di riciclare qualcosa di molto difficile: la fibra di carbonio, un materiale composito fatto di plastica e di fibre di carbonio, quasi impossibile da riciclare con gli approcci tradizionali. Io volevo qualcosa che risolvesse il problema senza danneggiare il nostro pianeta con altri rifiuti e che, oltre a essere sostenibile, potesse essere utilizzato anche come isolante termico e acustico: una schiuma. L'amico Andrea Travan, che stava lavorando su nuovi materiali per utilizzi biologici, mi ha mostrato il suo laboratorio e quando ho visto ciò su cui stava lavorando, qualcosa è scattato nella mente di entrambi. La settimana successiva abbiamo realizzato il primo campione, riciclando la fibra di carbonio.

Quindi è possibile riciclare altri materiali oltre alle microplastiche?

Sì, è possibile riciclare materiali come polvere di vetro, fibra di carbonio, fibra di vetro e altri materiali compositi. Il passo verso le microplastiche è stato una sorta di sviluppo naturale. Queste vengono raccolte per mezzo di reti a magli ultrafine, dette mante. Possono essere riciclati anche frammenti di plastica più grandi e recuperati in mare, che normalmente sono di difficile riciclo a causa dei sedimenti di sale.

Quali sono le caratteristiche di questo biopolimero?

Il prodotto è ottenuto a partire da un estratto dell'agar agar che, dopo essere stato addizionato con carbonato di calcio, può essere mescolato alla plastica polverizzata, come per esempio polietilene, bottiglie di tereftalato, polistirolo espanso e schiumato. Dopo la gelificazione, i campioni vengono congelati a -20 °C per 12 ore e, infine, liofilizzati per rimuovere l'acqua. Il risultato finale è un materiale poroso che può essere utilizzato, ad esempio, al posto della lana di roccia.

Come avete scelto il campo di applicazione (cioè l'industria delle costruzioni)?

I campi di applicazione variano dalle costruzioni, all'automotive, alle applicazioni industriali fino alle industrie navali. Fondamentalmente, dove possiamo avere un problema di isolamento termico e/o acustico, la schiuma può essere utilizzata.

In precedenza, altri scienziati avevano trovato modi innovativi per riutilizzare i rifiuti. Cosa rende la sua procedura innovativa?

Il fatto che nessuna sostanza inquinante venga emessa nell'ambiente. Si usa solo acqua che, alla fine del processo, viene estratta e riutilizzata nella produzione successiva. La materia prima viene dai rifiuti biologici prodotti dal mare (alghe). Si riutilizza quindi un rifiuto del mare per riciclare un altro rifiuto (plastiche composite) e per produrre un nuovo materiale.

Per approfondimenti: <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00274>.





Alberto Zanelli
CNR-ISOF, Bologna
Gruppo Interdivisionale SCI per la Diffusione della Cultura Chimica
alberto.zanelli@isof.cnr.it

STORIE DI MATTONI E LATERIZI

A volte per raccontare la scienza e la tecnologia basta guardarsi intorno e ripercorrere la storia di una città. L'articolo racconta in modo informale, anche in prima persona, una tecnologia in cui i quattro elementi naturali dell'antica filosofia greca, terra, acqua, aria e fuoco, s'incontrano e si separano lasciando all'Uomo un materiale ancora oggi insostituibile: il laterizio.

L'Area della Ricerca CNR-INAF di Bologna - cui si aggiungerà presto anche l'intero polo scientifico dell'Università - sorge in un luogo fortemente simbolico per la città, un triangolo chiuso a ovest dal canale Navile, opera d'ingegneria idraulica cinquecentesca realizzata da **Jacopo Barozzi detto "il Vignola"** (1507-1573), e sugli altri due lati dalle massicciate della cintura ferroviaria, parte della rete di collegamento post-unitaria emblematica della rivoluzione industriale. Queste infrastrutture di trasporto proba-

bilmente determinarono in questo luogo il fiorire delle attività preindustriali tra le quali le fornaci per la cottura dei laterizi, le cui ciminiere compongono ancora lo skyline della città. Se l'argilla poteva essere facilmente scavata sotto l'*humus* della pianura alluvionale, il canale garantiva l'approvvigionamento d'acqua (fino a 2 litri ogni mattone fatto a mano) mentre le barche prima e il treno poi, rifornivano il combustibile per la cottura: efficienza logistica di quando il lavoro era ancora fatica di gambe e di braccia.



Fig. 1 - La fornace Gallotti, sede del Museo del Patrimonio Industriale di Bologna, e le sponde del canale Navile. Sotto l'ultimo portico a sinistra s'intravede la base della cupola del forno Hoffman di cui gli essiccatoi nei piani superiori sfruttavano il calore disperso

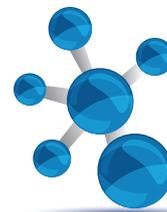


Fig. 2 - Il teatro Testoni di Bologna (ex-casa del Fascio) con le sue decorazioni in terracotta

Lo stesso canale serviva a portare il prodotto “dentro porta” per costruire e coprire le case, le chiese, i palazzi e i portici. Chissà se qualcuno ha mai stimato quanti miliardi di pezzi, tra mattoni e coppi, costituiscono il centro di Bologna, detta “La Rossa” non per l’orientamento politico, ma per il colore prevalente dei suoi edifici e dei suoi tetti, quello della terracotta. Per inciso, il canale Navile fu anche la via di fuga delle brigate partigiane dopo la battaglia di Porta Lame (7 novembre 1944) e la zona delle fornaci, con il suo labirinto di capannoni e laterizi disposti ad asciugare, il luogo ideale dove disperdersi e nascondersi.

Sul lato del canale Navile, opposto al CNR, la massiccia struttura della fornace Gallotti (Fig. 1) è il pezzo forte dell’architettura industriale storica che nei pressi vanta anche il *sostegno* del Battiferro (insieme di chiuse per la navigazione) e la prima centrale termoelettrica di Bologna ancora tutta da valorizzare (la *Tate Modern* a Londra è in una ex-centrale elettrica a carbone). Ognuno di questi edifici è costruito con quei parallelepipedi di terracotta che chiamiamo mattoni, oggetti vecchi di 7000 anni, semplici ma pensati per essere afferrati dalla mano dell’uomo [1].

La fornace Gallotti è un bell’esempio di forno per laterizi realizzato nel 1887 seguendo il progetto di **Friedrich Eduard Hoffmann** (1818-1900) che tro-

vò il modo di fare funzionare in continuo gli impianti per la cottura dei laterizi. Questa fornace, che arrivò ad impiegare 250 operai e fu definitivamente spenta nel 1966, oggi è la sede del **Museo del Patrimonio Industriale** e conserva numerosi stampi per laterizi, anche molto elaborati, tra i quali quelli delle decorazioni che possono ancora essere ammirate sulla facciata del teatro Testoni, posto poco a nord della stazione centrale di Bologna (Fig. 2). Nel 2001 ebbi la fortuna di vedere due fabbriche di mattoni in piena attività. Nella prima, in Romagna, si realizzavano ancora i mattoni a mano pressando l’argilla in coppie di stampi di legno. Sempre a mano i mattoni crudi erano posti di costa su interminabili *stallaggi* sotto una tettoia per essere asciugati all’aria prima della cottura in una fornace intermittente con pianta a forma di “U”, ricavata demolendo l’abside di quello che era un forno anulare, per poterla caricare con i moderni carrelli elevatori. Il fuoco veniva poi alimentato col gasolio e non più con i combustibili solidi. Un forno analogo, costituito da due *canali* paralleli chiusi alle estremità da quattro paratoie refrattarie montate su rotaie (Fig. 3), è stato recentemente recuperato ad altro uso nel polo scientifico dell’Università di Bologna presso il canale Navile.



Fig. 3 - La paratoia refrattaria di chiusura del forno lineare ora parte del polo Navile dell’Università di Bologna

Dopo la visita alla fornace romagnola, sospesa tra passato e presente, ebbi anche l'occasione di visitarne una moderna poco a nord di Bologna. Era uno stabilimento grande come un campo da calcio, completamente automatizzato. Di giorno un addetto alla pala meccanica caricava di argilla un'immensa tramoggia, un paio di manutentori lavoravano sul singolo turno e il capofabbrica manovrava l'impianto in qualunque momento, anche da casa, con il computer portatile. Tutto il resto era un'infinita linea di molazze, laminatoi, trafilè, tagliatrici, nastri trasportatori, lunghi forni tubolari e robot che impacchettavano bancali su bancali di mattoni, 24 ore su 24 per quasi tutto l'anno. Il deposito di argilla era ancora lì, praticamente sotto la fabbrica, ma il combustibile arrivava nei metanodotti dalla Siberia o dall'Algeria e il prodotto andava via caricato sugli autoarticolati. Con una concorrenza tecnologicamente così avanzata la fornace romagnola sopravviveva perché aveva conservato antichi stampi di fregi e laterizi speciali per cui, di tanto in tanto, riceveva commesse soprattutto dai cantieri di restauro degli edifici storici che necessitavano del *mattono rosato forlivese* fatto a mano per ripristinare le murature antiche con il minimo impatto visivo possibile.

La storia di un mattone comincia scavando la terra per estrarre l'argilla, una roccia sedimentaria composta principalmente da alluminosilicati idrati non litificati che, dopo essere stata sminuzzata, in passato sfruttando anche gelo o sole, viene mescolata con acqua (15-30%) con apposite macchine per ottenere un impasto modellabile e dare la forma al laterizio così detto *crudo*. Dopo l'unione di terra e acqua, il *crudo* incontra l'aria per un lento processo di essiccazione, infine viene esposto al fuoco nel processo di cottura che porta al prodotto finito. Raccontata così sembra la sintesi dell'antica filosofia naturale greca che in terra, acqua, aria e fuoco individuava i quattro elementi semplici [2]. L'argilla formata da fini lamelle bianche di caolinite pura è destinata alle più preziose porcellane o alle ceramiche, gli umili mattoni si basano sul caolino, dove la cristallizzazione dell'alluminosilicato idrato è imperfetta [3], e tollerano numerose impurezze. Il carbonato di calcio o di magnesio, se finemente suddiviso, può arrivare al 15%; a concentrazioni

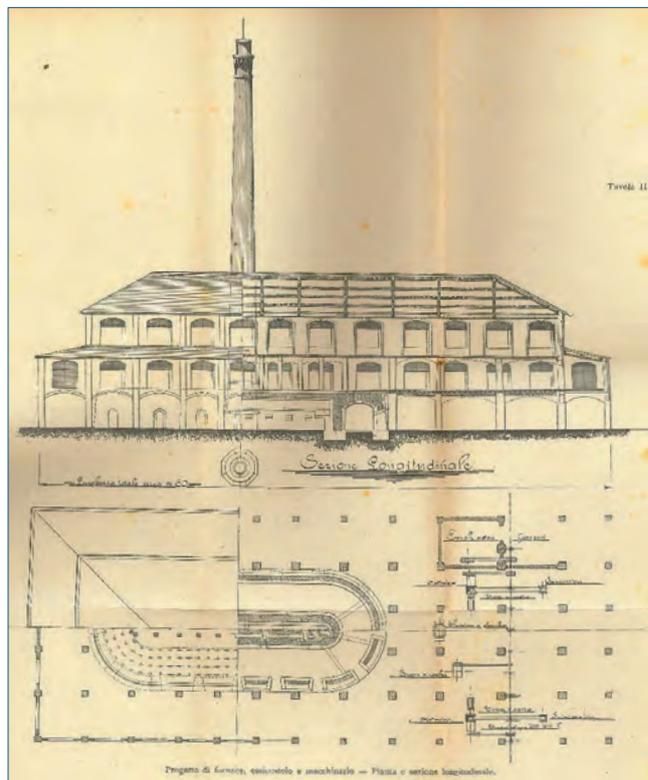


Fig. 4 - Disegno e pianta di un forno Hoffmann per la cottura di laterizi [4]

maggiori o in grani troppo grossi gli ossidi formati durante la cottura, idratandosi farebbero screpolare il pezzo. Un effetto analogo avrebbe il solfato di calcio in presenza di soda o potassa a causa della crescita dei cristalli di solfati alcalini, mentre da solo produrrebbe invece macchie biancastre sulla superficie (*efflorescenza*). I composti del ferro determinano il colore del laterizio (ottimale 8-9% di ossidi di ferro), la presenza di altri silicati o sabbie riduce la plasticità rendendo l'argilla, come si dice in gergo, *magra* mentre le sostanze organiche l'aumentano rendendo l'argilla *grassa*, ma in fase di cottura bruciano lasciando dei vuoti nel prodotto ed è per questo che in certe argille si aggiungono *smagranti*.

La cottura del mattone essiccato era il punto critico del processo, le fornaci antiche erano suddivise in *celle* che venivano riempite e svuotate a rotazione sul lato opposto di quelle in cui era acceso il fuoco (Fig. 4). Gli operai addetti al caricamento dovevano sapere come posizionare i mattoni lasciando le giuste intercedine per fare fluire l'aria,

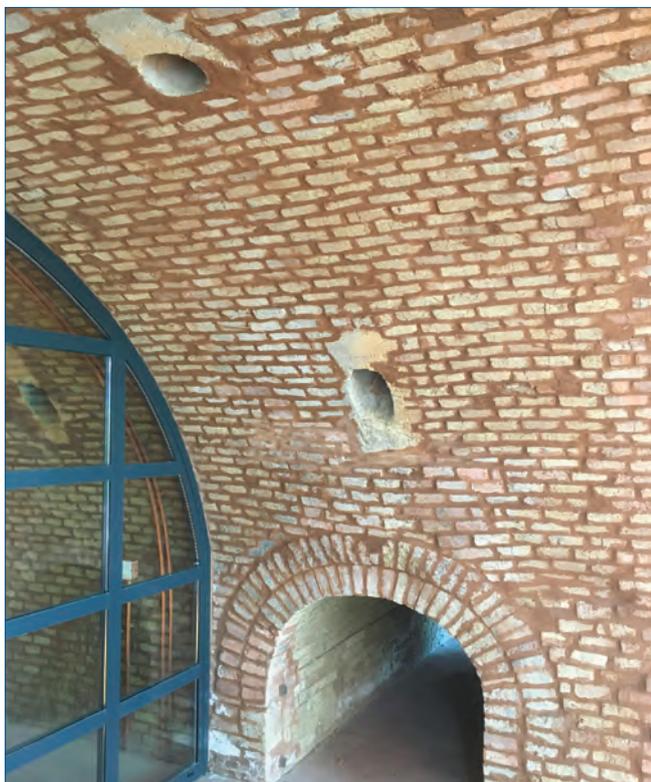
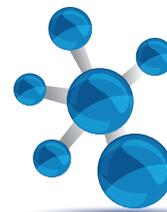


Fig. 5 - Bocchette per alimentare e “guidare” il fuoco nella ex-fornace al polo Navile dell’Università di Bologna

i pozzetti con qualche mattone a sbalzo per una corretta distribuzione del combustibile e gli spazi per l’accumulo delle ceneri, in modo che la cottura fosse omogenea e lo scarto minimo. Ultimato il carico la porta veniva sigillata con mattoni a secco e intonacata con argilla mentre si provvedeva ad aprire la successiva per lo *sforaciamento*. Gli addetti allo scarico raccontavano che “a volte si entrava nel forno che i mattoni erano ancora talmente caldi da non poterli maneggiare”. Racconti di un’epoca in cui il controllo qualità si faceva anche con metodi sensoriali: i mattoni sbiaditi e che al martello suonavano male erano poco cotti (*albasì*), i mattoni bruni e deformati erano troppo cotti (*ferrìoli*), e se sul mattone compariva un’*efflorescenza* la si assaggiava per capirne la causa. Oggi ci sono le norme UNI EN 771 per i laterizi da muratura e UNI EN 1334 per quelli da pavimentazione.

Nelle fornaci anulari, l’unica porta aperta era quella della *cella* di scarico del *cotto* e di carico del *crudo*, da qui fluiva anche l’aria che, attraversando le *celle* dove i laterizi erano già stati cotti, li raffreddava per

entrare calda in quelle dove il fuoco era acceso e proseguire come fumo arroventato nelle *celle* che contenevano il *crudo* per preriscaldarlo. Sopra le spesse cupole della fornace, i fuochisti “guidavano” aria, fuoco e fumi manovrando valvole e aggiungendo il combustibile dalle diverse bocchette (Fig. 5) per raggiungere ogni angolo delle *celle* e poi spostare il fuoco nella *cella* successiva ad una velocità di 5-10 m al giorno in un processo che poteva durare una settimana. La conduzione del forno si basava sull’osservazione del colore delle pareti attraverso le bocchette di alimentazione (rosso ciliegia 800-900 °C, bianco >1200 °C) anche se pirometri ottici o elettrici erano già disponibili e si potevano fare analisi dei fumi per determinare ossigeno e ossidi di carbonio.

Un forno Hoffmann negli anni Venti del Novecento poteva produrre tre milioni di mattoni all’anno, con un consumo di quasi 400 tonnellate di carbone polverizzato, il doppio se come combustibile si usava segatura o legna sminuzzata. Oggi si utilizzano forni tubolari alimentati a gas con l’aria che fluisce in controcorrente rispetto ai carrelli in refrattario e acciaio che trasportano i laterizi, sensori di umidità e temperatura sono posti lungo tutto il processo, la produttività per impianto è decuplicata e lo scarto praticamente azzerato.

Durante l’essiccazione si allontana solo l’acqua aggiunta per la formatura, l’umidità di cava si perde nel forno a 110-120 °C mentre l’acqua di cristallizzazione si libera insieme alle sostanze organiche tra 400 °C e 700 °C. Durante queste fasi il *ritiro* dell’argilla è approssimativamente proporzionale alla temperatura ma quando avviene la cottura, tra 800 °C e 1200 °C a seconda della concentrazione di *fondenti*, comincia un *ritiro* più deciso. Nella cottura il carbonato di calcio si decompone in ossido di calcio e anidride carbonica, mentre l’argilla in parte si trasforma in mullite che lega silice e allumina ancora solide ma se si raggiunge la loro fusione, il materiale vetrifica producendo i *ferrìoli* e deve essere scartato. Il raffreddamento deve avvenire lentamente soprattutto tra 650 e 550 °C quando si ha il passaggio del quarzo β esagonale al quarzo α trigonale. Nel corso di tutto il processo il *ritiro* può raggiungere il 15% delle dimensioni della forma iniziale.



Queste conoscenze sulla cottura dei mattoni si svilupparono in maniera empirica a partire dai Sumeri [1]; più vicino a noi, gli Etruschi già coprivano le abitazioni con tegole in terracotta come mostrano le ricostruzioni al **Museo Nazionale Etrusco di Marzabotto**, mentre i Romani in età imperiale cominciarono a formare i laterizi per ottenere anche elementi portanti, pavimenti o pezzi per costruzioni idrauliche. Nel Medioevo, dove non era reperibile la pietra naturale, si ebbe il grande sviluppo delle costruzioni in “pietra artificiale” per sostituire il legno che era troppo soggetto a incendi. Si trattava in genere di mattoni formati con l’argilla trovata sul posto, accatastati a *pignone* e cotti in maniera estemporanea nei pressi del luogo ove si doveva innalzare l’edificio [5].

Oggi in Italia si producono circa 4,5 milioni di tonnellate di laterizi che, se fossero tutti i mattoni pieni standard (25x12x5,5) cm, equivarrebbero a circa 1,8 miliardi di pezzi pari ad una media di 20 milioni per stabilimento. In realtà dal 1964 il tradizionale mattone pieno ha perso il primato della produzione tra i laterizi e, oggi, rappresenta solo il 15% mentre un altro 14% riguarda tegole, coppi e pezzi speciali per le coperture. La maggior parte della produzione ormai è indirizzata a blocchi alleggeriti portanti e antisismici, forati e tavelle per tamponature, tavelloni per solai e solo il 3% ai mattoni *faccia a vista* [6].

