

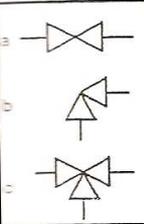
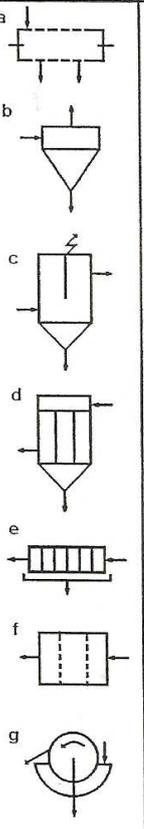
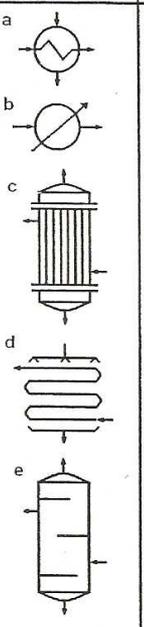
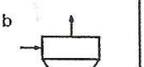
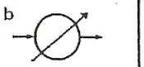
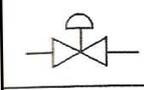
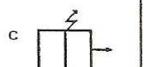
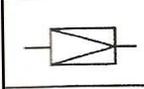
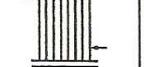
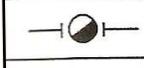
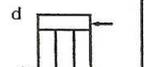
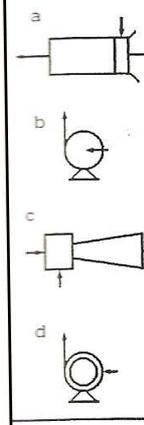
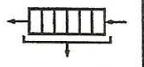
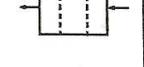
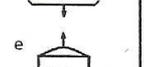
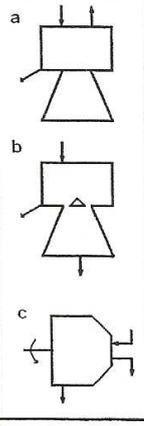
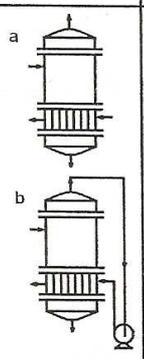
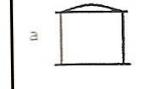
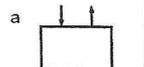
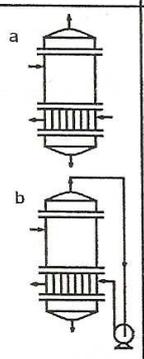
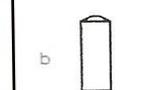
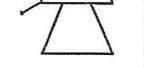
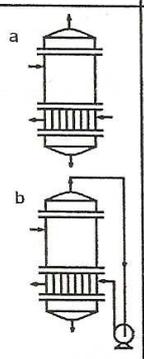
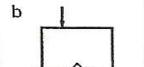
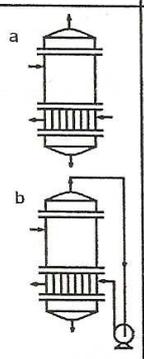
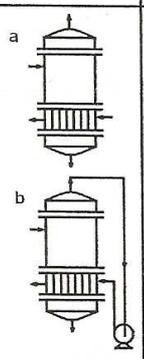
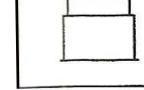
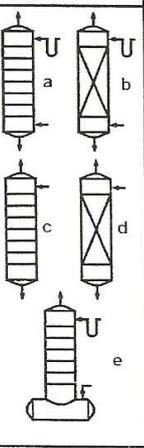
INDICE

1.01	Introduzione	pag. 1
2.01	Il petrolio e il suo frazionamento	pag. 3
2.01.1	Ciclo Raffineria	pag. 9
2.02	Topping e Vacuum	pag. 12
2.03	Cracking a benzine	pag. 15
2.04	Cracking a olefine	pag. 24
2.05	Reforming e Aromatici	pag. 28
2.05.1	Catalytic reforming	pag. 34
3.01	Metanolo	pag. 41
3.02	Ossido di Etilene	pag. 46
3.03	Acetilene	pag. 49
4.01	Ammoniaca	pag. 56
4.02	Acido Solforico	pag. 66
4.02.1	Impianto acido solforico	pag. 73
4.03	Elettrolisi del cloruro di sodio	pag. 74
4.04	Produzione dell'alluminio	pag. 76
5.01	Resine Sintetiche	pag. 81
5.02	Produzione delle resine	pag. 88
5.03	Macromolecole per resine	pag. 93
5.04	Polipropilene Isotattico	pag. 106
5.04.1	Catalizzatori di Ziegler-Natta	pag. 110
5.05	Fibre	pag. 118
5.06	Elastomeri	pag. 130
5.07	Biopolimeri	pag. 135
6.01	Fasi preliminari delle bioconversioni	pag. 140
6.02	Respirazione e Fermentazione	pag. 146
6.03	Fermentatori	pag. 147
6.04	Ingrandimenti di microorganismi	pag. 155
6.05	Etanolo da fermentazione	pag. 161
6.06	Etanolo sintesi da etilene	pag. 163
6.07	Acido Lattico Acido Citrico	pag. 165
6.08	Lieviti Pane Vino Birra	pag. 167

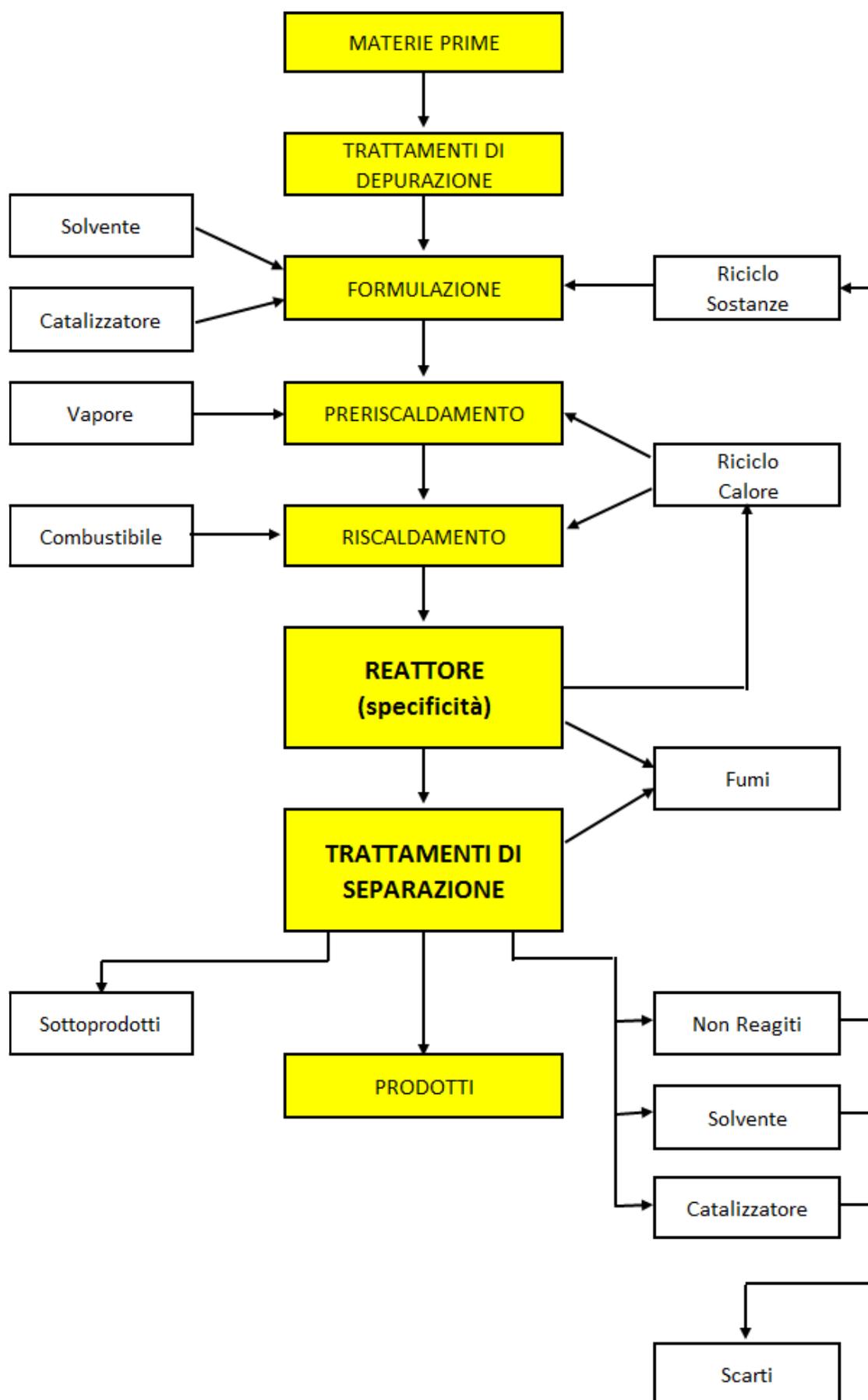
6.09 Fermentazione Acetica	pag. 170
6.10 Fermentazioni complesse	pag. 174
6.11 Penicillina	pag. 183
6.12 Amminoacidi	pag. 191
6.13 Depurazione delle acque	pag. 194
6.14 DNA e informazione genetica	pag. 204
6.15 Virus	pag. 216
6.16 Ingegneria genetica	pag. 218
7.01 Sicurezza	pag. 229
7.02 Tossicità e rischio	pag. 231
7.03 Frasi R, H, S, P	pag. 236
7.04 Esempio Scheda sicurezza – acetilene	pag. 244
7.05 Esplosioni	pag. 249
7.06 Seveso	pag. 255
7.07 Bhopal	pag. 257
8.01 Ozono	pag. 260
8.02 Piogge acide	pag. 265
8.03 Smog fotochimico	pag. 271
8.04 Riduzione inquinamento da autotrazione	pag. 280
8.05 Effetto Serra	pag. 286
9.01 Azione Tossica delle Sostanze	pag. 303
9.02 Ossidanti e antiossidanti nelle cellule	pag. 310
9.03 Inquinamento indoor e VOC	pag. 312
9.04 Amianto	pag. 315
9.05 Benzene e IPA	pag. 319
9.06 Pesticidi	pag. 326
9.07 Insetticidi Organoclorurati – DDT	pag. 329
9.08 Insetticidi delle successive generazioni	pag. 335
9.09 Nemagon	pag. 338
9.10 Reazioni di sintesi di molecole con attività insetticida	pag. 340
9.11 Diossine e Furani	pag. 343
9.12 Policloro bifenili	pag. 346
9.13 Metalli Pesanti Mercurio - Arsenico - Piombo – Cadmio	pag. 349
9.14 Altri Metalli	pag. 355

Processi Chimici Industriali

SIMBOLI UNICHIM

SIMBOLO	SIGLA	DENOMINAZIONE	SIMBOLO	SIGLA	DENOMINAZIONE	SIMBOLO	SIGLA	DENOMINAZIONE
	V	VALVOLE DI INTERCETTAZIONE a - a via diritta b - ad angolo c - a tre vie		SV	FILTRI E VAGLIATORI a - a tamburo b - a ciclone c - elettrostatico d - a maniche e - filtro-prensa o a camere f - ad inerzia o a urti g - rotativo a vuoto		F	SCAMBIATORI a - simbolo generico b - condensatore c - a fascio tubiero d - a pioggia e - condensatore a miscela
	VR	VALVOLA DI RITENZIONE		SV			F	
	VS	VALVOLA SERVASSISTITA		SV			F	
	VRP	VALVOLA RIDUZIONE PRESSIONE		SV			F	
	SC	SCARICATORE DI CONDENSA		SV			F	
	P	POMPE VOLUMETRICHE a - Alternativa a stantuffo		F			F	
	P	CINETICHE b - centrifuga		F			F	
	EJ	c - eiettore		F			F	
	P	d - ad anello liquido		ID	CENTRIFUGHE (IDROESTRATTORI) a - con scarico superiore b - con scarico inferiore c - orizzontale		EC	EVAPORATORI a - fascio tubiero interno a tubi corti b - a termo-compressione
	S	SERBATOI a - cilindro di immagazzinamento		ID			EC	
	S	b - cilindro di lavorazione		ID			EC	
	S	c - con agitatore generico		ID			EC	
	S	d - gasometro a campana		ID			EC	
	G			ES	ESSICCATORI a tamburo		C	COLONNE a - continua a piatti b - continua a riempimento c - ad esaurimento a piatti d - ad esaurimento a riempimento e - discontinua a piatti

Schema generale di un Impianto Chimico Industriale



Petrochimica

ALCUNI DATI SUL PETROLIO

*Energie libere di formazione standard a 25°C (Kcal/mole)
(stato gassoso tranne dove diversamente indicato)*

metano	-12,14
etano	-7,86
propano	-5,16
n-butano	-3,75
i-butano	-4,29
n-pentano	-1,96
n-esano	0,05
n-eptano	2,09
n-ottano	4,14

benzene	30,99
etilene	16,28
propilene	14,99
1-butilene	17,21
acetilene	50,00

formaldeide	-26,30
acetaldeide	-31,96
metanolo (l)	-39,73
etanolo	-38,51
ac. Formico (l)	-82,70
ac. Acetico (l)	-93,80
ac. Ossalico (s)	-166,80

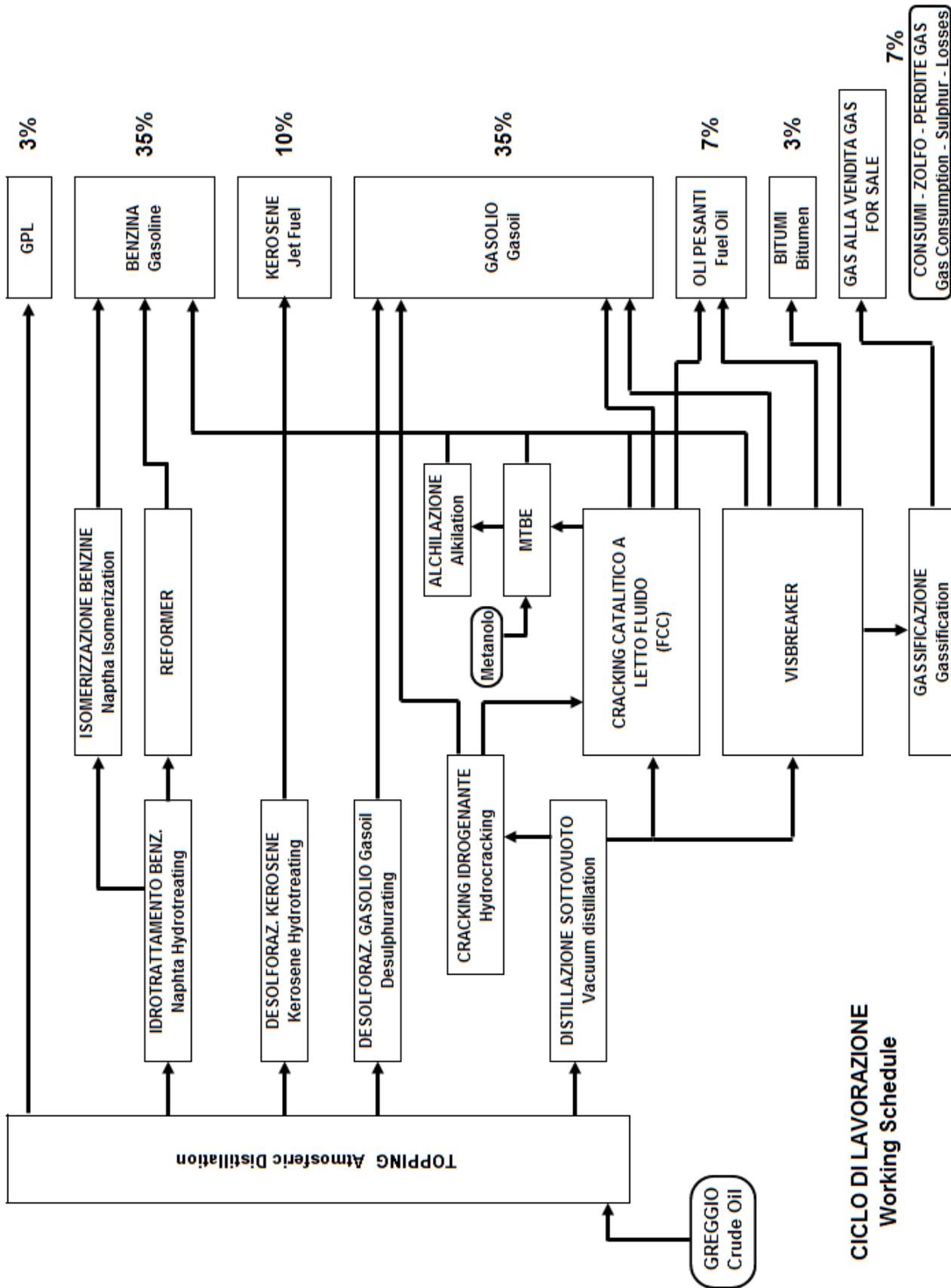
Percentuali elementi nel petrolio

C	80 - 87	83 - 87
H	11 - 15	11,4 - 11,8
O	1 - 3	0,05 - 5
N	0,1 - 2	0,02 - 1,3
S	0,3 - 5	0,05 - 8
inorganici	0,05 - 0,1	

acidi grassi, acidi naftenici, fenoli
piridine, chinoline, pirroli, indoli, carbazoli
H₂S, tioli, solfuri, solfuri ciclici
Sali

Classificazione dei petroli

Alcanici	Alcani 65 - 75 %	Medio Oriente
Naftenici	Nafteni 70 - 75 %	URSS, Texas, California
Arenici	Areni 15 - 40 %	Indonesia, Iraq, Messico
Alcanico-naftenici	Alcani 35 - 40 % Nafteni 40 - 45 %	Romania
Arenico-naftenici	Nafteni 35 - 40 % Areni 25 - 50 %	Mar del Nord
Asfaltinici	Asfaltinici 20 - 25 %	Venezuela



CICLO DI LAVORAZIONE
Working Schedule

La distillazione analitica del grezzo

Per determinare la resa delle diverse frazioni dal petrolio grezzo, questo viene distillato in laboratorio.

Per una valutazione accurata si impiega un apparecchio costituito da un pallone di vetro sormontato da un'efficiente colonna di rettifica. Riscaldando il fondo del pallone, dal liquido si sviluppano i vapori che vengono condensati mediante un refrigerante; il liquido condensato viene raccolto in recipienti graduati. Riportando in un diagramma il volume % distillato in funzione della temperatura segnata da un termometro posto in testa alla colonna si ottengono delle curve (curve di distillazione TBP), delle quali un esempio è riportato nella Fig. 18.1.

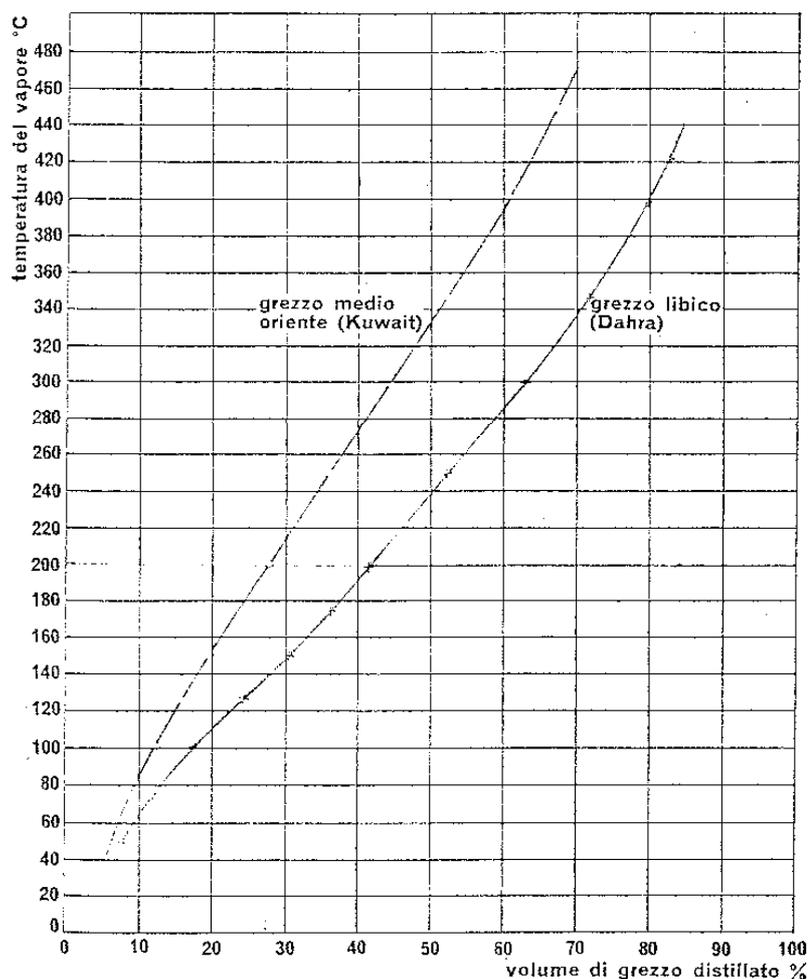


Fig. 18.1 Curve di distillazione (metodo TBP) di due grezzi: il Dahra più « leggero », il Kuwait più « pesante ». Le curve riportate sono ottenute mediante distillazione a pressione atmosferica fino a 350 °C e mediante distillazione sotto vuoto al disopra di tale temperatura. I dati della distillazione sotto vuoto sono riportati con il calcolo alla pressione atmosferica per tracciare una curva continua. Dal grafico riportato risulta che a temperatura dei vapori 200 °C, del grezzo Kuwait è distillato il 28% circa in volume, del grezzo Dahra è distillato il 42% circa in volume. Il grezzo Dahra, più ricco in frazioni leggere (benzine), è definito convenzionalmente « più leggero ».

SEPARAZIONE DELLE FRAZIONI

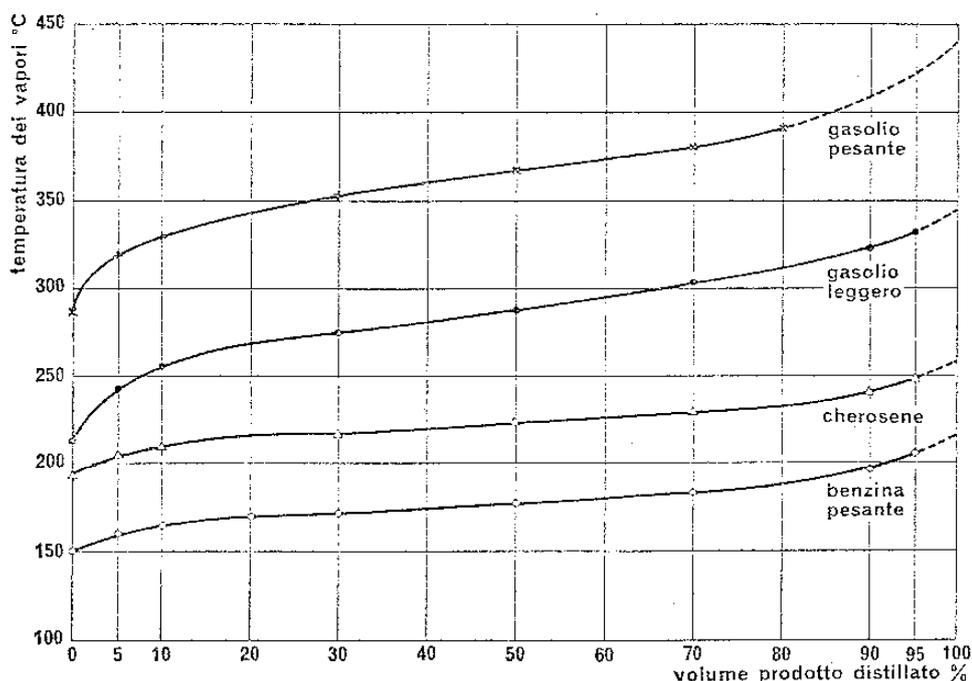
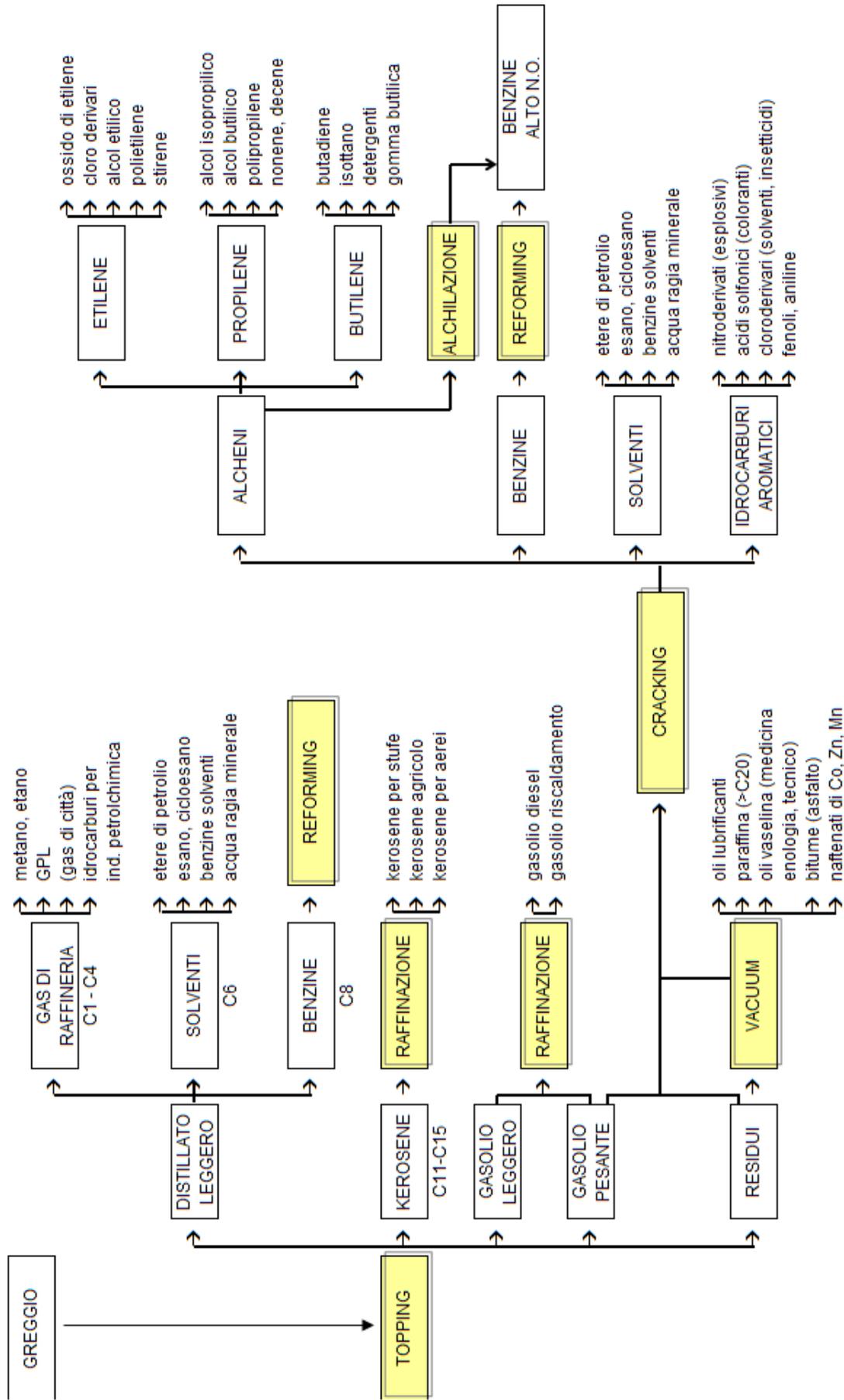
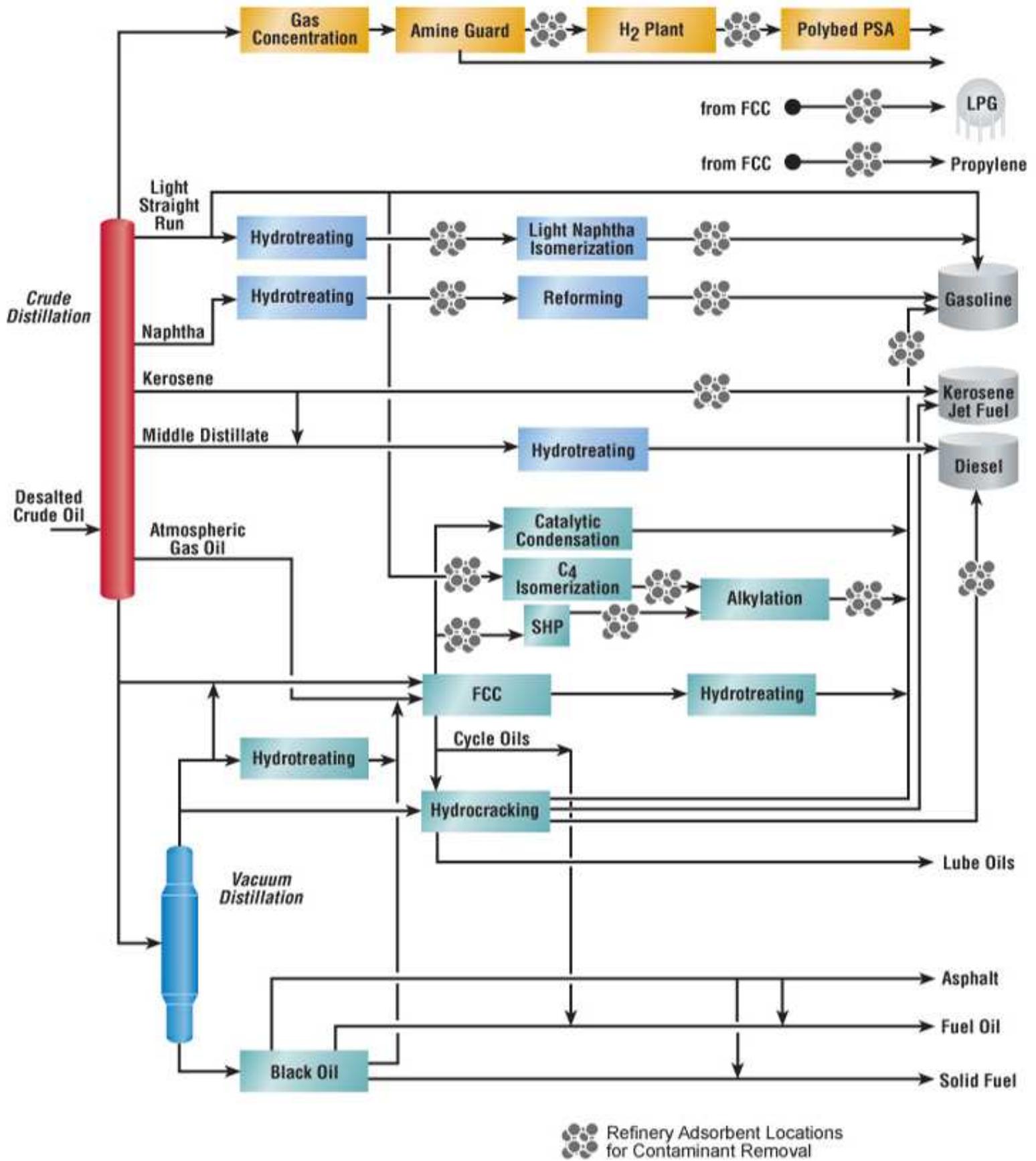


Fig. 18.6 Curve di distillazione (secondo il metodo normalizzato ASTM) delle frazioni liquide successive della distillazione primaria di un petrolio grezzo. La distillazione analitica ASTM è correntemente impiegata per valutare l'efficacia del frazionamento degli impianti di distillazione. Un « distacco » tra il punto di ebollizione finale della frazione immediatamente più leggera e il punto di ebollizione iniziale della frazione successiva è indice di efficace frazionamento; una sovrapposizione tra la parte finale della curva di distillazione della frazione più leggera e della parte iniziale della frazione più pesante è indice di cattivo frazionamento. In realtà si ha un « distacco » solo tra le frazioni più leggere e si tollera una certa sovrapposizione delle curve di distillazione delle frazioni più pesanti.