Nell’Unione Europea, il settore delle costruzioni è responsabile del 50% delle estrazioni minerarie e del 35% della produzione di rifiuti (850 milioni di tonnellate per anno) [7]. Le prossime frontiere dei laterizi sono, dunque, il riciclo e l’economia circolare, inserendo nei processi produttivi materie prime secondarie provenienti dalle stesse demolizioni e ristrutturazioni edilizie ma anche da scarti vegetali, come la paglia. Infine, c’è chi sta pensando di dare al mattone più moderne funzionalità, come, ad esempio, accumulare energia elettrica. Il gruppo del prof. D’Arcy della Washington University ha pretrattato piccoli provini di laterizio con vapori di acido cloridrico per liberare una parte degli ioni ferro, poi ha polimerizzato 3,4-etilenediossiofene nei pori del materiale e ha impregnato tutto con polivinilalcol e acido solforico che agisce da elettrolita. Il dispositivo ha mostrato le curve corren-

te-potenziale tipiche dei capacitori erogando per molte migliaia di cicli una potenza specifica di $0,4 \text{ W L}^{-1}$ [8], ancora qualche ordine di grandezza sotto i capacitori basati su tecnologie più consolidate [9], ma comunque un risultato interessante se si pensa che un domani gli stessi muri delle abitazioni potrebbero conservare una scorta di elettricità.

Ringraziamenti

L’autore ringrazia *European Institute for Innovation and Technology e Knowledge Innovation Community Raw Materials* per avere sostenuto il progetto n. 20069 *Raw Matters Ambassadors at Schools 4.0* (<http://rmschools.eu>). Ringrazia, inoltre, la collega dott.ssa Alessandra Degli Esposti per avere condiviso un testo e i ricordi del padre direttore di fornace.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Fiala, M. Mikolas *et al.*, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019, **603**, 032097.
- [2] AA. VV. *Enciclopedia della Chimica*, Garzanti Editore, Milano, 1998, 895.
- [3] P. Gallitelli, *Elementi di mineralogia*, Nisiri-Lischi editore, Pisa 1970, 715.
- [4] G. Revere, *I laterizi*, Manuale Hoepli, 2^a ed., Ulrico Hoepli editore, Milano, 1923.
- [5] A. Acocella, **Journal, Architettura di pietra**, **5/2/2014**.
- [6] A. Serri, G. D’Anna **Dossier: l’industria del laterizio**, CER, Confindustria Ceramica, gennaio/febbraio 2020, 43.
- [7] Eurostat, **Waste Statistics**, 2018.
- [8] H. Wang, Y. Diao, Y. Lu, H. R. Yang, Q. J. Zhou, K. Crutsky, J. M. D’Arcy, **Nature Comm.**, **2020**, **11**, 3882.
- [9] G. Zhang, Y. Chen, Y. Chen, H. Guo, **Mat. Res. Bull.**, **2018**, **102**, 391.

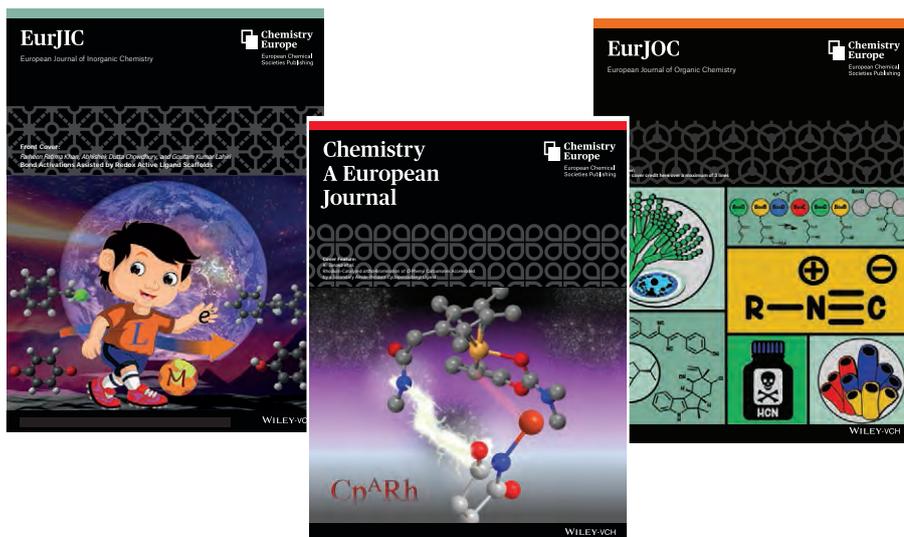
Histories of Bricks and Lateritious

Sometimes to communicate science and technology one can just look around himself and retrace the history of a town. The article tells informally, even in the first person, a technology in which the four natural elements of ancient Greek philosophy, earth, water, air and fire, meet and separate leaving to men an irreplaceable material: lateritious.



Change is here

ChemPubSoc Europe has transformed into Chemistry Europe.



Our mission is

to evaluate, publish, disseminate and amplify the scientific excellence of chemistry researchers from around the globe in high-quality publications.

We represent 16 European chemical societies and support their members at every stage of their careers as they strive to solve the challenges that impact humankind. We value integrity, openness, diversity, cooperation and freedom of thought.

Chemistry Europe

- 16 chemical societies
- From 15 European countries
- Who co-own 16 scholarly journals
- And represent over 75,000 chemists
- With 109 Fellows recognized for excellence in chemistry
- 13 million downloads in 2019
- 9,800 articles published in 2019

www.chemistry-europe.org

Batteries & Supercaps

ChemBioChem

ChemCatChem

ChemElectroChem

ChemistryOpen

Chemistry-Methods

ChemistrySelect

ChemMedChem

ChemPhotoChem

ChemPhysChem

ChemPlusChem

ChemSusChem

ChemSystemsChem



IDROGENO, LA ROCKSTAR DELLA TRANSIZIONE ENERGETICA

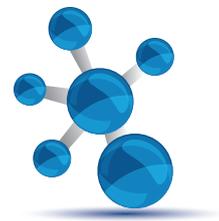
Oggi si guarda all'idrogeno come combustibile per l'industria e per i trasporti in terra, mare e in cielo. In questo articolo si riassumono le principali caratteristiche di questo elemento, soprattutto relative alla sicurezza, nonché i possibili modi di produzione e utilizzo su grande scala. La creazione di una vasta rete di infrastrutture dedicate richiede uno studio accurato dei rischi associati all'uso dell'idrogeno, soprattutto di quelli relativi alla sua facile ignizione. Un aspetto importante riguarda anche la liquefazione dell'idrogeno, oggi troppo energy intensive.



Gia da anni si parla dell'idrogeno come possibile vettore energetico (o fonte energetica secondaria); è però in questi ultimi tempi che l'interesse per questo gas si è notevolmente accresciuto e sono nati vari progetti che lo coinvolgono [1]. Nel passato (e nel presente, ancora) l'idrogeno è stato usato soprattutto per idrogenare e desolfurare i combustibili fossili e in produzioni chimiche come quelle di ammoniaca, metanolo e urea. Oggi molti guardano all'idrogeno come carburante per i trasporti su terra, in mare e in cielo e come combu-

stibile per l'industria. In questo articolo cerchiamo di riassumere le principali caratteristiche di questo elemento, soprattutto relative alla sicurezza, e i possibili modi di produzione e utilizzo su vasta scala.

Come molti sanno, l'idrogeno è il primo elemento della tabella periodica degli elementi ed è il gas più abbondante dell'universo extraterrestre; libero esiste in forma di molecola gassosa biatomica (H_2), 14 volte più leggera dell'aria e molto infiammabile. Sulla terra si trova in natura solo in forma combinata con altri elementi, nell'acqua, negli idrocarburi e in altre specie chimiche. Attualmente viene prodotto soprattutto dall'industria petrolifera e petrolchimica per usi interni (circa 190 miliardi di m^3); negli USA il 57% è usato nelle raffinerie e il 38% nell'industria chimica. È stato impiegato nella prima metà del secolo scorso anche nei dirigibili, fino al disastroso scoppio della aeronave Hindenburg (1937). Oggi se ne propone l'impiego per l'autotrazione e già esistono prototipi di auto e camion a idrogeno e applicazioni commerciali basate sulle celle a combustibile. La combustione dell'idrogeno è infatti "pulita" e genera in teoria solo vapor d'acqua; in teoria, perché con l'aumento della temperatura di combustione aumentano in modo esponenziale anche le emissioni di ossidi di azoto (NO_x).



Proprietà dell'idrogeno

La minima densità dell'idrogeno gassoso ($0,08989 \text{ kg/m}^3$) si riflette sul suo basso potere calorifico, circa 300 volte minore di quello della benzina. L'aumento della densità energetica si può raggiungere con una forte compressione o, meglio, con la liquefazione che ne aumenta il peso specifico fino a $70,99 \text{ g/l}$, accrescendo notevolmente anche il suo potenziale energetico che, in termini di peso, diventa così superiore a quella degli altri carburanti. La liquefazione però è un processo complesso che assorbe molta energia, dato il minimo valore del punto di ebollizione dell'idrogeno, che è solo 20 K , ovvero $-253 \text{ }^\circ\text{C}$. Le proprietà che più interessano ai fini di un utilizzo diffuso per la mobilità (su strada e su ferro) sono quelle relative alla sicurezza nell'uso, nel trasporto e nello stoccaggio. Il campo di esplosività di H_2 (*flash point*) in presenza di un innesco è tra i più ampi: $4,1-74,0\%$ in aria (metano $5-15\%$); ciò significa che è molto facile trovarsi all'interno di quelle composizioni percentuali, considerando altresì che l'energia necessaria per l'ignizione è bassissima (basta una micro-scintilla). Per contro, la sua temperatura di autoaccensione (TAI) senza innesco è relativamente alta: $570 \text{ }^\circ\text{C}$ (metano: $535 \text{ }^\circ\text{C}$).

I rischi associati all'esteso uso dell'idrogeno

La creazione di una vasta rete di infrastrutture dedicate all'idrogeno richiede uno studio accurato dei rischi associati al suo uso. Il primo aspetto preso in considerazione riguarda la possibile ignizione in caso di perdite durante lo stoccaggio, carico e rifornimento, ma anche altri aspetti. I principali meccanismi di ignizione sono riassunti nella Tab. 1 sotto riportata. La lista, tuttavia, non è condivisa da tutti, non essendo esaustiva, in quanto non spiega alcuni casi di esplosione che si sono verificati.

Relativamente alle probabilità di ignizione in seguito alla fuga di gas infiammabili, esiste una concordanza quando ci si riferisce alla maggioranza dei combustibili, mentre per l'idrogeno i pareri variano in un ampio spettro. Ciò suggerisce che alla radice ci siano altri fattori e variabili responsabili delle diverse esperienze fatte dagli esperti nel campo.

Alcuni esperimenti hanno mostrato che rilasci di gas ad alta pressione sono soggetti ad auto-ac-

<i>Ignizione elettrostatica</i> Dovuta a scintille di vario tipo
<i>Effetto Joule-Thomson inverso</i> H_2 è atipico: la temperatura può aumentare per depressione, potenzialmente raggiungendo la sua TAI
<i>Ignizione su superficie calda</i> A contatto con superfici molto calde ($T > \text{TAI}$)
<i>Ignizione per diffusione</i> Possibile a $T < \text{TAI}$, in una tubazione con flusso ad alta velocità
<i>Compressione/turbolenza adiabatica</i> La geometria dell'apparecchiatura al punto di rilascio (o vicino) induce una compressione che può provocare un'onda d'urto, responsabile dell'ignizione

Tab. 1 - Meccanismi di ignizione dell'idrogeno

censione indotta da shock e che l'ignizione in condizioni meno severe può verificarsi in presenza di particolato, come incrostazioni nei tubi, oppure in presenza di irregolarità nel percorso del flusso, capaci di creare un'onda d'urto. Occorrono ancora studi e sforzi per meglio chiarire i rischi relativi alla movimentazione associata ad un esteso uso dell'idrogeno come carburante alternativo.

Nel periodo 1961-1977 sono stati registrati, negli USA, 280 incidenti riguardanti l'idrogeno, la maggior parte con andamento esplosivo, in raffinerie e siti petrolchimici.

Tutti i colori dell'idrogeno

L'idrogeno cosiddetto *grigio* può prodursi con i consolidati processi di *steam reforming* o *reforming* autotermico a partire dal gas naturale, che, in tal caso, funziona sia da vettore energetico che da fornitore di H_2 . Per diventare *blue*, l'idrogeno deve essere separato dalla CO_2 che lo accompagna, che, a sua volta, deve essere "catturata" e smaltita in vari modi; ciò rappresenta oggi la vera sfida, in termini di CAPEX e di OPEX (costi di capitale e operativi). Idrogeno senza carbonio (*green H₂*) può essere prodotto direttamente per elettrolisi dell'acqua usando energie rinnovabili. Come mostrato nella Tab. 2, nel gergo industriale esistono varie altre sfumature di colore per l'idrogeno: rosa, rosso, oliva, giallo, turchese, marron e nero, dipendenti dalle tecnologie di produzione.

Perché l'idrogeno possa sostituire i combustibili fossili è necessaria una decisa riduzione dei costi

Tipo di alimentazione	Colore	Tecnologia di produzione	Fonte energetica Alimentazione	Emissioni
Rinnovabile	Verde	Elettrolisi	Elettricità da rinnovabili	Nessuna
Rinnovabile	Rosa	Elettrolisi	Energia nucleare	Nessuna
Rinnovabile	Rosso	Gassificazione biomassa	Biomasse e rifiuti	Poca CO ₂
Rinnovabile	Oliva	Fotosintesi (bioreattore)	Microalghe+sole	Nessuna
Rinnov./non rinnov	Giallo	Elettrolisi	Mix energetico	Poca CO ₂
Non rinnovabile	Blue	Reforming metano+CCUS*	Gas naturale	Poca CO ₂
Non rinnovabile	Turchese	Pirolisi metano	Gas naturale	Carbone solido
Non rinnovabile	Grigio	Reforming metano	Gas naturale	Medie emissioni CO ₂
Non rinnovabile	Marron	Gassificazione carbone	Carbone Lignite	Alte emissioni CO ₂
Non rinnovabile	Nero	Gassificazione carbone	Carbone bituminoso	Alte emissioni CO ₂

(legenda) *CCUS: Cattura, utilizzo e stoccaggio CO₂

Tab. 2 - Tutti i colori dell'idrogeno

di produzione. Occorrerà ancora tempo per migliorare la tecnologia degli elettrolizzatori e per disporre di energie rinnovabili a basso costo. Nel periodo intermedio la maggior quantità di H₂ zero-carbon sarà costituita da idrogeno *blue*, che può essere prodotto in grande scala e a minori costi (pur col costo aggiuntivo della separazione della CO₂). Di tutti i colori dell'idrogeno, il *blue* è infatti al momento quello più "bilanciato".

L'idrogeno liquido e il trasporto dell'idrogeno

Un aspetto importante, per quanto sopra detto, riguarda la liquefazione dell'idrogeno, che riduce il suo volume di 800 volte, incidendo pertanto decisamente sui costi di distribuzione e stoccaggio. La liquefazione sarà, quindi, centrale per molti utilizzi basati sull'idrogeno. Gli impianti esistenti di liquefazione sono piccoli e usano in genere un preraffreddamento con azoto liquido e un ciclo Claude di espansione con H₂, per la liquefazione finale. Serve perciò l'integrazione con un impianto di liquefazione dell'aria per ricavare l'azoto; l'impiego dell'azoto è, inoltre, termodinamicamente non efficiente. La richiesta di energia per la liquefazione è molto alta ed equivale al 30-40% dell'energia contenuta nell'idrogeno. Questo livello di richiesta energetica non è sostenibile per i futuri impianti ad alta ca-

pacità, necessari per produrre tutto l'idrogeno per la futura mobilità. Sono allo studio processi alternativi, per esempio basati su un doppio stadio di preraffreddamento con gas naturale.

Al momento, l'idrogeno liquido (criogenico) è trasportato solo tramite autocisterne e, dunque, su scala limitata. Sotto forma di gas, deve essere compresso ad alte pressioni (oltre 500 bar). Il trasporto tramite tubo è per ora in fase di sperimentazione in miscela con il metano. Si pensa anche di impiegare un "trasportatore" organico, fissandolo reversibilmente l'idrogeno al

toluene sotto forma di metil-cicloesano (processo Spera, Fig. 1).

Il futuro dell'idrogeno sembra brillante, ma gli aspetti che riguardano il trasporto, la distribuzione e le relative infrastrutture sono ancora in fase di sviluppo. La Fig. 2 mostra schematicamente le possibilità di trasporto di H₂ come liquido criogenico, come gas compresso e su *carrier* organico; nel primo caso H₂ viene liquefatto e trasportato in autocisterna fino al luogo di consegna, dove viene pompato alla distribuzione per l'eventuale gassificazione. Alternativamente, l'idrogeno può essere trasportato (ad esempio a 540 bar) tramite appositi



Fig. 1 - Impianto dimostrativo del processo Spera, in Brunei

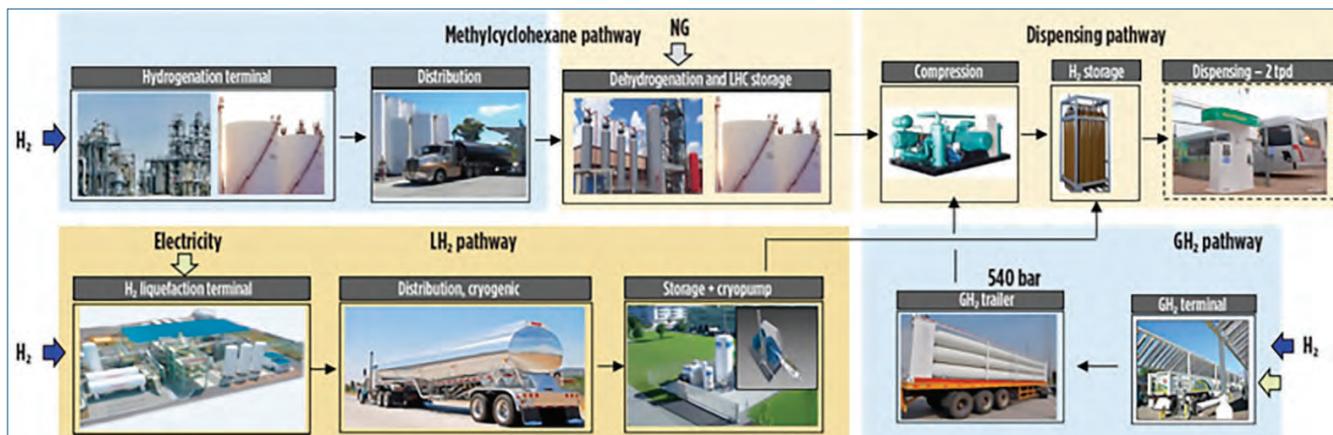
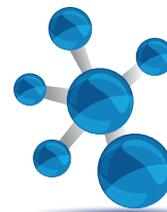


Fig. 2 - Schema di flusso che mostra le possibilità di trasporto dell'idrogeno: come liquido criogenico; come gas compresso; tramite trasportatore organico [2]

automezzi (*tube trailer*) al luogo di consegna, dove viene ulteriormente compresso (ad esempio a 700 bar) prima della utilizzazione finale. La terza opzione della Fig. 2 (in alto a sinistra) mostra il trasporto in fase liquida mediante idrogenazione del toluene e successiva deidrogenazione del risultante metil-cicloesano, nel luogo di consegna.

Le richieste di idrogeno per la mobilità

Ai citati (e limitati) impieghi di idrogeno degli ultimi anni, se ne stanno aggiungendo altri relativi soprattutto alla mobilità; essi riguardano sia la mobilità personale che quella pesante commerciale, così da far diventare l'idrogeno un combustibile di massa per i trasporti, sia terrestri che ferroviari, sia navali che aerei. Lo sviluppo attuale riguarda, in particolare, i veicoli elettrici con celle a combustibile (FCEV); già varie case automobilistiche

li producono anche per uso personale, come, ad esempio, Toyota (Fig. 3), Honda e Hyundai. Quest'ultima ha già consegnato in Europa anche alcuni camion. Un FCEV personale richiede circa 5 kg di H_2 per un pieno che può farsi in 5-6 minuti; serve ovviamente la dotazione di varie stazioni di rifornimento. La California (USA) è tra gli Stati attualmente all'avanguardia, con circa 9.000 FCEV e 42 stazioni di rifornimento. Le proiezioni per gli Stati Uniti sono di 150.000 di questi veicoli per il 2025 e di un milione per il 2030. L'aggiunta di mezzi di vario tipo impiegati dalle grandi compagnie di distribuzione, come Amazon, potrebbe far aumentare il numero di veicoli a idrogeno introdotti negli USA, fino a 300.000 nel 2030. La richiesta di idrogeno raggiungerebbe in tal caso i 3 milioni di t/anno, per diventare (sempre secondo le stime USA) addirittura 45 MMt nel 2050.

In Europa esistono progetti anche per la movimentazione su rotaia: le ferrovie tedesche hanno iniziato, con Siemens, lo sviluppo di treni alimentati da *fuel cell* ad idrogeno; il nuovo prototipo potrà essere rifornito in 15 minuti, avendo una autonomia di 600 km a 160 km/ora. Anche le ferrovie italiane hanno stretto un accordo con Snam per lo sviluppo di treni alimentati da idrogeno.

Progetti globali

Il database di Gulf Energy [2] ha censito nel mondo 268 progetti, attivi o/e operativi, che riguardano la produzione e l'utilizzo di idrogeno. La grande maggioranza (più del 78%) è in Europa, con



Fig. 3 - Il modello Mirai di auto a *fuel cell* con H_2 della Toyota, prodotto a partire dal 2014



Fig. 4 - Progetti per l'idrogeno attivi e operativi in Europa [2]

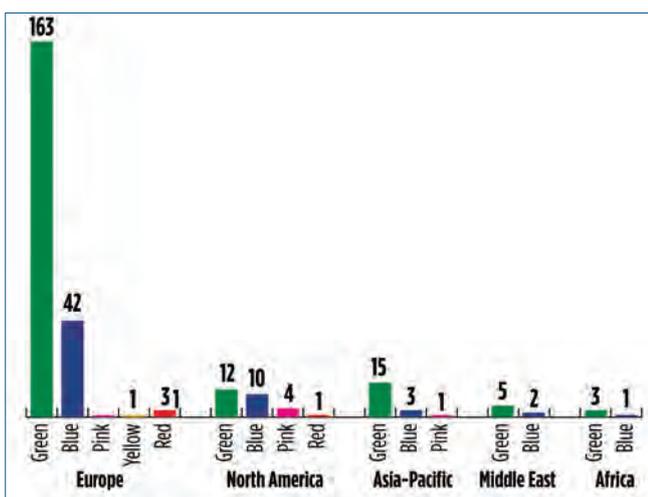


Fig. 5 - Progetti attivi per regione e tipo

un'alta concentrazione in Germania, Paesi Bassi e Inghilterra (Fig. 4 e 5). Se, in tali progetti, consideriamo il rapporto tra idrogeno *blue* e *verde*, esso è nettamente a favore di quest'ultimo: 77% contro 23% del *blue*. L'Europa rappresenta il 64% e

il 16%, rispettivamente per i progetti *verdi* e *blue*. Nonostante i citati problemi di sicurezza e di costo, l'idrogeno sembra quindi molto promettente per i futuri sviluppi industriali e della mobilità. La grande maggioranza dei responsabili del settore *oil & gas* crede, infatti, che l'idrogeno avrà un ruolo importante nel mix energetico del 2030; un terzo di essi sono già entrati attivamente nel mercato di H₂ [1]. Perché l'idrogeno, soprattutto quello *verde*, possa essere impiegato su vasta scala è comunque fondamentale arrivare quanto prima a una decisa riduzione dei costi di produzione e trasporto, senza trascurare i problemi relativi alla sicurezza.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Giavarini, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2021, 8(1), 10.
- [2] **Gulf Energy: Advances in H2 technology** (H2-Tech.com/Q1, 2021).

Hydrogen, the Rockstar of the Energy Transition

In this energy transition period, hydrogen will play a crucial role. Besides the use as a fuel for transportation and mobility, H₂ is being discussed for use in the power and other industries, basically, wherever we have been using fossil fuels. Creating a large scale infrastructure for H₂ fuels requires a serious assessment of the associated risks, mostly concerning the probability of ignition. A legend for the types or "colors" (gray, blue, green, pink, grey, yellow, brown, black, etc.) of H₂ production, as commonly referenced by the industrial jargon, is reported in this article. Liquid H₂ production is important and it is considered as well. Besides production, the transportation, distribution and infrastructural issues need to be considered. The demand drivers are a number of applications: personal mobility, heavy transport of commercial goods, mass transport fuels, electric power back-up etc. Gulf Energy database are tracking 268 active and operating carbon neutral and low-carbon H₂ production and utilization around the world; the vast majority is located in Europe.



ReZinCo: INNOVAZIONE NEL RICICLO POLVERI FEA

Il progetto ReZinCo, acronimo inglese di “Riciclo di Zinco come Coating”, punta a valorizzare un rifiuto pericoloso, ricco in Zn, derivante dai forni elettrici ad arco (FEA) impiegati nelle acciaierie, proponendo un’innovazione tecnologica e di prodotto nel campo della galvanica. In quest’ottica, il progetto prevede un ciclo integrato che partendo da rottami di acciaio galvanizzato produce direttamente nuovo acciaio galvanizzato (economia rigenerativa).

Il progetto *ReZinCo*, finanziato con uno dei tre “*Reaxys-SCI Small Research Grants*” erogati da Elsevier e Società Chimica Italiana, nasce per soddisfare un’esigenza di uno dei settori produttivi più importanti nel nostro Paese: la siderurgia. Due sono gli obiettivi prefissati: proporre un processo circolare integrato per il riutilizzo dello zinco derivante da rifiuti siderurgici offrendo, nel qual tempo, un’innovazione tecnologica e di prodotto mediante l’impiego di un processo elettrochimico non convenzionale.

Un processo circolare integrato

Il primo dei due obiettivi si allinea perfettamente con le politiche dell’UE rivolte ad aumentare la sostenibilità del processo di sviluppo (Agenda 2030) favorendo cicli virtuosi rivolti al riciclo di sottopro-

dotti, rifiuti e scarti, per preservare le risorse primarie. Nella fattispecie, *ReZinCo* vuole dimostrare la fattibilità (su scala laboratoriale) dell’utilizzo di una soluzione acquosa, riveniente da un trattamento idrometallurgico (lisciviazione) di rifiuti siderurgici ricchi in Zn, per alimentare *direttamente* un innovativo processo di galvanizzazione (Fig. 1).

La produzione di acciaio secondario impiega forni elettrici ad arco (FEA) per fondere i rottami di acciaio (anche zincato), ovvero prodotti giunti a fine vita. Per ogni tonnellata (t) di acciaio prodotto, si producono 10-20 kg di polveri ricche in Fe e Zn (oltre a tracce di altri metalli pesanti) che costituiscono un rifiuto industriale pericoloso, con alti costi per l’inertizzazione [1]. Con una produzione annua mondiale di acciaio secondario di 400 Mt, significa disporre di 4-8 Mt di polveri da FEA [2]. In questo settore, l’Italia gioca un ruolo di primo piano con 24 Mt/anno di acciaio (2017), attestandosi al 10° e 2° posto su scala mondiale ed europea, rispettivamente [3].

Considerando il costo dello zinco (ca. 2800 \$/t) e il tenore di Zn nelle polveri (15-35% p/p [1, 4]), si capisce perché ad oggi già circa il 50% di questo rifiuto è sottoposto a processi di recupero [2] che producono un semilavorato (Zn metallo o un suo derivato, Fig. 2) che deve essere ulteriormen-

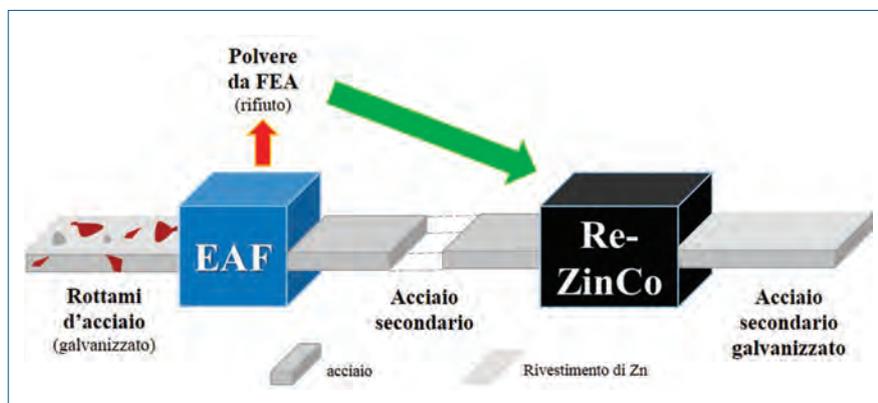


Fig. 1 - Rappresentazione grafica del progetto *ReZinCo - Recycling of Zinc as Coating*

Mirko Magni è risultato vincitore del **Reaxys-SCI Small Research Grants 2020**, iniziativa promossa da Società Chimica Italiana ed Elsevier.



Fig. 2 - Filiera del recupero di Zn dalle polveri rivenienti dai forni elettrici ad arco impiegati nella produzione di acciaio secondario. Confronto fra l'attuale filiera "indiretta" e quella "diretta" proposta da ReZinCo

te trattato per adempiere all'uso finale (principalmente galvanizzazione [5]). Quindi, nel contesto attuale, nessun processo di recupero dello zinco è integrato con il principale processo a valle che lo impiega, aspetto che comporta passaggi intermedi lungo la filiera siderurgica e galvanica, con aumento dei costi e delle emissioni inquinanti.

ReZinCo si prefigge la sfida di migliorare l'attuale filiera sidero-galvanica, recuperando lo zinco dalle polveri FEA sotto forma di soluzione di lisciviazione da impiegare *direttamente* nella zincatura dell'acciaio (Fig. 2). In questo modo si genererebbe un doppio ciclo virtuoso che integra il processo di produzione di acciaio secondario con quello del riciclo di zinco, favorendo la creazione di un processo idealmente chiuso in cui il prodotto finale (acciaio galvanizzato) è il medesimo prodotto che, giunto a fine vita (rottame), alimenta il processo stesso di riciclaggio sia dell'acciaio che dello zinco (Fig. 1).

Un'innovazione tecnologica e di prodotto

La seconda sfida di ReZinCo, intimamente legata con la precedente, è di apportare un'innovazione tecnologica nel campo della zincatura, declinata sia in termini di processo che di prodotto.

La zincatura consiste nel ricoprire un manufatto (spesso acciaio al carbonio) con uno strato compatto di zinco al fine di aumentarne la vita utile, riducendo la velocità di corrosione che, inevitabilmente, agisce sulla lega ferrosa. Lo zinco è il materiale di elezione, agendo simultaneamente su due fronti: i) protezione catodica, ossidandosi preferenzialmente, dal momento che $E^0_{Zn^{2+}/Zn} < E^0_{Fe^{2+}/Fe}$; ii) barriera fisica, impedendo il contatto diretto fra l'acciaio e l'ambiente grazie alla coesione e ade-

sione del deposito stesso.

L'industria attualmente offre diversi processi di zincatura, ognuno ottimale per specifici substrati e/o applicazioni [6].

Fra questi, la zincatura per immersione a caldo e per elettrodeposizione hanno un ruolo di rilievo. Nel primo caso (*hot dipping*), il campione da rivestire viene immerso in un bagno di zinco fuso (~450 °C), mentre nel secondo (*electroplating*) si impiegano

soluzioni di zinco. Dall'*hot dipping* si ottiene uno strato spesso anche qualche centinaio di micrometri caratterizzato da un'alternanza di fasi intermetalliche Fe-Zn, più ricche in Zn allontanandosi dal substrato. La deposizione elettrolitica porta, invece, ad un deposito di poche decine di micrometri di puro zinco. Il diverso trattamento influenza la durata del deposito, le sue caratteristiche meccaniche e chimiche, nonché l'aspetto superficiale [6]. Partendo da promettenti dati preliminari [7, 8], ReZinCo si propone di studiare la fattibilità dell'elettrodeposizione mediante elettrolisi a plasma catodico (CPE, *Cathodic Plasma Electrolysis*) per la produzione di una nuova tipologia di acciaio galvanizzato che potrebbe combinare in un unico prodotto i vantaggi che ad oggi sono, come visto, appannaggio di prodotti distinti, aprendo così una fascia di mercato completamente nuova, intermedia fra quelle attualmente disponibili.

Elettrolisi a plasma catodico

CPE è un processo elettrochimico che rappresenta il cugino meno noto dell'analogo processo anodico *Plasma Electrolytic Oxidation* (PEO), impiegato industrialmente per la crescita di film di ossidi [9]. Seppur a pressione e temperatura ambiente, l'applicazione di una tensione di cella sufficientemente elevata (ca. 100 V) comporta la formazione, all'interfaccia catodo|soluzione, di uno strato di gas ionizzato (plasma), costituito da idrogeno e solvente vaporizzato [10] (video V1-V3). Lo strato di plasma così formato rende possibile una parziale fusione della superficie dell'elettrodo (Fig. 3a,b) e/o del materiale depositato, aumentandone l'adesione. Allo stesso tempo, la continua formazione ed

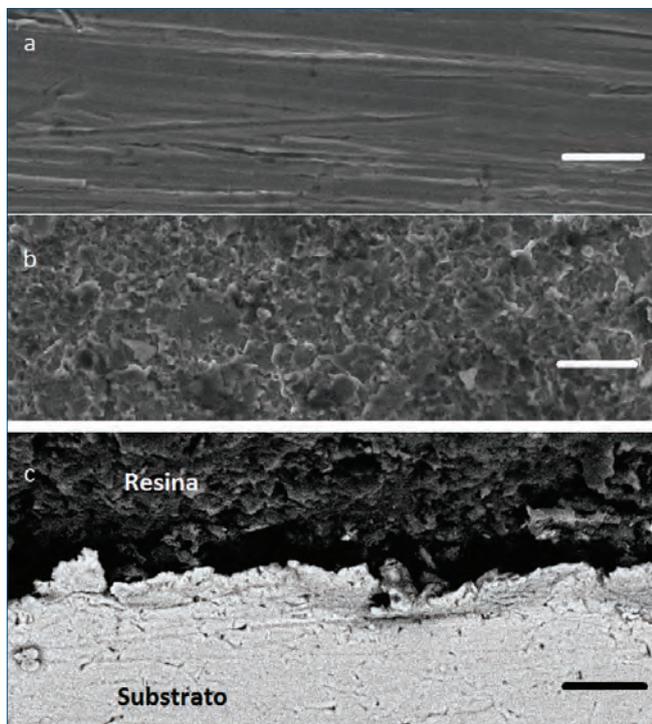
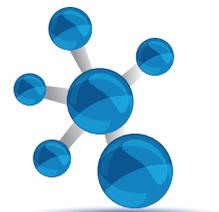


Fig. 3 - Micrografie SEM (SE) della superficie del substrato prima (a) e dopo 20 s di pulizia con CPE (b). (c): micrografia (BSE) della sezione di (b). Marker=10 μm

esplosione delle bolle di gas ionizzato, comporta una pulizia superficiale del campione con formazione di morfologie atte ad aumentare l'ancoraggio del rivestimento (Fig. 3b,c).

Parte integrante del progetto sarà studiare anche l'efficacia del CPE condotto in soluzioni prive di zinco (ma compatibili con la lisciviazione delle polveri da FEA) in sostituzione ai trattamenti di decapaggio tradizionali che impiegano acidi forti concentrati, con un importante risvolto ambientale e sulla sicurezza.

Ringraziamenti

Si ringraziano SIAT - Società Italiana Acciai Trafilati Spa (Gemona, UD) ed Engitec Technologies Spa (Novate Milanese, MI) per il supporto economico fornitoci nella fase iniziale del presente progetto. Si ringrazia BC Dynamics (Milano), nella figura di Stefano Conti, per il supporto tecnico nello sviluppo di parte della strumentazione utilizzata. Si ringrazia, infine, il Prof. Stefano Trasatti (Dip. Scienze e Politiche Ambientali, UniMi) per il supporto, gli spazi e la strumentazione.

Materiale supplementare

Ai seguenti link sono disponibili dei video registrati presso i nostri laboratori di ricerca, incentrati su CPE:

- **V1**: effetto del potenziale sul regime di funzionamento della cella elettrolitica;
- **V2**: suoni caratteristici dei diversi regimi dell'elettrolisi;
- **V3**: *slow-motion* dell'innesco del plasma elettrolitico all'interfaccia catodo/elettrolita.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P.J.W. Keglevich de Buzina *et al.*, *J. Mater. Res. Technol.*, 2017, **6**, 194.
- [2] **Sustainability in Action: Recovery of Zinc from EAF Dust in the Steel Industry**
- [3] International Trade Administration of Department of Commerce - USA, Steel Exports Report: Italy, November 2018.
- [4] P. Palimaka *et al.*, *Metals*, 2018, **8**, 547.
- [5] **End Uses of Zinc**
- [6] **Zinc Coatings A Comparative Analysis of Process and Performance Characteristics**
- [7] M. Magni *et al.*, *Wire Journal International*, 2020, **53**, 70.
- [8] A. Radaelli, Cathodic Plasma Electrolysis for Cleaning and Galvanizing of Iron-Based Alloys, Master Thesis in Industrial Chemistry, a.y. 2019-20.
- [9] A.L. Yerokhin *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 1999, **122**, 73.
- [10] E.I. Meletis *et al.*, *Surface and Coatings Technology*, 2002, **150**, 246.

ReZinCo: Innovation in Recycling EAF Dust

The project *ReZinCo*, standing for "Recycling of Zinc as Coating", aims to enhance a hazardous Zn-rich waste resulting by electric arc furnaces (EAFs) of steel making industry by proposing a technological and product innovation in galvanizing. In doing so, the project provides an integrated cycle that, fed with galvanized scrap, produces directly new finished galvanized steel products (complying with regenerative economy).



Giorgio Olivo

^aDipartimento di Chimica
Università "La Sapienza", Roma
giorgio.olivo@uniroma1.it

OSSIDAZIONE DEI LEGAMI C(sp³) IN POSIZIONE REMOTA

Il progetto S-ReCHOx punta a sviluppare una strategia per l'ossidazione selettiva di legami C(sp³)-H in posizione remota, che, ad oggi, risultano praticamente indistinguibili. Il cuore di questo progetto consiste nel riconoscimento e nella pre-organizzazione del substrato in modo da esporre specifici legami C-H al sito attivo del catalizzatore di Mn, che verrebbero ossidati con una selettività razionalmente prevedibile a priori.

Funzionalizzazione di legami C-H remoti

La possibilità di convertire direttamente un legame C-H, comunissimo in qualsiasi composto organico, nello specifico gruppo funzionale desiderato viene spesso considerato un Santo Graal in sintesi organica [1]. Questa trasformazione ha il potenziale di ridurre drasticamente lo sforzo, il tempo e le risorse necessarie per ottenere il prodotto desiderato (accorciando le strade sintetiche), con un grande impatto su tutti i campi che usano la sintesi organica per preparare il composto bersaglio. Incorporare la funzionalizzazione di legami C-H nella progettazione di nuove sintesi richiede anche lo sviluppo di metodi la cui selettività sia prevedibile *a priori*.

In questo contesto, il problema principale è come distinguere uno specifico legame C-H all'interno di

una molecola che ne contiene molti, spesso con reattività simile, con le specie estremamente reattive che sono necessarie per farli reagire [1]. Per di più, questa selettività deve essere prevedibile *a priori* in maniera semplice e razionale. Le tecniche attuali (Fig. 1) permettono di funzionalizzare solo i legami C-H più reattivi di una molecola in processi intermolecolari [2] oppu-

re quelli vicini a gruppi a cui ancorare il reagente in processi intramolecolari (con stati di transizione ciclici) [2]. Questo significa che legami C-H lontani da altri gruppi funzionali, detti remoti, rimangono indistinguibili e non possono essere funzionalizzati selettivamente.