FRAZIONI PETROLIFERE E PRODOTTI CHE SI OTTENGONO DA ESSE



- Altri Prodotti
- Oli combustibili = gasolio pesante (nafta) [non più prodotti]
 - Grassi Lubrificanti = Oli lubrificanti + ispesseanti (saponi metallici, argille) [in genere non prodotti in raffineria]



RAFFINAZIONE DEL PETROLIO

Dissalazione

Il petrolio, prima di poter essere lavorato, deve essere separato dall'acqua, dai sali e dalla sabbia che sono eventualmente presenti in sospensione. Queste operazioni, insieme alla stabilizzazione (allontanamento della frazione gassosa che accompagna il petrolio) vengono effettuati anche a "bocca di pozzo", in fase di estrazione. Si preferisce ripeterli, in maniera molto più approfondita, prima di iniziare qualsiasi lavorazione in raffineria. A causa della sua elevata viscosità le goccioline d'acqua ed i solidi sospesi non riescono a sedimentare spontaneamente quindi è necessario operare un'operazione di dissalazione.

Il petrolio inizialmente viene riscaldato in uno o più scambiatori di calore fino a 50-150 °C, a seconda della viscosità iniziale, allo scopo di diminuirla.

Questo pre-riscaldamento avviene a spese di una o più correnti di prodotti caldi che lasciano l'impianto. Il petrolio, così riscaldato, viene miscelato con una certa quantità di acqua ed alcuni additivi ed attraversa una valvola di laminazione che favorisce il mescolamento. I sali presenti nel petrolio passano così in soluzione e le goccioline piccole, eventualmente presenti, possono aggregarsi con altre gocce più grandi che possono essere agevolmente separate in un **desalter**. Il desalter è una sorta di grande serbatoio che ha all'interno due piastre elettriche. Tra queste piastre viene applicato un forte campo elettrico che favorisce la coalescenza delle goccioline d'acqua che si separano così dal petrolio. Il petrolio generalmente trattato in due desalter in serie e l'acqua oleosa viene inviata all'impianto di depurazione per la disoleazione.

Topping

Il frazionamento industriale del petrolio si ottiene mediante vaporizzazione continua, pompando l'alimentazione attraverso forni a serpentino (pipe still) e separando in una colonna di frazionamento (a piatti) il liquido ed il vapore che si sono formati nelle condizioni di esercizio.

1. L'ALIMENTAZIONE

Il petrolio grezzo, dopo la fase di dissalazione, viene compresso a circa 30 atm e preriscaldato a stadi successivi, in diversi scambiatori, a spese del calore dei prodotti distillati.

Il grezzo incontra prima il prodotto più leggero, che esce dalla testa della colonna alla temperatura più bassa, e poi via via tutti gli altri sino al prodotto di fondo, che è la frazione più pesante e quella alla più alta temperatura.

Successivamente il grezzo entra nel forno e viene portato alla temperatura di 360° circa.

Appena uscito dal forno, per mezzo di una valvola, viene portato a una pressione di 10 – 12 atm e fatto espandere nella tubazione a pressione atmosferica, dove avviene la vaporizzazione parziale fino a raggiunge l'equilibrio (zona flash). Entrando nella colonna i vapori si separano dal liquido dirigendosi rispettivamente verso l'alto e verso il fondo.

2. STRIPPING

La parte liquida dell'alimentazione contiene ancora una certa quantità di sostanze basso bollenti che è necessario separare prima di prelevare la frazione di fondo (i cosiddetti residui del topping).

Per ottenere questo risultato (detto "esaurimento") alla base della colonna vengono inseriti dei vapori che, attraverso i piatti della sezione di esaurimento, asportano dal liquido i componenti più volatili.

I vapori possono essere generati dal riscaldamento, mediante un ribollitore Kettle, dello stesso prodotto di fondo.

Più comunemente però si introduce nella colonna del vapore d'acqua surriscaldato che, sfruttando il principio della distillazione in corrente di vapore, facilita il trascinarsi degli idrocarburi volatili verso la cima della colonna stabilizzando così le frazioni.

3. FRAZIONI LATERALI

Oltre al prodotto di testa e di fondo dalla colonna di rettifica vengono prelevate delle frazioni intermedie (“tagli laterali”) ad altezze diverse lungo la colonna.

Il numero e la composizione di questi tagli possono variare da una raffineria ad un'altra, generalmente però sono tre. Il greggio viene quindi, contando i prodotti di testa e di fondo, separato in 5 frazioni:

1. FRAZIONE GASSOSA, che bolle a $T \ll 100^\circ$, viene prelevata dalla testa della colonna e si separa in GPL e gas incondensabili
2. BENZINE, frazione che bolle fra 100 e 200°C
3. KEROSENE, bolle fra 210° e 280°
4. GASOLIO, temperatura di ebollizione compresa fra 200° e 350°
5. FRAZIONI DEI RESIDUI, che bolle a $T > 360^\circ$

4. STABILIZZAZIONE

Le frazioni laterali (liquidi al punto di ebollizione, “punto di bolla”), prima di subire ulteriori processi di raffinazione, vengono fatte passare attraverso colonnine di stripping, dove avviene la loro stabilizzazione.

Anche in queste colonne viene immesso del vapore d'acqua che, con un meccanismo di distillazione in corrente di vapore analogo a quello che avviene nella colonna a piatti, trascina via i componenti più volatili rendendo più stabile il liquido (e abbassandone il punto di ebollizione).

I vapori vengono rimandati in colonna, mentre il liquido viene suddiviso in due parti. Una viene inviata alle lavorazioni successive, l'altra costituisce il riflusso, che viene anch'esso inserito nuovamente nella colonna di frazionamento.

Nel topping quindi, oltre al riflusso di testa, sono presenti anche tanti riflussi quanti sono i prelievi laterali (nello schema di impianto non sono indicati).

Generalmente si ha anche un riflusso di fondo che serve a rendere più efficiente il frazionamento anche in coda alla colonna (pumparounds). I pumparounds sono anche sfruttati per fornire il calore alle colonne splitter delle benzine (a loro volta dotate di riflusso di fondo).

5. PRODOTTI DI TESTA

Dalla testa della colonna escono gli idrocarburi gassosi alla temperatura d'esercizio (da C1 a C4 principalmente).

Essi vengono raffreddati in un condensatore e raccolti in un serbatoio di degasazione.

Dal fondo del serbatoio viene spillata l'acqua dovuta alla condensazione del vapore. Dalla cima del serbatoio escono gas che vengono compressi e raffreddati per costituire il riflusso di una colonna di stripping.

I gas incondensabili (C1, C2) uscenti da quest'ultima colonna vengono generalmente bruciati in raffineria.

Il prodotto di fondo liquido viene mescolato con il liquido uscente dal precedente serbatoio e in parte riflussato nella colonna di topping, in parte inviato a una colonna splitter.

In quest'ultima colonna, il liquido di fondo è la benzina leggera e il prodotto di testa, debitamente raffreddato, i GPL.

6. TRATTAMENTO DELLE BENZINE

La frazione delle benzine viene sovente trattata ulteriormente in una colonna a piatti detta “splitter” (da to split = separare, dividere).

La benzina di testa viene impiegata come solvente. E' costituita in gran parte di esano, cicloesano ed etere di petrolio.

La benzina di fondo viene inviata, assieme alla benzina pesante (un taglio supplementare a volte effettuato sopra il kerosene con p.e. fra 150°C e 200°C), ai processi di reforming per ottenere la benzina per autotrazione.

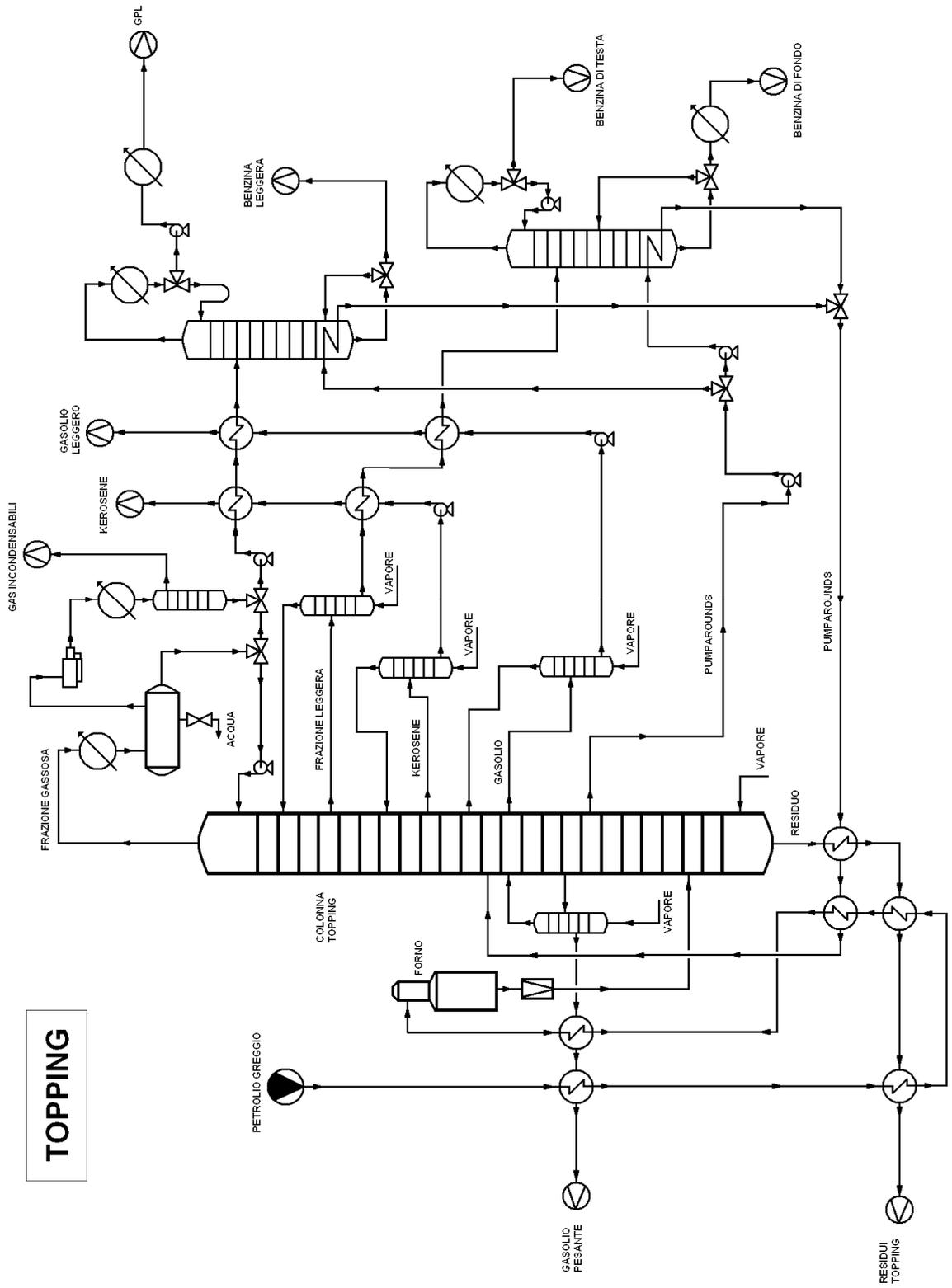
7. CRITERI DI SICUREZZA

La lavorazione, l'impiego, l'immagazzinamento e la distribuzione del petrolio e dei suoi derivati sono soggetti a speciali norme di sicurezza dati pericoli connessi con questi prodotti e queste operazioni.

Naturalmente le norme sono ancora più severe per quanto riguarda il metano e i GPL che circolano in bombole..

Per i gravi e facili pericoli di esplosione, le aziende e le lavorazioni trattanti il petrolio e derivati, così come quelle di numerosi altri prodotti organici sono soggetti al controllo della CPV (Commissione provinciale dei vigili del fuoco).

TOPPING



Vacuum

La colonna del topping opera a pressione ordinaria e non permette il frazionamento dei componenti più pesanti. Questi infatti sono costituiti da idrocarburi a punto di ebollizione molto elevato (oltre i 360 – 380 °C), temperature alle quali avverrebbero processi di cracking, di modificazione cioè della composizione molecolare della frazione stessa.

D'altra parte il frazionamento del residuo di fondo ha un notevole interesse perchè gli idrocarburi pesanti, invece di essere impiegati in blocco come oli combustibili, costituiscono, se opportunamente selezionati, una fonte di oli lubrificanti per vari usi industriali e asfalto di petrolio per ricopertura di strade, terrazzi ecc.

Questo frazionamento si può effettuare operando una distillazione sotto vuoto (vacuum) ottenendo così un abbassamento del punto di ebollizione, al di sotto della temperatura di cracking.

Anche nel processo di vacuum l'alimentazione (cioè i residui del topping) viene preriscaldata a spese delle frazioni uscenti per poi essere inviata al forno (T = 300 – 350°) ed entrare nella colonna di vacuum.

Questa colonna è concettualmente uguale a quella del topping tranne per il fatto che in essa viene fatto il vuoto (sino a pochi mmHg) mediante degli eiettori sistemati sulla cima.

Pertanto si ha l'evaporazione degli idrocarburi che andranno poi a condensarsi sui vari piatti a seconda della loro T di ebollizione alla P della colonna.

Gli asfalteni (componenti più pesanti) non evaporano e vanno a costituire l'asfalto o bitume.

Dalla testa si preleva la frazione più leggera, con caratteristiche simili al gasolio pesante del topping.

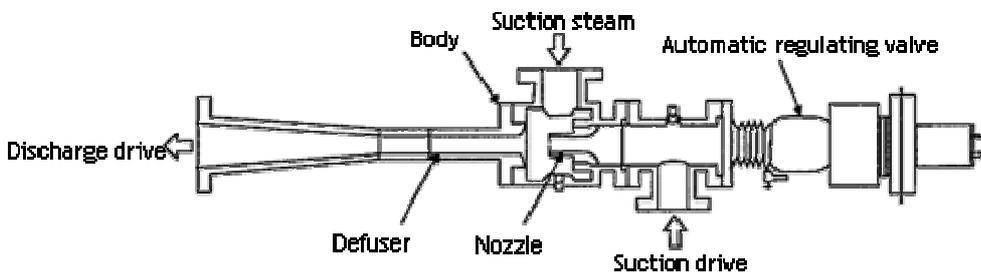
Altre frazioni vengono prelevate in 3 o 4 punti e passano in colonnine di stripping per la stabilizzazione.

Anche qui il vapore viene rimandato nella colonna.

Le frazioni, dopo aver preriscaldato l'alimentazione, vengono definitivamente raffreddate in refrigeranti ad acqua e raccolte nei serbatoi.

Il numero di frazioni dipende dagli scopi della raffineria, cioè da quanti sono i prodotti che si desidera mandare in lavorazioni successive (oli combustibili, oli lubrificanti densi e fluidi, cariche per il cracking ecc.)

Eiettore



Idrodesolforazione

La maggior parte dei petroli grezzi contengono elevate percentuali di composti solforati e di conseguenza anche il loro prodotti di prima distillazione li contengono, il che peggiorano la qualità.

L'eliminazione dello zolfo dalle frazioni petrolifere è una questione della massima rilevanza perchè consente di ottenere notevoli vantaggi:

- Diminuzione della corrosione durante la raffinazione e l'utilizzo di questi prodotti
- Miglioramento dell'odore
- Miglioramento della stabilità per le benzine (diminuzione della formazione di gomme, incremento del potere antidetonante)
- Miglioramento della combustione, diminuzione degli effetti corrosivi e minor inquinamento per i gasoli

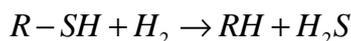
Le frazioni combustibili della raffinazione devono subire quindi un processo di "idrodesolforazione" per diminuire (o annullare) le percentuali di zolfo presenti.

Per le benzine questi trattamenti devono avvenire prima del cracking e del reforming perchè lo zolfo è un veleno per i catalizzatori di questi processi.

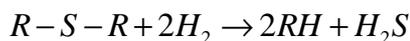
Le principali reazioni di idrodesolforazione trasformano i composti solforati in idrocarburi eliminando lo zolfo sotto forma di H_2S , il quale, essendo un prodotto gassoso, viene facilmente allontanato anche tenendo conto del suo carattere acido.

Le principali reazioni che hanno luogo durante il processo sono:

- a) eliminazione dei tioli



- b) eliminazione dei solfuri e disolfuri



- c) Eliminazione di tiofene e derivati



Assieme alla desolforazione il trattamento con idrogeno comporta anche la decomposizione dei composti ossigenati ed azotati con eliminazione rispettivamente di H_2O e NH_3 .

L'eliminazione dell'azoto è particolarmente importante perchè i composti azotati rendono instabili le frazioni petrolifere a causa dell'ossidazione ed avvelenano i catalizzatori di cracking e reforming.

La maggior parte dei processi di idrodesolforazione lavorano su alimentazioni vaporizzate a 310-410°C e a pressioni di 20-60atm. Perciò si devono considerare notevoli rapporti di riciclo per l'idrogeno.

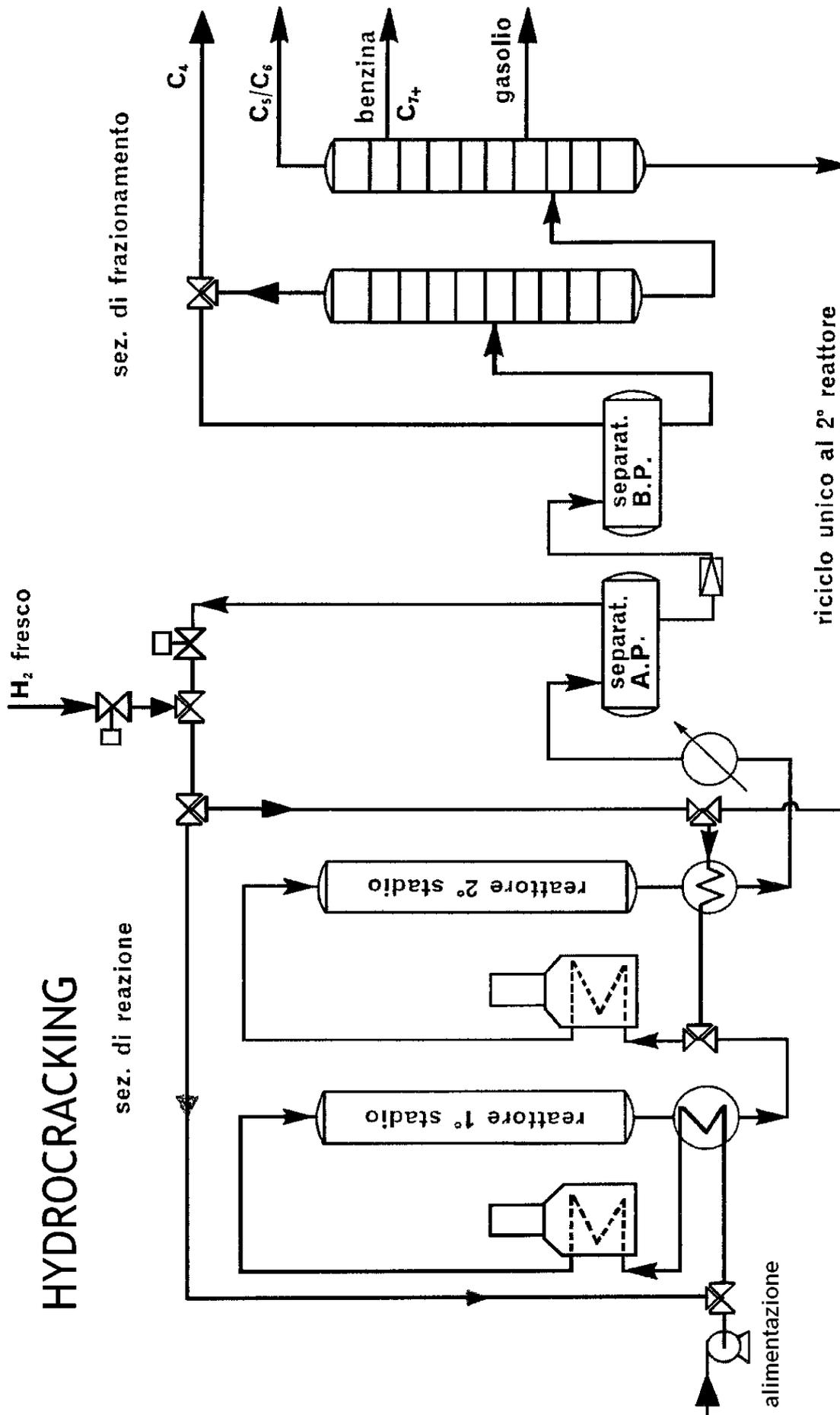
A T maggiori si ottiene un tenore di zolfo più basso, ma aumenta la deposizione di C sul catalizzatore e la tendenza al cracking degli idrocarburi.

I catalizzatori sono a base di ossidi di manganese e cobalto supportati su allumina (CoO 3-6%, MnO_2 10-20% e Al_2O_3 complemento a 100) in sferette di 2-5mm di diametro.

L'acido solfidrico prodotto viene recuperato mediante assorbimento su etanolammine e trasformato in zolfo.

Nelle raffinerie sono anche in uso processi di "addolcimento delle benzine". Essi consistono nel lavaggio alcalino (per eliminare l'acido solfidrico e i tioli leggeri residui) e nell'ossidazione dei tioli pesanti a disolfuri (praticamente non dannosi nella combustione). Questa ultima operazione viene eseguita con il piombito di sodio (Na_2PbO_2)

HYDROCRACKING



Cracking

Per trasformare gli oli pesanti in benzine (il prodotto più richiesto dal mercato) occorre spezzare le molecole lunghe degli idrocarburi attorno a C₁₆ in uno o più punti in modo da ottenere idrocarburi più leggeri bollenti nel campo delle benzine.

Questi processi sono detti cracking o pirosicissioni.

Siccome è conveniente giungere a prodotti con elevato numero di ottano, si adottano tutte le varianti capaci di favorire la formazione degli idrocarburi (ramificati e aromatici) dotati di questa caratteristica.

Per questo il cracking termico sono stati quasi del tutto abbandonati a favore dei processi di cracking catalitico.

Questi ultimi, mediante la scelta di catalizzatori selettivi e di opportune condizioni operative, si possono orientare verso la formazione dei prodotti desiderati.

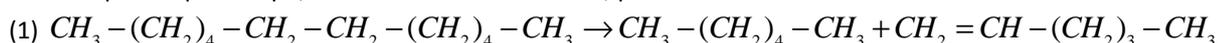
1. MECCANISMI DI REAZIONE

Il cracking termico procede con meccanismo radicalico, quello catalitico con meccanismo ionico.

In entrambi i casi possiamo avere rotture:

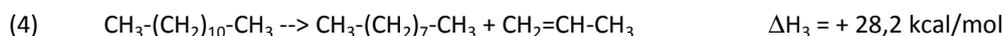
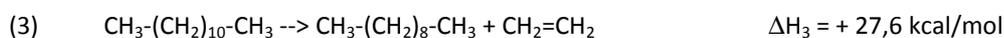
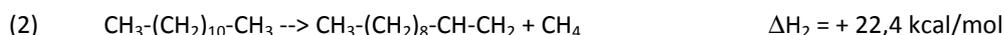
- al centro della molecola, che originano due nuove molecole di lunghezza media
- ai lati, che originano alcheni e alcani gassosi.

Un esempio del primo tipo, con meccanismo radicalico, può essere la rottura del dodecano in esano ed esene:



$$\Delta H_1 = + 18,2 \text{ kcal/mol}$$

Esempi del secondo tipo possono essere i seguenti con formazione, rispettivamente, di metano, etilene e propilene



Queste reazioni sono tutte endotermiche, avvengono a T elevate e hanno, come detto, meccanismo radicalico.

I radicali, instabili a causa dell'elettrone spaiato, hanno forte tendenza a ricombinarsi formando molecole stabili.

Le ricombinazioni avvengono in modi vari, dando origine a una vasta gamma di prodotti (alcani, alcheni, dieni).

Operando invece in presenza di catalizzatori prevalgono i meccanismi ionici, attraverso la formazione di carbocationi e carbanioni. La rottura generalmente avviene in più punti della molecola di reagente.

Questi ioni (su C primari) tendono a compiere reazioni di **trasposizione**, formando ioni più stabili su C terziari), e possono a loro volta subire cracking. Ciò spiega la tendenza alla formazione di idrocarburi ramificati (con N.O. alto).