Approccio supramolecolare all'ossidazione di legami C-H remoti

L'obiettivo di questo progetto è lo sviluppo di un approccio alla funzionalizzazione di legami C-H remoti, nello specifico la loro ossidazione, basato sul riconoscimento supramolecolare (Fig. 1). Di qui il nome S-ReCHOx, Supramolecular REMote C-H Oxidation. L'idea alla base di questo approccio prova a emulare l'elevata selettività e la prevedibilità delle reazioni

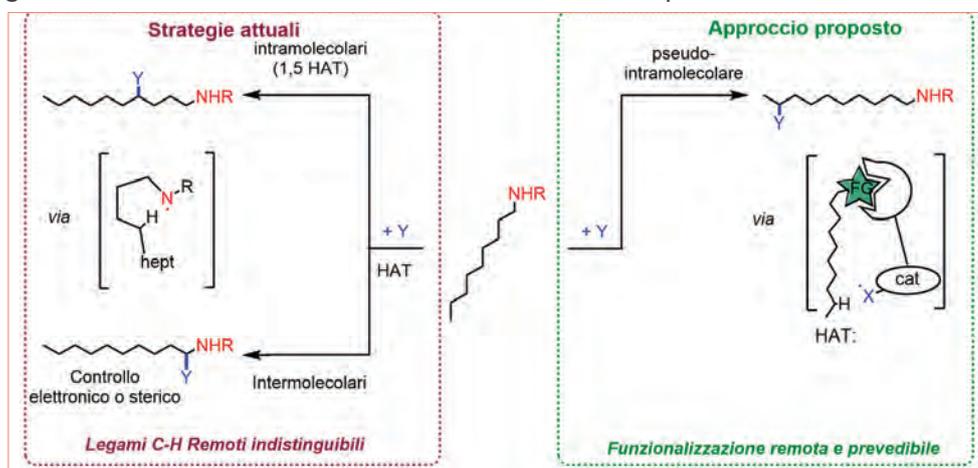
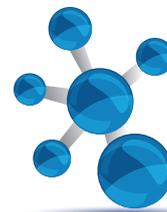


Fig. 1 - Controllo della selettività nelle reazioni di C-H funzionalizzazione.

Giorgio Olivo è risultato vincitore del **Reaxys-SCI Small Research Grants** 2020, iniziativa promossa da Società Chimica Italiana ed Elsevier.



intramolecolari: questa è definita in un preciso stato di transizione ciclico, le cui dimensioni (normalmente 5 o 6 termini) determinano quali sono i legami C-H alla giusta distanza dal sito di ancoraggio che verranno attaccati [2]. Tuttavia, queste metodologie sono limitate a posizioni vicine al sito di ancoraggio e spesso richiedono una quantità stechiometrica di reagenti. La soluzione proposta in S-ReCHOx consiste nell'allargare questo stato di transizione per arrivare a legami C-H in posizione remota [2]. Usare il riconoscimento supramolecolare, che è intrinsecamente reversibile, permette di dare turnover catalitico: il prodotto viene liberato per far spazio a nuove molecole di substrato. Questo è ciò che avviene in natura, dove gli enzimi ossidano selettivamente un singolo legame C-H in molecole complesse pre-organizzando il substrato in stati di transizione "pseudo-ciclici" come quelli proposti. Da un punto di vista

pratico, bisogna legare ad un catalizzatore un sito di riconoscimento supramolecolare per pre-organizzare il substrato ed esporre un preciso e prevedibile sito remoto al centro catalitico [3, 4]. Nello specifico, il progetto S-ReCHOx punta ad ossidare legami C-H alifatici in posizione remota. Data la rilevanza delle funzioni ossigenate in farmaci o altri composti ad attività biologica, questa reazione è molto attraente dal punto di vista applicativo. Inoltre, questo progetto si basa su una metodologia

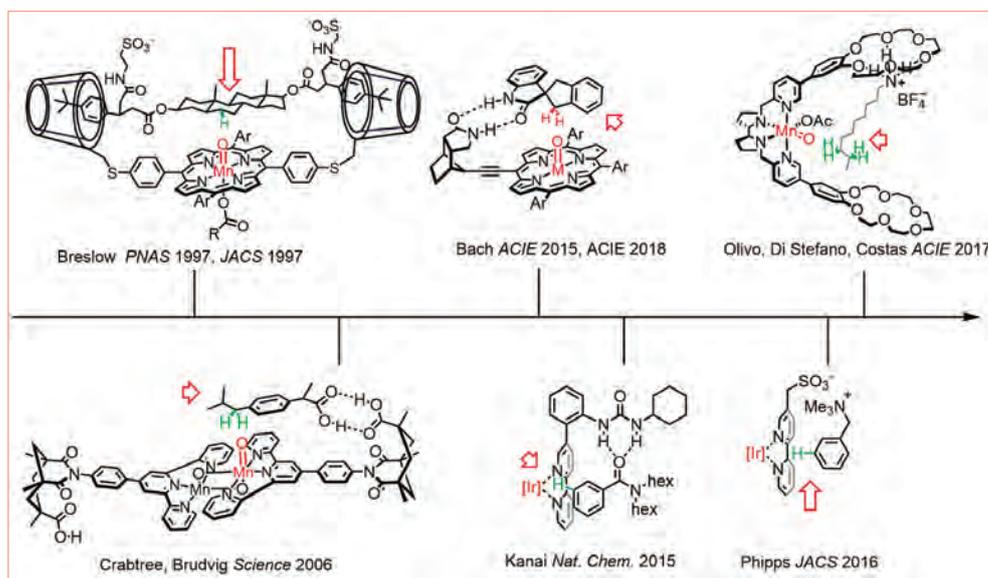


Fig. 2 - Stato dell'arte nella funzionalizzazione di legami C-H remoti con approccio supramolecolare [7-12]

efficace e sostenibile [5, 6]: usa H_2O_2 come ossidante e catalizzatori di Fe e Mn, metalli molto abbondanti e poco tossici, produce H_2O come scarto, avviene all'aria e a temperatura ambiente.

Stato dell'arte e base del progetto

La fattibilità dell'approccio supramolecolare proposto è stata già dimostrata da una serie di lavori pionieristici [7-12] (Fig. 2), tra cui anche il nostro

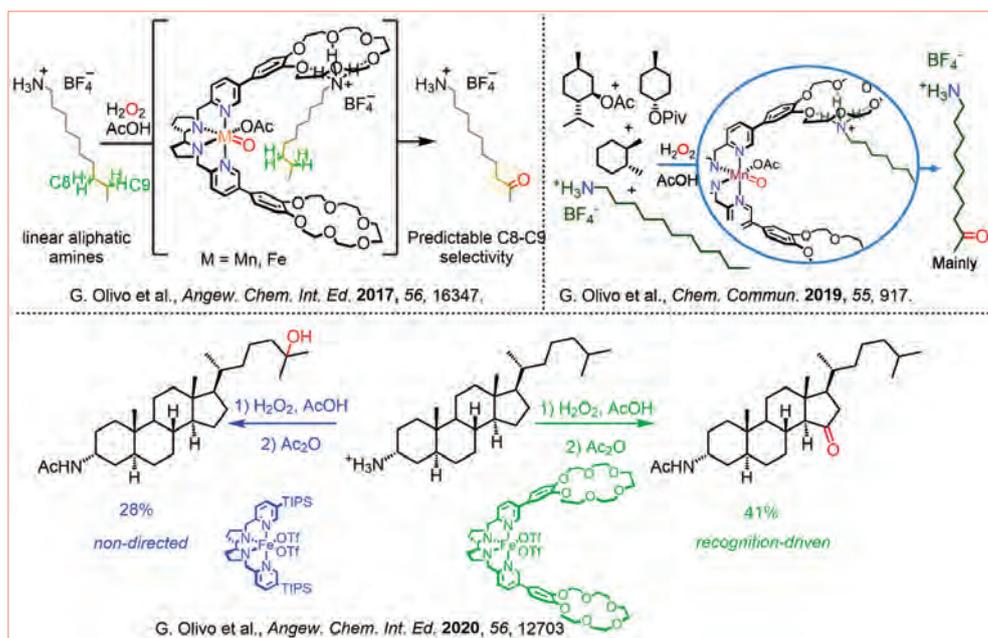


Fig. 3 - Base del progetto

lavoro di ricerca svolto in collaborazione con il Prof. M. Costas (Universitat de Girona, Spagna) e il Prof. S. Di Stefano (Università “La Sapienza”, Roma) [9]. Nello specifico, un catalizzatore di manganese capace di ossidare legami C-H alifatici è stato dotato di un sito di riconoscimento supramolecolare (etere benzo-18-corona-6) capace di legare e pre-organizzare un substrato (un'ammina primaria protonata). In questo modo, i legami C-H remoti (C8 e C9 partendo dal gruppo NH_3^+) vengono ossidati selettivamente in uno stato di transizione “pseudo-intramolecolare” (Fig. 3) [9]. Questo approccio ha fornito il primo metodo per la funzionalizzazione remota di catene lineari alifatiche, estremamente flessibili. Successivamente, abbiamo applicato questo approccio anche all'ossidazione selettiva di ammine protonate in una miscela di composti più reattivi (selettività fino a >20:1) [13]. Più di recente, abbiamo dimostrato l'ossidazione selettiva di molecole complesse (steroidi) sempre in posizioni remote; in questo caso, l'analisi NMR della geometria dell'addotto formato tra catalizzatore e substrato permette di prevedere il sito di reazione *a priori* [14].

Tutti questi risultati costituiscono la base del mio progetto S-ReCHOx e aprono la strada allo sviluppo di un metodo generale, efficace e prevedibile per l'ossidazione selettiva di legami C-H remoti.

Obiettivi del progetto e impatto atteso

In questo progetto, la nostra proposta è di esplorare ulteriormente il potenziale di questa C-H ossidazione remota con approccio supramolecolare. Il lavoro verrà svolto presso l'Università “La Sapienza” di Roma e finanziato da un Reaxys-SCI Small Research Grant. Nello specifico, S-ReCHOx si propone di:

- 1) applicare questi catalizzatori dotati di eteri corona all'ossidazione remota di nuovi substrati di interesse farmaceutico o biologico con struttura più complessa;
- 2) sviluppare un metodo semplice per prevedere la selettività in maniera accurata;
- 3) provare un approccio per cambiare la selettività intrinseca del sistema catalitico;
- 4) esplorare l'applicazione di questo metodo per indurre tipi diversi di selettività.

Questi sviluppi dimostreranno l'efficacia del nostro approccio supramolecolare alla funzionalizzazio-

ne remota, aprendo la strada ad un suo impiego più diffuso. In particolare, la sua applicazione nella C-H ossidazione “late stage” di composti sofisticati può avere ricadute nello sviluppo di nuovi farmaci (diversificazione di possibili “lead”) e nello studio del loro metabolismo (sintesi di possibili metaboliti).

BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Godula, D. Sames, *Science*, 2006, **312**, 67.
- [2] T.B.R. Uckl, *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 826.
- [3] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.*, 1995, **28**, 146.
- [4] P.P. Dydio, J.N.H. Reek, *Chem. Sci.*, 2014, **5**, 2135.
- [5] M.C. White, J. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 13988.
- [6] L. Vicens, G. Olivo, M. Costas, *ACS Catal.*, 2020, **10**, 8611.
- [7] R. Breslow, Y. Huang *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1997, **94**, 11156.
- [8] S. Das, C.D. Incarvito *et al.*, *Science*, 2006, **312**, 1941.
- [9] G. Olivo, G. Farinelli *et al.*, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2017, **56**, 16347.
- [10] Y. Kuninobu, H. Ida *et al.*, *Nat. Chem.*, 2015, **7**, 712.
- [11] H.J. Davis, M.T. Mihai, R.J. Phipps, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 12759.
- [12] J.R. Frost, *et al.*, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2015, **54**, 691.
- [13] G. Olivo, *et al.*, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 917.
- [14] G. Olivo, G. Capocasa *et al.*, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2020, **59**, 12703.

Supramolecular Remote C(sp³)-H Oxidation

S-ReCHOx project aims to develop a reliable strategy for the predictable oxidation of remote, non-activated C(sp³)-H bonds, which are essentially indistinguishable with current synthetic methods. Key to such elusive selectivity is the supramolecular recognition and pre-organization of the substrate to place remote C-H bonds close to Mn catalytic center, enabling their oxidation in a selective and rationally predictable manner.



GEL SUPRAMOLECOLARI CON ATTIVITÀ CATALITICA (SUPRA-CAGES)

Il progetto SUPRA-CAGES promuove il concetto di “essere efficiente ed ecosostenibile”. Lo scopo del progetto è lo sviluppo di nuovi sistemi catalitici formati da gel supramolecolari a base di solventi eco-compatibili. Lo sviluppo di reazioni organiche in ionogel o in eutectogel permette di avere il solvente e il catalizzatore in unico sistema e di riutilizzare il sistema catalitico per diversi cicli. Questi mezzi di reazione supramolecolari possono, inoltre, offrire la possibilità di lavorare in condizioni più blande senza il problema della perdita del catalizzatore o del solvente.

Nel corso degli anni, è stata rivolta particolare attenzione all'ottenimento di catalizzatori che potessero fornire alte rese e massima stereospecificità nei processi di sintesi, delineando, così, le condizioni di reazione ideali per sviluppare i processi di produzione. Tuttavia l'ottenimento di ottimi risultati, in passato, è stato raramente accompagnato ad un'attenzione sull'impatto del processo sull'ambiente. Soltanto nei primi anni Novanta, con l'avvento dei principi di Green Chemistry, si è iniziato a guardare anche all'ecosostenibilità dei processi sintetici [1].

Quindi, negli ultimi anni, l'interesse della comunità scientifica è stato non soltanto quello di trovare nuovi sistemi catalitici che possano garantire buone rese di reazione e selettività, ma anche che questi risultati venissero ottenuti in condizioni eco-sostenibili. In questo contesto, sono state ampiamente studiate le proprietà dei Liquidi Ionici (IL) e il loro impiego come mezzi di reazione. Gli IL sono sali organici con temperature di fusione al di sotto dei 100 °C che presentano bassa volatilità, infiammabilità e tensione di vapore. Proprietà che, negli anni, hanno incoronato gli IL come solventi alternativi e più eco-compatibili rispetto ai comuni solventi organici [2]. In aggiunta a queste caratteristiche, la

grande varietà di cationi e anioni che possono essere diversamente funzionalizzati permette un utilizzo mirato degli IL per diverse applicazioni. Si è visto, inoltre, che, quando utilizzati come solventi di reazione, in molti casi presentano anche un effetto catalitico. Questa proprietà è principalmente dovuta all'organizzazione supramolecolare che questi composti possono instaurare. Quindi, in alcuni casi, gli IL possono svolgere la duplice funzione di solvente e catalizzatore. Anche i Deep Eutectic Solvents (DES), hanno di recente suscitato l'interesse dei ricercatori come solventi alternativi ai solventi convenzionali. I DES, infatti, sono delle miscele eutettiche formate da donatori e accettori di legami ad idrogeno usualmente di origine naturale [3].

Questi solventi alternativi sono solitamente utilizzati in fase liquida, tuttavia, è stato dimostrato che i processi di self-assembly favoriscono l'attività catalitica di alcuni sistemi. Il processo di self-assembly di più funzionalità catalitiche, infatti, può accrescere il potere catalitico della singola funzionalità grazie alla formazione di siti catalitici addizionali. Questo è stato osservato ad esempio nei gel supramolecolari, in cui l'organizzazione supramolecolare di più siti catalitici sulla superficie delle fibre del gel genera interazioni multiple e maggiore cooperatività fra i





Fig. 1 - Rappresentazione schematica del riciclo del gel dopo l'estrazione dei prodotti dalla miscela di reazione

reagenti e i siti catalitici. In aggiunta, la formazione di zone a diversa polarità genera all'interno del gel regioni interne che possono favorire la selettività e la regioselettività delle reazioni [4]. Queste regioni interne del gel possono essere immaginate come delle "gabbie supramolecolari catalitiche" che possono favorire le reazioni all'interno dei gel, da qui l'acronimo del progetto SUPRA-CAGES.

Le proprietà catalitiche dei gel sono state studiate per lo più in idro- e organogel, mentre sono presenti pochissimi esempi di reazioni condotte in ionogel e in eutectogels. Pertanto, lo scopo del progetto è quello di sviluppare nuovi sistemi catalitici a base di ionogel ed eutectogels eco-compatibili, sfruttando così tutti i vantaggi dei gel supramolecolari e dei sistemi confinati per applicazioni catalitiche, e quelli dei solventi eco-compatibili per ridurre l'impatto ambientale dei processi di sintesi. L'impiego di questi gel, infatti, potrebbe facilitare la separazione

dei prodotti dal sistema catalitico con conseguente riciclo del sistema, riducendo i problemi di perdita del catalizzatore e dell'intero sistema catalitico nella fase del recupero dei prodotti (Fig. 1).

Lo sviluppo del progetto sarà condotto sulla base di tre obiettivi principali:

- 1° obiettivo: progettare e sintetizzare nuovi gelator a basso peso molecolare eco-compatibili. Saranno scelte procedure sintetiche sostenibili e reagenti di partenza provenienti da risorse rinnovabili. I gelator, inoltre possono avere già incorporata nella loro struttura una funzione catalitica e in questo caso si otterrebbe un gel catalitico come mostrato in Fig. 2a; oppure possono svolgere solamente la funzione di gelator, in quest'ultimo caso, il catalizzatore sarà aggiunto al gel preformato per formare il sistema catalitico, Fig. 2b. Anche la scelta dei solventi di gelificazione ricadrà su IL e DES eco-compatibili. Nel primo caso saranno scelti cationi a bassa tossicità, come i cationi alifatici, e anioni totalmente innocui, come acetato, saccarato, docusato [5]. Lo stesso principio prevarrà nella scelta dei componenti costituenti i DES che avranno origine naturale e saranno non tossici, Fig. 3. Una volta ottenuti i gel supramolecolari, le loro proprietà saranno studiate tramite misure microscopiche, reologiche e calorimetriche;
- 2° obiettivo: valutare l'abilità catalitica dei nuovi gel supramolecolari.

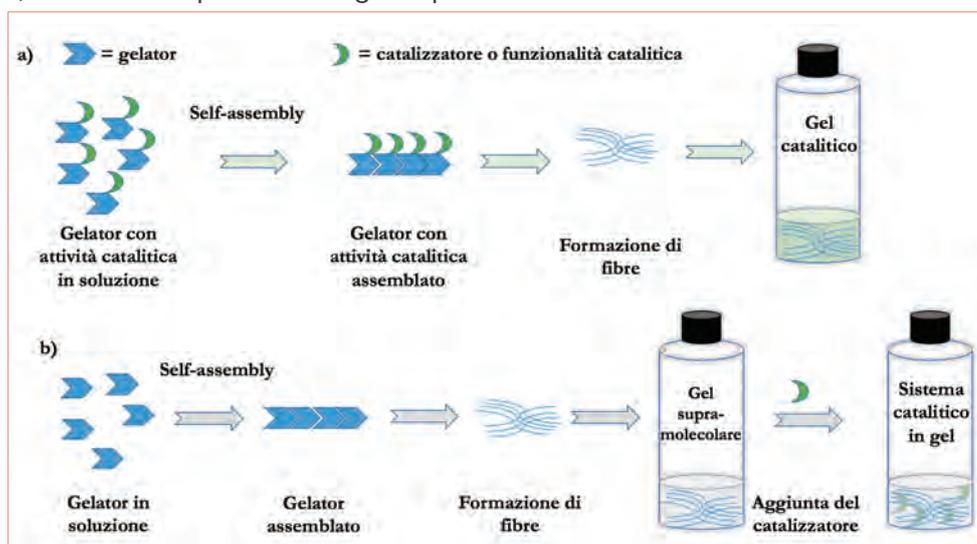


Fig. 2 - Rappresentazione schematica della formazione di gel supramolecolari a) con funzione catalitica incorporata nel gelator e b) con successiva aggiunta del catalizzatore al gel preformato

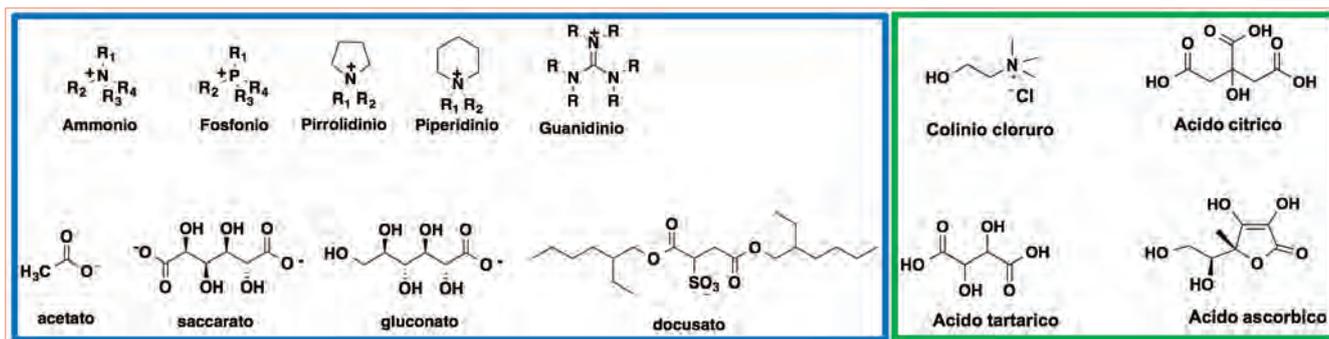
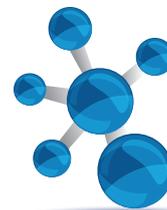


Fig. 3 - Strutture di possibili IL (riquadro blu) e DES (riquadro verde) che saranno usati come solventi di gelificazione

In base alla natura dei componenti del gel saranno valutate il tipo di reazioni sonda da utilizzare, ad esempio se il gelator dovesse essere parzialmente composto da prolina si potrebbe pensare di condurre reazioni aldoliche o di Michael. Se invece il gelator presentasse una spiccata fotosensibilità, potrebbero essere messe a punto reazioni condotte a determinate lunghezze d'onda di irradiazione. D'altro canto, su fasi gel preformate possono essere addizionati catalizzatori chirali come i derivati della cincona che catalizzano in maniera stereospecifica le reazioni anche in fase gel [6]. Il principio fondamentale sarà l'ottenimento delle condizioni di reazione ottimali, il confronto con i dati di letteratura delle stesse reazioni condotte in solventi convenzionali, lo studio delle reazioni in IL e DES in fase liquida. Una volta scelto il sistema gel migliore, lo studio della stessa reazione sarà condotto con diversi substrati di partenza;

- 3° obiettivo: studiare le interazioni del sistema catalitico e provare l'ecocompatibilità del sistema. Una volta note le principali proprietà dei gel, sarà importante correlarle alla loro abilità catalitica. Pertanto, studi di interazione fra i componenti del gel, il catalizzatore e i reagenti potranno essere condotti mediante tecniche NMR bidimensionali o effettuando NMR a temperatura variabile. Il riciclo delle fasi gel avverrà utilizzando solventi ritenuti eco-compatibili e che garantiscono il completo recupero del catalizzatore e del gel. L'ecosostenibilità dell'intero processo può, inoltre, essere soddisfatta utilizzando fonti energetiche alternative al consueto aumento della temperatura, come gli ultrasuoni.

L'utilizzo di nuovi ionogel ed eutectogel per applicazioni catalitiche rappresenta una novità che lentamente si sta facendo strada nella ricerca accademica [7, 8], ma che può trovare largo interesse anche a livello industriale, così come è stato per l'impiego di IL. I vantaggi nell'utilizzo di questi si-

stemi gel consentirebbero di ottenere alte rese e selettività di reazione con un minor impatto ambientale. Inoltre, i gel, essendo facilmente maneggevoli, potrebbero anche essere inclusi all'interno di microreattori a flusso.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 301.
- [2] R.D. Rogers, K.R. Seddon, *Science*, 2003, **302**, 792.
- [3] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 11060.
- [4] B. Escuder, F. Rodriguez-Llansola, J. F. Miravet, *New J. Chem.*, 2010, **34**, 1044.
- [5] K.S. Egorova, V.P. Ananikov, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 336.
- [6] C. Rizzo, A. Mandoli *et al.*, *J. Org. Chem.*, 2019, **84**, 6356.
- [7] R. Porcar, M.I. Burguete *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 6062.
- [8] P.-F. Vittoz, H. El Siblani *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**, 5192.

SUPRAMOLECULAR CATALYTIC GEIS (SUPRA-CAGES)

SUPRA-CAGES promotes the slogan "be efficient, be green". The aim of the proposal is to develop new catalytic systems in supramolecular gels based on green solvents such as Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents. Performing organic reactions in ionic liquid gels or eutectogels allow having catalyst and solvent in one system, recovering products and reusing the system for several catalytic cycles. These supramolecular and confined reaction media could offer the possibility to work in mild conditions without leaching issues.



HENRY LE CHATELIER: PRIMO, MODERNO INTERPRETE DELLA CHIMICA DEI CEMENTI

In ambito chimico il nome di Henry Le Chatelier (1850-1936) richiama innanzitutto alla mente la nota legge che regola l'evoluzione di un equilibrio chimico sottoposto ad una perturbazione esterna. Tuttavia gli altri contributi che apportò alla chimica inorganica industriale, alla metallurgia chimica e alla tecnologia non sono trascurabili. Qui parliamo di lui soprattutto come primo, moderno interprete della chimica dei cementi.

Dedico questo lavoro alla memoria di mio padre Enzo (1911-1966), di professione mastro muratore



Lyon, 5e arr.

Mentre l'impiego del cemento calcareo come mezzo legante risale a parecchi millenni orsono, l'interpretazione dei fenomeni chimici che ne spiegano il comportamento è molto recente. Questa considerazione, valida in tanti altri casi, apre le "Riflessioni sulla storia della chimica del cemento" di Blezard [1], presentate nel maggio 1988 ad un meeting londinese della SCI (Society of Chemical Industry). Essa richiama alla mente il bel libro di Clifford D. Conner "Storia popolare della scienza" in cui l'autore, con l'aiuto di numerosi esempi, dimostra che fino a un paio di secoli fa "il processo di acquisizione della conoscenza è stato generalmente più un fatto di braccia che di cervelli; cioè di procedimenti empirici per tentativi successivi piuttosto che di applicazioni della teoria" [2]. In altre parole, l'accumulo e

la trasmissione del sapere naturale nella lavorazione della ceramica, nella tessitura, nella metallurgia, in agricoltura e anche nella medicina ha preceduto la corretta interpretazione dei fatti spesso di molti secoli. È avvenuto così anche per il leganti idraulici e i cementi il cui comportamento, fin dagli esordi della chimica moderna, destò immediato interesse.

Cominciò Antoine-Laurent Lavoisier (1743-1794) che, nei suoi primissimi lavori, s'interessò alla chimica del gesso (Fig. 1), minerale presente anche nei dintorni di Parigi e utilizzato per gli stucchi decorativi. Nel 1765 e nel 1766 presentò un paio di memorie



Fig. 1 - Gesso minerale

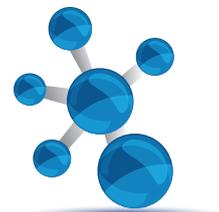


Fig. 2 - Louis Vicat (1786-1861)



Fig. 3 - Ago di Vicat

all'Académie des Sciences che furono pubblicate qualche anno dopo [3]. Oltre a studiare la composizione chimica del gesso, egli cercò di stabilire la differenza fra il minerale e il gesso da presa, determinò la solubilità e investigò il ruolo dell'acqua di cristallizzazione. Trascorsi alcuni decenni troviamo l'ingegnere Louis Vicat (1786-1861) (Fig. 2), considerato l'inventore del cemento artificiale, il quale nel 1817 pubblicò importanti studi sui leganti idraulici [4], cui ne seguirono altri [5] e da cui prese il nome il celebre "ago" utilizzato per determinare il tempo di presa dei cementi e delle calce idrauliche (Fig. 3). Possiamo considerare Vicat un "ispiratore" di Henry Le Chatelier (1850-1936) (Fig. 4), il cui nonno era amico e collaboratore di Vicat. Secondo quando dichiarato dallo stesso Le Chatelier fu proprio il ricordo degli esperimenti del nonno a orientarlo verso lo studio dei cementi [6].

È facile verificare che quando in ambito chimico si menziona il nome di Henry Le Chatelier, questo richiama alla mente *in primis* la nota legge che regola l'evoluzione di un equilibrio chimico sottoposto ad una perturbazione esterna. Si tratta, ricordiamolo, di un lavoro di poche pagine ma di carattere fondamentale, pubblicato nel 1884 sui *Comptes-Rendus* [7] e intitolato: *Sur un énoncé general des lois des équilibres*

chimiques. In tempi più recenti la legge ha assunto un valore che trascende l'ambito chimico poiché è stata estesa da Paul A. Samuelson all'economia [8]. Le Chatelier prese le mosse dalla legge di Jacobus Van't Hoff (1852-1911) relativa all'effetto della temperatura sugli equilibri, egualmente pubblicata nel 1884, sotto il titolo *Études de Dynamique Chimique* [9]. Oltre ad occuparsi del tema suddetto, ricordiamo che Le Chatelier fu un valente scienziato i cui interessi spaziavano in campi diversi e che aveva stretti collegamenti con l'industria chimica e metallurgica [10]. Si occupò a fondo anche di cementi, un tema che appassionava i chimici del suo tempo. A coloro che svolgono la loro attività nei laboratori di prova dei materiali da costruzione il suo nome suonerà familiare, visto che da lui prendono il nome le speciali "pinze" (Fig. 5) che vengono utilizzate per determinare il tempo di presa e la stabilità dei cementi (Norma UNI EN 196-3:2017) [11]. Il nucleo dei contributi di Le Chatelier alla conoscenza dei cementi si trova nella tesi di dottorato pubblicata nel 1887. Essa venne tradotta in inglese da Joseph Lathrop Mack e venne ripubblicata nel 1905 da McGraw [12]. Per la cronaca, in quegli anni furono introdotti i primi forni rotanti per i cementi (Fig. 6) [1].

Prima di procedere è opportuno tuttavia dare qualche notizia sulla biografia del personaggio e sull'insieme della sua opera.

Notizie biografiche

La fonte bibliografica più ricca e ordinata di notizie sulla vita e l'opera di Henry Le Chatelier è probabilmente il fascicolo speciale che la *Revue de Metallur-*

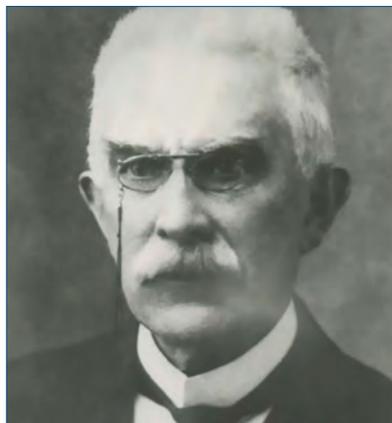


Fig. 4 - Henry Le Chatelier (1850-1936)

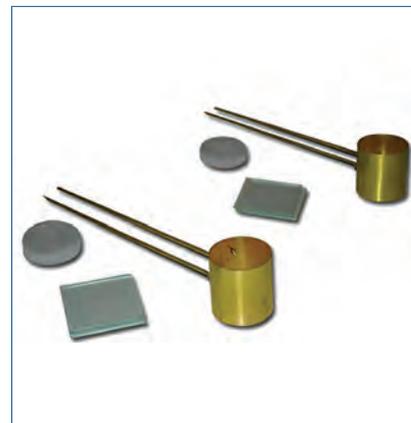


Fig. 5 - Pinze di Le Chatelier



Fig. 6 - Primo forno rotante per i cementi (UK)

glie gli dedicò interamente all'inizio del 1937, quando erano trascorsi poco più di tre mesi dalla morte, avvenuta il 17 settembre 1936 a Miribel-les-Echelles, la località dove da anni passava le vacanze. Il fascicolo contiene ben nove contributi, il primo dei quali ad opera di Léon-Alexandre Guillet (1873-1946), professore di metallurgia e lavorazione dei metalli al Conservatoire National des Arts et Métiers, s'intitola "Sa vie - son oeuvre" [13]. La rivista era stata fondata nel 1904 dallo stesso Le Chatelier, che nel 1906 aveva cooptato Guillet nella direzione e che gli succederà nel 1920. La biografia scritta da Guillet è minuziosa e ad essa si rimanda per i particolari qui trascurati. Henry compì i primi studi al Collège Rollin e li proseguì all'Ecole Polytechnique dalla quale uscì all'età di diciannove anni per passare all'Ecole Supérieure des Mines. Nel frattempo frequentò il **laboratorio** di Henri Sainte-Claire-Deville all'Ecole Normale Supérieure e seguì le lezioni di Étienne-Jules Marey e Joseph Bertrand al Collège de France. Non trascurò affatto la cultura umanistica, affidandosi al docente di filosofia Thomas Victor Charpentier che gli fece capire, tra l'altro, "le strette relazioni fra il metodo scientifico e la composizione letteraria" [13]. Più tardi, nella sua attività di conferenziere, Le Chatelier insistette ancora sull'importante ruolo degli studi secondari e delle materie umanistiche. Una volta uscito dall'Ecole des Mines fu chiamato a far parte di una missione scientifica governativa con destinazione l'Algeria e poi, al ritorno, esercitò per un paio d'anni la funzione di ingegnere minerario a Besançon. Nel 1877, all'età di ventisette anni, fu chiamato all'Ecole des Mines per insegnarvi la Chimica Generale. Dopo dieci anni passò alla cattedra di Chimica Industriale, che avrebbe potuto occupare fino al pensionamento previsto per il 1919. Il suo corso d'insegnamento subì un'evoluzione nel corso degli anni e nel 1905 prese il nome di Metallurgia Generale. Dopo una supplenza di Chimica all'Ecole Polytechnique fu chiamato al Collège de France per

insegnarvi la Chimica Minerale (1898-1907). Si spostò infine alla Sorbonne per sostituire Henri Moissan, Nobel per la Chimica 1906, morto nel 1907. Alla Sorbonne restò fino al pensionamento.

L'opera

La letteratura scientifica registra i primi contributi di Le Chatelier a partire dal 1876 [13]. Cominciò con una nota sul ferro battuto presentata all'Académie, seguita nel 1879 da un'altra sulla rivelazione del grisou nell'aria delle miniere. Una volta passato all'Ecole des Mines prese ad occuparsi dei cementi, argomento che porterà fino alla tesi di dottorato. In tale periodo lo vediamo mettere a punto il pirometro che prenderà il suo nome, composto di due fili di platino e di platino-iridiato, adatto per misurare le alte temperature dei forni.

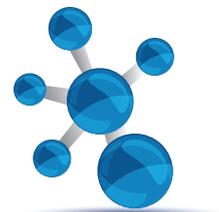
Una volta chiamato ad insegnare la chimica industriale e la metallurgia, i suoi interessi si spostarono sullo studio delle leghe, un campo che coltiverà con passione fino alla conclusione della sua vita professionale. L'elenco delle pubblicazioni di Le Chatelier comprende ben undici libri. Il loro elenco, completo di riferimenti bibliografici, si trova ancora in Guillet [13]. Tra questi, oltre la citata tesi sui leganti idraulici, ricordiamo: *Recherches experimentales et theoriques sur les equilibres chimiques* (1888), *Les mesures de températures élevées* (in collaborazione con Boudourd) (1900) e *L'introduction à l'étude de la métallurgie: le chauffage industriel* (1912), *La silice et les silicates* (1914). Per quanto riguarda i contributi sulle proprietà e la metallografia microscopica delle leghe vanno ricordati i cinque lavori che furono inclusi in *Contribution à l'étude des alliages* (1901).

Vanno rammentati anche *Science et industrie*, pubblicato nel 1925 e *Le Taylorisme* (1934), due opere rivelatrici di interessi che lo avvicinavano, come avvenne per il belga Solvay [14], alla sociologia e all'economia.

Le Chatelier e i cementi

Nelle sue "riflessioni", il citato Blezard individua nella tesi di Le Chatelier il "successo" dell'anno 1887, considerandolo un anno decisivo per la storia della chimica dei cementi, anche in seguito alle prove dei forni rotanti inventati pochi anni prima (Brevetto Ransome, 1885) [1]. Così si esprime in proposito: "Le Chatelier portò all'industria del cemento un contributo pratico di insolita abilità sperimentale e uno





teorico di meravigliose intuizioni, assieme e uno spirito di realizzazione che lo pose al primo posto tra tutti i suoi contemporanei” [1]. Ricorda, inoltre, che due anni dopo la morte venne pubblicamente onorato al 2° Simposio sulla Chimica dei Cementi che si tenne a Stoccolma nel 1938 e, a tal proposito, cita parte dell’omaggio a lui dedicato da R.H. Bouge, primo direttore della Portland Cement Association.

Come si è detto, il contributo complessivo di Le Chatelier a questo tema di ricerca è fondamentalmente riferibile alla sua tesi di dottorato in scienze, pubblicata nel 1887. Essa fu ampiamente riassunta e commentata nella citata *Revue de Metallurgie* [6] dal termochimico Etienne Rengade (1876-1947), già allievo di Joannis all’Istituto di Chimica Applicata di Parigi, poi passato all’industria.

Va tuttavia specificato che questa fu preceduta da alcune comunicazioni all’Académie presentate a nome dello stesso Le Chatelier dal socio Daubrée, professore all’Ecole des Mines, poi pubblicate, come da prassi, sui *Comptes Rendus*. La prima di queste comunicazioni venne pubblicata nel 1882 con il titolo *Recherches expérimentales sur la constitution des ciments et la théorie de leur prise* [15] poi, tra gennaio e giugno 1883 registriamo altre quattro comunicazioni tra cui una intitolata *Application des phénomènes de sursaturation à la théorie du durcissement de quelques ciments et mastics* [16].

Si sa che Le Chatelier iniziò le sue ricerche sui leganti idraulici e i cementi ripetendo le esperienze di Lavoisier sul gesso naturale e, in particolare, monitorando la perdita graduale dell’acqua di cristallizzazione in seguito al riscaldamento. Passò poi al gesso da presa di provenienza industriale e stabilì che doveva trattarsi di un idrato di formula $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. Lo sintetizzò a partire dal minerale e cercò di chiarirne il meccanismo di presa compiendo numerosi esperimenti. I risultati ottenuti dal chimico svizzero J.C. De Marignac (1817-1894) lo aiutarono, così come le indagini sulla formazione di soluzioni sovrassature di gesso. Compiendo osservazioni al microscopio e confrontando il comportamento del gesso con quello del solfato di sodio arrivò a chiarire il meccanismo di presa. Due aspetti vanno sottolineati: i) Le Chatelier fu il primo a ricorrere al microscopio per studiare il fenomeno e ii) non contento di aver capito il comportamento del gesso, proseguì gli studi per generalizzare l’interpretazione ed estenderla a tutti i leganti idraulici. Procedendo per gradi, esaminò i silicati di

bario ed ottenne conferma che il meccanismo di presa era, almeno in un caso, analogo a quello del gesso. La forma anidra, una volta idratata, lasciava cristallizzare un composto con sei molecole d’acqua ($\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Dopo le ricerche sui silicati di bario lo troviamo impegnato sui cementi calcarei, intento a condurre uno studio sistematico sulle possibili combinazioni tra la calce, la silice, l’allumina e l’ossido ferrico, nonché sulle relative reazioni con l’acqua. Per seguire le possibili reazioni gli tornò oltremodo utile il pirometro termo-elettrico che aveva inventato. Cominciò a studiare quelle fra la silice e la calce preparando per la prima volta il silicato bicalcico, mentre non riuscì a preparare il tricalcico. Passò poi ai silicati di calcio idratati e giunse a stabilire la formula limite $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, lasciando precipitare la silice da una soluzione colloidale in eccesso di acqua di calce. Per quanto riguarda la formazione degli alluminati di calcio, fece reagire i costituenti allo stato fuso e dopo la solidificazione dei prodotti esaminò al microscopio sottili lamelle di prodotto ricavate dal solido. Terminati gli studi sugli alluminati indagò le reazioni fra silice e sesquiossido ferrico. Come si è detto, fu il primo a studiare al microscopio i clinker tagliati a fettine, così come avviene in petrografia. Fu appunto l’analisi microscopica e l’osservazione dell’attacco chimico condotto con reagenti diversi che gli permise di individuare i costituenti fondamentali dei clinker di cemento Portland (Fig. 7). Poco tempo dopo (1897), il geologo svedese Alfred Elis Törnebohm (1838-1911) coniò i nomi di alite, celite

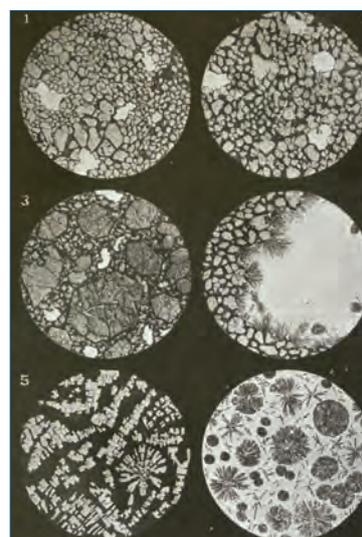


Fig. 7 - Analisi microscopica dei cementi dalla tesi di Le Chatelier

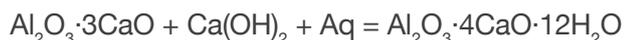
e belite per tre costituenti del clinker, cui si aggiunge la fase ferrica [17].