Esempio di meccanismo ionico:

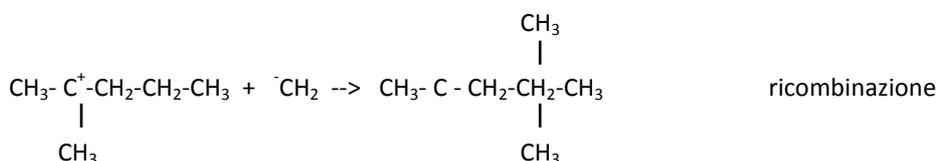
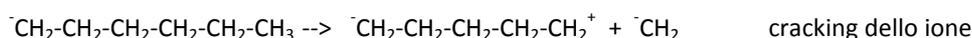
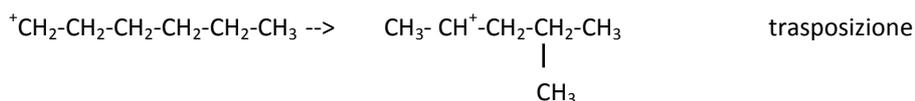
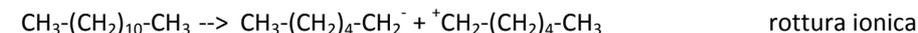
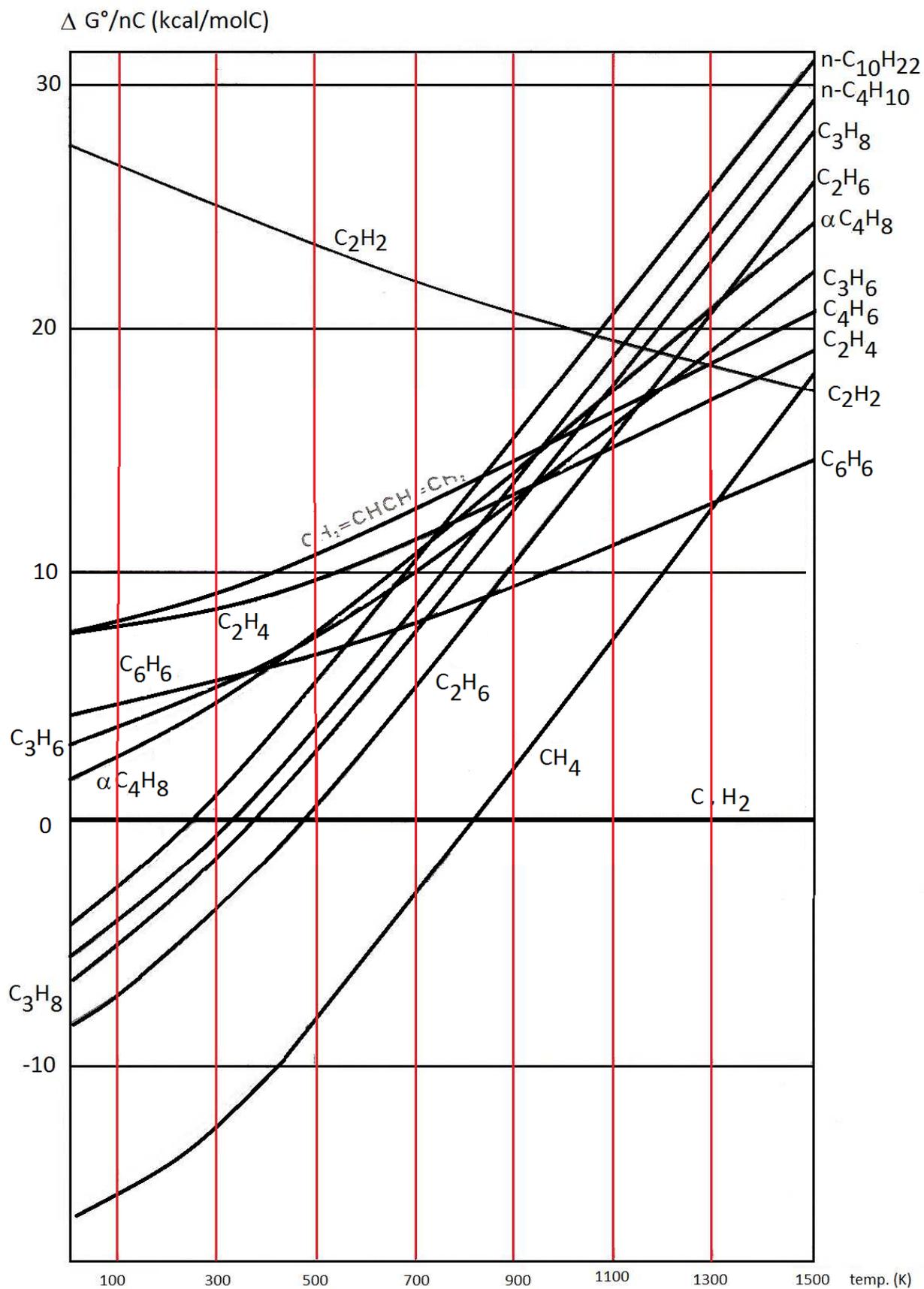


Diagramma di Francis



Infine non dobbiamo trascurare le reazioni di decomposizione degli idrocarburi in carbonio e idrogeno, che sono endotermiche anch'esse.



In definitiva da quanto detto possiamo trarre queste conclusioni: le reazioni di cracking

1. danno origine a un complesso miscuglio di alcani ed alcheni
2. con catalizzatori danno origine a idrocarburi ramificati, quindi aumenta il N.O.
3. sono endotermiche e quindi favorite alle alte temperature
4. producono anche carbonio e idrogeno

2. INFLUENZA DELLA TEMPERATURA

Le temperature alle quali sono favorite determinate reazioni di cracking si possono ricavare osservando i diagrammi di Francis, in cui viene riportata l'energia libera di formazione (in kcal fratto moli di C) dei vari composti in funzione di T.

In questi diagrammi la tendenza delle reazioni va, a parità di Temperatura, dalle curve sovrastanti (composto con ΔG°_f maggiore) a quelle sottostanti (composto con ΔG°_f minore, quindi più stabile rispetto al precedente. Ovvero passando da "sopra" a "sotto" si ha una reazione con $\Delta G < 0$, cioè spontanea).

Osservando il diagramma di Francis qui riportato in tabella si può notare:

1. il metano è l'alcano più stabile a qualunque T.
2. la stabilità degli alcani diminuisce al crescere del numero di atomi C
3. gli alcheni sono termodinamicamente instabili a qualunque T, ma la loro stabilità relativa agli alcani di pari n° di atomi C aumenta all'aumentare di T (ad es. l'etilene è più stabile dell'etano a partire da T = 1066 K)
4. In generale alcani e cicloalcani (= nafteni) sono più stabili sotto i 500 K, alcheni e areni a temperature più alte
5. Dieni e alchini sono anche più stabili dei corrispondenti composti saturi a T alte.
6. Tutti gli idrocarburi sono meno stabili dei loro elementi (C e H₂) sopra gli 820 K [Ricordiamo che l'energia libera di formazione standard degli elementi è 0]

Da questi fatti è evidente che il cracking non può mirare al raggiungimento dell'equilibrio termodinamico, ma si deve accontentare che le reazioni procedano solo in parte.

Operando a temperatura bassa (400-500°C) si forma poco gas e si privilegiano le rotture centrali delle catene. Si hanno quindi buone percentuali di idrocarburi, saturi e insaturi, adatti ad essere usati come benzine.

Conducendo il cracking a T più elevate (600-700°C) si forma più gas (idrocarburi C1 – C4) ed aumentano gli alcheni con produzione di idrogeno.

Alle temperature di 500°C e oltre si ha anche la trasformazione dei cicloalcani in aromatici con liberazione di idrogeno.(ed aumento di N.O.).

3. INFLUENZA DELLA PRESSIONE

La pressione è importante nei processi di cracking perchè un suo valore elevato riduce la formazione dei gas, dato che ostacola l'aumento di volume.

Pressioni elevate inoltre favoriscono anche le isomerizzazioni che avvengono con una diminuzione di volume.

4. CATALIZZATORI

L'orientamento più deciso della reazione verso i prodotti desiderati si ottiene però mediante un'opportuna scelta dei catalizzatori.

I catalizzatori a base di Silicio e Alluminio (SiO₂ e Al₂O₃, acidi di Lewis) portano ad una elevata produzione di benzine e sono quelli ormai universalmente usati.

Contengono fra 75 e 85 % di SiO₂ e fra 25 e 15 % di Al₂O₃.

Vengono sintetizzati artificialmente facendo precipitare i rispettivi idrossidi da soluzioni di silicato di sodio e sali di alluminio e calcinandoli ad ossidi in un secondo tempo.

Sono poi preparati in forma di sferette del diametro di 2 o 3 cm, oppure in microsfeere con diametro inferiore a 2 mm, oppure anche in polveri con granuli di diametro fra 0,1 e 0,5 mm.

Il catalizzatore fresco, per favorire il contatto massimo con i reagenti, ha una superficie molto estesa (600-800 m²/g, cioè 1 grammo di catalizzatore ha l'area di un piccolo campo di calcio) ed è molto poroso (0,6-0,8 cm³/g).

Con l'uso l'area superficiale e la porosità diminuiscono, e con esse l'attività, fino ad un valore di equilibrio che viene mantenuto mediante l'aggiunta, continua o intermittente, di catalizzatore fresco.

La disattivazione è dovuta alle alte temperature, al vapore d'acqua e alla presenza di veleni particolari.

La polvere di coke è un veleno temporaneo. Depositandosi sui granuli impedisce il contatto fra i centri attivi e gli idrocarburi.

Bruciando il coke (stadio di "rigenerazione") il catalizzatore riacquista l'attività di equilibrio.

Veleni permanenti sono invece alcuni metalli che, concentrandosi nelle frazioni pesanti durante il topping, possono raggiungere l'impianto di cracking.

Vanadio, nichel, ferro, rame ma anche il sodio sono veleni di questo tipo. Essi alterano la selettività del catalizzatore spostandola dalla produzione di benzine verso reazioni di deidrogenazione e di polimerizzazione.

5. IMPIANTO A LETTO MOBILE

Questo tipo di impianto, che funziona in fase di vapore; consta di tre parti fondamentali:

- il REATTORE dove il catalizzatore incontra gli idrocarburi ed ha luogo il cracking
- il RIGENERATORE dove il catalizzatore viene rigenerato bruciando il coke che si è depositato su di esso.
- L' IMPIANTO DI FRAZIONAMENTO dove vengono separati i prodotti del cracking.

Il catalizzatore (in granuli del diametro di 2-3 mm) si muove continuamente dal reattore al rigeneratore e viceversa mediante la spinta di aria soffiata.

La carica è costituita da frazioni medie e pesanti provenienti direttamente dal topping.

Insieme alla carica viene reflussato l' "olio di riciclo", il prodotto di fondo della colonna di frazionamento che contiene ancora notevoli quantità di idrocarburi non saturi e aromatici.

Dopo il mescolamento la carica viene vaporizzata in un forno, poi espansa e raffreddata in un separatore.

La parte non evaporabile si separa e costituisce il bitume o asfalto di petrolio.

Nel reattore la carica incontra il catalizzatore che scende dal separatore in alto e, data la temperatura subisce il cracking.

Nella parte inferiore del reattore viene immesso vapore con lo scopo di separare i prodotti dal catalizzatore (stripping).

I prodotti vanno alla colonna di frazionamento, mentre il catalizzatore scende nei rigeneratori.

Qui una corrente d'aria, surriscaldata in un apposito forno, brucia il carbone e i residui di idrocarburi rimasti aderenti alle sferette.

I prodotti di combustione vanno al camino e il catalizzatore rigenerato va al pozzo di sollevamento dove viene investito da un potente soffio di aria che lo riporta nel separatore in alto, da dove riprende il suo ciclo.

Per evitare l'accumulo di tracce di metallo asportate per abrasione delle tubazioni durante il suo movimento, una parte del catalizzatore viene fatta ricadere in un filtro a ciclone dove le particelle metalliche vengono aspirate mentre le sferette di catalizzatore integre ricadono nel pozzo.

Come già detto una parte del catalizzatore usato viene eliminata e sostituita da catalizzatore fresco per mantenere l'equilibrio di attività.

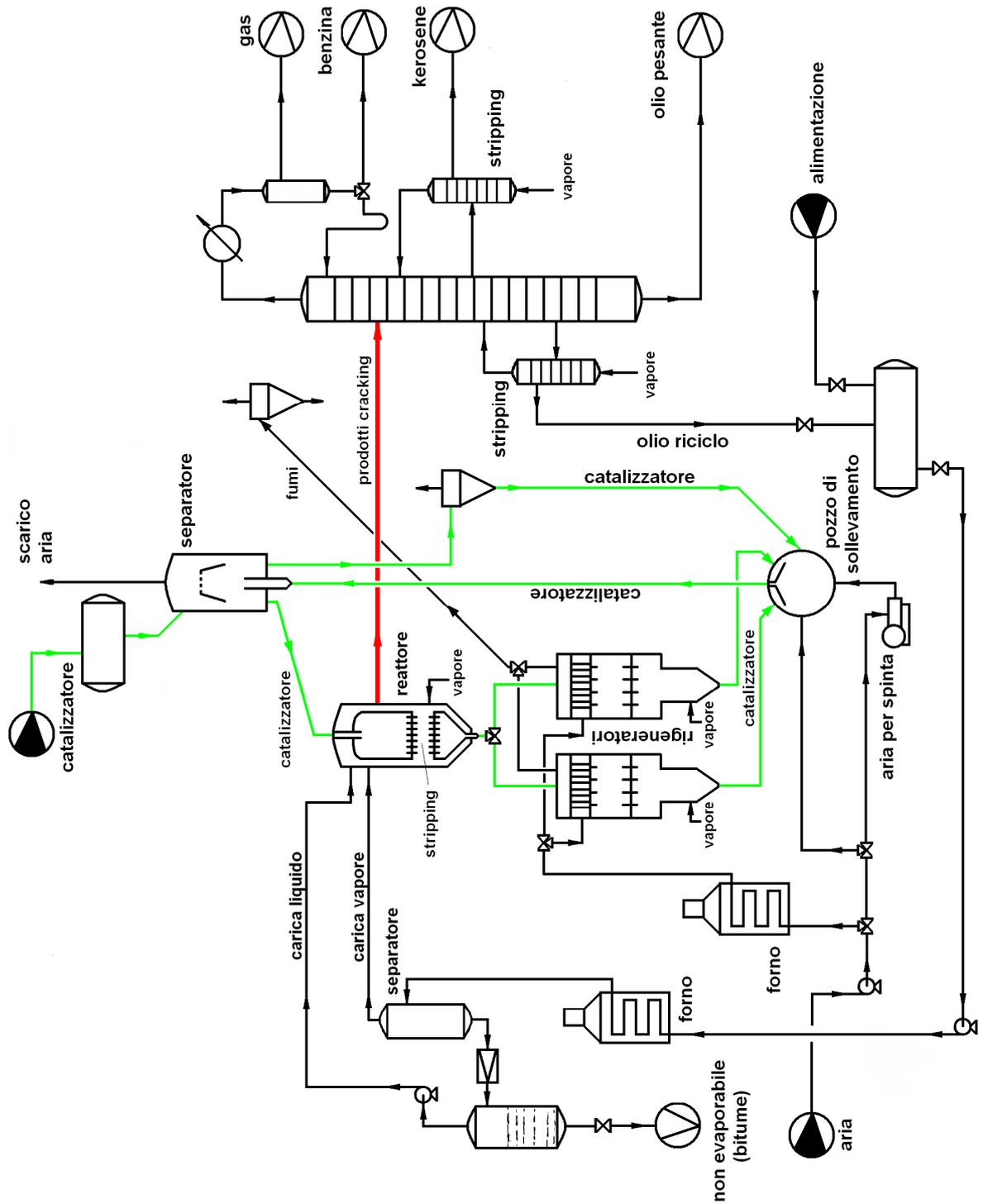
I prodotti del cracking passano alla colonna di distillazione, dove la temperatura decresce dal basso verso l'alto.

In tal modo dalla cima della colonna escono gli idrocarburi più leggeri che, separati dalla frazione gassosa, costituiscono le benzine di cracking.

Un prelievo intermedio, debitamente strappato in un apposita colonnina, fornisce kerosene.

Le frazioni pesanti vengono in parte riciclate, come già detto, e in parte usate come oli combustibili.

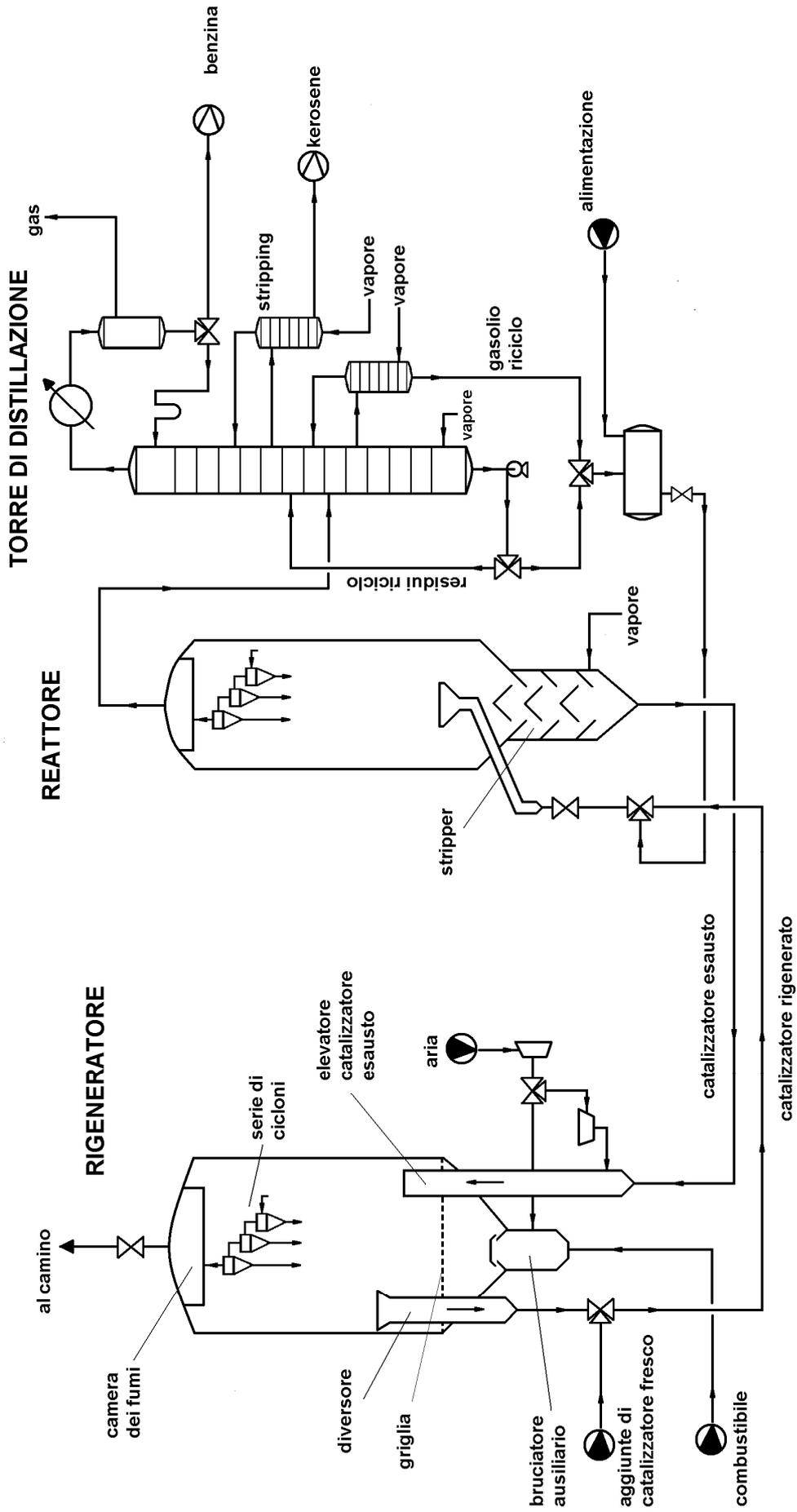
CRACKING A LETTO MOBILE



6. IMPIANTO A LETTO FLUIDO

I processi di cracking catalitico a letto fluido (FCC) impiegano il catalizzatore in microsferi o polvere in modo che questo possa essere mantenuto in sospensione dalla pressione dei reagenti che vengono immessi nel reattore o dall'aria che viene immessa nel rigeneratore.

La polverizzazione aumenta notevolmente la superficie di contatto e perciò rende più attiva la catalisi. Per questo e per altri motivi gli impianti a letto fluido si sono rapidamente imposti.



CRACKING A LETTO FLUIDO

Il reattore contiene la polvere del catalizzatore mantenuta in sospensione (= letto fluido) dalla corrente degli idrocarburi da crackizzare, vaporizzati e preriscaldati alla giusta temperatura.

La polvere quindi è sottoposta a continuo mescolamento con la carica ed avvengono le reazioni di cracking.

I prodotti escono dall'alto e vanno all'impianto di frazionamento che è del tutto simile a quello dell'impianto a letto mobile.

Le polveri del catalizzatore non escono dal reattore perchè impedito da una serie di cicloni.

Il catalizzatore ricade verso il rigeneratore attraverso una sezione di strippaggio, dove una corrente di vapore provvede ad eliminare gli idrocarburi ancora rimasti aderenti ai granuli.

Nel rigeneratore la polvere viene investita da una corrente di aria calda che provvede a bruciare il carbone rimasto aderente ai granuli e gli ultimi residui bituminosi.

I gas di combustione vanno al camino e anche qui una serie di cicloni impedisce al catalizzatore di uscire.

Il catalizzatore rigenerato, aspirato dalla corrente ascensionale dei vapori dell'alimentazione, riprende il ciclo.

Esistono diversi tipi di impianto, per quanti riguarda le soluzioni tecniche.

Quello descritto, con reattore e generatore separati, è l'impianto Model IV della Esso. In altri impianti il rigeneratore è collocato sopra il reattore (Orthoflow), in altri la posizione è invertita (UOP).

Idrocracking

Il processo di idrocracking è una combinazione del cracking con l'idrogenazione.

Consente di migliorare la resa in prodotti medi e leggeri partendo da alimentazioni difficili da trattare con il cracking catalitico normale.

Il processo può infatti essere effettuato anche con alimentazioni contenenti percentuali sensibili di zolfo e azoto.

Confrontato con il cracking catalitico, l'idrocracking produce percentuali minori di gas incondensabili e maggiori di benzine e riduce quasi a zero la deposizione di coke sul catalizzatore.

Le frazioni leggere prodotte dall'idrocracking sono ricche in alcani ramificati (quelle del cracking catalitico lo sono invece in alcheni).

Gli alcani ramificati (=isoparaffine) sono presenti in quantità addirittura eccedenti il valore dell'equilibrio termodinamico.

Questa anomalia è dovuta alla quasi contemporaneità delle reazioni di cracking e di isomerizzazione, entrambe molto veloci.

La presenza dell'idrogeno è anche decisiva nell'eliminazione del coke e quindi nella lunga durata dei catalizzatori.

Il meccanismo dell'idrocracking è diverso a seconda del catalizzatore impiegato.

Un primo meccanismo è di tipo radicalico e consiste in una decomposizione con formazione di radicali bivalenti (ad es. $^{\circ}\text{CH}_2$, $^{\circ}\text{CH}_2\text{-}^{\circ}\text{CH}_2$, $^{\circ}\text{CH}_2\text{-}^{\circ}\text{CH-CH}_3$ ecc).

Un secondo meccanismo si può sovrapporre in presenza di catalizzatori con centri acidi.

In questo caso si ha la formazione di carbocationi, che subiscono poi isomerizzazioni e cracking a olefine.

Le olefine vengono poi saturate dall'idrogeno.

Nel processo si può anche avere idrogenazione parziale degli areni presenti.

I catalizzatori più usati per l'idrocracking sono ossidi o solfuri di tungsteno e molibdeno supportati su silice ed allumina. Sono usati anche ossidi di Fe, Pt, Sn, Co e Ni.

Il catalizzatore ha lunga durata e può essere rigenerato.

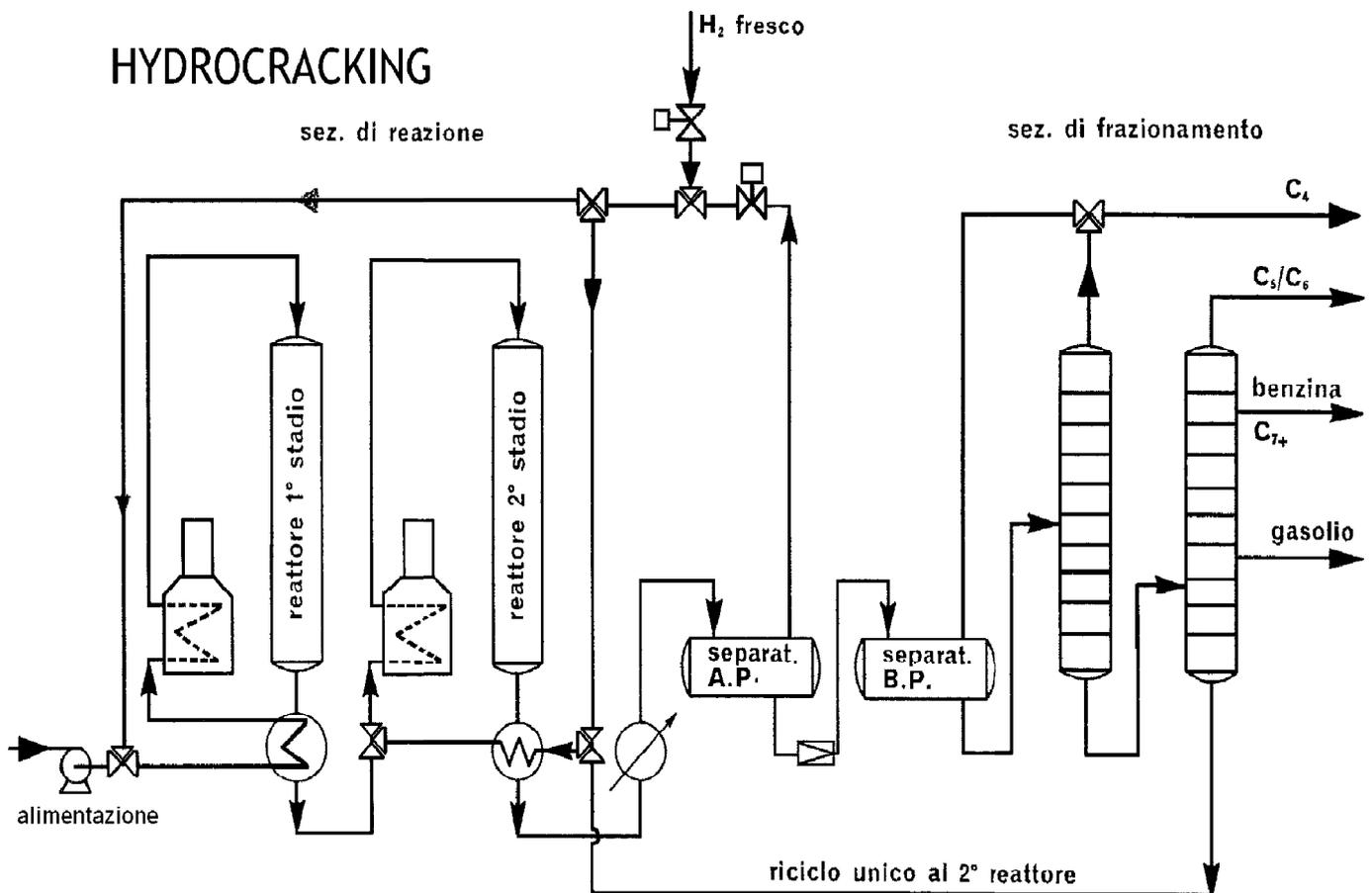
L'impianto può essere a uno o due stadi a seconda del tipo di alimentazione e delle dimensioni.

L'idrocracking tratta distillati pesanti del topping o gasolio da cracking. Siccome si tratta spesso di materiali refrattari, la suddivisione in due stadi è conveniente:

- 1° stadio IDRORAFFINAZIONE (desolfurazione, deazotazione, pre-saturazione degli insaturi)
- 2° stadio IDROCRACKING vero e proprio.

Al secondo stadio segue la sezione di frazionamento.