Le Chatelier intuì che le proprietà dei leganti idraulici derivavano dalla sovrapposizione di fenomeni di tipo chimico (idratazione), fisico (cristallizzazione) e meccanico (indurimento). Stabilì che il ferro non esercitava alcun ruolo nei cementi Portland e concluse [12] che la reazione fonda-

tale che provocava l'indurimento dei cementi era la seguente:



cui si aggiungeva l'idratazione dell'alluminato



La summenzionata tesi di dottorato [12] comprende anche capitoli di carattere più applicativo in cui si parla di:

- fabbricazione e impiego industriale dei cementi;
- composizione e calcinazione dei cementi Portland e delle calce idrauliche;
- degradazione delle malte idrauliche all'aria e per azione dell'acqua, compresa quella marina.

Risulta particolarmente interessante la parte riguardante i limiti di composizione merceologica e quella sulla degradazione dovuta all'acqua marina. A questo proposito, nel 1904, Le Chatelier pubblicò un volume per l'editore Dunod [18].

Nelle osservazioni conclusive, laddove vengono discussi i metodi di prova per il controllo dei leganti idraulici si trova un'interessante osservazione che ci riporta curiosamente alle considerazioni iniziali sul sapere empirico tramandato dai nostri progenitori. Scrive dunque Le Chatelier: "non esistono saggi meritevoli di ogni fiducia, il solo metro di giudizio della qualità dei materiali idraulici è di assicurarsi personalmente che il prodotto considerato sia identico ad uno simile, avente la stessa origine e impiegato con successo molti anni prima" [12]. Da allora sono stati compiuti molti passi avanti ma l'atteggiamento critico nella valutazione del dato sperimentale aiuta tuttora ad evitare conclusioni illogiche.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.G. Bleazard, Reflections on the History of the Chemistry of Cement, SCI Lecture Papers Series LPS 2000, 0104.
- [2] C.D. Conner, Storia Popolare della Scienza, Tropea Ed., Milano, 2008, p. 21.
- [3] A.N. Meldrun, *Isis*, 1933, **19**(2), 330.
- [4] L. Vicat, *Ann. Chim. Phys.*, 817, **5**, 387.
- [5] L. Vicat, Resume des connaissances positives actuelles sur les qualites, les choix et la convenance reciproque des materiaux propres a la fabrication des mortiers et

ciments calcaires; suivi de notes et tableaux d'experiences justificatives, Firmin Didot, Paris 1828.

- [6] E. Rengade, *Rev. Metallurgie*, 1937, **34**(1), 65.
- [7] H. Le Chatelier, *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences*, 99 (année 1884), p. 786.
- [8] P.A. Samuelson, *Econometrica*, 1960, **28**(2), 368.
- [9] J.H. Van't Hoff, *Études de Dynamique Chimique*, Frederik Muller, Amsterdam, 1884.
- [10] C.H. Desch, "Henry Louis Le Chatelier. 1850-1936", *Obituary Notices of Fellows of the Royal Society*, 1938, **2**(6), 251, JSTOR, www.jstor.org/stable/769060.
- [11] http://www.dimms.eu/images/cms/Prova_di_indeformabilita.pdf.
- [12] H. Le Chatelier, *Experimental Researches on the Constitution of Hydraulic Mortars* (Translated by J. L. Mack), McGraw Publishing Company, New York, 1905.
- [13] L. Guillet, *Rev. Metallurgie*, 1937, **34**(1), 84.
- [14] M. Taddia, **Solvay (1863-2013). L'impresa e il leader fondatore**. *Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, Memorie di Scienze Fisiche e Naturali*, 2013 Serie V, Vol. 37, Parte 2, Tomo 2, p. 31.
- [15] H. Le Chatelier, *Comptes Rendus Hebd. l'Académie Des Sci*, 1882, **94**, 867.
- [16] H. Le Chatelier, *Comptes Rendus Hebd. l'Académie Des Sci*, 1883, **96**, 1056.
- [17] A. Rohde, *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, 1988, **110**(4), 375.
- [18] H. Le Chatelier, *Observations préliminaires au sujet de la decomposition des ciments à la mer*, Dunod, Paris, 1904

Henry Le Chatelier: First, Modern Interpreter of Cement Chemistry

Speaking among chemists, the name of Henry Le Chatelier (1850-1936) first of all brings to the mind the well-known law that regulates the evolution of a chemical equilibrium subjected to an external perturbation. He also contributed significantly to the industrial inorganic chemistry, chemical metallurgy and technology. Here we speak of him above all as the first, modern interpreter of cement chemistry.



MAPEI, UNA STORIA DELLA CHIMICA ITALIANA

L'industria chimica svolge una funzione centrale nell'industria manifatturiera in generale e nell'industria delle costruzioni in particolare, introducendo una molteplicità di prodotti e tecnologie innovativi. In questo articolo, l'evoluzione dei prodotti chimici nelle costruzioni viene illustrata attraverso la storia di Mapei, un'azienda chimica italiana che ha saputo affermarsi nel mercato globale.

Un articolo apparso su *Il Sole* del 3 marzo 1916, a firma del Dott. Giuseppe Zanoni, allora presidente del Consorzio Fabbricanti di Medicinali [1], definisce l'industria chimica come: “*quell'industria che il progredire del vivere sociale ha fatto radice di ogni altra*”.

Tale affermazione, tutt'oggi attualissima, pone l'industria chimica alla base dello sviluppo di tutta l'industria moderna. La centralità delle risorse umane e la capacità di generare opportunità di lavoro anche all'esterno degli impianti chimici emersero chiaramente fin da allora e sono ancor oggi una delle più interessanti caratteristiche dell'impresa chimica [2].

La chimica e le costruzioni

Come in molti altri settori manifatturieri, la chimica trova crescente applicazione anche nel mondo delle costruzioni, in quanto alimenta lo sviluppo di nuove tecnologie in un settore considerato tradizionalmente conservativo nei confronti dell'innovazione. Una delle prime applicazioni della chimica di base nel campo delle costruzioni è stata la sostituzione dei materiali tradizionali con materiali plastici. Si pensi, ad esempio, alla diffusione dei tubi in plastica per il trasporto dell'acqua e del gas o all'impiego di fibre sintetiche in sostituzione delle fibre di amianto per la produzione di lastre per le coperture. L'industria chimica contribuisce anche al miglioramento delle caratteristiche strutturali delle opere e delle proprietà dei materiali da costruzione. L'im-

piego di vernici protettive, di adesivi e sigillanti, l'uso di guaine impermeabilizzanti e di fibre sintetiche contribuiscono, con le loro proprietà, a migliorare la durabilità delle strutture, aumentare il fattore di sicurezza e ridurre gli interventi di manutenzione. La chimica ha trasformato anche le proprietà del calcestruzzo, il materiale da costruzione più utilizzato al mondo. Gli additivi superfluidificanti, polimeri idrosolubili di sintesi, rendono il calcestruzzo fluido e pompabile e permettono di ridurre i tempi di esecuzione dei getti senza bisogno delle onerose operazioni di vibrazione e compattazione. Gli stessi additivi permettono di realizzare calcestruzzi con quantità d'acqua estremamente ridotta e proprietà meccaniche eccezionali, per la realizzazione di opere in grado di durare centinaia d'anni.

Lo sviluppo delle conoscenze della chimica del cemento ha permesso di ridurre l'impatto ambientale di questo materiale, la cui produzione contribuisce per il 4-8% al totale delle emissioni antropiche di gas serra [3]. L'introduzione di sottoprodotti derivanti da altri cicli produttivi nel processo di produzione del cemento e l'impiego di nuovi additivi derivati dalle nanotecnologie permettono di produrre nuovi cementi caratterizzati da un'impronta ecologica migliore rispetto all'attuale cemento Portland, mantenendo inalterate le proprietà meccaniche. Grazie a questi additivi è possibile produrre calcestruzzi addirittura privi di cemento Portland. Ulteriori ambiti di crescente interesse, che richiedono il contributo innovativo dell'industria chimica,

sono il miglioramento dell'efficienza energetica degli edifici, attraverso sistemi di isolamento termico, l'isolamento acustico, i sistemi per il rinforzo strutturale con finalità antisismiche, la bonifica dei siti inquinati.

Questa molteplicità di applicazioni e funzioni si traduce in una gamma di prodotti e tecnologie diversificati che viene continuamente arricchita da nuove soluzioni in funzione delle esigenze che di volta in volta si prospettano.

Il ruolo della chimica nelle costruzioni viene illustrato in questo articolo attraverso la storia di Mapei, un'azienda chimica italiana che ha saputo affermarsi nel mercato globale.

Mapei, l'inizio

“Saper leggere l'andamento del settore degli adesivi e dei prodotti chimici per l'edilizia e porsi sempre un passo avanti, così da portare al mercato prodotti innovativi che incontrino le sue esigenze emergenti”.

(Rodolfo Squinzi, fondatore di Mapei).

Con la forza di questo principio ispiratore, estremamente attuale e anticipatore di quello che sarà il ruolo di innovazione della chimica nel mondo delle costruzioni, Rodolfo Squinzi iniziò a produrre nel 1937 alla periferia nord di Milano, nella zona della Bovisa, “Materiali autarchici per l'edilizia e l'industria”, M.A.P.E.I. in sigla (Fig. 1).

La sua idea iniziale fu di concentrarsi in una nicchia del settore, gli adesivi per pavimenti e rivestimenti, il cui mercato fino ad allora era appannaggio esclusivamente dei prodotti stranieri. Nacquero così i primi prodotti: Silexcolor, una pittura al silicato e



Fig. 1 - Nel 1937 Mapei iniziò l'attività con 7 dipendenti, oltre il suo fondatore Rodolfo Squinzi (il secondo da destra nella foto di gruppo)



Fig. 2 - La Fiat 500 “sospesa” con l'Adesilex P9 alla fiera Saie di Bologna nel 1971

Adesilex, un adesivo per la posa del linoleum. Con la fine della guerra e l'avvio della ripresa economica, la A di M.A.P.E.I. cambiò significato: da “Autarchici”, di evidente richiamo politico, diventò “Ausiliari”, in riferimento all'utilizzo dei materiali a supporto dell'edilizia. Quando negli anni Sessanta esplose il mercato della ceramica italiana, Mapei fu pronta a coglierne tutte le opportunità e ad offrire una gamma di prodotti per rendere più veloce e sicura la posa delle piastrelle, sostituendo la tradizionale malta cementizia. Con l'ingresso in azienda del figlio Giorgio, vennero creati gli adesivi innovativi a base organica della linea Adesilex P, caratterizzati da proprietà meccaniche e di adesione eccezionali. Memorabile, a tal proposito, la Fiat 500 esposta alla fiera del Saie, appesa con la sola colla Mapei Adesilex P9 (Fig. 2).

L'innovazione e la conquista dei mercati

I principi ispiratori di Rodolfo Squinzi sono stati sviluppati e concretizzati in modo formidabile dal figlio Giorgio, che ha diretto Mapei per 35 anni fino al 2 ottobre 2019, giorno della sua scomparsa (Fig. 3). Sotto la sua guida, Mapei si è trasformata dalla dimensione nazionale ad azienda leader sul mercato globale, con un processo di *internazionalizza-*

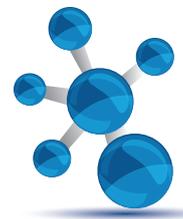


Fig. 3 - Giorgio Squinzi (1943-2019), laurea in Chimica Industriale all'Università Statale di Milano e laurea "honoris causa" in Ingegneria Chimica, è stato presidente di Confindustria dal 2012 al 2016. Nel 2013 è stato insignito del titolo di Grande Ufficiale dell'ordine "Al merito della Repubblica Italiana"

zione e di crescita ininterrotti nel corso degli anni. La strategia aziendale di Mapei elaborata da Giorgio Squinzi è basata sui concetti di *internazionalizzazione*, *specializzazione* e *innovazione*. L'unico modo per un'azienda di prosperare è quello di confrontarsi e crescere sul mercato globale. Per poter essere competitiva, deve fornire soluzioni coerenti con le esigenze locali e ridurre al minimo i costi di trasporto. Di qui l'esigenza di essere direttamente presente all'estero con stabilimenti e sedi nei maggiori mercati e di acquisire aziende e stabilimenti in tutto il mondo per risolvere al meglio le diverse esigenze locali e di trasporto. Questo processo vede in prima linea la Ricerca & Sviluppo di Mapei, vero motore della sua crescita. I ricercatori di Mapei lavorano in una rete globale di 31 centri di ricerca principali, coordinati dal Centro di Ricerca Corporate di Milano, che funziona anche da laboratorio di analisi centrale e mantiene i rapporti con la comunità scientifica internazio-

nale per l'esecuzione di studi e ricerche avanzate. L'espansione mondiale di Mapei ha avuto inizio nel 1978, con la creazione del primo stabilimento in Canada, dopo che due anni prima erano stati forniti gli adesivi a base poliuretanicca per la posa delle piste di atletica per le olimpiadi di Montreal. Oggi Mapei è presente con 90 consociate in 57 Paesi diversi e con 83 stabilimenti nei 5 continenti, dislocati in 36 diversi Paesi.

L'esigenza di disporre di materie prime per le proprie produzioni e di prodotti complementari ha spinto Mapei ad integrarsi negli anni nel comparto chimica con diverse acquisizioni. Tra queste, Vinavil, storico marchio che è stato acquisito da Mapei nel 1994 da Enichem Synthesis con le unità produttive di Villadossola e Ravenna. Oltre a produrre resine e polimeri acrilici e vinilici per svariate applicazioni (dal tessile alle pitture, dagli adesivi cementizi all'industria alimentare), Vinavil produce per Mapei polimeri acrilici e vinilici. Questi polimeri costituiscono la base degli additivi superfluidificanti, la categoria di additivi più utilizzata in assoluto nella tecnologia del calcestruzzo, con un mercato globale di oltre 15 miliardi di dollari e oltre 11 milioni di tonnellate di prodotti. Come suggerito dal nome, questi additivi, la cui base è costituita da polielettroliti anionici idrosolubili, esercitano un potere disperdente nei confronti delle particelle di cemento e consentono di ridurre l'acqua utilizzata per l'impasto, senza penalizzare la lavorabilità del calcestruzzo, per produrre manufatti caratterizzati da elevate proprietà meccaniche e durabilità. Al-



Fig. 4 - La Diga delle Tre Gole, la seconda diga più grande al mondo, sul fiume Azzurro, nella provincia di Hubei in Cina. Il calcestruzzo degli sfioratori di piena è stato realizzato con il superfluidificante Mapefluid X404



Fig. 5 - Per la posa del Marina Bay Resort a Singapore sono stati utilizzati gli adesivi innovativi delle linee Mapecem, Ultraplan, Granirapid e Ultracolor

ternativamente, questi additivi possono essere utilizzati per aumentare la lavorabilità del calcestruzzo, per confezionare calcestruzzi fluidi, pompabili e facili da porre in opera. Mapei ha sviluppato nel 1994 il primo additivo a base acrilica in Europa, il Mapefluid X404, un additivo innovativo il cui meccanismo di funzionamento è basato sul principio della stabilizzazione sterica anziché elettrostatica, com'era per i superfluidificanti della generazione precedente. Grazie a queste caratteristiche, Mapefluid X404 è stato impiegato per la realizzazione della Diga delle Tre Gole in Cina (Fig. 4) [4]. Per la fornitura di questo progetto così grande e impegnativo, Mapei nel 2004 ha acquisito un'azienda cinese per produrre localmente e offrire un servizio ancora più efficiente. Mapefluid X404 è stato il capostipite degli attuali additivi della linea Dynamon, utilizzati per la realizzazione del nuovo Canale di Panama, inaugurato nel 2016.

A partire dagli anni Novanta Mapei ha sviluppato una serie di prodotti innovativi destinati a rivoluzionare il mondo della posa della ceramica. Si tratta di leganti e adesivi a base cementizia che raggiungono prestazioni simili a quelle degli adesivi organici. I prodotti delle linee Mapecem, Ultraplan, Granirapid e Ultracolor permettono di realizzare semplicemente e rapidamente ogni tipo di posa nel campo della ceramica e delle pietre naturali. Alla base di questi prodotti c'è un legante idraulico costituito da una miscela ternaria di cemento alluminoso, cemento Portland e gesso in grado di indurire rapidamente, con resistenze meccaniche eccezionali e dimensionalmente stabile. Questi prodotti sono stati applicati in realizzazioni prestigiose in tutto il



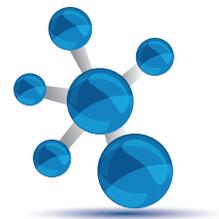
Fig. 6 - I cassoni di ancoraggio delle paratoie mobili del MoSE sono stati protetti con Mapeplastic, un composito polimero-cemento

mondo, come ad esempio il Marina Bay Resort di Singapore (Fig. 5).

Grazie al successo internazionale di questi prodotti, Mapei è diventata rapidamente il maggior utilizzatore mondiale di cemento alluminoso. Nel 2000, viene fatto un altro passo fondamentale nella strategia di internazionalizzazione, con l'acquisizione dello stabilimento di produzione di cemento alluminoso Gorka Cement, terzo produttore europeo di cemento alluminoso, con sede a Trzebinia, cittadina nel sud della Polonia situata tra Cracovia e Katowice. L'acquisizione di Gorka Cement ha rappresentato un prezioso asset di natura industriale, poiché ha completato la filiera produttiva all'interno del settore delle costruzioni e delle grandi opere. Per proteggere le superfici delle costruzioni dall'azione dell'acqua e dalla conseguente penetrazione degli agenti aggressivi, quali i solfati, cloruri e l'anidride carbonica, tutte fonti di degrado delle strutture, Mapei ha sviluppato Mapelast, un sistema composito polimero-cemento in grado di aderire a qualsiasi superficie, calcestruzzo, muratura, ceramica e marmo, formando una membrana adesiva permanentemente elastica in tutte le condizioni ambientali. Grazie a queste caratteristiche, Mapelast è stato impiegato per la protezione delle strutture in calcestruzzo permanentemente sommerse del MoSE, il sistema di dighe mobili realizzato per la protezione della città di Venezia dalle acque alte eccezionali (Fig. 6).

Il presente e il futuro

Mapei è oggi condotta dai figli di Giorgio Squinzi, Veronica e Marco. Nonostante sia oggi un attore



1 Prodotti per ceramica e materiali lapidei	2 Prodotti per resistenti, LVT, tessili	3 Prodotti per pavimentazioni sportive	4 Prodotti per parquet	5 Prodotti per pavimentazioni cementizie e in resina
6 Prodotti per l'isolamento acustico	7 Prodotti per l'edilizia	8 Additivi per calcestruzzo	9 Pavimentazioni architettoniche in pietra	10 Pavimentazioni in calcestruzzo architettonico
11 Prodotti per il rinforzo strutturale	12 Prodotti per il risanamento di edifici in muratura	13 Prodotti per l'isolamento termico	14 Finiture murali colorate e protettive	15 Prodotti per impermeabilizzare
16 Prodotti per costruzioni (UTT)	17 Sigillanti ed adesivi elastici	18 Prodotti per l'industria navale	19 Additivi di macinazione per cemento (C-ADD)	20 Pavimentazioni bituminose

Fig. 7 - Le 20 linee di prodotti Mapei per le diverse esigenze del mercato dell'edilizia e delle costruzioni. Tra gli sviluppi più recenti, la linea dei prodotti per l'industria navale (linea 18) e la linea di prodotti per le pavimentazioni bituminose (linea 20)

primario sul mercato globale, con oltre 10.500 dipendenti in tutto il mondo, Mapei è sempre rimasta un'azienda familiare, accompagnata da una forte attenzione alle persone e ai collaboratori.

Sotto la loro guida l'attività si è ulteriormente sviluppata, con l'inserimento di nuove linee di prodotti per coprire le nuove le esigenze richieste dal mercato dei prodotti per l'edilizia e le costruzioni. Attualmente, la gamma comprende più di 5.500 prodotti e oltre 1.000 nuove formulazioni vengono sviluppate ogni anno nei laboratori di ricerca Mapei (Fig. 7). Il contesto legislativo e di mercato attuale è sempre più sensibile al concetto di *sostenibilità*. Per questo motivo, Mapei ha affiancato questo concetto a quelli di internazionalizzazione, ricerca e sviluppo e specializzazione, i tre tradizionali pilastri della sua strategia, ponendo la base per lo sviluppo dei nuovi prodotti. Un esempio concreto di questa visione è Re-con Zero, un prodotto innovativo a base di flocculanti polimerici organici ad alto peso molecolare e sali inorganici di alluminio, sviluppato nei laboratori R&D di Mapei per risolvere il problema del calcestruzzo reso, ossia il calcestruzzo che non viene posto in opera e ritorna all'impianto di produzione all'interno dell'autobetoniera, costituendo il principale rifiuto degli impianti di betonaggio. L'aggiunta di Re-con Zero al calcestruzzo reso "consuma" l'acqua libera e "asciuga" istantaneamente il calcestruzzo, trasformandolo in aggregati che possono integralmente essere recuperati nel processo produttivo per la produzione di nuovo calcestruzzo. In tal modo si evita il ricorso alla discarica,

nell'ottica dell'economia circolare e con una notevole riduzione nell'impatto ambientale.

Conclusioni

Gli oltre ottant'anni di storia di Mapei e la sua capacità di proporre soluzioni innovative confermano il ruolo centrale della chimica per lo sviluppo di nuove tecnologie sostenibili nel settore delle costruzioni volte al miglioramento della qualità e della durabilità delle opere, al risparmio energetico e al recupero e riduzione dei rifiuti, nell'ottica della sostenibilità e dell'economia circolare.

BIBLIOGRAFIA

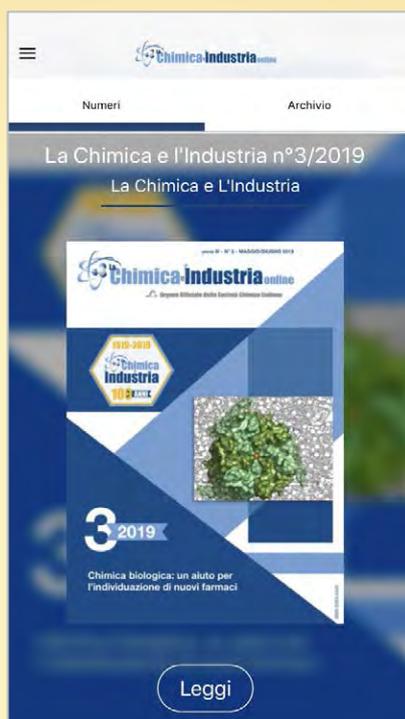
- [1] G. Zanoni, "Organizziamo la grande industria chimica. Il dovere della collettività", // *Sole*, 3 marzo 1916.
- [2] Federchimica Confindustria, "1916-2016 - Chimica, cento anni avanti", 2016, Milano, https://www.federchimica.it/docs/default-source/pubblicazioni/phampletsaggio.pdf?sfvrsn=aae37593_4 (ultimo accesso 15/04/2021).
- [3] J. Lehne, F. Preston, "Making Concrete Change - Innovation in Low-carbon Cement and Concrete", The Royal Institute of International Affairs, Chatham House, 2018, <https://www.chathamhouse.org/2018/06/making-concrete-change-innovation-low-carbon-cement-and-concrete> (ultimo accesso 18/01/2021).
- [4] Y. Zhang, M. Collepardi *et al.*, "Optimization of the High-Strength Superplasticized Concrete for the 3-Gorge Dam in China", 7th Canmet/Aci International Conference on "Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete", 2003, Berlin, Supplementary Papers, pp. 457-472.

Mapei, a History of the Italian Chemistry

The chemical industry plays a crucial role in the manufacturing industry and particularly in the construction industry. In the present paper, the evolution of the construction chemicals is described through the history of Mapei, an Italian chemical company which has been able to establish itself in the global market.



Società Chimica Italiana



Leggi

La Chimica e l'Industria

Scarica la app

sul telefonino e sui tuoi dispositivi elettronici

È gratuita!

Disponibile per sistemi Android e iOS





IL LINOLEUM, DA SEMPRE NEL FUTURO

Si traccia la storia della Società del Linoleum in Narni, oggi Tarkett, che fin dall'inizio, nel 1898, ha prodotto la pavimentazione resiliente basata sull'olio di lino e una serie di additivi, sempre naturali, che ne hanno fatto da subito un prodotto perfettamente ecocompatibile.



Il termine resilienza, ultimamente molto utilizzato, è strettamente legato ad una pavimentazione che nasce nel 1860, grazie all'ingegno di Frederick Walton, il linoleum.

Il linoleum è, a tutt'oggi, l'unica pavimentazione resiliente naturale, prerogativa dovuta ai suoi componenti: olio di lino, colofonia, farina di legno, farina di sughero e juta naturale.

Questa grande innovazione venne con entusiasmo abbracciata da Giovanni Battista Pirelli che, nel 1898, fondò la Società del Linoleum e Prodotti Affini dopo aver rilevato gli impianti di Narni, ormai inattivi, della Società per la Fabbricazione di Oggetti in Caoutchouc Guttaperca e Affini (Pirelli era titolare di una società concorrente, la Società per la lavorazione della Gomma Elastica e della Guttaperca, già affermata nel settore della gomma).

Pirelli realizzò due stabilimenti, uno in Italia, appunto a Narni, e l'altro in Svizzera, a Giubiasco, contribuendo in modo determinante all'evoluzione di questa particolare ed unica pavimentazione (i cento-

venti anni dalla fondazione sono stati celebrati dallo stabilimento di Narni, oggi Tarkett, nel 2018 [1]). Come riportato da ICSIM e Osservatorio per il settore chimico di Terni-Narni: "lo stabilimento di Narni inizia la sua produzione alla fine del 1899 con una potenzialità di 100 mq/giorno di linoleum liscio. (...) Nel 1916 lo stabilimento di Narni viene dichiarato ausiliario e non subisce contraccolpi dalle vicende belliche: la contrazione di domanda dei privati viene infatti compensata dalle commesse pubbliche. Nel dopoguerra, contrariamente ad altre aziende del ternano, la Linoleum, sempre controllata dalla Pirelli, registra un aumento dell'occupazione (450 dipendenti nel 1927: circa il doppio di quelli del periodo bellico) e delle vendite, trainate soprattutto dalle esportazioni" [2].

Fino all'inizio degli anni Cinquanta questo stabilimento produceva esclusivamente linoleum ed era l'unico produttore in Italia a fornire pavimentazioni e rivestimenti per l'edilizia industriale e dei grandi servizi pubblici (ospedali e trasporti) [3].

Successivamente, con l'avvento del PVC, che ben presto si afferma nel settore delle pavimentazioni "resilienti", alla produzione del linoleum fu affiancata quella realizzata con compounds di questo polimero che, tra l'altro, era prodotto anche a Terni dalla Polymer, società della Montecatini.

Si producevano tre tipi di pavimentazione da compound vinilici: Preavil, Prealino e Preaflex. Quest'ultimo, che prevedeva l'aggiunta di amianto, era piuttosto economico e veniva usato soprattutto nell'edilizia popolare e nella prefabbricazione.

Questa articolazione di prodotti ha consentito di au-

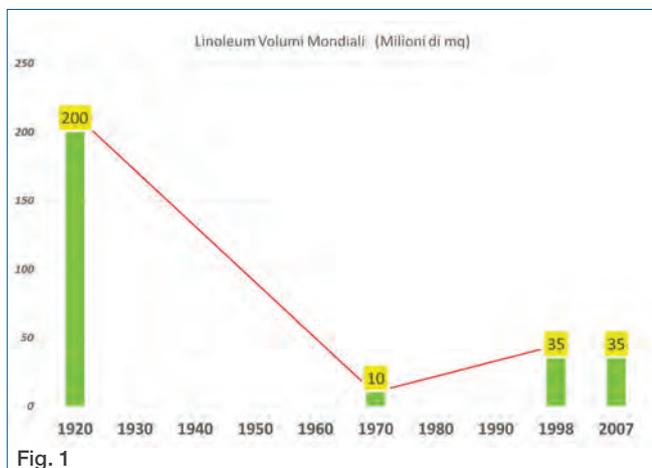


Fig. 1

mentare la capacità produttiva a 5 milioni di mq annui, però, con la crisi degli anni Settanta (contrazione di mercato, concorrenza straniera, obsolescenza degli impianti ed esubero di personale) si arriva alla cessione della società da parte della Pirelli alla Montefibre (1975), azienda del gruppo Montedison che già operava nel settore delle pavimentazioni tessili. Da questo momento inizia un periodo piuttosto travagliato che, attraverso passaggi di società (Fakta, Everest), tentativi di rilancio e ristrutturazioni, porta alla chiusura dell'azienda nel 1985.

Dovette passare qualche anno prima che il gruppo francese Sommer, con a capo il suo fondatore Bernard Deconinck, manifestasse il suo interesse all'acquisizione dello stabilimento (1990) per un rilancio della produzione primitiva con consistenti investimenti che ne consentirono la ripresa produttiva.

Questo magico risveglio dello stabilimento ha mantenuto inalterato il fascino produttivo del linoleum per l'intuizione, da parte dei nuovi proprietari, delle potenzialità di un prodotto che, da un lato, presentava unicità di caratteristiche e prestazioni e, dall'altro, interpretava con forte anticipo sui tempi le esigenze di eco-compatibilità e sostenibilità

che oggi assumono un'importanza straordinaria: produrre e costruire partendo da materie prime naturali rinnovabili (l'olio di lino, la colofonia, il legno, il sughero, la juta).

Oggi Sommer, dopo numerose acquisizioni, è divenuta Tarkett, ma la Famiglia Deconinck è sempre presente e questo grande gruppo continua giorno dopo giorno a produrre in modo consapevole rispettando le persone e il mondo che ci circonda [4]. Sul piano dello sviluppo quantitativo, è nel 1920 che il linoleum vede i maggiori volumi mondiali, con 200 milioni di mq e con la presenza nel mondo di 40 stabilimenti. Successivamente si ebbe un calo vertiginoso (Fig. 1) dovuto all'avvento delle pavimentazioni resilienti in vinile-amianto, che, grazie alla facilità di installazione dovuta alla modularità, hanno preso elevate quote di mercato al linoleum e nel tempo gli stabilimenti di linoleum si sono ridotti a quattro in tutto il mondo.

Prendendo in esame gli ultimi ventitré anni del mercato italiano non è possibile riscontrare una vera rinascita di questa pavimentazione resiliente naturale, che come possiamo vedere, ha grosse difficoltà a riacquisire quote di mercato (non basta essere l'unico pavimento resiliente naturale) (Fig. 2).

Grandi menti hanno operato nel mondo dell'industria del linoleum, designer come Bruno Munari ed



Fig. 2

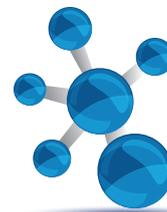


Fig. 3 - Ossidatore

ingegneri come Giuseppe Luraghi e Leonardo Sinisgalli. Quest'ultimo arriva allo stabilimento del linoleum di Narni all'inizio del 1937 e se ne innamora perdutamente.

Sinisgalli all'interno della Società del Linoleum (del Gruppo Pirelli) a Narni aveva come funzione di organizzare convegni e collaborare alla rivista specializzata "Edilizia Moderna" che aveva il compito di promuovere il linoleum come pavimento innovativo e soprattutto moderno.

Fu proprio il concetto di pavimento moderno a determinare l'ascesa del linoleum nel mercato italiano, infatti tutti i più importanti edifici erano pavimentati in linoleum:

- la sede della FAO a Roma realizzata dalle imprese Castelli - SO.GE.NE di Roma tra il 1950 ed il 1951, progetto dell'architetto Vittorio Cafiero, con 40.000 mq di linoleum della Società del Linoleum;
- i due grattacieli, quello di Milano Marittima e Cese-

natico, realizzati dall'impresa Cooperativa Forlivese rispettivamente nel 1957 e 1958, progetto degli ingegneri Eugenio Berardi e Bruno Bottau, con rispettivamente 3.000 mq, il primo e 6.300 mq, il secondo, di linoleum della Società del Linoleum;

- il Grattacielo Pirelli a Milano, realizzato dalle imprese Comolli e Bonomi e la S.I.L.C.E. nel 1960, progetto dell'architetto Gio Ponti, con 20.500 mq di linoleum della Società del Linoleum.

"*elle enne nell'architettura*" nel 1963 descrive così il linoleum: «È il più diffuso ed il più collaudato dei pavimenti "resilienti": viene infatti fabbricato e posato con successo da oltre sessant'anni. Durante questo periodo materiali e tecnologia hanno registrato continui miglioramenti».

Brevemente si può dire che il linoleum si ottiene ossidando all'aria l'olio di lino dopo un'operazione di addensamento in forno a riscaldamento diretto. L'ossidazione determina una reticolazione delle molecole dei vari acidi grassi insaturi (oleico, linoleico, α -linolenico). L'ossidazione avviene su strati sottili spruzzati su tele di cotone sospese in alti edifici; l'operazione viene ripetuta fino a raggiungere lo spessore voluto.



Fig. 4 - Cemento di linoleum



Fig. 5 - Linoleum nelle stufe

La “linossina” così ottenuta si mescola, alla temperatura di fusione, con colofonia e coppale a formare il cemento di linoleum che, successivamente impastato con farine di sughero o di legno e opportuni colori, è pronto per essere pressato su teli di juta che vengono inviati alla stagionatura (Fig. 3-5).

Della cinetica di reazione, una sorta di “polimerizzazione” attraverso i ponti ossigeno, si è occupato, nel 1949, anche Natta (coinvolto nel problema dal prof. Pagani dell’Università di Roma).

Le principali caratteristiche del prodotto così ottenuto sono l’ottima resistenza all’usura e la coibenza termica e acustica. Queste proprietà, unitamente al fatto che il linoleum è prodotto in teli continui e in un’ampia gamma di tipi e colori, qualificano il materiale per quasi tutte le applicazioni nel campo dei pavimenti e dei rivestimenti.

Così il linoleum tinta unita si presta meglio alla pavimentazione di locali a traffico ridotto, per esempio

camere da letto e uffici di rappresentanza, mentre il linoleum variegato si adatta ai locali a traffico normale e il linoleum marmorizzato è indicato per i locali soggetti a intenso traffico come corridoi, uffici pubblici, vetture ferroviarie ecc.

Il linoleum sughero trova, per la sua elasticità, applicazioni nella pavimentazione di palestre mentre, per le sue caratteristiche di “afonicità”, viene usato anche come sottofondo.

Dei tipi rigati, quello a rigatura grossa viene utilizzato nei pavimenti di autobus, tram, veicoli ferroviari, mentre quello a rigatura sottile si presta al rivestimento di pareti. Da ultimo, Cromedia e Lincroma sono i tipi di linoleum creati esclusivamente per il rivestimento di mobili.

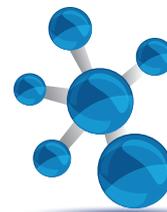
Quindi non soltanto edifici, ma anche mezzi di trasporto, non soltanto un pavimento, ma anche un rivestimento per i mobili. Senza dubbio un prodotto “multitasking”. La sua vera forza è sempre stata la durata: esistono realizzazioni dove è installato da oltre ottant’anni e “fa ancora il suo dovere”.

Vinile-amianto a parte, il grande problema che ha dovuto affrontare il linoleum è stata la mancanza di conoscenza: tutti chiamano linoleum tutto, soprattutto quello che linoleum non è...

Leonardo Sinisgalli lo aveva capito bene: se non fai una corretta e costante informazione rischi di far propagare l’ignoranza, ignoranza che uccide il prodotto, e, purtroppo, si espande ad una velocità superiore alla conoscenza.

In quegli anni non vi era internet e il solo modo per fare informazione erano le cosiddette riviste di settore, come *Edilizia Moderna* della Società del Linoleum, dove poter inserire le nuove realizzazioni e





intervistare chi le aveva progettate e con quali materiali “innovativi”.

Oggi le informazioni viaggiano molto più velocemente, ma ai progettisti è comunque chiesto molto, a parte la nutrita presenza di Decreti Ministeriali che, nel caso delle pavimentazioni, partono dalla reazione al fuoco, passano per la scivolosità e dal 2017 prendono in considerazione anche i Criteri Ambientali Minimi, devono prevedere nella loro scelta pavimentazioni durevoli, con una manutenzione a basso impatto ambientale e facilmente riutilizzabili a fine vita. Per fortuna in aiuto di chi deve progettare vi sono le Norme, in particolare, per le pavimentazioni resilienti, la norma UNI 11515-1, una norma di processo che guida nel percorso dall’installazione alla manutenzione, perché le pavimentazioni, per essere durevoli, devono essere correttamente installate e mantenute nel tempo.

Il posatore sarà sempre una parte indissolubile della pavimentazione, le sue mani sanno plasmare la pavimentazione resiliente come il mastro vetraio fa con il vetro. Il coltello taglia e incide il linoleum, ma lo fa con sicurezza e rispetto, nulla è lasciato al caso perché come diceva l’architetto Gio Ponti: *“Non è il cemento, non è il legno, non è la pietra, non è l’acciaio, non è il vetro l’elemento più resistente. Il materiale più resistente nell’edilizia è l’arte”*.

Una curiosità

Per quanto riguarda l’utilizzo di lastre di linoleum per realizzare stampe, va detto che il sistema è stato adottato da grandi artisti e in particolare da Picasso (tecnica definita “linoleografia”): è del 1985 una mostra al Metropolitan Museum Of Art di New York di una collezione di stampe realizzate dal celebre arti-

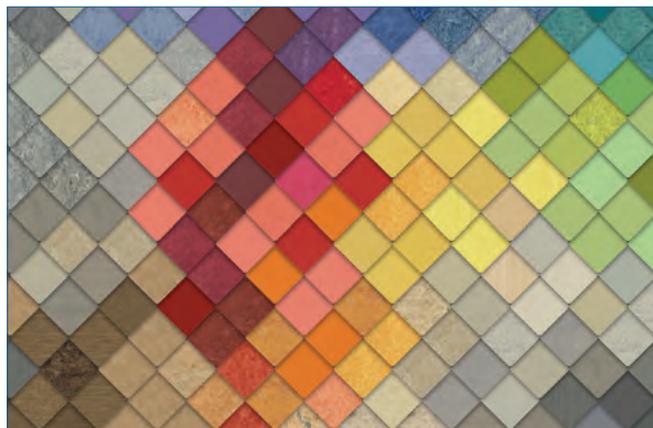


Fig. 6 - Picasso, “Linoleum Cuts”: The Mr. and Mrs. Charles Kramer Collection, The Metropolitan Museum Of Art, March 7 - May 12, 1985

sta con la tecnica dell’incisione su lastre di linoleum: “Picasso Linoleum Cuts” (Fig. 6).

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Cioffi, Centoventi anni di futuro, il Linoleum di Narni e la sua storia, 1898-2018, Petrucci Industria Grafica, Città di Castello (PG).
- [2] ICSIM e Osservatorio per il settore chimico, Carbuco, calciocianamide, ammoniaca sintetica, polipropilene - Un secolo di industria chimica nella valle del Nera, catalogo della mostra 10-30 settembre 2003.
- [3] A. Nenz e altri, La grande industria a Terni, 2004, Edizioni Thyrus, Arrone (TR).
- [4] E. Barison, Quando le persone fanno la differenza - A Narni nel cuore dell’Umbria si produce il Linoleum, *Ingenium*, Anno XXX - N. 121-122 gen.-giu. 2020.