Le condizioni di esercizio sono: Pressione fra 35 e 150 atm, temperatura fra 200 e 450°, consumo di idrogeno tra 250 e 450 Nm³/m³ di alimentazione liquida.



Additivi nella benzina

MTBE (metil terbutil etere) è un composto chimico prodotto dalla reazione fra metanolo e isobutilene. MTBE è prodotto in grandi quantità (circa 200.000 barili al giorno negli USA nel 1999) ed è quasi esclusivamente adoperato come additivo per la benzina. Appartiene ai cosiddetti composti "ossigenati in quanto aumentano il contenuto di ossigeno della benzina. MTBE è un liquido volatile a temperatura ambiente, infiammabile, e incolore. Si solubilizza facilmente anche in acqua.

Si è cominciato ad usare MTBE dal 1979 per rimpiazzare il piombo tetraetile come additivo per aumentare il numero di ottano delle benzine ed evitarne l'autodetonazione ed il cosiddetto "battito in testa del motore". Dal 1992 (Clean Air Act negli USA) è diventato l'additivo principale nelle benzine verdi.

L'ossigeno aiuta la benzina a raggiungere una combustione completa, riducendo la quantità di incombusti nei gas di scarico. In modo particolare favorisce la combustione dei composti aromatici. MTBE è stato preferito ad altri composti ossigenati principalmente per la sua elevata miscibilità e per il basso costo.

Attualmente sono emersi forti sospetti sulla cancerogenicità di MTBE, che ovviamente è presente nei vapori della benzina e nei gas di scarico quando la marmitta catalitica non è efficiente.

C'è la tendenza ora a sostituirlo con il TAME (teramil-metil-etere) ma anche su questo i sospetti di cancerogenicità sono elevati.

Altri processi di cracking presenti in raffineria

Visbreaking

Il Visbreaker è una parte dell'impianto di raffinazione basato sul cracking termico dove idrocarburi pesanti, generalmente residui del vacuum, sono trasformati in idrocarburi più leggeri.

Gli idrocarburi pesanti sono generalmente utilizzati come oli combustibili negli impianti industriali o nelle centrali termoelettriche. Sono prodotti di basso costo, ma altamente inquinanti a causa del forte tasso di incombusti presenti nei fumi nonché del tenore di zolfo più elevato rispetto ai combustibili leggeri.

Il prodotto del visbreaking ha una viscosità inferiore (letteralmente "visbreaker" deriva da "breaking the viscosity") e ciò significa una minore quantità di diluenti da aggiungere ai residui di distillazione per poterli adoperare come oli combustibili e ovviamente una diminuzione di costi

Gassificazione

In una raffineria, come abbiamo visto, il petrolio grezzo viene trasformato in prodotti leggeri pregiati (GPL, benzina, kerosene, gasolio) attraverso diverse fasi di lavorazione che comportano l'utilizzo di diversi tipi di impianti (distillazione, separazione, catalisi).

Per quanto il ciclo di una raffineria possa essere complesso ed ottimizzato, resta una quota di prodotti pesanti residui che viene venduta come olio combustibile o bitume. Ovviamente questi prodotti hanno un valore economico inferiore ed un mercato in continua contrazione, soprattutto per il negativo impatto ambientale conseguente all'utilizzo

E' possibile però una netta diminuzione dei prodotti pesanti mediante un impianto di gassificazione.

Questo processo consiste nella parziale ossidazione, non catalitica, della frazione più pesante del greggio ed ha come obiettivo finale la produzione di un gas composto principalmente da idrogeno, ossido di carbonio ed idrocarburi leggeri (come metano ed etano). La conversione si realizza in un bruciatore, a 1400°C, in presenza di ossigeno.

Questo gas, chiamato gas di sintesi, può essere utilizzato nelle turbine a gas per la produzione di energia elettrica.

L'integrazione fra una raffineria e una centrale termoelettrica consente quindi di ottenere una ottimizzazione sia produttiva che energetica. Per una raffineria risulta economicamente più vantaggioso produrre gas di sintesi piuttosto che bitumi ed olio combustibile. L'unico ostacolo a questa lavorazione consiste nelle spese di impianto necessarie. Al momento per molte raffinerie non risulta conveniente sostenerle in quanto i prodotti pesanti hanno ancora un seppur limitato mercato.

Cracking a Olefine

Gli idrocarburi insaturi fra C2 e C5 sono gli intermedi più importanti della chimica organica industriale. Al giorno d'oggi sono ottenuti quasi esclusivamente a partire dal petrolio con appositi processi di cracking e deidrogenazione. (Le olefine leggere prodotte direttamente in raffineria sono in quantità troppo piccole e vengono usate direttamente per alimentare i forni o per produzione delle benzine mediante processi di alchilazione o polimerizzazione).

Per quanto detto in precedenza riguardo al cracking delle benzine, è evidente che mutando le condizioni operative, si possono orientare le scissioni molecolari verso la produzione preferenziale di molecole corte (C2 – C4) e dotate di doppio legame. Per cui i processi e gli impianti di cracking a olefine differiscono alquanto da quelli di cracking delle raffinerie. Per la produzione di olefine, ad esempio, il cracking termico è il processo dominante, mentre è diventato obsoleto per la produzione di benzine.

Termodinamica

Le reazioni più importanti del cracking sono la rottura del legame C-C



e la deidrogenazione



Le olefine che si formano in entrambe le reazioni possono subire ulteriori decomposizioni.

Considerando i valori delle energie di legame coinvolte nelle reazioni scritte sopra otteniamo i ΔH di reazione e ricavando (eq. di Kirchhoff) i valori validi per T comprese fra 600 e 1000 K otteniamo (eq di Gibbs):

$$\Delta G^\circ(1) = 19.100 - 33,6T \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ(2) = 31.600 - 33,6T \text{ cal/mol}$$

Per cui, la reazione di rottura C-C raggiunge il valore $\Delta G^\circ=0$ a 294°C e la deidrogenazione a 669°C.

In linea di massima occorre meno energia per rompere un legame C-C che per romperne uno C-H.

Ricordiamo anche però che il legame C-C diventa meno stabile man mano che la catena si allunga e che il legame C-H diventa meno stabile passando da atomi C primari a secondari a terziari.

Per cui in definitiva le molecole corte (etano-butano) e lineari si deidrogenano più facilmente di quanto non crackizzino. La deidrogenazione diviene tanto più difficile del cracking quanto più aumenta il numero di atomi C nella molecola.

Ricordiamo inoltre la grande stabilità del metano (vedere diagramma di Francis precedente). Per cui la demetanizzazione risulta sempre favorita nella rottura delle catene. Come conseguenza pratica i gas di cracking saranno sempre ricchi di metano.

Ovviamente sia la rottura del legame C-H che quella del legame C-C sono endotermiche.

Condizioni Operative

1. Alimentazione

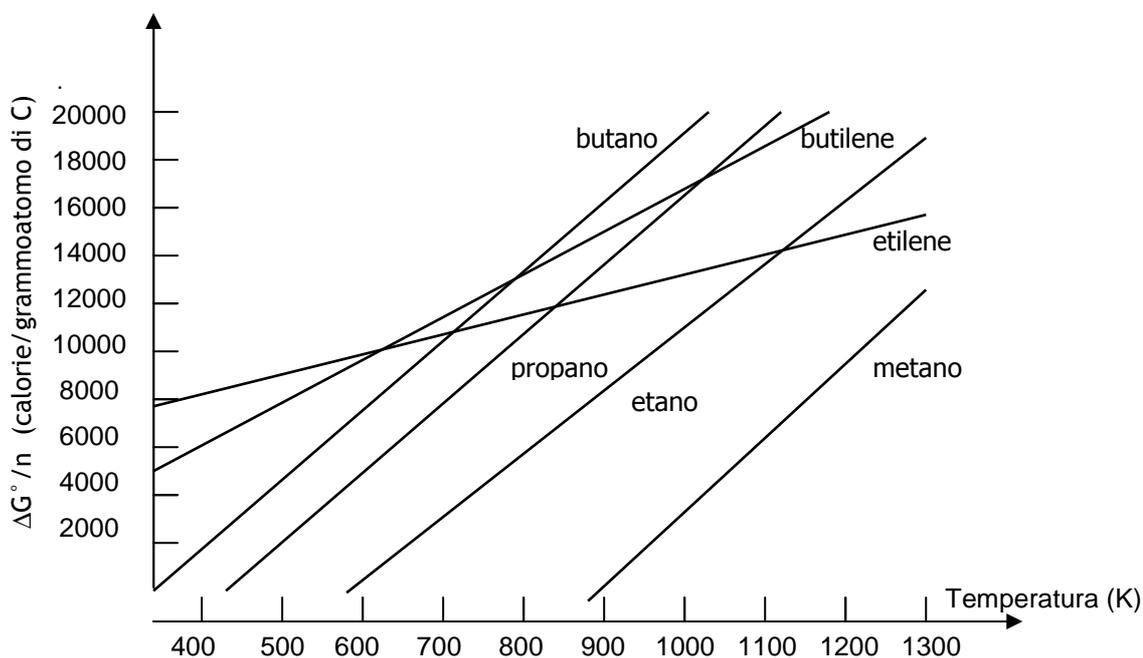
Per il cracking ad olefine vengono attualmente impiegate in Europa le frazioni petrolifere distillanti tra 70°C e 200°C denominate "virgin naphtha".

Negli Stati Uniti invece si preferisce, per questioni economiche legate alla maggior disponibilità, impiegare il gas naturale.

Non si esclude che in futuro si possano adoperare frazioni più pesanti, come il gasolio, o addirittura il grezzo. Per raggiungere questo obiettivo sono però necessari miglioramenti tecnologici soprattutto nella costruzione dei forni e per la riduzione dei tempi di contatto per rendere minime le reazioni secondarie che danno luogo alla produzione di coke ed idrogeno.

2. Temperatura

Dal diagramma di Francis qui riportato si può notare come gli alcheni prevalgano a temperature elevate. Ciò perchè a queste temperature la loro stabilità è maggiore rispetto agli alcani corrispondenti (hanno ΔG° minori). Ad esempio la trasformazione etano \rightarrow etilene è favorita oltre gli 850°C. Quella butano \rightarrow butilene oltre i 500°C



3. Tempo di contatto

E' una delle variabili più importanti.

Il tempo di contatto della carica sul catalizzatore oppure il tempo di permanenza della carica nella zona delle alte temperature devono essere assai brevi. Questo per limitare le decomposizioni estreme che conducono alla formazione di idrogeno e carbonio e che sono termodinamicamente molto favorite alle elevate temperature in cui si opera (vedi diagramma di Francis nella parte del cracking a benzine).

La brevità del contatto inoltre riduce la tendenza alla polimerizzazione dei composti insaturi.

Generalmente questo tempo di contatto è inferiore al secondo poi l'alimentazione viene bruscamente raffreddata per arrestare il procedere delle reazioni.

Questo consente alle conversioni rese non oltre il 50-70% per ogni passaggio.

4. Vapore d'acqua

Tutti i processi industriali di cracking ad alcheni si realizzano in presenza di vapor d'acqua.

La diluizione dell'alimentazione con il vapore ha tre finalità:

- abbassa la pressione parziale degli idrocarburi migliorando la selettività del processo verso la formazioni di alcheni (Ricordiamoci che queste molecole sono più piccole di quelle delle benzine. Quindi a parità di reagenti, vengono prodotte in maggior quantità. Siccome – principio di Le Chatelier – un aumento di pressione sfavorisce l'aumento di molecole presenti nel sistema...)
- abbassa la pressione parziale degli idrocarburi aromatici alto bollenti, contrastando la tendenza a formare coke nei tubi e a depositare catrame.
- Esercita un effetto ossidante sul metallo delle tubazioni dei forni, sufficiente a deprimere l'effetto catalitico del ferro e del nichel verso le reazioni che producono coke.

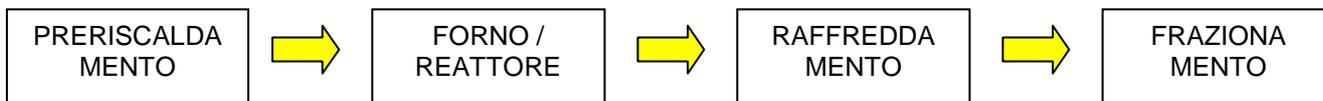
La prima di queste tre è naturalmente la più importante.

La quantità di vapore può variare entro limiti piuttosto ampi, tra 50% e 85% degli idrocarburi.

Essa dipende da diversi fattori: qualità dell'alimentazione, severità delle condizioni di cracking, caratteristiche dell'impianto, pressione totale all'uscita del reattore.

IMPIANTI

Gli Impianti di cracking a olefine sono sostanzialmente costruiti secondo questo schema:



Gli impianti si classificano secondo il metodo di fornitura del calore.

Si hanno impianti:

- A riscaldamento INDIRETTO
(lo scambio di calore avviene attraverso una parete solida – FORNI TUBOLARI).
Il calore viene generato bruciando combustibili gassosi o liquidi con aria e viene trasmesso per irraggiamento da refrattari caldi posti all'esterno delle tubazioni. L'impianto è analogo a quello di una caldaia ma lavora in condizioni molto più drastiche di temperatura. La pressione parziale dell'alimentazione all'interno della tubazione viene mantenuta il più bassa possibile (0,6 – 1,2 atm). I forni sono sempre in gruppi di 4 almeno per consentire la fermata a turno per manutenzione (pulizia dal coke che si deposita).
- A riscaldamento DIRETTO
(lo scambio di calore avviene tramite il contatto dell'alimentazione con un materiale inerte posto a temperatura più elevata rispetto alla T detta "soglia di cracking").
Il trasportatore del calore può essere:
 - il vapore d'acqua stesso (processo Kellogg-Koppers)
 - un solido in movimento
(a letto mobile o fluido come per il cracking a benzine, ma senza azione catalitica. Si usano generalmente granuli di coke di petrolio [processo BASF] oppure sabbia [processo LURGI – Ruhrgas])
 - un gas di combustione (processo Hoechst)
(ottenuto bruciando idrocarburi, è costituito da acqua, idrogeno, CO e CO₂)

Quest'ultimo trasportatore di calore consente di operare a temperature superiori a 1000°C portando alla produzione sia di etilene che di acetilene.

E' necessario un particolare reattore costituito da un bruciatore collegato con il reattore vero e proprio. Nel bruciatore si raggiungono T di 2500°C dopodichè il gas di combustione entra nel reattore viene portato alla T desiderata mediante iniezione di vapore secondario e viene introdotta attraverso ugelli l'alimentazione. Il tempo di contatto è di 2-3 millisecondi.

Lo schema riporta un impianto a forni tubolari. La carica, unita al vapore surriscaldato, viene portata ad alta temperatura nel forno tubolare e poi rapidamente raffreddata in uno scambiatore a pioggia.

I prodotti del cracking passano ad una prima colonna di distillazione dove, dal fondo, si raccoglie la frazione pesante (olio combustibile) che, essendo non trattabile nell'impianto, non viene riciclata.

Dalla testa escono i prodotti gassosi che, dopo raffreddamento, separano una parte liquida costituita dal vapore d'acqua condensato e da idrocarburi C7-C9 (benzina pesante) che invece può essere riciclata.

La frazione rimasta gassosa viene compressa a 35 kg/cm² in modo da riuscire in un successivo separatore a separare gli idrocarburi gassosi (C1-C4) dagli idrocarburi leggeri liquidi (benzina leggera C5-C6) che vengono anch'essi riciclati.

In successione i gas vengono fatti passare nella colonna di desolfurazione/decarbonatazione (dove subiscono un lavaggio alcalino) e in quella di essiccazione.

Quest'ultimo processo si effettua per evitare la formazione del ghiaccio nei successivi trattamenti a bassa temperatura. L'umidità viene eliminata facendo raffreddare a T ambiente il gas compresso e facendolo passare attraverso un adsorbente solido (allumina, bauxite o gel di silice).

Il prodotto essiccato viene liquefatto per poi passare in una prima colonna di distillazione frazionata.

Dal fondo vengono raccolti i C3-C4 che possono essere separati fra loro in una successiva distillazione (non raffigurata).

Dalla testa escono gli idrocarburi C2 cioè etilene, etano e acetilene.

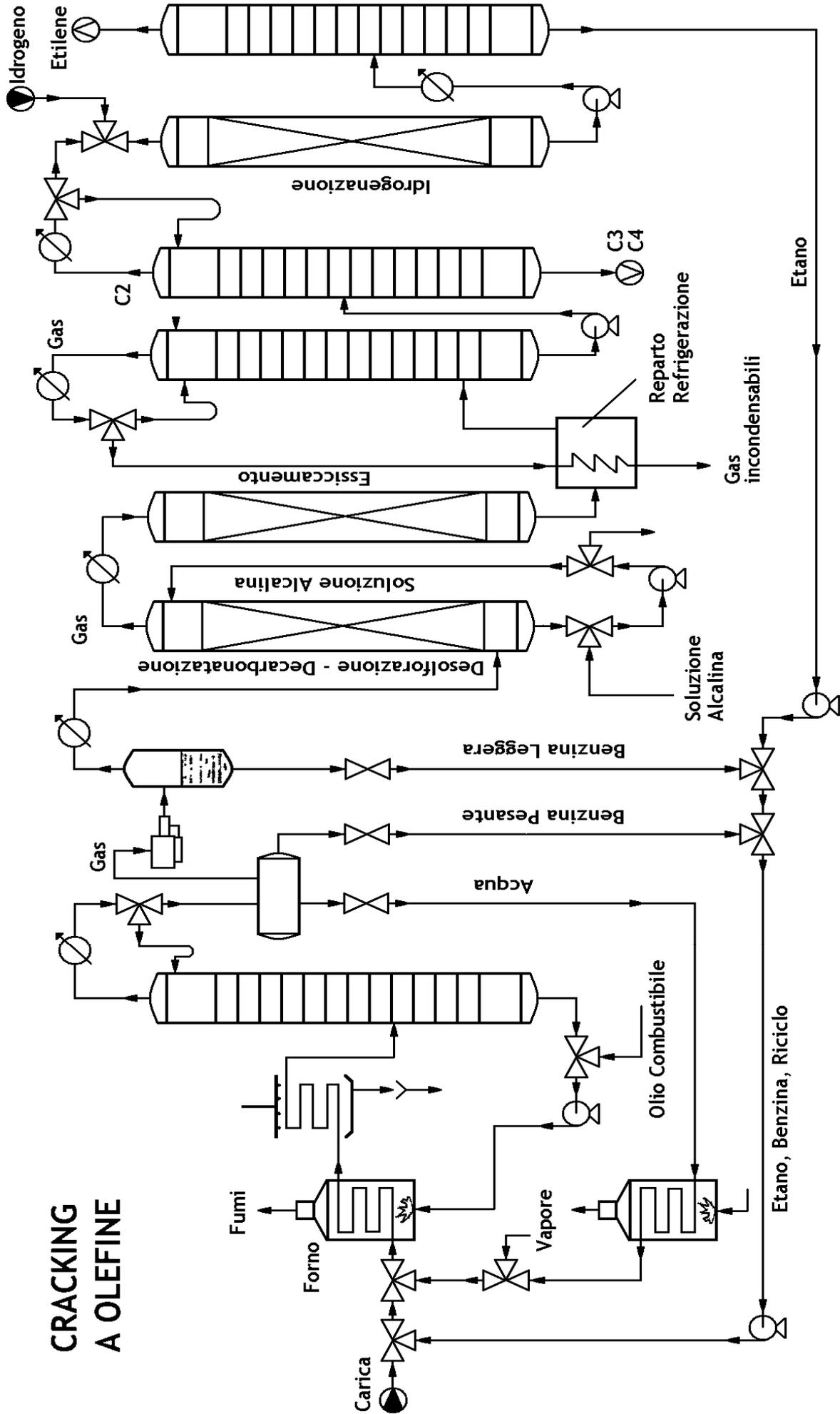
Allo scopo di ottenere la massima resa in etilene, questa miscela viene idrogenata in condizioni controllate (P = 20 atm; T = 150-200°C, catalizzatori selettivi come rame-ossido di molibdeno oppure nichel-ossido di cromo) in modo da minimizzare la produzione di etano.

L'ultima fase del processo consiste nella separazione in colonna fra etilene e residui di etano, basandosi sul loro punto di ebollizione molto diverso (-170° e - 88°C a pressione ambiente).

Notare che in nessuna delle colonne di frazionamento dell'impianto viene eseguito strippaggio.

Non rappresentata nell'impianto, ma da tenere sempre presente, è una successiva fase di demetanizzazione, necessaria se si vuole ottenere etilene puro per l'industria chimica organica.

CRACKING A OLEFINE



Reforming catalitico e separazione aromatici

Il processo di reforming catalitico ha lo scopo di cambiare la natura degli idrocarburi convertendo principalmente gli idrocarburi alifatici e cicloalifatici in aromatici, il cui N.O. è nettamente superiore.

Questo processo costituisce la più abbondante fonte di idrocarburi aromatici, utilizzati sia come benzine sia come fonte di intermedi per l'industria chimica, ma anche di grandi quantità di H₂.

Un impianto di cracking è quindi un complesso per la produzione di aromatici, un insieme di unità di processo in grado di convertire la naphta di petrolio e la benzina di pirolisi (pygas) negli intermedi chimici fondamentali Benzene, Toluene e Xileni (BTX).

Il benzene è un intermedio chimico molto versatile, utilizzato nei processi di fabbricazione di oltre 250 prodotti diversi. Con il nome xileni invece si indica un gruppo di 4 isomeri corrispondenti alla frazione C₈: i dimetilbenzene orto, meta e para e l'etilbenzene. Possono essere venduti mescolati (utilizzo come solventi), ma oggi si preferisce separarli nell'impianto. L'isomero più importante è il para-xilene utilizzato nella fabbricazione di resine poliestere (fibre, pellicole e resine da stampaggio). Negli ultimi anni pre-crisi il mercato del poliestere ha raggiunto rassi di incremento annuo del 10-15% grazie alla diffusione dei contenitori per bevande in PET (polietilentereftalato). Questa espansione ha condizionato anche gli impianti che stiamo studiando in quanto ora il toluene prodotto viene quasi completamente indirizzato ad un processo di disproporzionamento per produrre ulteriori quantità di benzene e xilene.

In definitiva si può dire che oggi gli impianti sono progettati per massimizzare la produzione di benzene e p-xilene

L'alimentazione

Un impianto di reforming può essere alimentato da una qualsiasi di queste correnti:

- Naphta da prima distillazione (cioè dal topping)
- Naphta da hydrocracking
- Benzina di pirolisi (o "pygas")
- Olio leggero di coking
- GPL

La naphta copre circa il 70 % del mercato, il pygas il 25%.

Il pygas è un sottoprodotto di impianti di produzione dell'etilene (steam cracking). E' una miscela naftenica con elevato contenuto aromatico (XTB).

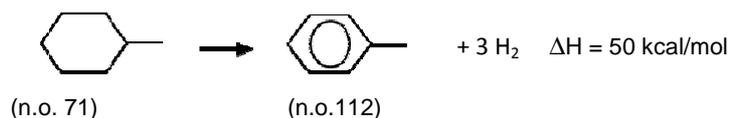
Olio di coking è il distillato del trattamento del litantrace (carbone con circa il 70% di C minerale) negli impianti per la produzione di coke per altoforni (cokerie).

Negli impianti volti alla separazione degli aromatici si possono usare come alimentazione anche miscele di xileni.

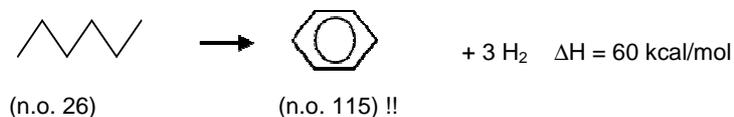
Le Reazioni

Main Reactions

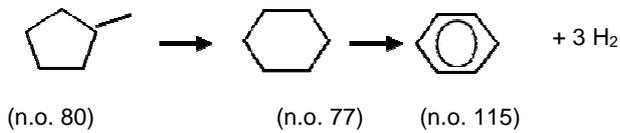
Aromatizzazioni



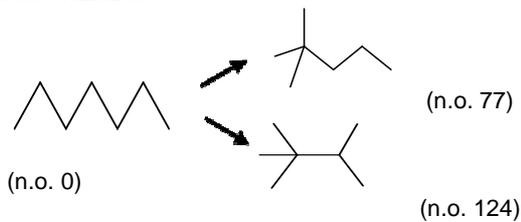
Deidrociclizzazioni



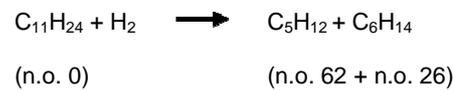
Riarrangiamento cicloalcani ramificati



Isomerizzazioni

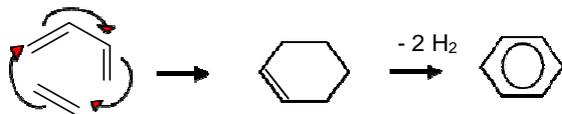


Idrocracking Alcani e Cicloalcani



Side reactions

Ciclizzazione dieni e olefine



Descrizione del processo

La carica, trattata con idrogeno, viene mescolata con il gas di riciclo, anch'esso ricco in idrogeno e riscaldata in uno scambiatore dall'effluente del reattore.

La miscela di alimentazione viene quindi portata alla temperatura di reazione in un forno e inviata alla sezione di reazione. Questa è generalmente formata da quattro reattori adiabatici a flusso radiale disposti in serie in senso verticale.

Mentre il catalizzatore fluisce verso il basso per forza di gravità, la carica fluisce radialmente lungo letti catalitici anulari.

Data la prevalenza di reazioni endotermiche è necessario riscaldare la carica ad ogni passaggio fra un reattore e l'altro; appositi forni intermedi provvedono a riportarla alla temperatura di reazione.

Il gas dei forni è solitamente utilizzato anche per produrre vapore.

L'effluente dell'ultimo reattore è sottoposto a scambio termico con la miscela di reazione, raffreddato e separato in composti liquidi e gassosi in un serbatoio di separazione.

La fase vapore è ricca in idrogeno, una parte di essa viene compressa e inviata ai reattori per il riciclo.

Il rimanente gas viene compresso e mescolato alla fase liquida del separatore

Una progettazione ideale di questa sezione consente di ottenere le prestazioni desiderate.

Il prodotto liquido viene poi inviato dalla sezione di recupero ad una colonna di rettifica per la stabilizzazione, dove i componenti saturi leggeri vengono separati dal riformato ricco in aromatici.

Dopo un certo periodo sul catalizzatore si formano dei depositi di coke per cui si rende necessario un suo passaggio nel rigeneratore.

Il catalizzatore viene estratto dal fondo dell'ultimo reattore ed inviato alla sommità del rigeneratore.

Scendendo lungo il rigeneratore i depositi carboniosi vengono bruciati, l'umidità e il cloro si riconducono ai livelli ottimali.

Essendo reattori e rigeneratori separati, essi possono lavorare in condizioni separate ottimali. Si può inoltre interrompere l'attività del rigeneratore, per manutenzione, senza interrompere le lavorazioni nei reattori e nella sezione di recupero.

Nei reattori si verifica una perdita di resa volumetrica liquida dovuta all'aumento di densità del prodotto (aromatici) ed a una vaporizzazione degli alifatici lineari (prodotti meno pregiati) generati da reazioni cracking.

Grazie all'utilizzo di reattori a basse pressioni (3,5 atm) e allo sviluppo di catalizzatori selettivi le rese volumetriche sono drasticamente aumentate negli anni sino a raggiungere (in funzione delle diverse alimentazioni) valori compresi fra 80 e 100%.

I Catalizzatori

Il processo di Platforming CCR (Continuous Catalytic Reformer) è attualmente quello usato in tutte le raffinerie ed impianti petrolchimici.

I catalizzatori per reforming come detto devono essere capaci di catalizzare reazioni di isomerizzazioni e reazioni di deidrogenazione.

Il catalizzatore di isomerizzazione deve essere blando, altrimenti favorirebbe troppo le reazioni di cracking (non desiderate).

Quello più usato è composto da Pt depositato su allumina. Il Pt è costoso, ma si recupera e si rigenera in maniera egregia. Tuttavia, anche se il Pt è un blando catalizzatore, nelle condizioni di processo comporterebbe isomerizzazione e deidrogenazione fino alla formazione di anelli aromatici condensati (gli IPA, idrocarburi policiclici aromatici), che avvelenano il catalizzatore e non sono il prodotto desiderato. Per bloccare questa reazione si può ovviare aggiungendo H₂, in modo che per il principio di Le Chatelier la reazione di deidrogenazione non sia troppo favorita. (ad es. benzene C₆H₆ rapporto H/C = 1; Benzopirene C₁₉H₁₁ rapporto H/C 0,58)

Le condizioni operative per il reforming catalitico sono: $T = 400-500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 3.5\text{ atm}$, $H_2/\text{carica (moli)} = 2/1$ Così si ottengono solo aromatici a bassa m.m., e poche paraffine lineari.

Separazione Aromatici

Si procede in due fasi:

Nella prima si separano gli aromatici dagli alifatici (vedi Processo al Solfolano)

Nella seconda si separano tra loro gli aromatici (Rettifica in Colonne a Piatti in serie)

Temperature di ebollizione idrocarburi (°C)

Benzene	80
Cicloesano	81
Toluene	111
o-xilene	144
p-xilene	138
m-xilene	139
Etil benzene	136
Stirene	145
n-eptano	70
n-ottano	98

Temperature di ebollizione di alcuni solventi e densità

	T.eb (°C)	d(g/ml)
Dimetil solfossido	190	1.12
Solfolano	286	1.26
Formilmorfolina	243	1.15
Acqua	100	1.00
Dietilenglicol	245	1.05

Queste tabelle ci dicono che i BTX si distillano facilmente e facilmente si separano da etilbenzene e stirene. 11 °C di differenza nella T_{eb} invece sono troppo pochi per separare etilbenzene e stirene. Servirebbero colonne con troppi piatti. Inoltre, lo stirene ha problemi di stabilità, e tende a polimerizzare (a T ca. 600 °C polimerizzazione sfavorita dal $T\Delta S$, $\Delta G > 0$, a T ca. 25 °C $\Delta G < 0$ ma cinetica di polimerizzazione molto lenta, a T ca. 140 °C $\Delta G < 0$ e cinetica di polimerizzazione veloce).

La soluzione è distillare sottovuoto. Questo consente di abbassare la T di ebollizione a ca 90 °C (cinetica di polimerizzazione abbastanza lenta).

The Sulfolane process

Application

The Sulfolane process combines liquid-liquid extraction with extractive distillation to recover high purity aromatics from hydrocarbon mixtures, such as reformed petroleum naphtha (reformate), pyrolysis gasoline (pygas), or coke oven light oil (COLO).

Contaminants that are the most difficult to eliminate in the extraction section are easiest to eliminate in the extractive distillation section and vice versa. This hybrid combination of techniques allows Sulfolane units to process feedstocks of much broader boiling range than would be possible by either technique alone.

A single Sulfolane unit can be used for simultaneous recovery of high-purity C₆-C₉ aromatics, with individual aromatic components recovered downstream by simple fractionation.

The Sulfolane process takes its name from the solvent used: tetrahydrothiophene 1, 1-dioxide, or "sulfolane."

Sulfolane (boiling point 285 °C, density 1,261 g/ml) was developed as a solvent by Shell Oil Company in the early 1960s and is still the most efficient solvent available for the recovery of aromatics. Most extraction units can be made to operate at high purity and recovery by circulating more and more solvent.

Because the sulfolane solvent exhibits higher selectivity and capacity for aromatics than any other commercial extraction solvent, Sulfolane units operate at the lowest available solvent-to-feed ratio for any given reformate feedstock. Therefore, for reformate applications, a Sulfolane unit is less expensive to build and operate than any other type of extraction unit.

A Sulfolane unit is usually incorporated within an aromatics complex to recover high-purity benzene and toluene products from reformate.

In a modern, fully integrated aromatic complex, the Sulfolane unit is located downstream of the reformate splitter column.

The C₆-C₇ fraction from the overhead of the reformate splitter is fed to the Sulfolane unit.

The aromatic extract from the Sulfolane unit is clay treated to remove trace olefins, and individual benzene and toluene products are recovered by simple fractionation.

The raffinate from the Sulfolane unit is usually blended into the gasoline pool or used for cracker feedstock.

Benzene is usually recovered by extraction or extractive distillation in order to meet purity specifications for petrochemical applications.

Toluene is extracted for direct use in petrochemical applications and is usually extracted before being fed to a dealkylation or disproportionation unit for production of additional benzene and xylenes.

Modern CCR (Continuous Catalytic Reforming) Platforming units operate at such high severity that the C₈+ fraction of the reformate does not contain any significant amount of nonaromatic impurities and may be sent directly to the xylenes recovery section of the plant without extraction.

However, the C₈+ fraction of pygas and COLO streams contains significant amounts of nonaromatics impurities and, therefore, must be extracted before either being recovered as mixed xylenes or sent to xylene recovery.

Process description

Fresh feed enters the extractor and flows upward, countercurrent to a stream of lean solvent. As the feed flows through the extractor, aromatics are selectively dissolved in the solvent.

A raffinate stream, very low in aromatics content, is withdrawn from the top of the extractor.

The rich solvent, loaded with aromatics, exits the bottom of the extractor and enters the stripper.

The nonaromatics components having volatilities higher than that of benzene are completely separated from the solvent by extractive distillation and removed overhead along with a small quantity of aromatics.

This overhead stream is recycled to the extractor where the light nonaromatics displace the heavy nonaromatics from the solvent phase leaving the bottom of the extractor.

The bottoms stream from the stripper, substantially free of nonaromatic impurities, is sent to the recovery column, where the aromatic product is separated from the solvent.

Because of the large difference in boiling point between the sulfolane solvent and the heaviest aromatic component, this separation is accomplished easily, with minimal energy input.

To minimize solvent temperatures, the recovery column is operated under vacuum.

Lean solvent from the bottom of the recovery column is returned to the extractor.

The extract is recovered overhead and sent on to distillation columns downstream for recovery of the individual benzene and toluene products.

The raffinate stream exits the top of the extractor and is directed to the raffinate wash column.

In the wash column, the raffinate is contacted with water to remove dissolved solvent.

The solvent-rich water is vaporized in the water stripper by exchange with hot circulating solvent and then used as stripping steam in the recovery column.

Accumulated solvent from the bottom of the water stripper is pumped back to the recovery column.

The raffinate product exits the top of the raffinate wash column.

The amount of Sulfolane solvent retained in the raffinate is negligible.

Under normal operating conditions, the Sulfolane solvent undergoes only minor oxidative degradation.

A small solvent regenerator is included in the design of the unit as a safeguard against the possibility of air leaking into the unit.

During normal operation, a small slip-stream of circulating solvent is directed to the solvent regenerator for removal of oxidized solvent.

The extract product from a Sulfolane unit may contain trace amounts of olefins and other impurities which would adversely affect the acid wash color tests of the final benzene and toluene products.

To eliminate these trace impurities, the extract is clay treated prior to fractionation.

Clay treating is done at very mild conditions and clay consumption is minimal.

The treated extract is directed to the aromatics fractionation section where high-purity benzene, toluene, and sometimes mixed xylenes are recovered.

Precess performance

The performance of the Sulfolane process has been well demonstrated in more than 129 operating units.

The recovery of benzene exceeds 99.9 %, and recovery of toluene is typically 99.8 %.

The Sulfolane process is also efficient at recovery of heavier aromatics if necessary. Typical recovery of xylenes exceeds 98%.

Sulfolane units routinely produce a benzene product with a 5.5°C solidification point or better, and many commercial units produce benzene containing less than 100 ppm nonaromatic impurities.

The toluene and C₈ aromatics products from a Sulfolane unit are also of extremely high purity.

In fact, the ultimate purity of all of the aromatic products is usually more dependent on the design and proper operation of the downstream fractionation section than on the extraction efficiency of the Sulfolane unit itself.

The purity and recovery performance of an aromatics extraction unit is largely a function of energy consumption. In general, higher solvent circulation rates result in better performance, but at the expense of higher energy consumption.

The Sulfolane process demonstrates the lowest energy consumption of any commercial aromatics extraction technology.

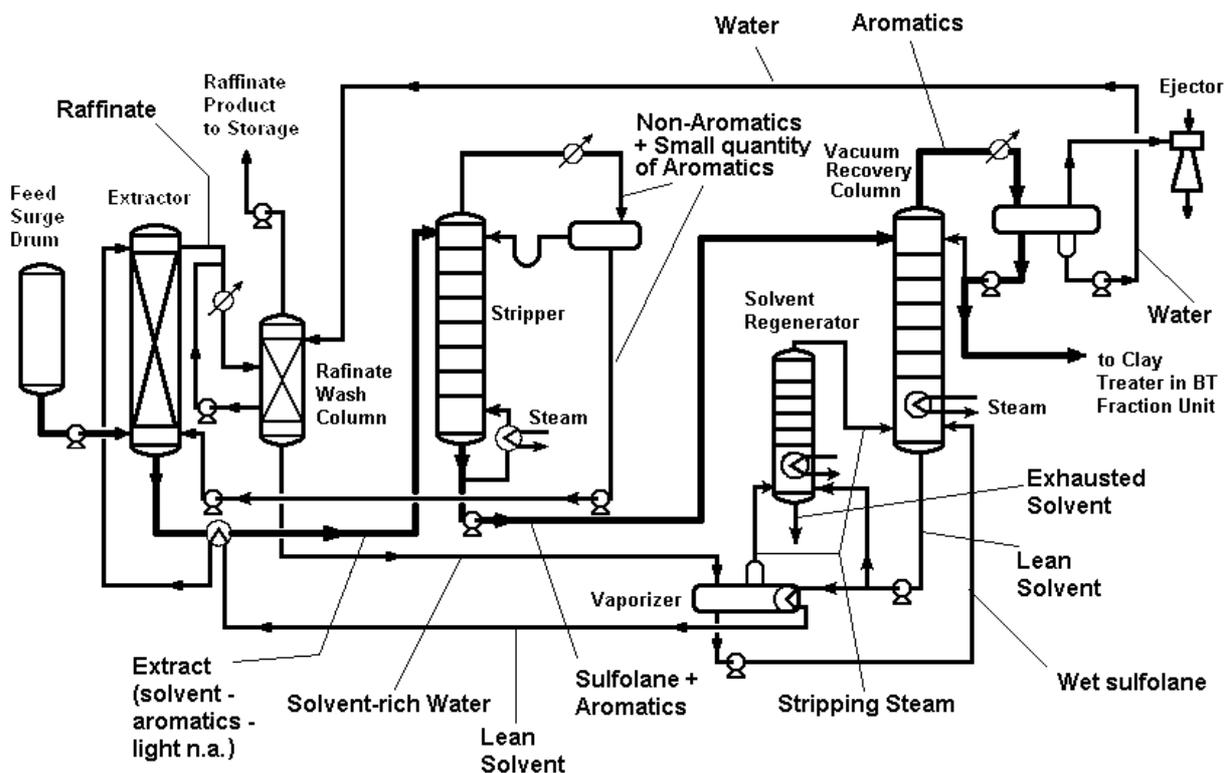
A typical Sulfolane unit consumes 275-300 kcal of energy per kilogram of extract produced, even when operating at 99.99 % benzene purity and 99.95 % recovery.

Sulfolane units are also designed to efficiently recover solvent for recycle within the unit.

Expected solution losses of Sulfolane solvent are less than 5 ppm of the fresh feed rate to the unit.

Sulfolane is the most widely used solvent for aromatics extraction and a readily available commodity chemical. There are no cosolvents or proprietary additives. In addition sulfolane does not contain nitrogen which can be harmful to catalysts in downstream process units.

Sulfolane Process



Catalytic reforming



A catalytic reformer unit in a petroleum refinery
On the left Reactors, on the right ovens

Catalytic reforming is a chemical process used to convert petroleum refinery naphthas, typically having low octane ratings, into high-octane liquid products called **reformates** which are components of high-octane gasoline. Basically, the process re-arranges the hydrocarbon molecules in the naphtha feedstocks as well as breaking some of the molecules into smaller molecules. The overall effect is that the product reformate contains hydrocarbons with more complex molecular shapes having higher octane values than the hydrocarbons in the naphtha feedstock. In so doing, the process separates hydrogen atoms from the hydrocarbon molecules and produces very significant amounts of byproduct hydrogen gas for use in a number of the other processes involved in a modern petroleum refinery. Other byproducts are small amounts of methane, ethane, propane, and butanes.

This process is quite different from and not to be confused with the catalytic steam reforming process used industrially to produce various products such as hydrogen, ammonia, and methanol from natural gas, naphtha or other petroleum-derived feedstocks. Nor is this process to be confused with various other catalytic reforming processes that use methanol or biomass-derived feedstocks to produce hydrogen for fuel cells or other uses.

In the 1940s, Vladimir Haensel, a research chemist working for Universal Oil Products (UOP), developed a catalytic reforming process using a catalyst containing platinum. Haensel's process was subsequently commercialized by UOP in 1949 for producing a high octane gasoline from low octane naphthas and the UOP process became known as the Platforming process.

In the following years, many other versions of the process have been developed by some of the major oil companies and other organizations. Among those the CCR Platforming, a Platforming version, designed for continuous catalyst regeneration, developed by UOP as well. "Octanizing" is the name of a catalytic reforming version developed by Axens, a subsidiary of Institut français du pétrole (IFP), also designed for continuous catalyst regeneration.

Today, the large majority of gasoline produced worldwide is derived from the catalytic reforming process.

Feedstocks

A petroleum refinery includes many unit operations and unit processes. The first unit operation in a refinery is the continuous distillation of the petroleum crude oil being refined (topping). The overhead liquid distillate is called naphtha and will become a major component of the refinery's gasoline (petrol) product after it is further processed through a catalytic hydrodesulfurizer to remove sulfur-containing hydrocarbons and a catalytic reformer to reform its hydrocarbon molecules into more complex molecules with a higher octane rating value. The naphtha is a mixture of very many different hydrocarbon compounds. It has an initial boiling point of about 35°C and a final boiling point of about 200°C, and it contains paraffins, naphthenes (cyclic paraffins) and aromatic hydrocarbons ranging from those containing 4 carbon atoms to those containing about 10 or 11 carbon atoms.

The naphtha from the crude oil distillation is often further distilled to produce a "light" naphtha containing most (but not all) of the hydrocarbons with 6 or fewer carbon atoms and a "heavy" naphtha containing most (but not all) of the hydrocarbons with more than 6 carbon atoms. The heavy naphtha has an initial boiling point of about 140 to 150 °C and a final boiling point of about 190 to 205 °C. The naphthas derived from the distillation of crude oils are referred to as "straight-run" naphthas.

It is the straight-run heavy naphtha that is usually processed in a catalytic reformer because the light naphtha has molecules with 6 or fewer carbon atoms which, when reformed, tend to crack into butane and lower molecular weight hydrocarbons which are not useful as high-octane gasoline blending components.

It should be noted that there are a great many petroleum crude oil sources worldwide and each crude oil has its own unique composition or "assay". Also, not all refineries process the same crude oils and each refinery produces its own straight-run naphthas with their own unique initial and final boiling points. In other words, naphtha is a generic term rather than a specific term.

The table just below lists some fairly typical straight-run heavy naphtha feedstocks, available for catalytic reforming, derived from various crude oils. It can be seen that they differ significantly in their content of paraffins, naphthenes and aromatics:

Typical Heavy Naphtha Feedstocks				
Crude oil name ⇒ Location ⇒	Barrow Island Australia	Mutineer-Exeter Australia	CPC Blend Kazakhstan	Draugen North Sea
Initial boiling point, °C	149	140	149	150
Final boiling point, °C	204	190	204	180
Paraffins, liquid volume %	46	62	57	38
Naphthenes, liquid volume %	42	32	27	45
Aromatics, liquid volume %	12	6	16	17

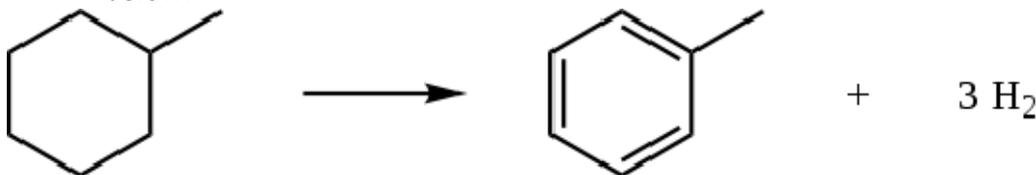
The reaction chemistry

There are many chemical reactions that occur in the catalytic reforming process, all of which occur in the presence of a catalyst and a high partial pressure of hydrogen. Depending upon the type or version of catalytic reforming used as well as the desired reaction severity, the reaction conditions range from temperatures of about 495 to 525 °C and from pressures of about 5 to 45 atm.

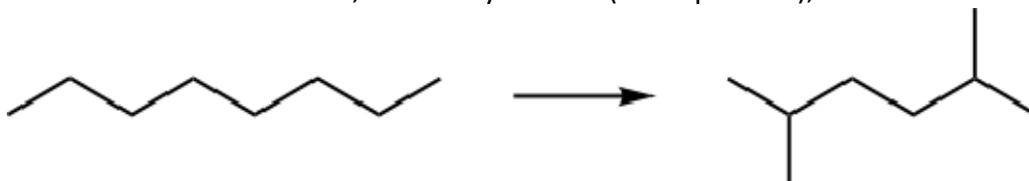
The commonly used catalytic reforming catalysts contain noble metals such as platinum and/or rhenium, which are very susceptible to poisoning by sulfur and nitrogen compounds. Therefore, the naphtha feedstock to a catalytic reformer is always pre-processed in a hydrodesulfurization unit which removes both the sulfur and the nitrogen compounds.

The four major catalytic reforming reactions are:

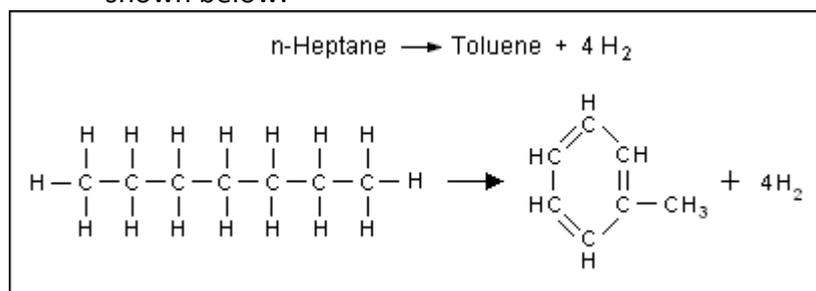
1: The dehydrogenation of naphthenes to convert them into aromatics as exemplified in the conversion methylcyclohexane (a naphthene) to toluene (an aromatic), as shown below:



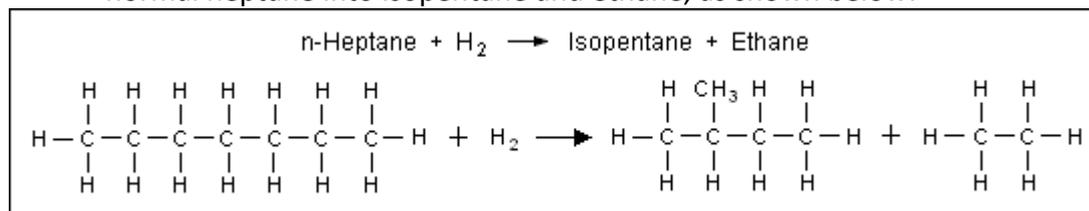
2: The isomerization of normal paraffins to isoparaffins as exemplified in the conversion of normal octane to 2,5-Dimethylhexane (an isoparaffin), as shown below:



3: The dehydrogenation and aromatization of paraffins to aromatics (commonly called dehydrocyclization) as exemplified in the conversion of normal heptane to toluene, as shown below:



4: The hydrocracking of paraffins into smaller molecules as exemplified by the cracking of normal heptane into isopentane and ethane, as shown below:



The hydrocracking of paraffins is the only one of the above four major reforming reactions that consumes hydrogen. The isomerization of normal paraffins does not consume or produce hydrogen. However, both the dehydrogenation of naphthenes and the dehydrocyclization of paraffins produce hydrogen. The overall net production of hydrogen in the catalytic reforming of petroleum naphthas ranges from about 50 to 200 cubic meters of hydrogen gas (at 0 °C and 1 atm) per cubic meter of liquid naphtha feedstock. In many petroleum refineries, the net hydrogen produced in catalytic reforming supplies a significant part of the hydrogen used elsewhere in the refinery (for example, in hydrodesulfurization processes). The hydrogen is also necessary in order to hydrogenolyze any polymers that form on the catalyst.

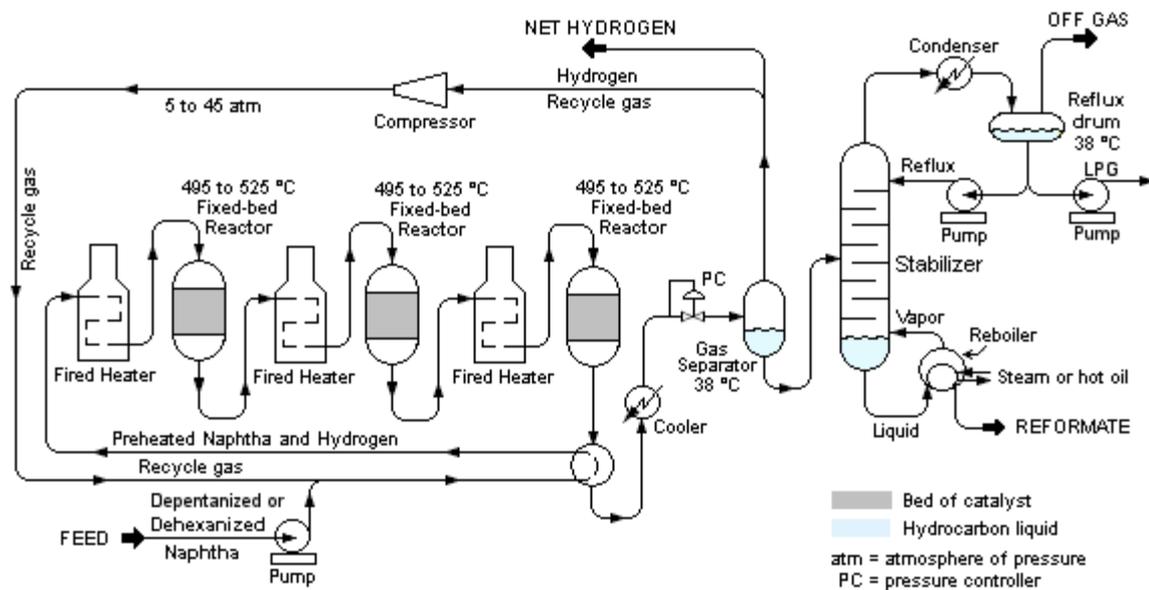
SSR Process description

The most commonly used type of catalytic reforming is referred to as a semi-regenerative catalytic reformer (SRR). This unit has three reactors, each with a fixed bed of catalyst, and all of the catalyst is regenerated *in situ* during routine catalyst regeneration shutdowns which occur approximately once each 6 to 24 months.

Some catalytic reforming units have an extra *spare* or *swing* reactor and each reactor can be individually isolated so that any one reactor can be undergoing *in situ* regeneration while the other reactors are in operation. When that reactor is regenerated, it replaces another reactor which, in turn, is isolated so that it can then be regenerated. Such units, referred to as *cyclic* catalytic reformers, are not very common. Cyclic catalytic reformers serve to extend the period between required shutdowns.

The latest and most modern type of catalytic reformers are called continuous catalyst regeneration reformers (CCR). Such units are characterized by continuous *in-situ* regeneration of part of the catalyst in a special regenerator, and by continuous addition of the regenerated catalyst to the operating reactors. The installation and use of CCR units is rapidly increasing.

The process flow diagram below depicts a typical semi-regenerative catalytic reforming unit.



Schematic diagram of a typical semi-regenerative catalytic reformer unit in a petroleum refinery

The liquid feed (at the bottom left in the diagram) is pumped up to the reaction pressure (5 to 45 atm) and is joined by a stream of hydrogen-rich recycle gas.

The resulting liquid-gas mixture is preheated by flowing through a heat exchanger. The preheated feed mixture is then totally vaporized and heated to the reaction temperature (495 to 520 °C) before the vaporized reactants enter the first reactor.

As the vaporized reactants flow through the fixed bed of catalyst in the reactor, the major reaction is the dehydrogenation of naphthenes to aromatics which is highly endothermic and results in a large temperature decrease between the inlet and outlet of the reactor.

To maintain the required reaction temperature and the rate of reaction, the vaporized stream is reheated in the second fired heater before it flows through the second reactor. The temperature again decreases across the second reactor and the vaporized stream must again be reheated in the third fired heater before it flows through the third reactor.

As the vaporized stream proceeds through the three reactors, the reaction rates decrease and the reactors therefore become larger. At the same time, the amount of reheat required between the reactors becomes smaller. Usually, three reactors are all that is required to provide the desired performance of the catalytic reforming unit.

Some installations use three separate fired heaters as shown in the schematic diagram and some installations use a single fired heater with three separate heating coils.

The hot reaction products from the third reactor are partially cooled by flowing through the heat exchanger where the feed to the first reactor is preheated and then flow through a water-cooled heat exchanger before flowing through the pressure controller (PC) into the gas separator.

Most of the hydrogen-rich gas from the gas separator vessel returns to the suction of the recycle hydrogen gas compressor and the net production of hydrogen-rich gas from the reforming

reactions is exported for use in the other refinery processes that consume hydrogen (such as hydrodesulfurization units and/or a hydrocracker unit).

The liquid from the gas separator vessel is routed into a fractionating column commonly called a *stabilizer*. The overhead offgas product from the stabilizer contains the byproduct methane, ethane, propane and butane gases produced by the hydrocracking reactions and it may also contain some small amount of hydrogen. That offgas is routed to the refinery's central gas processing plant for removal and recovery of propane and butane. The residual gas after such processing becomes part of the refinery's fuel gas system.

The bottoms product from the stabilizer is the high-octane liquid reformate that will become a component of the refinery's product gasoline.

Catalysts and mechanisms

Most catalytic reforming catalysts contain platinum or rhenium on a silica or silica-alumina support base, and some contain both platinum and rhenium. Fresh catalyst is chlorided (chlorinated) prior to use.

The noble metals (platinum and rhenium) are considered to be catalytic sites for the dehydrogenation reactions and the chlorinated alumina provides the acid sites needed for isomerization, cyclization and hydrocracking reactions.

The activity (i.e., effectiveness) of the catalyst in a semi-regenerative catalytic reformer is reduced over time during operation by carbonaceous coke deposition and chloride loss. The activity of the catalyst can be periodically regenerated or restored by in situ high temperature oxidation of the coke followed by chlorination. As stated earlier herein, semi-regenerative catalytic reformers are regenerated about once per 6 to 24 months.

Normally, the catalyst can be regenerated perhaps 3 or 4 times before it must be returned to the manufacturer for reclamation of the valuable platinum and/or rhenium content.

CCR Process description

Hydrotreated naphtha feed is combined with recycle hydrogen gas and heat exchanged against reactor effluent. The combined feed is then raised to reaction temperature in the charge heater and sent to the reactors.

Typically four adiabatic, radial-flow reactors are arranged in one or more vertical stacks. Catalyst flows vertically by gravity down the stack, while the charge flows radially across the annular catalyst beds. The predominant reactions are endothermic, so an interheater is used between each reactor to reheat the charge to reaction temperature. Flue gas from the fired heaters is typically used to generate high pressure steam.