Linoleum, into the Future since the Beginning

The article traces the history of Linoleum Factory in Narni (Tarkett today), and points out how since the very beginning it carried on the production of a resilient floor covering based on the linseed oil and natural additives which make it thoroughly environment friendly.



a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

Dipartimento di Chimica
Università di Milano
silvia.cauteruccio@unimi.it
monica.civera@unimi.it

Un esempio di enzima ingegnerizzato per la formazione di legami Si-C

Gli enzimi sono proteine che catalizzano le reazioni chimiche in natura. Molti ricercatori, come il premio Nobel Frances Arnold, hanno sfruttato gli enzimi come un modo altamente selettivo ed ecologico di fare chimica in laboratorio. In particolare, il gruppo di ricerca della Arnold ha recentemente sviluppato un citocromo c modificato (*Rma cyt c*) per catalizzare la formazione di un legame silicio-carbonio attraverso l'inserzione di un carbene in legami Si-H [M. Garcia-Borràs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, <https://doi.org/10.1021/jacs.1c02146>].

Gli autori hanno studiato a fondo il meccanismo di reazione e i fattori alla base della selettività dell'enzima ingegnerizzato utilizzando una combinazione di calcoli, esperimenti di cinetica e mutazioni.

Dal punto di vista computazionale, è stato applicato un protocollo ibrido di simulazioni QM/MM (*quantum mechanics/molecular mechanics*) per studiare il meccanismo della reazione tra il silano mostrato in Fig. 1 e l'etil 2-diazopropanoato basato sull'intermedio reattivo ferro-porfirina carbene-IPC che si forma nel sito attivo. La reazione avviene attraverso un meccanismo concertato, non radicale in cui la formazione del legame Si-C corrisponde al *rate-limiting step*.

Per studiare l'efficienza catalitica e il legame del silano al sito attivo sono state fatte della simulazioni di dinamica classica sul complesso IPC-e-

nizma *wild type* (*wt*), e alcuni mutanti che migliorano la velocità di formazione del legame C-Si. I risultati delle simulazioni mostrano come il legame del silano all'enzima, per avvenire in modo cataliticamente competente, richieda uno spostamento di un *loop* frontale che chiude il canale di ingresso del substrato. Rispetto all'enzima *wt*, la variante *Rma TDE* presenta in questo *loop* due residui idrofili al posto di due metionine (idrofobiche) che lo rendono più flessibile e facilitano l'accesso del substrato e quindi l'interazione con IPC (in questo modo si riduce la barriera energetica che determina la velocità dell'inserimento del carbene nel legame Si-H).

Confrontando, inoltre, il *binding mode* del silano legato al carbene nel sito catalitico di *Rma wt* e *Rma TDE*, le simulazioni mostrano come il substrato sia solo debolmente legato da entrambi i complessi proteici e risulti altamente esposto al solvente. Dall'altra parte, la conformazione del carbene nel sito attivo dell'enzima sembra non essere influenzata da come il silano si avvicina all'enzima. Questa osservazione, insieme alla natura concertata della reazione, supporta l'ipotesi che la proteina *Rma cyt c* controlli la stereoselettività unicamente sulla base di come il silano entri nel sito attivo.

I calcoli DFT e le simulazioni MD suggeriscono, inoltre, che la conformazione del *loop* sia anche responsabile della chemoselettività di *Rma TDE* relativa alla formazione di legami C-N rispetto al legame Si-C. La mutagenesi di residui, che sulla base dell'analisi computazionale alternano la conformazione del *loop*, è stata sfruttata per invertire la chemoselettività della proteina

La meccanochimica: una valida alternativa solvent-free in sintesi organica

Tra le diverse metodologie *solvent-free* ad oggi utilizzate, la sintesi meccanochimica rappresenta un approccio molto vantaggioso sotto diversi punti di vista, soprattutto per quanto riguarda la sostenibilità

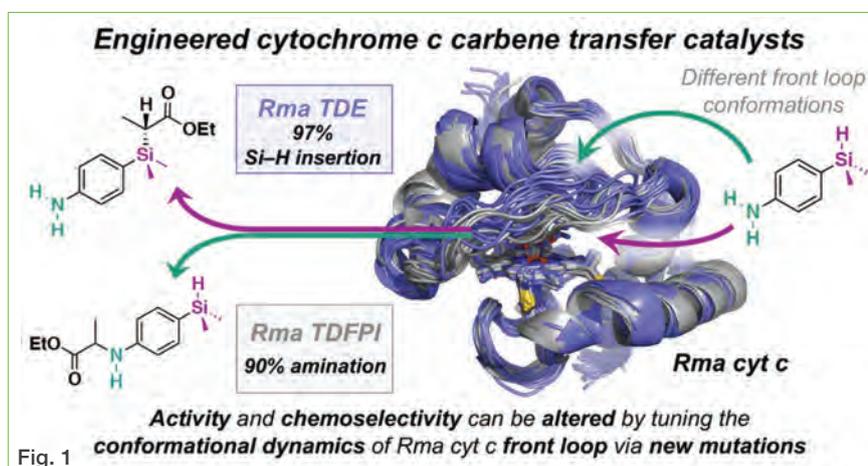
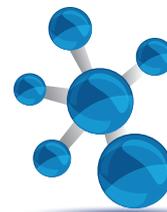


Fig. 1



e l'ottimizzazione di un processo. La possibilità di non utilizzare solventi organici, grazie all'attivazione dei reagenti attraverso il trasferimento di energia per effetto di urti, rotolamento e strofinamento causati da sfere di macinazione, consente, infatti, di condurre le reazioni alla massima concentrazione dei reagenti, riducendo sensibilmente i tempi di reazione, così come permette di superare le problematiche legate alla solubilizzazione dei substrati organici [C. Bolm, *J. Org. Chem.*, 2017, **82**, 4007]. A livello sintetico, le tecniche

meccanochimiche sono state quindi utilizzate con successo in diverse tipologie di reazione, come ad esempio le reazioni di polimerizzazione, reazioni stereoselettive e reazioni multicomponente [J.C. Menéndez, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 2042]. In quest'ultimo caso i vantaggi della meccanochimica si uniscono e si integrano a quelli ben noti delle reazioni multicomponente, nelle quali solitamente i prodotti finali si ottengono con ottime rese e selettività. Nel lavoro proposto da A. Majee è stata sviluppata una reazione organocatalizzata a tre componenti per la sintesi di derivati 4-idrossi-3-tiometilcumarinici quali potenziali agenti antimicrobici [A. Majee, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, **9**, 5557]. A partire da una vasta gamma di 4-idrossicumarine, aldeidi e tioli di natura aromatica e alifatica è infatti possibile ottenere le corrispondenti 4-idrossi-3-tiometilcumarine con ottime rese in tempi brevi mediante l'impiego di un sale fuso a base imidazolica quale catalizzatore a temperatura ambiente, utilizzando un classico mulino a sfere (Fig. 2a).

Il gruppo di Bolm ha invece messo a punto una reazione multicomponente di tipo Biginelli in con-

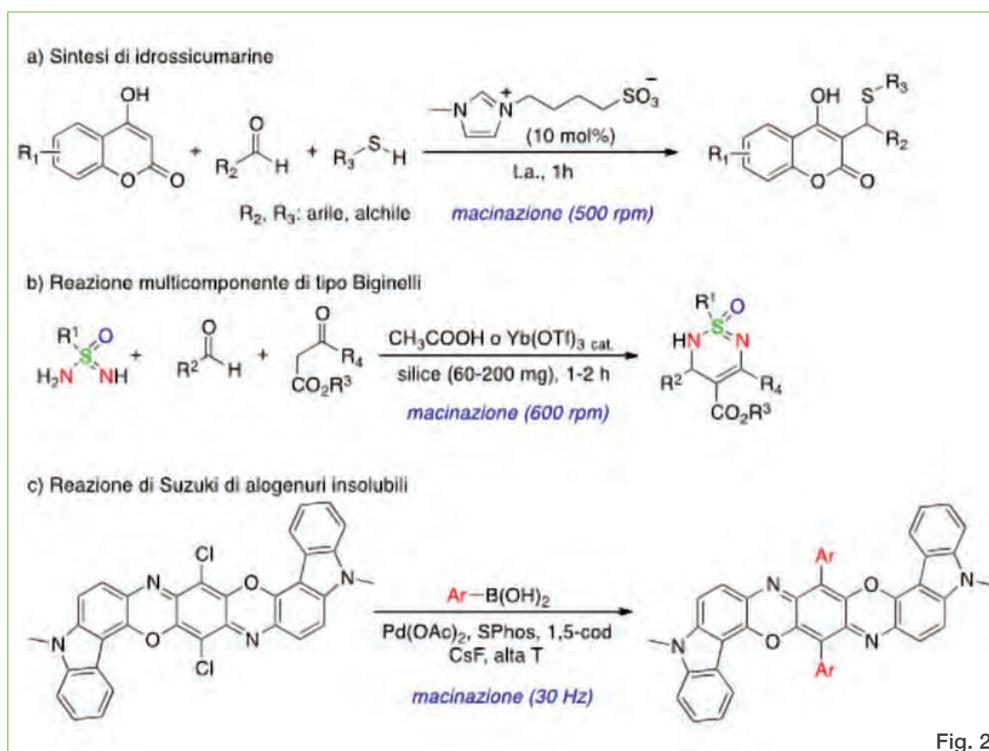


Fig. 2

dizioni meccanochimiche per la preparazione di derivati tiadiazinici [C. Bolm, *Org. Lett.*, 2021, **23**, 2699]. L'efficienza di questa reazione risulta fortemente influenzata dalla presenza di un'opportuna quantità di silice, la quale, secondo gli autori, svolge una triplice funzione aiutando il processo di macinazione, comportandosi da agente essicante e rendendo l'ambiente di reazione debolmente acido in cooperazione con l'acido acetico catalitico (Fig. 2b).

Per concludere, si segnala una reazione di Suzuki condotta con la tecnica di macinazione ad alta temperatura utilizzando alogenuri arilici poco solubili nei comuni solventi organici, in quanto caratterizzati da strutture policicliche aromatiche con un esteso sistema π [H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 6165, Fig. 2c]. In questo lavoro si dimostra quindi che la tecnica meccanochimica può venire in aiuto nella sintesi di materiali luminescenti e semiconduttori di natura organica, i cui precursori sono spesso substrati insolubili e per i quali le condizioni di reazione convenzionali in soluzione risultano poco efficienti.



Claudio Della Volpe
UNITN, SCI, ASPO-ITALIA
claudio.dellavolpe@unitn.it

CONTRO IL CALCESTRUZZO ARMATO

Nel passato i Romani si sono distinti per l'impiego di calcestruzzo (basato sull'uso della pozzolana, una roccia vesuviana) nelle loro costruzioni; essi adottarono materiali e soluzioni che hanno resistito per quasi due millenni alle intemperie, arrivando fino ai giorni nostri. Il Pantheon di Roma, costruito tra il 120 e il 124 dopo Cristo, è un esempio incredibile di questo: ha una cupola dal diametro di 43 metri realizzata con diverse miscele di calcestruzzo, senza un'armatura di metallo. E rimane ancora oggi la cupola emisferica più larga mai realizzata in calcestruzzo non armato.

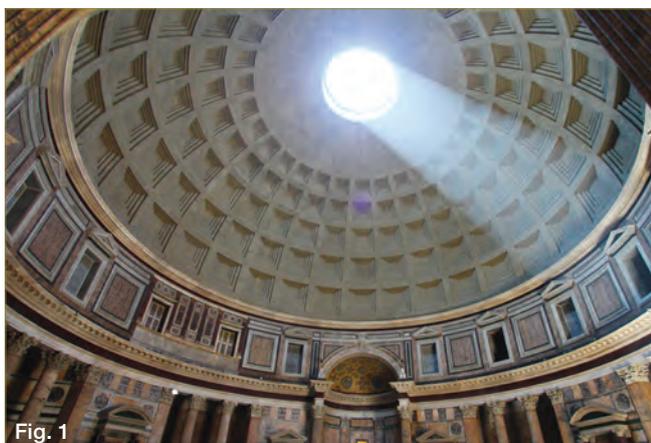


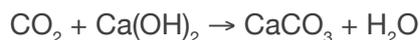
Fig. 1

Il calcestruzzo armato in ferro, inventato alla metà del XIX secolo ed usato, prima che per le case, per le navi e per i vasi, sembrò una soluzione magica ed eterna; metteva insieme la resistenza a trazione del ferro con quella a compressione del cemento miscelato con piccole rocce e altri leganti.

Ma la storia ha dimostrato che le cose stanno diversamente.

La questione è squisitamente chimica; non mi riferisco qui all'enorme quantità di gas serra emessi in fase di produzione del cemento che lo rendono uno dei contributori principali del riscaldamento globale.

No, mi riferisco alla scarsissima durabilità dei manufatti. Dopo il getto il pH del cemento è all'incirca di 12 e questo mette il ferro in uno stato di passivazione che ne migliora le caratteristiche. Ma con il passare degli anni il diossido di carbonio atmosferico diffonde in modo crescente all'interno e reagisce con l'idrossido di calcio presente nella malta generando carbonato di calcio ed acqua:



Questo processo si chiama carbonatazione del cemento e, fra l'altro, occorre dire che recupera nel tempo parte almeno della CO_2 emessa in produzione; questo è un aspetto positivo dal punto di vista climatico, anche se non ben considerato nei conti IPCC; ma è un tragico problema per la struttura. Le conseguenze della carbonatazione sono a loro volta complesse e contraddittorie.

Il pH si abbassa fino a 8,5 con un aumento della resistenza e della durezza del cemento ma fa contrarre la pasta cementizia perché il carbonato ha densità maggiore (2,9 vs 2,2-2,4) e tale contrazione porta alla fessurazione del manufatto, all'esposizione delle armature e all'ulteriore corrosione. La cosa è facile da rivelare con una semplice soluzione alcolica di colorante come la fenolftaleina: spruzzandola sul cemento, se non diventa rosa ma rimane color cemento, vuol dire che il pH è sceso e il manufatto è pronto alla distruzione. In sintesi la carbonatazione non ha un effetto direttamente negativo sul cemento perché anzi ne aumenta le prestazioni, ma favorisce la corrosione dell'acciaio.

Quando l'acciaio si ossida aumenta di svariate volte il suo volume creando fortissime pressioni laterali che tendono a lesionare ulteriormente il cemento, espellendo il cosiddetto copriferro, la zona più vicina all'armatura; le armature rimangono così

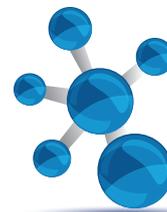


Fig. 2



Fig. 3

Tale tipo di composito è già stato usato e si trova in letteratura che ha prestazioni nettamente superiori a quelle del cemento armato tradizionale; ci sono numerosi esempi di ponti costruiti in vari continenti compresa l'Europa (il Carola-brucke di Dresda) e che si pensa possa durare secoli come si pensava fosse vero per il cemento armato tradizionale. Non si sa se è così, ma certamente si riducono le necessità di manutenzione. Rimane poi che si è costruito per secoli con altri materiali, legno e pietra principalmente, con risultati eccezionali che

esposte agli ulteriori attacchi ambientali che ne diminuiscono la sezione utile.

È un processo in corso nella maggior parte dei manufatti edilizi degli ultimi settant'anni, del secondo dopoguerra, alla base del crollo del ponte Morandi, per esempio.

Come lo si può contrastare? Sui manufatti così vecchi è troppo costoso, lo si può fare su quelli nuovi almeno per un certo tempo usando acciaio inossidabile o additivi specifici.

Ma ne vale la pena?

Secondo me no, oggi sappiamo che ci sono altri materiali che si possono usare al posto del ferro per costruire compositi migliori: sto parlando delle fibre organiche, di carbonio o di altri materiali (non di vetro che pure è sensibile all'acqua), che hanno prestazioni a trazione varie volte superiori all'acciaio, vengono da sorgenti rinnovabili o, se minerali, non hanno limiti e non sono soggette a corrosione; si può perfino pensare a fibre minerali, silicatiche, prodotte a partire da basalto fuso ad alta temperatura ed opportunamente trattate.

hanno superato la barriera del tempo; perché fissarsi sul mediocre cemento armato?

È tempo che i chimici dicano la loro agli ingegneri che si sono sbizzarriti ad usare un materiale soggetto a corrosione in costosi manufatti e soprattutto nei palazzi in cui abitiamo; sta a noi chimici rimediare a questa scelta sbagliata, legata alla scarsa cultura chimica ed elettrochimica dei comuni progettisti, una carenza formativa che è stata (vedi ponte Morandi) e potrà essere pagata cara da tutta la società.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://www.deakin.edu.au/about-deakin/media-releases/articles/deakin-researchers-design-maintenance-free-bridge-for-geelong-park>
- [2] <https://cecollection2.files.wordpress.com/2020/05/440.6m-08-specification-for-carbon-and-glass-fiber-reinforced-polymer-bar-materials-for-concrete-reinforcement-metric.pdf>



Società Chimica Italiana

La *Società Chimica Italiana*, fondata nel 1909 ed eretta in Ente Morale con R.D. n. 480/1926, è un'associazione scientifica che annovera quasi quattromila iscritti. I Soci svolgono la loro attività nelle università e negli enti di ricerca, nelle scuole, nelle industrie, nei laboratori pubblici e privati di ricerca e controllo, nella libera professione. Essi sono uniti, oltre che dall'interesse per la scienza chimica, dalla volontà di contribuire alla crescita culturale ed economica della comunità nazionale, al miglioramento della qualità della vita dell'uomo e alla tutela dell'ambiente.

La *Società Chimica Italiana* ha lo scopo di promuovere lo studio ed il progresso della Chimica e delle sue applicazioni. Per raggiungere questi scopi, e con esclusione del fine di lucro, la *Società Chimica Italiana* promuove, anche mediante i suoi Organi Periferici (Sezioni, Divisioni, Gruppi Interdivisionali), pubblicazioni, studi, indagini, manifestazioni.

Le Sezioni perseguono a livello regionale gli scopi della Società. Le Divisioni riuniscono Soci che seguono un comune indirizzo scientifico e di ricerca. I Gruppi Interdivisionali raggruppano i Soci interessati a specifiche tematiche interdisciplinari.

La Società organizza numerosi convegni, corsi, scuole e seminari sia a livello nazionale che internazionale. Per divulgare i principi della scienza chimica nella scuola secondaria superiore organizza annualmente i *Giochi della Chimica*, una competizione che consente ai giovani di mettere alla prova le proprie conoscenze in questo campo e che seleziona la squadra nazionale per le *Olimpiadi Internazionali della Chimica*.

Rilevante è l'attività editoriale con la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale. Organo ufficiale della Società è la rivista *La Chimica e l'Industria*.

Nuova iscrizione

Per la prima iscrizione il Candidato Socio deve essere presentato, come da Regolamento, da due Soci che a loro volta devono essere in regola con l'iscrizione. I Soci Junior (nati nel 1986 o successivi) laureati con 110/110 e lode (Laurea magistrale e Magistrale a ciclo unico) hanno diritto all'iscrizione gratuita e possono aderire - senza quota addizionale - a due Gruppi Interdivisionali.

Contatti

Sede Centrale

Viale Liegi 48c - 00198 Roma (Italia)
Tel +39 06 8549691/8553968
Fax +39 06 8548734

Ufficio Soci Sig.ra Paola Fontanarosa

E-mail: ufficiosoci@soc.chim.it

Segreteria Generale Dott.ssa Barbara Spadoni

E-mail: segreteria@soc.chim.it

Amministrazione Rag. Simone Fanfoni

E-mail: simone.fanfoni@soc.chim.it

Supporto Utenti

Tutte le segnalazioni relative a malfunzionamenti del sito vanno indirizzate a webmaster@soc.chim.it

Se entro 24 ore la segnalazione non riceve risposta dal webmaster si prega di reindirizzare la segnalazione al coordinatore WEB giorgio.cevasco@unige.it

Redazione "La Chimica e l'Industria"

Organo ufficiale della Società Chimica Italiana
Anna Simonini

P.le R. Morandi, 2 - 20121 Milano

Tel. +39 345 0478088

E-mail: anna.simonini@soc.chim.it