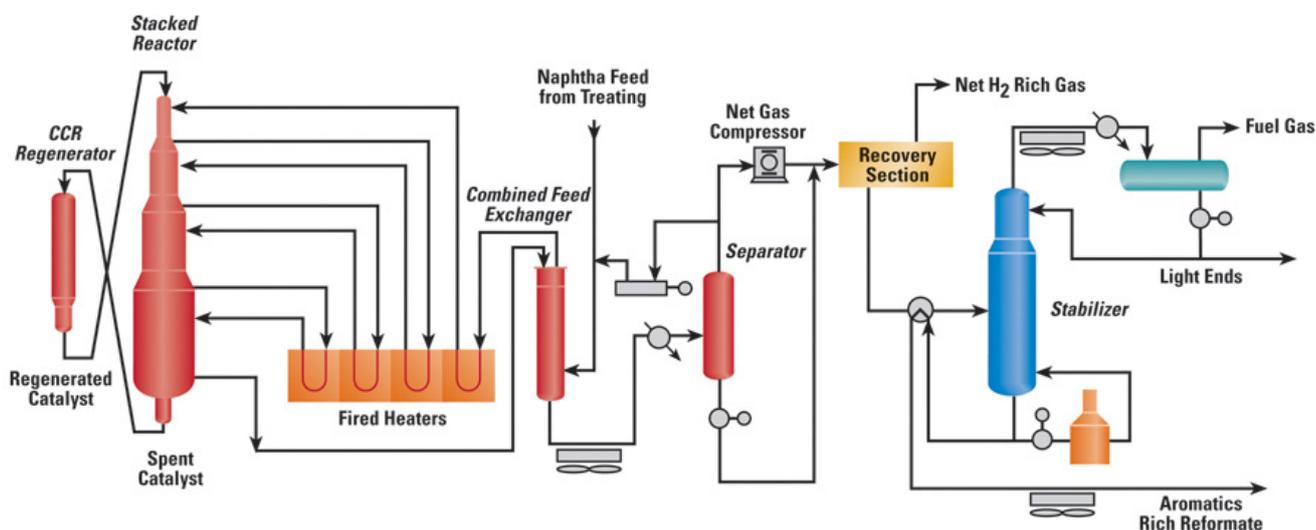
The effluent from the last reactor is heat exchanged against combined feed, cooled and split into vapor and liquid products in a separator. The vapor phase is rich in hydrogen. A portion of the gas

is compressed and recycled back to the reactors. The hydrogen-rich net gas is compressed and charged together with the separator liquid to the product recovery section. From this section liquid from the recovery section is sent to a stabilizer where light hydrocarbons are removed from the aromatics rich reformat product.

Over time coke builds up on the Platforming catalyst at reaction conditions. Partially deactivated catalyst is continually withdrawn from the bottom of the reactor stack and transferred to the regenerator section. The catalyst flows down through the regenerator where the carbon is burned off and the moisture and chloride levels are adjusted. Regenerated catalyst is lifted with hydrogen to the top of the reactor stack. Because the reactor and regenerator sections are separate, each can operate at its own optimum conditions. In addition, the regenerator section can be temporarily shut down for maintenance without affecting the operation of the reactor and product recovery sections.

Great advances have been made over the last two decades in coupling improved catalyst with operating conditions. For example, at reactor operating pressures of 3.5 kg/cm², which are typical of UOP's latest designs, the selectivities of the more difficult reactions are clearly better. For heavier paraffin species and heavy 5-membered and 6-membered naphthene ring species selectivities range from 80 to 100%. Thus, through pressure reduction and using current catalyst technology, effective progress has been made toward closing the actual-to-theoretical yield gap.

The lower pressures used to increase the selectivity causes the rate of coke formation on the catalyst to rapidly increase. But the new designed regenerators easily burn the coke and recondition the catalyst.

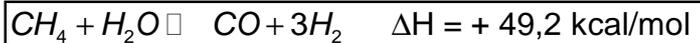


METANOLO - 1

Si prepara industrialmente mediante sintesi da ossido di carbonio e idrogeno



a) La miscela idrogeno/ossido di carbonio proviene dal cracking del metano che si può ottenere utilizzando acqua



b) La composizione stechiometrica del gas di cracking non corrisponde a quella della miscela di sintesi (idrogeno-ossido di carbonio 3 a 1 invece di 2 a 1)

Viene inserita nel reattore dell'anidride carbonica per ottenere il corretto rapporto stechiometrico

{ in realtà si opera con un leggero eccesso di idrogeno: 2,2 a 1 }



{Esistono altri modi per produrre la miscela CO-idrogeno:

1) reforming del metano con ossigeno

2) gassificazione del carbone con vapore d'acqua

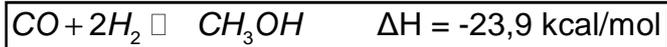
Entrambi i metodi sono utilizzati. Danno un rapporto di idrogeno inferiore, che va quindi aumentato per la produzione del metanolo.

Se nel metodo 1) si utilizza aria invece di ossigeno puro si ottiene una miscela contenente anche azoto che è particolarmente adatta alla sintesi dell'ammoniaca [è un processo con molte similitudini con quello del metanolo. Sovente i due impianti si trovano abbinati nello stesso complesso- VEDI AVANTI PARTE AMMONIACA]}

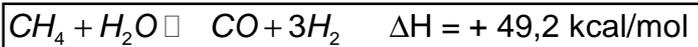
- c) La reazione di sintesi del metanolo è esotermica, quindi le rese termodinamiche aumentano con il diminuire della temperatura.
Si ha $\Delta G^\circ = 0$ per $T = 140^\circ\text{C}$
- d) A queste T la reazione non avviene per motivi cinetici.
Neppure la presenza di catalizzatori è di molto aiuto.
E' perciò necessario operare a T più elevate ($350-400^\circ\text{C}$) con rese inferiori.
- e) Dal bilancio stechiometrico si capisce che è conveniente operare a P elevate (200-300 atm, ma anche 400-500)
- f) Si usa come catalizzatore $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$
E' molto sensibile ai veleni (vedi cat. Ammoniaca) [zolfo, arsenico, fosforo, cloro, CO, acetilene]
- g) In queste condizioni le rese raggiungono al massimo il 20-25% in metanolo.
Nel gas uscente dal reattore saranno quindi presenti i reagenti non convertiti (CO e H_2) nonché alcuni prodotti (alcol superiori, eteri, aldeidi, chetoni) in piccole quantità
- h) CO e idrogeno si possono separare per raffreddamento ($T_{\text{eb}} \text{ metanolo} = 65^\circ\text{C}$).
Le altre impurezze si possono eliminare per estrazione o distillazione frazionata
- i) L'ossido di carbonio forma con il ferro un complesso molto stabile, il ferropentacarbonile $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^{+2/+3}$
Per evitare fenomeni corrosivi quindi è necessario costruire e tubazioni e il reattore in un acciaio speciale al Cromo-Molibdeno-Vanadio.

METANOLO - 2

Si prepara industrialmente mediante sintesi da ossido di carbonio e idrogeno



a) La miscela idrogeno/ossido di carbonio proviene dal cracking del metano che si può ottenere utilizzando acqua



Reazione in fase gassosa

b) La composizione stechiometrica del gas di cracking non corrisponde a quella della miscela di sintesi (idrogeno-ossido di carbonio 3 a 1 invece di 2 a 1)

Viene inserita nel reattore dell'anidride carbonica per ottenere il corretto rapporto stechiometrico { in realtà si opera con un leggero eccesso di idrogeno: 2,2 a 1 }



{Esistono altri modi per produrre la miscela CO-idrogeno:

- 1) reforming del metano con ossigeno
- 2) gassificazione del carbone con vapore d'acqua

Entrambi i metodi sono utilizzati. Danno un rapporto di idrogeno inferiore, che va quindi aumentato per la produzione del metanolo.

Se nel metodo 1) si utilizza aria invece di ossigeno puro si ottiene una miscela contenente anche azoto che è particolarmente adatta alla sintesi dell'ammoniaca [è un processo con molte similitudini con quello del metanolo. Sovente i due impianti si trovano abbinati nello stesso complesso- VEDI AVANTI PARTE AMMONIACA]}

c) La reazione di sintesi del metanolo è esotermica, quindi le rese termodinamiche aumentano con il diminuire della temperatura.

Si ha $\Delta G^\circ = 0$ per $T = 140^\circ\text{C}$

Necessario asportare il calore prodotto

d) A queste T la reazione non avviene per motivi cinetici. Neppure la presenza di catalizzatori è di molto aiuto.

E' perciò necessario operare a T più elevate (350-400°C) con rese inferiori.

Preriscaldare

e) Dal bilancio stechiometrico si capisce che è conveniente operare a P elevate (200-300 atm, ma anche 400-500)

f) Si usa come catalizzatore $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. E' molto sensibile ai veleni (vedi cat. Ammoniaca, zolfo, arsenico, fosforo, cloro, CO, acetilene)

Eliminare veleni

Comprimere

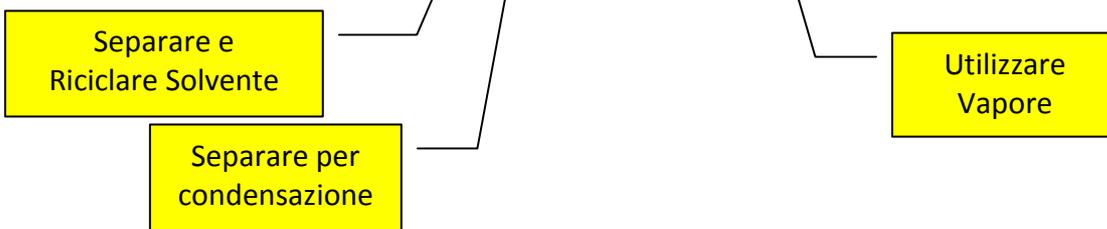
g) In queste condizioni le rese raggiungono al massimo il 20-25% in metanolo.

Nel gas uscente dal reattore saranno quindi presenti i reagenti non convertiti (CO e H₂) nonché alcuni prodotti (alcol superiori, eteri, aldeidi, chetoni) in piccole quantità

Riciclare

h) CO e idrogeno si possono separare per raffreddamento (Teb metanolo = 65°C). Le altre impurezze si possono eliminare per estrazione o distillazione frazionata

i) L'ossido di carbonio forma con il ferro un complesso molto stabile, il ferropentacarbonile $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^{+2/+3}$. Per evitare fenomeni corrosivi quindi è necessario costruire e tubazioni e il reattore in un acciaio speciale al Cromo-Molibdeno-Vanadio.

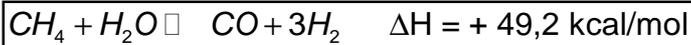


METANOLO - 3

Si prepara industrialmente mediante sintesi da ossido di carbonio e idrogeno



a) La miscela idrogeno/ossido di carbonio proviene dal cracking del metano che si può ottenere utilizzando acqua



Reattore per gas a ciclo continuo (1)

b) La composizione stechiometrica del gas di cracking non corrisponde a quella di sintesi (idrogeno-ossido di carbonio 3 a 1 invece di 2 a 1)

Viene inserita nel reattore dell'anidride carbonica per ottenere il corretto rapporto stechiometrico { in realtà si opera con un leggero eccesso di idrogeno: 2,2 a 1 }



{Esistono altri modi per produrre la miscela CO-idrogeno:

- 1) reforming del metano con ossigeno
- 2) gassificazione del carbone con vapore d'acqua

Entrambi i metodi sono utilizzati. Danno un rapporto di idrogeno inferiore, che va quindi aumentato per la produzione del metanolo.

Se nel metodo 1) si utilizza aria invece di ossigeno puro si ottiene una miscela contenente anche azoto che è particolarmente adatta alla sintesi dell'ammoniaca [è un processo con molte similitudini con quello del metanolo. Sovente i due impianti si trovano abbinati nello stesso complesso- VEDI AVANTI PARTE AMMONIACA]

c) La reazione di sintesi del metanolo è esotermica, quindi le rese termodinamiche aumentano con il diminuire della temperatura.

Si ha $\Delta G^\circ = 0$ per $T = 140^\circ C$

Raffreddamento reattore (2)

d) A queste T la reazione non avviene per motivi cinetici. Neppure la presenza di catalizzatori è di molto aiuto.

E' perciò necessario operare a T più elevate (350-400°C) con rese inferiori.

Scambiatore calore (3)

e) Dal bilancio stechiometrico si capisce che è conveniente operare a P elevate (200-300 atm, ma anche 400-500)

f) Si usa come catalizzatore $ZnO.Cr_2O_3$. E' molto sensibile ai veleni (vedi cat. A

Filtro e precatalisi, troppi veleni (5)

Compressore (4)

g) In queste condizioni le rese raggiungono al massimo il 20-25% in metanolo.

Nel gas uscente dal reattore saranno quindi presenti i reagenti non convertiti (CO e H_2) nonché alcuni prodotti (alcol superiori, eteri, aldeidi, chetoni) in piccole quantità

Impianto riciclo (6)

h) CO e idrogeno si possono separare per raffreddamento (T_{eb} metanolo = $65^\circ C$). Le altre impurezze si possono eliminare per estrazione o distillazione frazionata

i) L'ossido di carbonio forma con il ferro un complesso molto stabile, il ferropentacarbonile $[Fe(CO)_5]^{+2/+3}$. Per evitare fenomeni corrosivi quindi è necessario costruire e tubazioni e il reattore in un acciaio speciale al Cromo-Molibdeno-Vanadio.

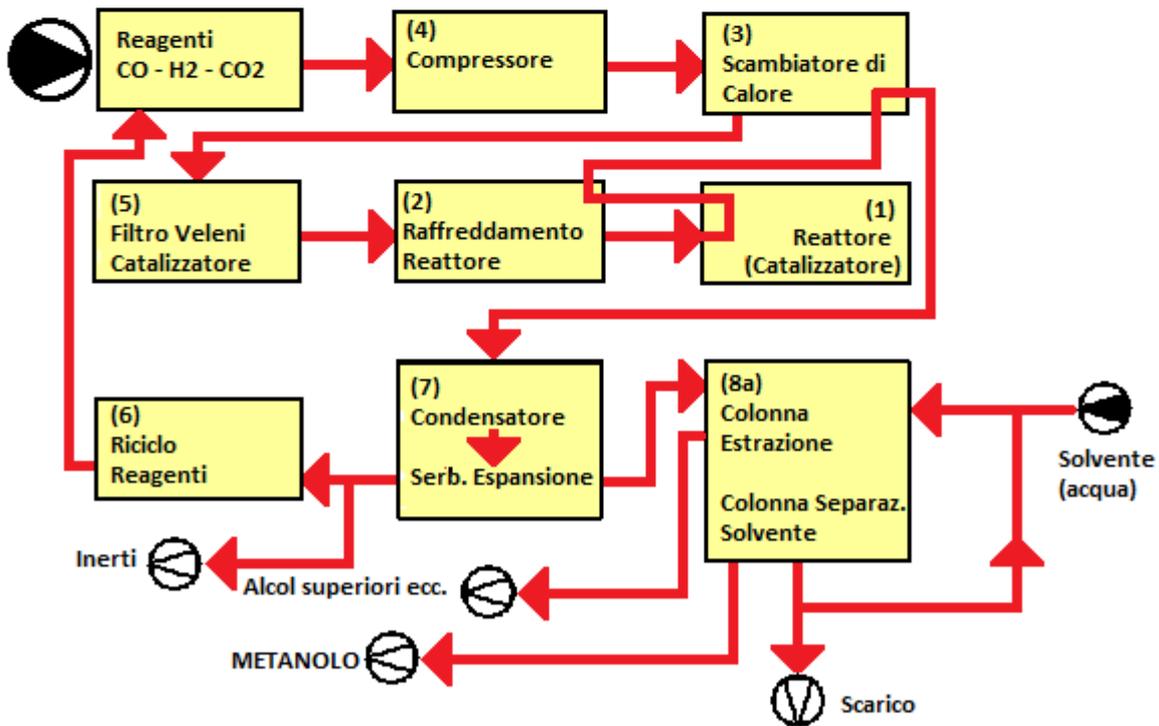
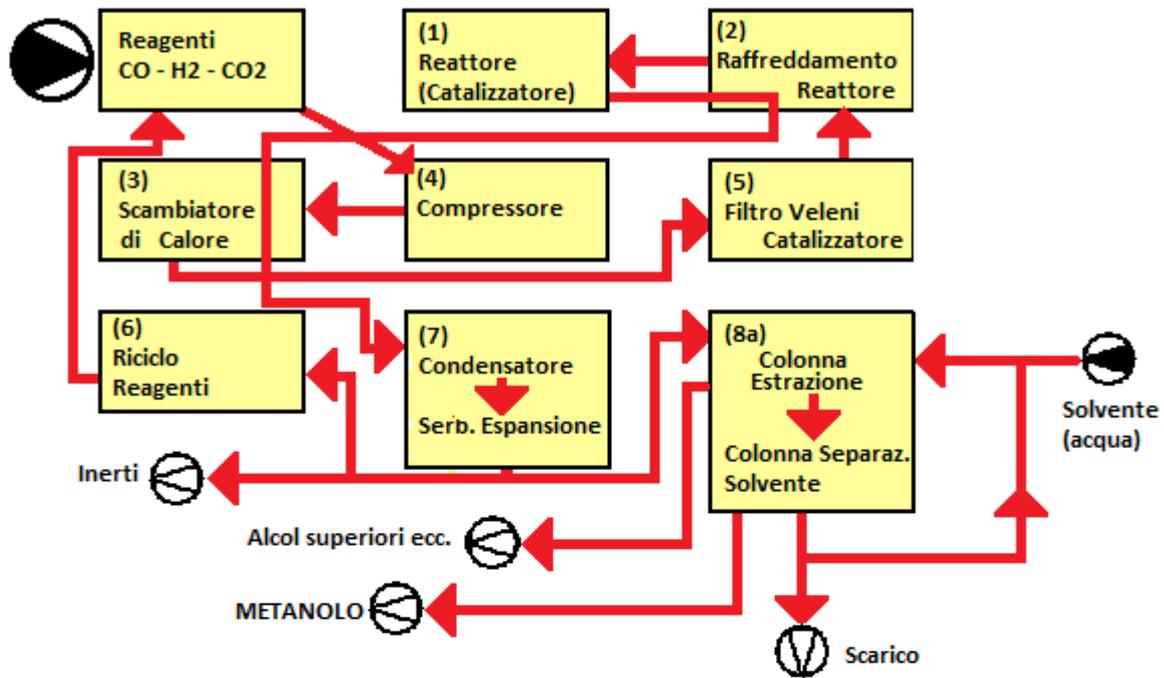
Colonna estrazione + colonna a piatti separazione solvente (8a)

Colonna a piatti + vapore di rete (8b)

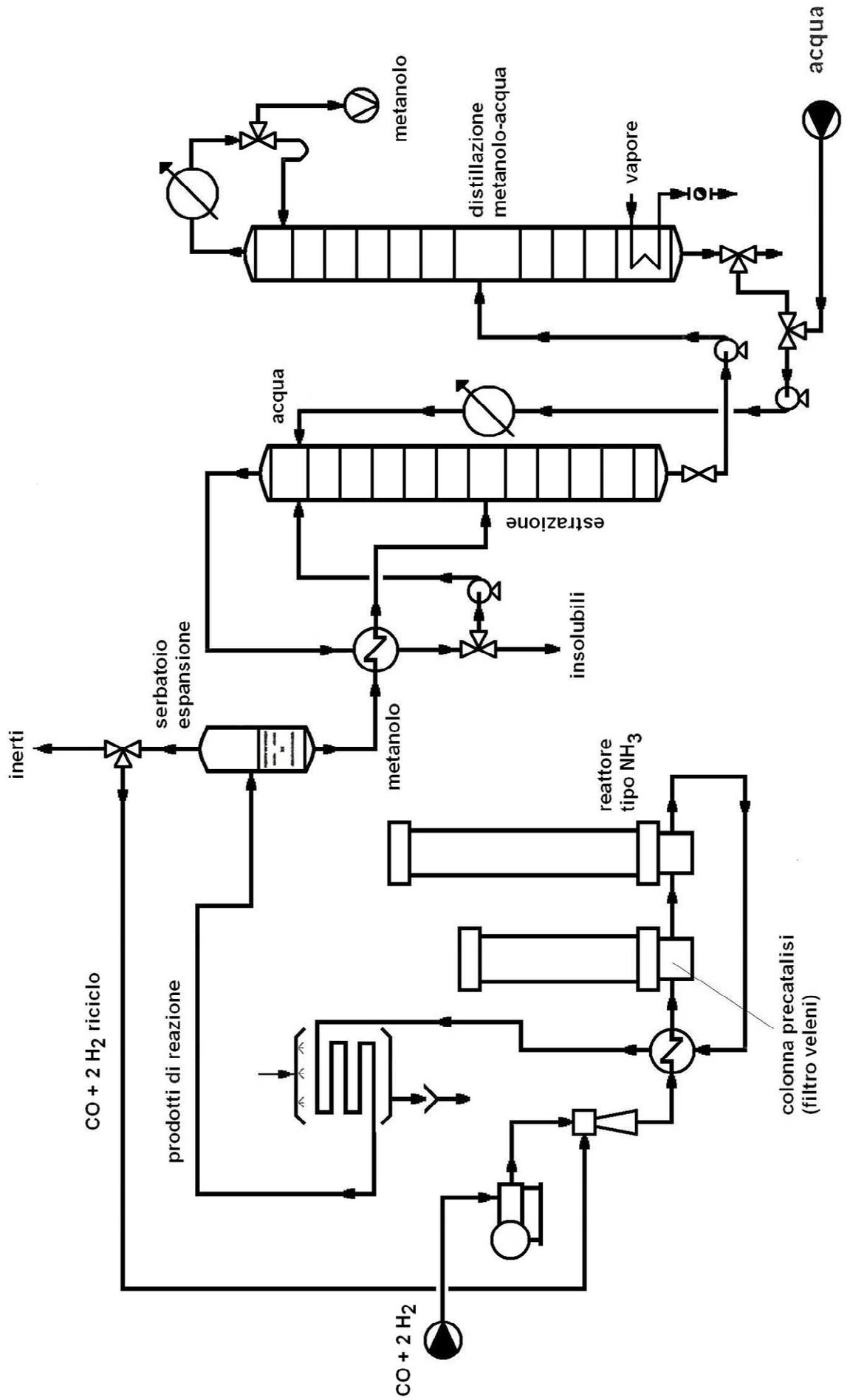
Condensatore e serbatoio espansione (7)

Metanolo - Schema a blocchi

4

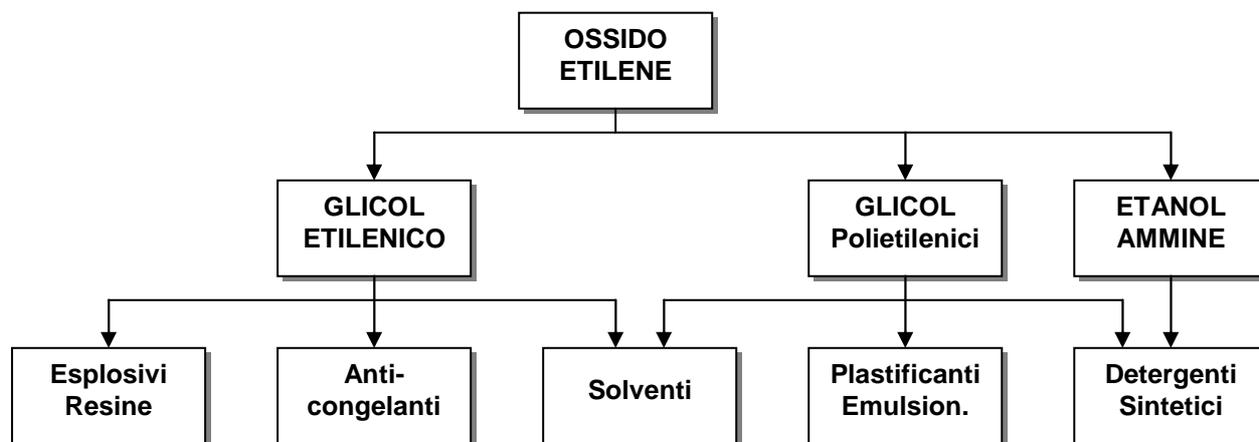


METANOLO
da CO e idrogeno
con separazione tramite estrazione

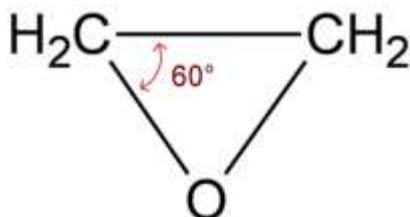


OSSIDO DI ETILENE

L'ossido di etilene è un composto che riveste considerevole importanza per l'industria chimica come si può comprendere dal seguente schema:



Formula:

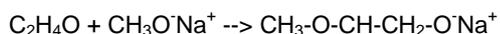


Un epossido è un etere ciclico in cui l'ossigeno è uno degli atomi di un anello a tre termini.

Vengono classificati, per ovvie ragioni, come eteri, ma a differenza di essi presentano una reattività del tutto eccezionale e delle sintesi differenti.

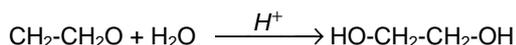
La reattività degli epossidi è causata dalla tensione angolare dell'anello a tre termini. Infatti l'ibridizzazione sp^2 presuppone angoli di legame di 120° , contro i 60° formati dagli epossidi. Questo porta ad una relativamente facile apertura dell'anello.

- Apertura dell'anello per reazione con nucleofili, es.:



Si tratta, più precisamente, di una reazione di SN_2 interna alla molecola.

- Apertura dell'anello mediante catalisi acida:



L'ossido di etilene è altamente infiammabile e forma facilmente miscela esplosiva con l'aria, anche perchè, essendo più pesante della stessa, si propaga radente il suolo ed occupa le zone basse dei locali. Per ridurre il pericolo di infiammabilità è trasportato allo stato liquido sotto l'atmosfera di gas inerte. I vapori di ossido di etilene possono dare luogo ad esplosioni a contatto con soda caustica, calce, cloruro di magnesio, ammoniaca, alcoli, ammine e idrocarburi in generale.

Per quanto concerne la tossicità, l'ossido di etilene è irritante, con effetto narcotico. Deboli concentrazioni (0,01% nell'aria) causano difficoltà di respirazione, nausea, irritazioni agli occhi e al naso. Concentrazioni maggiori causano difficoltà gravi di respirazione, stordimento, edema polmonare acuto.

L'ossido di etilene è usato, a causa della sua reattività, come agente sterilizzante per apparecchiature ospedaliere. Quindi in tali ambienti è necessario prevedere misure di sicurezza per difendersi da eventuali fughe di questo gas.

Proprietà chimico - fisiche	
Densità (c.s.)	0,87 g/cm ³
Solubilità in acqua	Completam. Solubile
Temperatura fusione	-112 °C
Temperatura ebolliz.	11 °C
Tensione Vap. (a 20°)	145,3 kPa
Proprietà termodinamiche	
ΔH _f	52,6 kJ/mol
ΔG _f	-13 kJ/mol
S°	242,5 J/Kmol
C _p	47,9 J/Kmol

Indicazioni di sicurezza	
Flash Point	- 30 °C
Limiti di esplosività	2,6 – 99 (% vol)
Temp. autoignizione	440 °C
<u>Simboli di rischio chimico</u>	
	
<u>frasi R:</u> R 45-46-12-23-36/37/38	
<u>frasi S:</u> S 53-45	

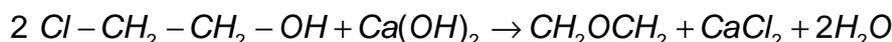
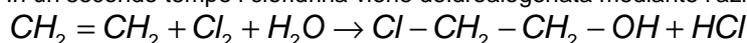
SINTESI INDUSTRIALI

Industrialmente l'ossido di etile si sintetizza attraverso due processi:

- a) Via cloridrina etilenica

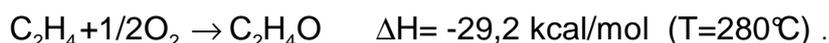
La cloridrina etilenica (cloroetano) si realizza tramite l'azione dell'acido ipocloroso sull'etilene. Nella pratica la reazione si compie trattando l'etilene con cloro in presenza di acqua. Anche nelle migliori condizioni le rese sono diminuite dalla formazione del 1,2-dicloroetano (clorurazione diretta dell'alchene).

In un secondo tempo la cloridrina viene deidroalogenata mediante l'azione di una base (di idrossido di calcio).



- b) per ossidazione diretta dell'etilene

Questa seconda via è attualmente la più diffusa.



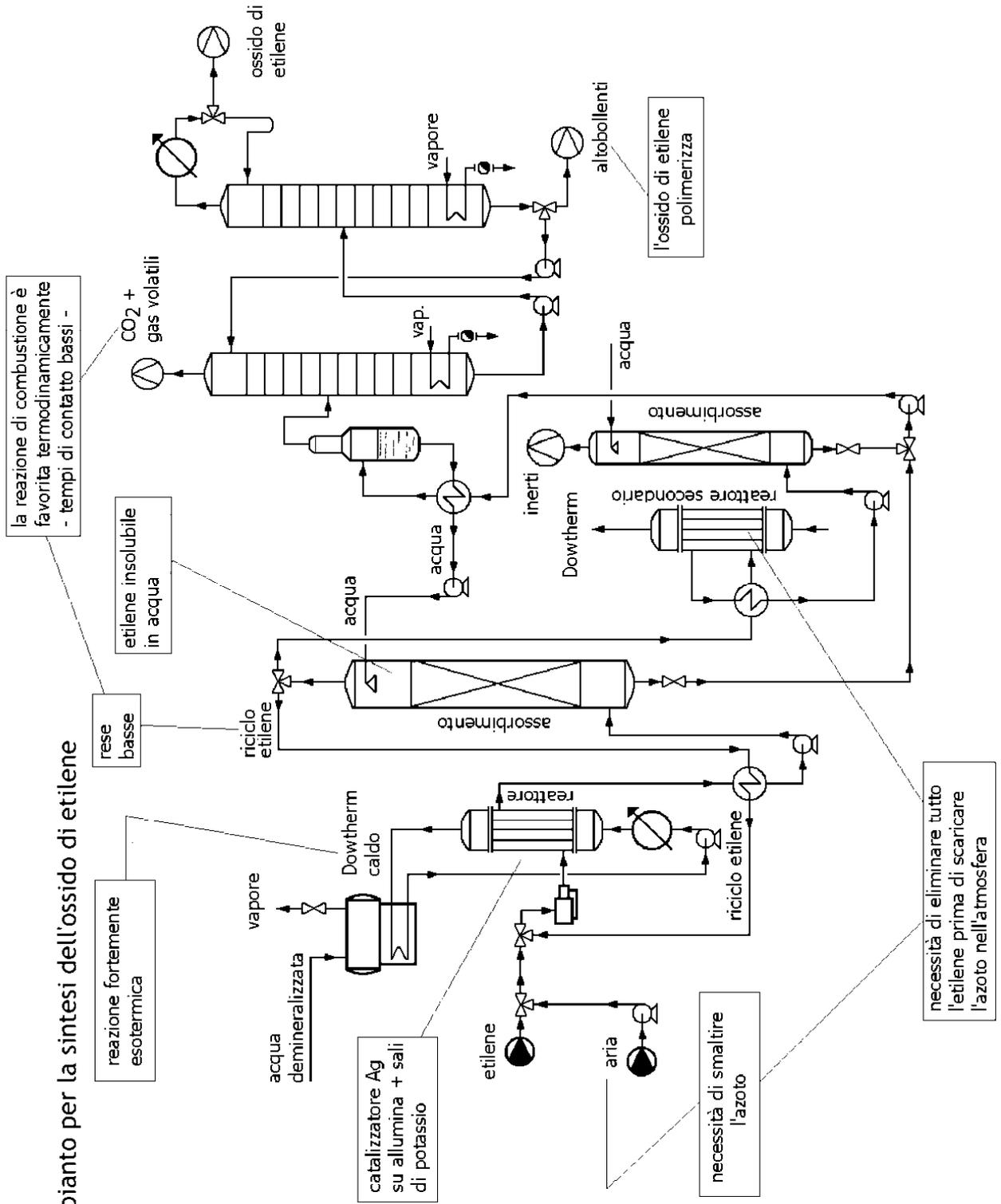
- 1) La reazione di ossidazione parziale a ossido di etilene è esotermica (operare a T basse 240 – 290 °C. Si utilizzano pressioni fino a 30 ata).
- 2) E' quindi opportuno adoperare dei catalizzatori (Argento metallico su allumina, promotori ossalati o lattati alcalini)
- 3) Inoltre è necessario asportare il calore in modo che T non aumenti [reazione in scambiatore – catalizzatore dentro tubi – fluido di refrigerazione Dowtherm (arriva a T più elevate di acqua – il calore viene utilizzato per produrre vapore ad alta pressione utilizzabile in altre parti dell'impianto)]
- 4) La reazione è ovviamente in competizione con l'ossidazione completa, molto più esotermica



(Tempi di contatto molto brevi - raffreddamento)

- 5) In questo modo le rese risultano ridotte (necessità di riciclo)
- 6) Se si usa aria invece di ossigeno puro (maggiore convenienza economica) si avranno ad ogni ciclo notevoli quantità di gas da spurgare (CO₂ e N₂) nell'atmosfera. (necessità di un secondo reattore per ossidare completamente l'etilene – tossico)
- 7) Vista la miscela di gas prodotti nell'impianto è necessario prevedere una sezione di separazione. (L'ossido è molto solubile in acqua, così come la CO₂. Etilene ed azoto invece sono pressoché insolubili. Si lavano i gas prodotti con acqua dunque: gli insolubili vanno al secondo reattore e al riciclo, la soluzione viene fatta espandere e l'ossido e la CO₂ evaporano (acqua si ricicla). CO₂ e C₂H₄O si separano in colonna a piatti.)
- 8) L'ossido è reattivo: in acqua polimerizza (seconda colonna a piatti per separare polimeri da ossido).

Impianto per la sintesi dell'ossido di etilene



ACETILENE

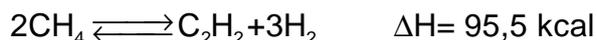
L'acetilene (etino) è uno dei prodotti più importanti per l'industria chimica come si può comprendere dalla seguente tabella

Acetilene	Reazione	Prodotto	Utilizzo
CH ₂ CH ₂	dimerizzazione	vinilacetilene	Cloroprene → Gomme
	+ H ₂ O	Aldeide acetica	
	+ Cl ₂	Cloroderivati vari	
	+ HCl	Cloruro di vinile	Resine viniliche
	+ HCN	Nitrile acrilico	Resine acriliche
	+ HCHO	1,4 butandiolo	Butadiene / Ac. Adipico
	+ CO + H ₂ O	Acido acrilico	Resine acriliche

Esistono due metodi di produzione dell'acetilene: quello più antico che parte del carburo di calcio e quello che parte dal metano.

ACETILENE DAL METANO

La trasformazione dell'acetilene in metano è una reazione molto endotermica



Ovvero da 2 m³ di metano si dovrebbero ottenere 1 m³ di acetilene e 3 m³ di idrogeno con un consumo di 4000 kcal (4,7 kWh).

Problemi da affrontare

1. Dal diagramma di Francis (diagramma 1) si evince che la reazione diventa termodinamicamente favorita a **T molto alte**, maggiori di 1500 K.
2. A questa temperatura (vedere grafico 2) il sistema è comunque in equilibrio e **le rese sono basse** (resa termodinamica dell'acetilene 16,6 % - calcolabile con isoterma di Van't Hoff. PROVARE !!). Per ottenere rese superiori è necessario arrivare a temperature superiori ai 1650 K.
3. Per ottenere le temperature elevate necessarie alla reazione l'unico modo è bruciare parte del metano. Ciò significa introdurre nella miscela di reazione dell'ossigeno per la combustione. Questo comporta però la formazione di una **miscela dei prodotti**, comprendente anche i prodotti di combustione (CO, CO₂ e H₂O)
4. Non essendo comunque le rese quantitative, sarà necessario provvedere al **riciclo dei gas non reagiti**.
5. Sempre dal diagramma di Francis si comprende che l'acetilene è sempre meno stabile degli elementi che lo compongono (C e H₂). Per cui la reazione di decomposizione dell'acetilene è spontanea e la concentrazione del gas diminuisce man mano che la reazione stessa si prolunga (vedere i grafici 2 e 3). **I tempi di reazione ottimali sono nell'ordine di pochi millisecondi.**

Riassumendo è necessario quindi risolvere due ordini di problemi:

- A. La reazione deve avere una durata brevissima
- B. Bisogna separare i prodotti di reazione (per estrarre l'acetilene e i gas non reagiti da riciclare)

Il primo problema (A) si può affrontare in questo modo:

1. **Preriscaldamento** di metano e ossigeno separatamente.
2. **Mescolamento** dei due gas in un bruciatore in modo che la reazione avvenga
3. **Spegnimento** immediato della reazione mediante brusco abbassamento di temperatura

Il preriscaldamento avviene in forni sino a T=500°C .

La reazione e il suo spegnimento avvengono nel bruciatore rappresentato in fig. 6.

Come si può vedere l'abbassamento di T avviene mediante l'iniezione successiva di due fluidi: prima benzina, poi acqua (quenching).

La benzina viene introdotta per aumentare le rese.

Il metano è l'idrocarburo più stabile, quindi quello più difficile da far reagire. Idrocarburi più lunghi richiedono meno calore per la loro trasformazione in acetilene e questo calore è tanto minore quanto maggiore è la lunghezza della catena. Ne consegue che le T per cui $\Delta G = 0$ sono tanto più basse quanto più lunga è la catena idrocarburica (diagr. 5). Se perciò, invece di raffreddare subito con acqua i prodotti di reazione del metano, si inietta una determinata quantità di benzina, a 800°C si ottiene una quantità supplementare di acetilene (oltre ad etilene ed altri gas di sintesi).

Si preferisce lavorare con una pressione di 3 – 4 atm nel reattore. La resa in acetilene è pressoché identica ma si ottiene un vapore la cui pressione parziale è di 1 atm cui corrisponde la T di 100°C. In questo modo si può recuperare parte del calore di reazione (mediante condensazione del vapore e raffreddamento a 80°C) per, ad esempio, rigenerare i solventi utilizzati nell'impianto,

Il secondo problema (B) si risolve sfruttando la diversa solubilità dei gas prodotti in solventi diversi quali metanolo, dimetilformammide o n-metil pirrolidone. Non è possibile operare una liquefazione frazionata perchè ricordiamo che l'acetilene liquido è un esplosivo.

I gas ottenuti dalla reazione hanno mediamente la seguente composizione:

GAS	C ₂ H ₂	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	Acetileni sup
%	8 - 10	54 - 57	25	3,8	4 - 6	0.5	0,5 – 0,8

Nel diagramma 4 sono riportate le solubilità in metanolo (attenzione alla scala sull'asse X !) in funzione delle temperatura.

Le solubilità di CO e H₂ sono molto basse.

Quella della CO₂ è vicina a quella dell'acetilene, ma l'anidride carbonica è un composto acido e si può quindi eliminare trattando la miscela di gas con una soluzione basica prima di passare all'assorbimento in metanolo.

Gli acetileni superiori (es C₄H₂) sono invece molto più solubili in metanolo e possono venire facilmente eliminati per assorbimento.

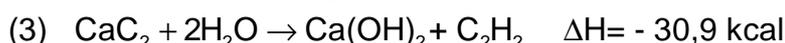
La solubilità in metanolo dell'acetilene è alta a temperature molto basse. Si lavora quindi a - 70°e si recupera l'acetilene per strippaggio.

Naturalmente per lavorare a queste basse T i gas vanno preventivamente anidrificati e raffreddati gradatamente utilizzando i gas freddi provenienti dal frazionamento.

Inoltre va previsto in prima battuta anche un lavaggio con acqua ed una centrifugazione per liberare i gas dal nerofumo (polvere di C) prodotto termodinamicamente inevitabile alle T di reazione.

ACETILENE DA CARBURO

Il carburo di calcio viene ottenuto dal carbonato di calcio, passando attraverso l'ossido:



L'ultima reazione è esotermica per cui bisogna continuamente asportare il calore perchè l'acetilene è un composto facilmente infiammabile.

Si adoperano 2 metodi:

a secco: si adopera una quantità d'acqua circa doppia di quella stechiometrica (1 kg d'acqua per 1 kg di carburo). L'eccesso d'acqua asporta il calore.

a umido: l'eccesso d'acqua è ancora maggiore. Si ottiene un flusso di gas più regolare ma c'è lo svantaggio di una grande quantità di melma di calce (10 kg ogni 1 kg di carburo) di difficile utilizzazione pratica.

La produzione da carburo non è in grado di fornire grandi quantità di acetilene. Si usa per produrre l'acetilene per le bombole per la saldatura ossiacetilenica.

ACETILENE DA IDROCARBURI LIQUIDI

Esistono anche processi di sintesi dell'acetilene a partire da idrocarburi liquidi (nafta).

Come già detto sopra gli idrocarburi più lunghi sono in grado di trasformarsi parzialmente in acetilene a T più basse (800°) rispetto al metano.

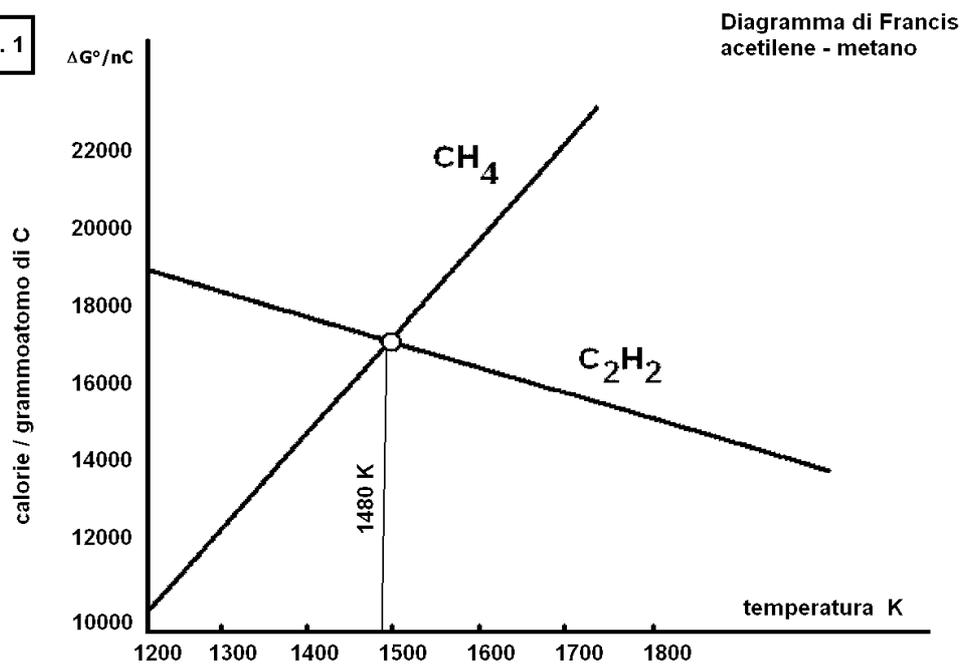
Per controllare la temperatura deve essere introdotta una notevole quantità di vapore nel bruciatore.

Non essendoci i pericoli di ritorno di fiamma tipici del metano, si può lavorare a pressioni più alte (10 – 15 atm) e recuperare una maggior quantità del calore di reazione.

Nelle zone terminali del reattore, che hanno T inferiori, prevale la formazione di alcheni.

Anche in questo impianto la separazione dei prodotti avviene tramite assorbimento in metanolo.

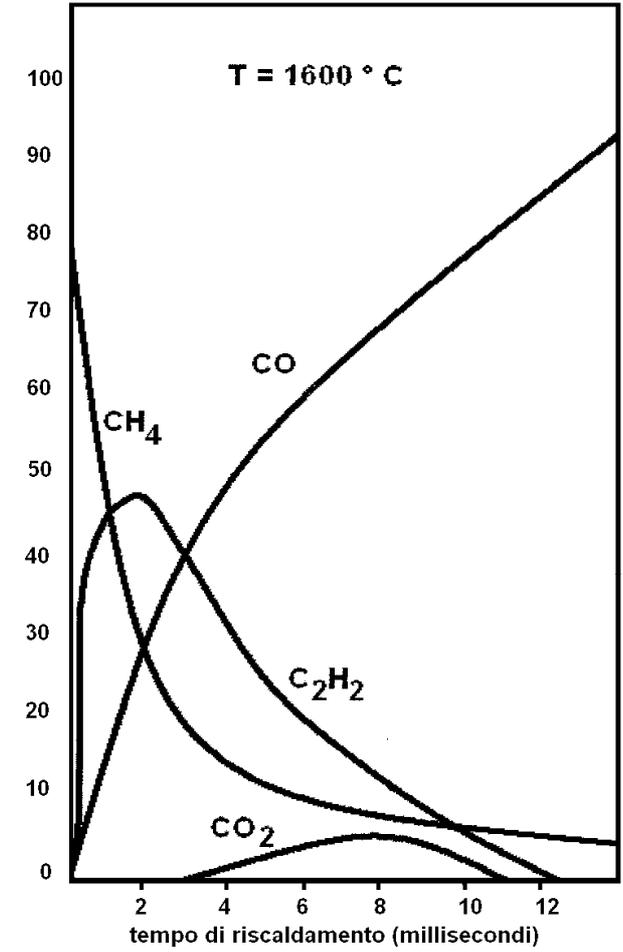
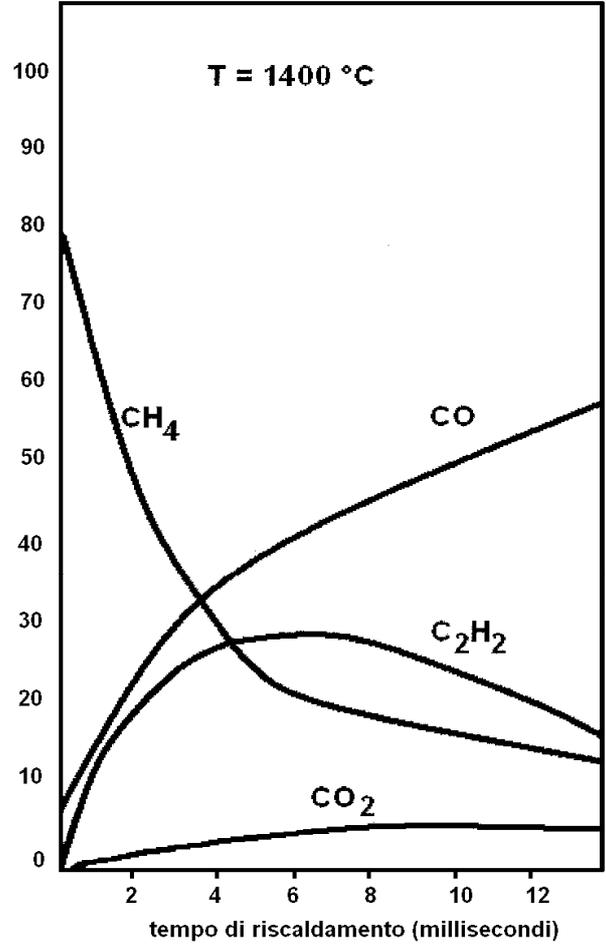
DIAG. 1



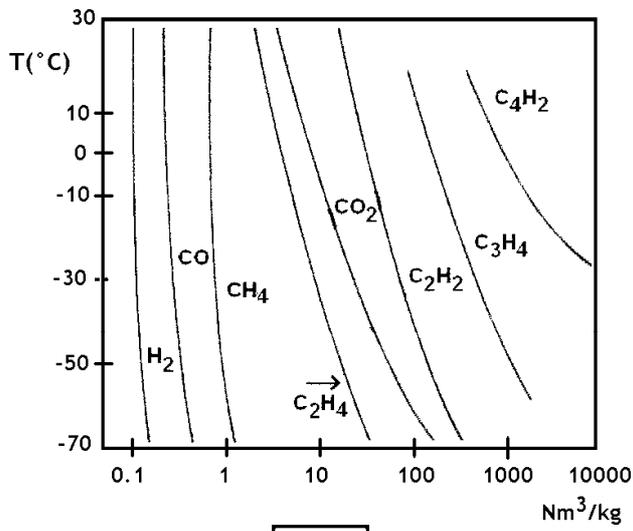
DIAG. 2

Percentuale di trasformazione del metano in presenza di ossigeno

DIAG. 3

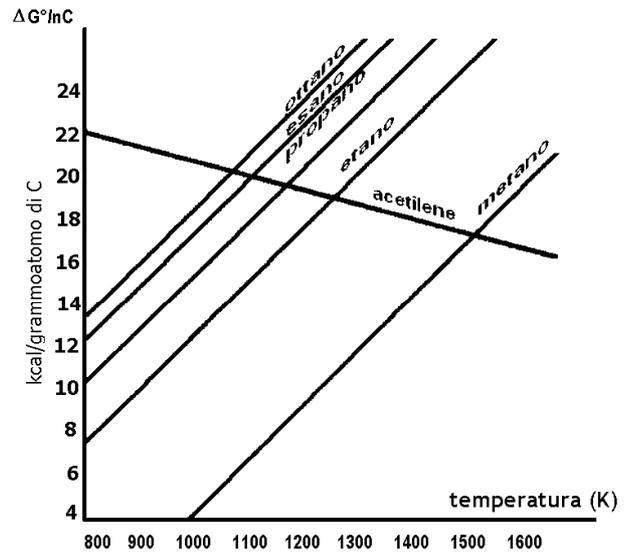


Solubilità in metanolo dei vari gas



DIAG. 4

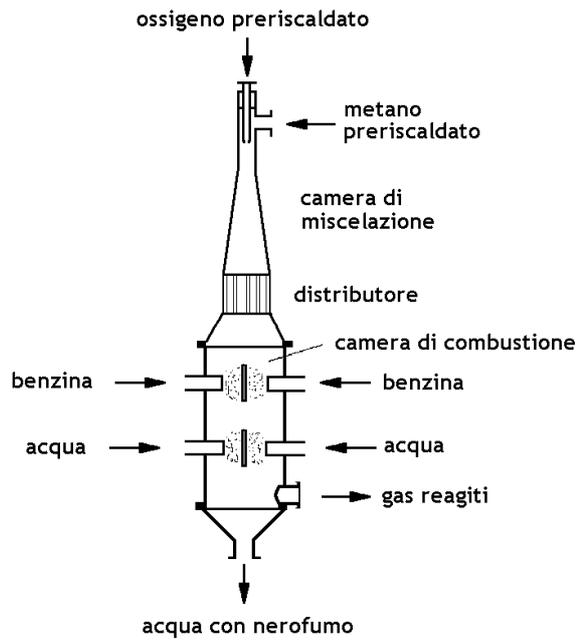
Diagramma di Francis acetilene e alcani



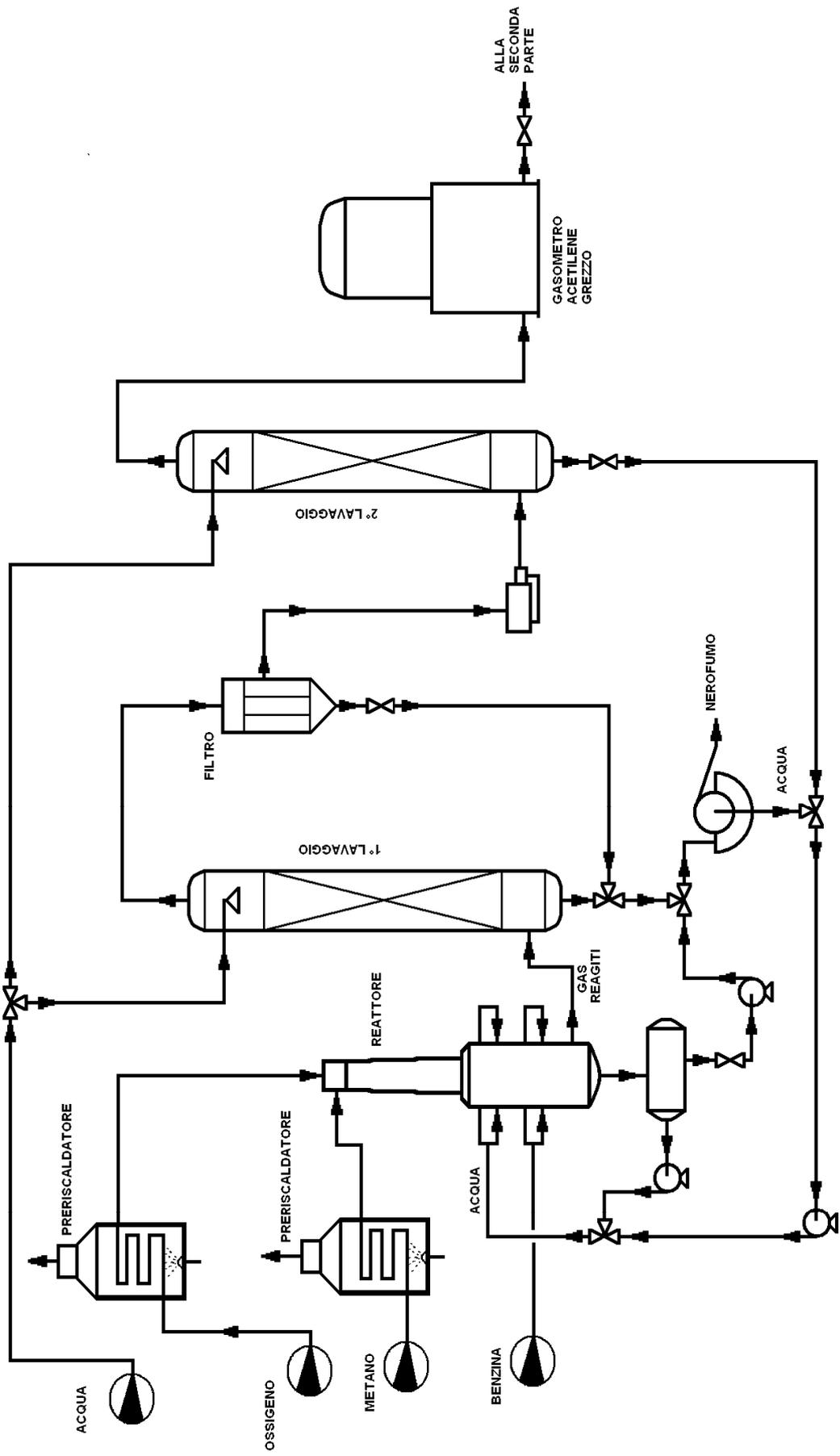
DIAG. 5

Brucciatore per sintesi acetilene

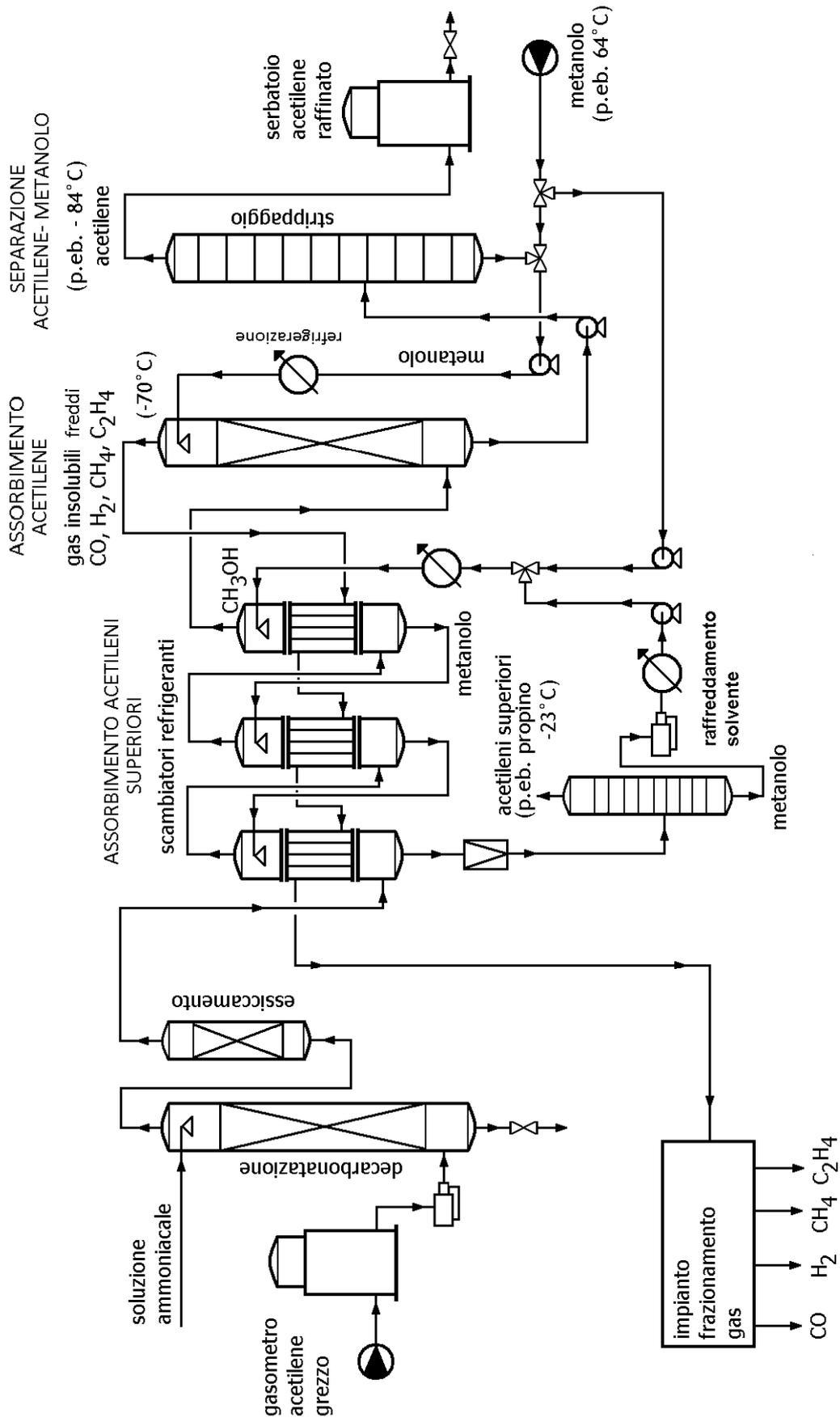
FIG. 6



IMPIANTO DI PRODUZIONE DELL'ACETILENE DAL METANO
1a Parte - Combustione e Lavaggio



Estrazione dell'acetilene



ACETILENE - NORME DI SICUREZZA

L'acetilene tende a dissociarsi in carbonio ed idrogeno sviluppando calore.
Questa tendenza aumenta all'aumentare di T e di P

La decomposizione avviene soprattutto per aumento di T, urti oppure per la presenza di determinate impurità: alogeni, mercurio, argento, rame.
Pericolosa è anche la presenza di arsine e fosfine (spontaneamente infiammabili).

A T =25°C la decomposizione avviene con reazione esplosiva con P > 1,5 Kg/cm²

Le miscele acetilene-aria sono esplosive per concentrazioni comprese fra 2,8% e 70%
Il massimo di esplosività si ha per concentrazioni fra 7% e 13%

Le miscele acetilene-ossigeno puro possono esplodere per concentrazioni fra 2,8% e 93%
Il massimo di pericolosità si ha attorno al 30%

PERICOLI CONNESSI CON LA PRODUZIONE DI ACETILENE MEDIANTE CARBURO

1 ECCESSO DI PRESSIONE NEL GENERATORE

Sono considerati generatori a BASSA pressione quelli funzionanti con P < 0,05 kg/cm²
Sono considerati generatori a MEDIA pressione quelli funzionanti con P < 0,5 kg/cm²
Sono considerati generatori a ALTA pressione quelli funzionanti con 0,5 kg/m² <P< 1,5 kg/cm²

2 ECCESSO DI TEMPERATURA NEL GENERATORE

Si deve evitare l'uso di quantità eccessive di carburo. La reazione è fortemente esotermica e la T aumenterebbe troppo.

3 PRODUZIONE DI SCINTILLE NEL GENERATORE

Ad esempio per sfregamento al momento del caricamento.
Per impianti molto grossi si effettua la carica in atmosfera di azoto

4 ENTRATA DI ARIA NEL GENERATORE

Si formano miscele esplosive

5 RISTAGNO DI ACETILENE

Accumulo del gas in angoli morti. Pericolo per ritorni di fiamma, fughe di gas, contatto con rame

6 ELIMINAZIONE RESIDUI

Il latte di calce tolto dal generatore non è mai totalmente privo di carburo.
Quindi, a contatto con l'acqua o con l'umidità atmosferica, la produzione di acetilene continua.
E' necessario lasciare in apposite fosse per un tempo sufficiente i residui prima di smaltirli.

BOMBOLE DI ACETILENE

Per contrastare la tendenza all'esplosione e aumentare la stabilità dell'acetilene il gas viene disciolto in acetone liquido. La soluzione viene poi fatta assorbire da una massa porosa che riempie la bombola.

La massima pressione di carica della bombola è 1,5 Kg/cm²

Le bombole non vanno mai poste orizzontalmente (per evitare la fuoriuscita del gas per gravità)
Per evitare l'aspirazione di aria nella bombola, l'erogazione del gas deve essere interrotta prima che la pressione sia esaurita.

La valvola di erogazione (e le viti di regolazione) va sempre aperta gradualmente, facendo attenzione a non superare mai una pressione di 1,1 Kg/cm²
L'eventuale disgelo va effettuato con acqua calda.

Controllare la velocità di erogazione. Se eccessiva potrebbero verificarsi aspirazioni di acetone, i cui vapori (oltre formare miscele esplosive) sono narcotici e irritanti per le mucose (specie degli occhi).

Sintesi dell'Ammoniaca

Storia

Prima della Prima Guerra Mondiale, la maggior parte dell'ammoniaca veniva prodotta per distillazione secca di prodotti vegetali o animali; per riduzione di acido nitrico e nitriti con idrogeno; e per decomposizione dei sali di ammonio con idrossidi alcalini o con ossido di calcio.

Il processo Haber per la produzione di ammoniaca dagli elementi fu brevettato nel 1908 da Fritz Haber. Nel 1910 Carl Bosch, che lavorava per la BASF, commercializzò il processo, noto come *processo Bosch-Haber*. Durante la Prima Guerra Mondiale fu usato su scala industriale per la prima volta.

L'ammoniaca viene oggi prodotta a partire dagli elementi. Il principale processo è il processo Haber-Bosch, ma esistono anche processi alternativi (Fauser, Casale, Claude, NEC, Mont-Cenis, ecc.) che differiscono per la pressione a cui si fa avvenire la reazione e quindi nell'apparecchio di sintesi.

Stanno inoltre prendendo piede processi in cui il catalizzatore tradizionale a base di Ferro è sostituito da più efficienti catalizzatori a base di rutenio (processo KAAP)

L'ammoniaca è utilizzata:

- primariamente (~85%) per la produzione di fertilizzanti (ammoniaca tal quale, urea, ammonio nitrato, ammonio fosfato, ammonio solfato, soluzioni ammoniacali e fertilizzanti misti);
- in misura minore (~ 15%) per usi industriali (fibre e materie plastiche, esplosivi, cicli frigoriferi).

Produzione del syngas

L'ammoniaca, come già detto, viene oggi prodotta a partire dagli elementi.

L'idrogeno si ricava dal syngas (o per separazione dai gas di cokeria), l'azoto viene prodotto per frazionamento dell'aria con il processo Linde o con il processo Claude. Nel caso di syngas prodotti con reazione di reforming con vapore, l' N_2 è già presente nella miscela perché il *reforming secondario* viene fatto con aria e non con O_2 puro.

Il Syngas (o gas di sintesi) viene prodotto tramite il reforming del gas naturale (metano) o di idrocarburi leggeri.

Il processo viene effettuato sotto moderata pressione (28 – 40 atm), anche se le reazioni che avvengono sono sfavorite dall'aumento di P. Ciò per

1. contenere le dimensioni delle apparecchiature
2. favorire l'assorbimento della CO_2
3. ridurre il rapporto di compressione richiesto ai compressori nel ciclo di sintesi dell'ammoniaca.

Il processo di produzione del syngas si articola in più fasi:

1. DESOLFORAZIONE

Serve ad eliminare i composti solforati dal gas naturale in quanto essi costituiscono un veleno per i catalizzatori.

Se si tratta di composti solforati neutri (disolfuri, tiofene, COS) si ricorre all'idrodesolforazione su catalizzatori a base di ossidi di cobalto e molibdeno per produrre H_2S .

Se H_2S è già presente in elevate concentrazioni si ricorre ad un lavaggio alcalino.

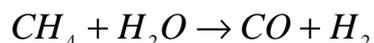
Se H_2S è presente in basse concentrazioni si usa un assorbimento su carbone attivo o ossido di zinco.

Lo ZnO serve anche ad eliminare, a caldo, lo zolfo e i tioli (che sono acidi). Talvolta è usato anche per una ulteriore purificazione finale.

2. REFORMING PRIMARIO

La carica desolforata viene addizionata di vapore e viene fatta passare su catalizzatori di Nichel supportato su allumina. Si opera a 700 – 900 °C e sotto moderata pressione. Il vapore esercita anche la funzione di inibire la formazione di depositi carboniosi.

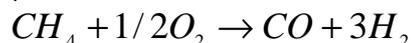
La reazione è la seguente:



Le rese raggiungono al massimo il 70 %

3. REFORMING SECONDARIO

Serve a completare la conversione del metano. Si aggiunge aria (quindi anche l'azoto che servirà per la sintesi successiva), si porta la temperatura a 1000 °C ed avviene la reazione:

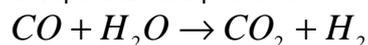


4. SHIFT DA CO A CO₂

L'ossido di carbonio è un veleno per i catalizzatori, quindi va rimosso dalla miscela dei gas reagenti.

Ciò si realizza tramite la sua conversione ad anidride carbonica.

La reazione avviene grazie al vapore ancora presente:



Essendo la reazione esotermica è opportuno inizialmente operare a temperature non troppo elevate (350 – 450 °C) utilizzando catalizzatori (ossidi di ferro e cromo).

In un secondo stadio si riduce ulteriormente la temperatura e si aggiunge ulteriore vapore per completare la reazione. In questa fase si opera su catalizzatori a base di ossidi di cromo, zinco e alluminio.

5. SEPARAZIONE DELLA CO₂

Si realizza tramite assorbimento con una soluzione alcalina

6. METANAZIONE

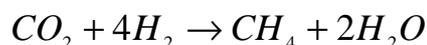
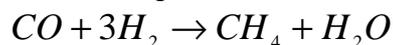
È l'ultima fase e serve per eliminare le impurezze costituite dai residui di CO e CO₂ (nella miscela sono presenti anche gas inerti (Ar), che però sono appunto inerti).

Gli ossidi di carbonio vengono convertiti in metano che non interferisce nella sintesi dell'ammoniaca.

Si opera su catalizzatori a base di ferro e nichel in reattori adiabatici a letto fisso. Temperatura di 300 – 400 °C.

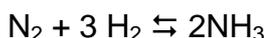
Alla metanizzazione segue un raffreddamento, per condensare l'acqua formata nella reazione, ed una disidratazione.

Le reazioni di metanizzazione sono le seguenti:



Termodinamica

L'ammoniaca viene sintetizzata secondo la reazione:



$$\Delta H^\circ (400^\circ C) = -12550 \text{ cal/mol } NH_3$$

$$\Delta G^\circ = -11606 + 24.56 T \text{ cal/mol} \quad 300 < T < 600 \text{ K}$$

$$\Delta G^\circ = -12972 + 27.84 T \text{ cal/mol} \quad 600 < T < 1500 \text{ K}$$

$$\Delta G^\circ = 0 \quad \text{a } T = 473 \text{ K} = 200^\circ C$$

La reazione è esotermica e decorre con diminuzione del numero di moli ($\Delta S < 0$)

Il ΔG cresce all'aumentare della Temperatura e diventa positivo per valori di T superiori a 473 K, ciò significa che la reazione è sfavorita termodinamicamente al di sopra di 200°C.

Poiché però decorre con diminuzione del numero di moli, è possibile renderla spontanea anche a temperature più alte operando sotto pressioni elevate.

Possiamo fare qualche calcolo utilizzando l'isoterma e l'isobara di Van't Hoff:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{pNH_3^2}{pN_2 pH_2^3} \quad \ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

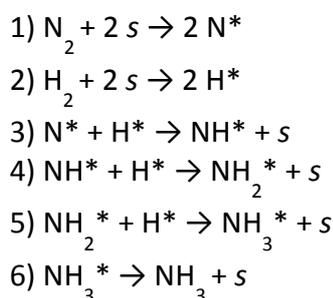
In definitiva:

la percentuale di NH₃ all'equilibrio aumenta all'aumentare della pressione

la percentuale di NH₃ all'equilibrio diminuisce all'aumentare della temperatura

Cinetica e Catalizzatore

Il meccanismo proposto, tenendo conto dell'azione del catalizzatore, prevede diverse fasi:



Con "s" indichiamo il sito attivo del catalizzatore, con l'asterisco le specie attivate.

Il passaggio lento, quello che determina la velocità di reazione, è il primo, l'adsorbimento di N_2

L'azione che il catalizzatore deve svolgere nella reazione consiste fondamentalmente nell'indebolimento del triplo legame dell'azoto, principale causa della elevata energia di attivazione.

Il catalizzatore dovrà essere quindi in grado di adsorbire e dissociare l'azoto, ma l'adsorbimento non dovrà essere eccessivamente forte perchè NH_3 una volta prodotta si dovrà desorbire facilmente e lasciare liberi i centri attivi.

Possiamo quindi facilmente capire che l'ammonica stessa possa essere considerata un veleno per il catalizzatore, in quanto la sua presenza diminuisce il numero di siti attivi liberi. Ovvero la velocità di reazione, in presenza del catalizzatore, diminuisce con l'aumentare della presenza di ammoniaca nella miscela gassosa.

Il catalizzatore che risponde a questi requisiti e che viene tradizionalmente adoperato è lo spinello di ferro, preparato a partire dalla magnetite ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

L'ossido di ferro viene ridotto dall'idrogeno in modo da formare un materiale altamente poroso costituito da aggregati microcristallini di ferro metallico.

Il catalizzatore può essere caricato nel reattore nella forma ossidata e ridotto nel reattore. Il catalizzatore esausto può essere riattivato, l'operazione richiede 30-40 h (il tempo di fuori servizio del reattore è così minimizzato);

Il catalizzatore contiene come promotori K_2O (attivatore in quanto facilita il desorbimento dell'ammoniacca) e altri ossidi (Al_2O_3 , MgO , CaO) che hanno la funzione di proteggere dall'invecchiamento causato dalla sinterizzazione contrastando la crescita dei cristalli di Fe.

Il catalizzatore è avvelenato reversibilmente a temperature non eccessivamente elevate da composti contenenti ossigeno.

H_2S e COS sono dei veleni potenti per il catalizzatore.

L'olio dei compressori alternativi deve essere a basso contenuto di zolfo; se inquina il gas di sintesi si trasforma in H_2S . COS ed H_2S sono eliminati efficientemente da un lavaggio con ammoniacca condensata.

Negli impianti moderni con compressori centrifughi e dove il contenuto di zolfo nel syngas è molto basso ($0.5-1 \mu\text{g S/m}^3$) l'avvelenamento da S è meno importante di quello da CO e cloro.

Il contenuto di composti clorurati non deve superare 0.1 ppm: l'avvelenamento è dovuto a formazione di KCl volatile.

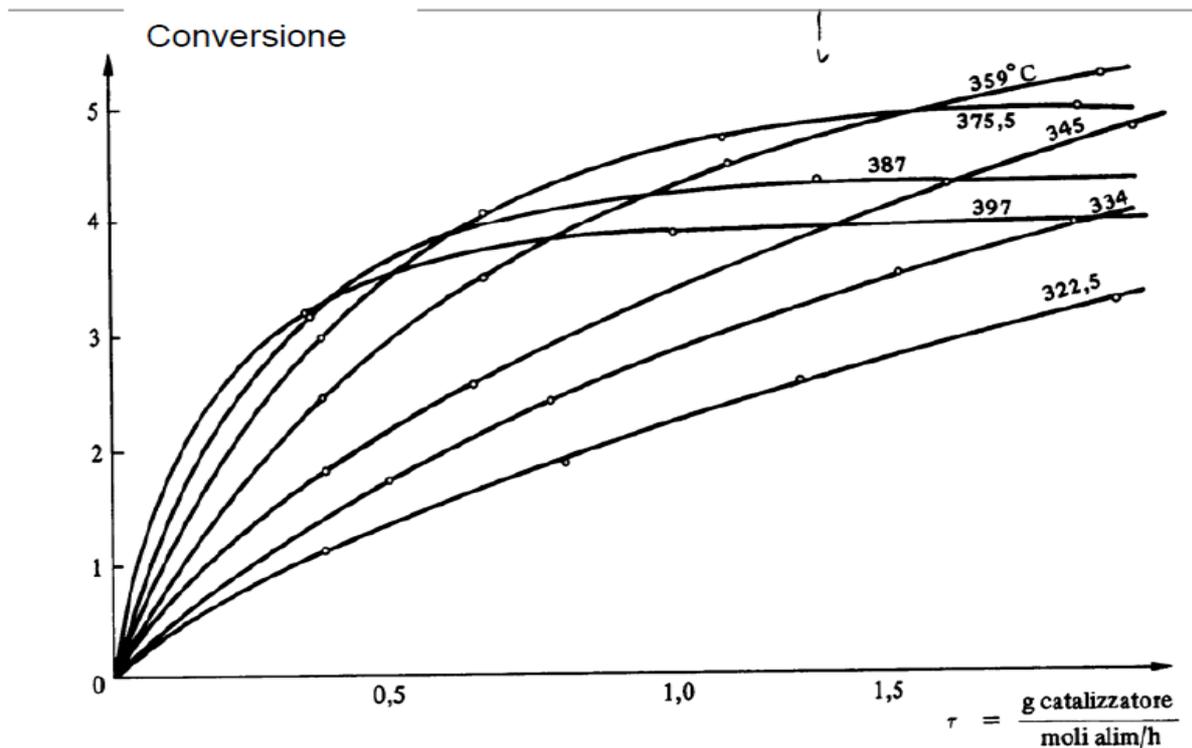
Negli impianti moderni con syngas purificato ($\text{CO} < 5 \text{ ppm}$ grazie alla reazione di metanazione) la vita del catalizzatore è superiore a 14 anni.

I reattori di sintesi

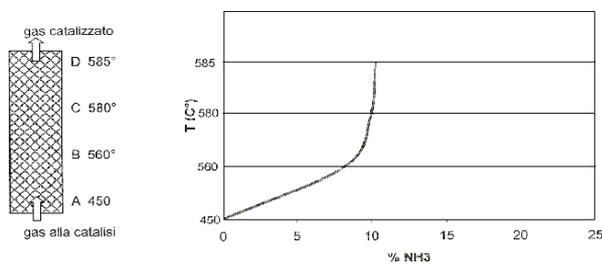
La condotta della sintesi presenta due fattori contrastanti:

- 1) all'aumentare della temperatura la velocità di reazione aumenta,
- 2) all'aumentare della temperatura la resa all'equilibrio diminuisce.

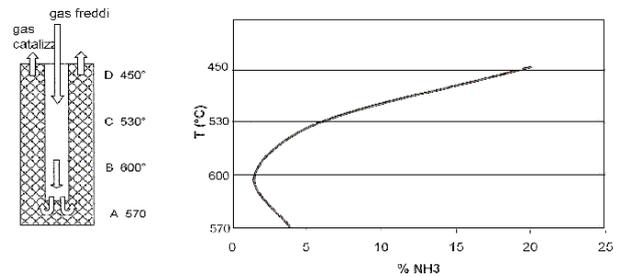
E' di interesse per tale reazione analizzare le isoterme di reazione (curve conversione vs. fattore tempo a $T=\text{cost.}$)



Esiste un profilo di temperatura ottimale lungo il reattore.
 La T ottimale deve diminuire all'aumentare della conversione. Questo profilo minimizza il volume di catalizzatore.



Temperatura costantemente crescente:
 La velocità di reazione cresce, ma le rese non aumentano



Temperatura decrescente:
 La velocità alta iniziale e rese crescenti

Tuttavia oggi si preferisce:

- massimizzare l'uso energetico del calore prodotto ad alta T;
- minimizzare i costi di investimento nel loop di sintesi.

I reattori commerciali possono essere di due tipologie:

- raffreddati indirettamente mediante scambiatori di calore.
- raffreddati direttamente mediante immissione di gas fresco freddo (quench converters)

Le condizioni operative (alta T, alta P e concentrazioni elevate di H₂) impongono le seguenti caratteristiche comuni alle due classi di reattori:

- vessel esterno resistente alla pressione e raffreddato internamente dal gas di alimentazione (in acciai al Cr-Mo, low alloy);
- vessel interno che contiene il catalizzatore, i distributori del gas (per avere campo di velocità uniforme sulla sezione trasversale del reattore) e gli scambiatori di calore;
- tubazioni di uscita dei gas mantenute a T relativamente bassa; ciò è favorito dalla disposizione degli scambiatori di calore nello spazio ricavato tra vessel interno ed esterno). Oggi non più strettamente necessario. Consentite T di uscita fino a 530 °C.

Reattori raffreddati indirettamente mediante scambiatori di calore.

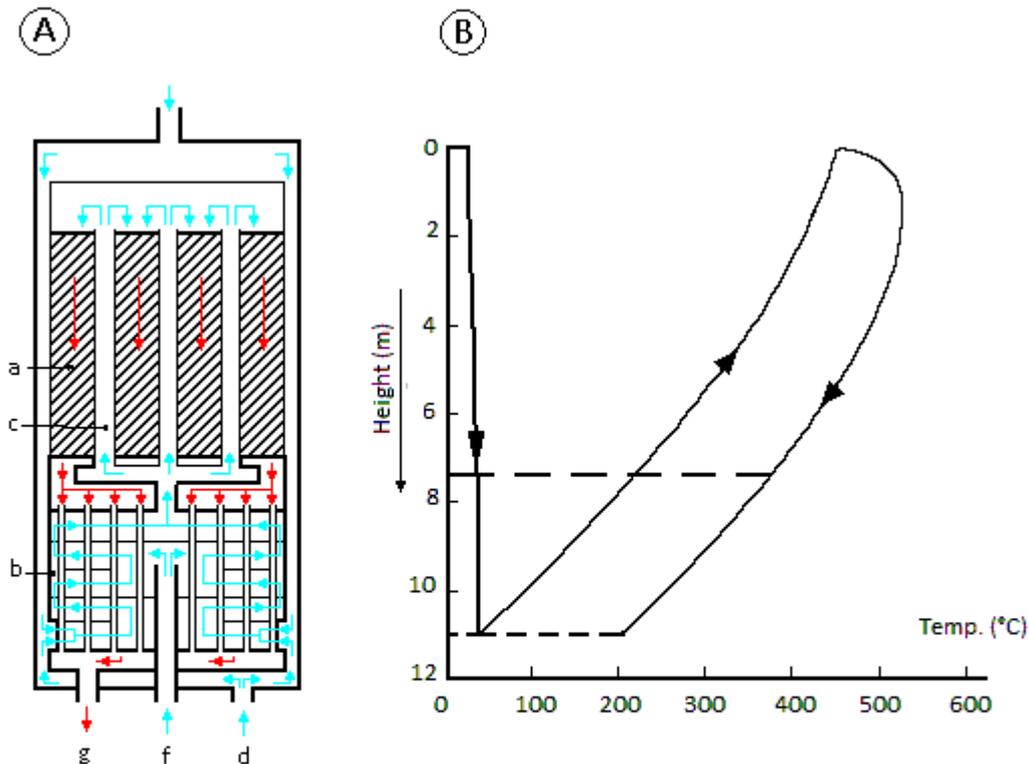
Parte del gas di alimentazione entra dall'alto (e) e circola nell'intercapedine tra vessel esterno ed interno; la maggior parte del gas di alimentazione è introdotta dal basso (d) e si unisce al gas introdotto dall'alto. La miscela passa nello scambiatore di calore (b) e viene riscaldata fino a circa 200°C. In (f) si ha immissione di gas fresco per controllare la temperatura.

Il gas passa nei tubi disposti all'interno del letto catalitico (c) e si riscalda fino a circa 400°C. La temperatura del gas all'interno del letto (a) dapprima aumenta e poi diminuisce (quando la velocità di reazione rallenta).

Il ΔT tra gas caldi all'interno del letto catalitico e gas freddi è minimo in entrata al letto catalitico dove l'esigenza di smaltire il calore di reazione è elevata.

Il profilo di temperatura per cui la velocità di reazione è massima (curva a) è solo approssimato.

Un disegno di questo tipo è stato adottato da Casale.



Counter-current tube-cooled converter (TVA converter) layout

A) Converter layout : a) catalyst b) heat exchanger c) cooling tubes
d) main gas inlet e) vessel wall cooling gas inlet
f) temperature control gas (cold-shot) inlet g) gas exit

B) Gas temperature profile through the converter

Reattori raffreddati direttamente (quench converters).

Il gas di reazione è raffreddato per immissione di gas fresco freddo.

I vantaggi di questa configurazione sono:

- semplicità meccanica;
- ottimo controllo della temperatura.

Questa configurazione comporta:

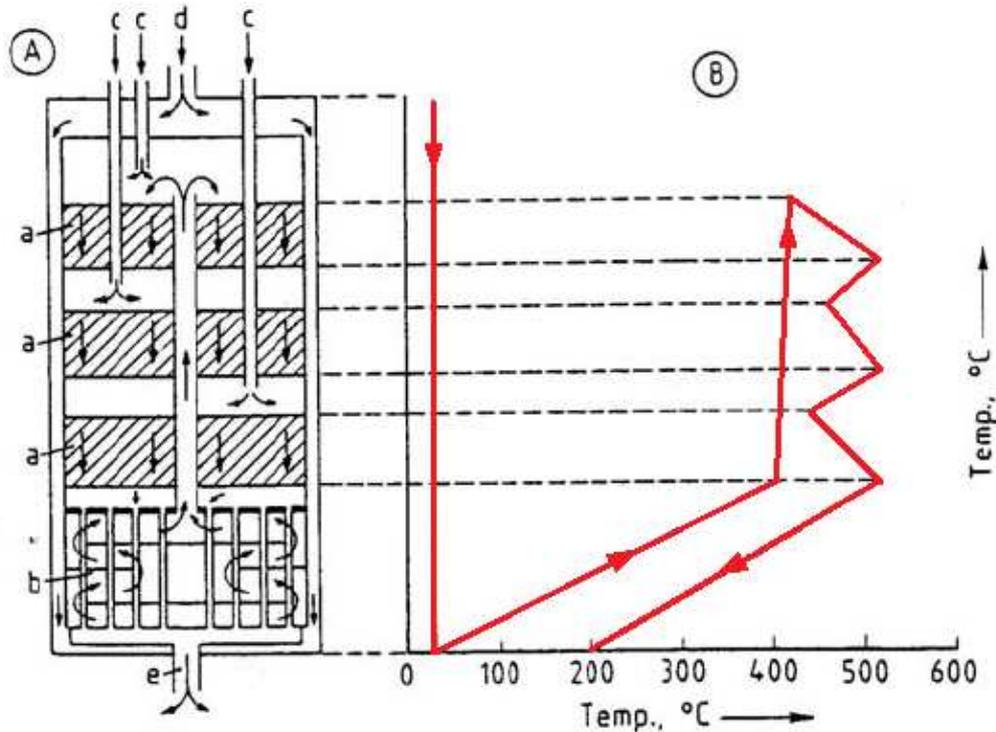
- la miscelazione con gas non reagito diminuisce la concentrazione di NH_3 nel gas di reazione;
- il by-pass del catalizzatore da parte del gas di reazione comporta minori velocità di reazione. Per la stessa conversione di NH_3 sono richiesti maggiori volumi di catalizzatore;
- si risparmia lo spazio occupato dagli scambiatori di calore;
- il volume del vessel resistente ad alta pressione è lo stesso dei convertitori raffreddati indirettamente.

I gas seguono un percorso come esposto qui di seguito:

- I reagenti entrano dall'entrata principale, percorrono lo spazio anulare tra il vessel esterno e i cestelli porta catalizzatore con i quali scambiano calore riscaldandosi.

- Passano poi nello scambiatore entrata/uscita dove si riscaldano ulteriormente raffreddando il gas in uscita
- Arrivano quindi al primo letto di catalisi, all'uscita vengono di nuovo raffreddati per quench (con H₂ e N₂, cioè con un'ulteriore quantità di reagenti freddi)
- Entrano nel secondo letto, all'uscita del quale vengono di nuovo raffreddati per quench
- Passano nel terzo letto quindi, previo raffreddamento con i gas in entrata, escono dal reattore

I letti aumentano di volume dal 1° al 3° sia perché la velocità di reazione diminuisce al crescere della quantità di ammoniaca presente nella miscela gassosa, sia perché il quench aumenta la portata del gas fra un letto e il successivo.



Multibed converter with quench cooling

- A) Converter; a) Catalyst; b) Heat exchanger; c) Quench gas inlets; d) Gas inlet; e) Gas exit
 B) Gas temperature profile through the converter;
 C) Ammonia concentration versus temperature

Poiché lo spessore dei serbatoi cilindrici per resistere ad una certa pressione è proporzionale al diametro, i reattori di sintesi dell'ammoniaca sono sviluppati soprattutto in lunghezza.

Per far attraversare al gas il letto di catalisi si possono usare due soluzioni: il sistema a flusso trasversale, che permette un flusso più uniforme, e il sistema a flusso radiale, che permette di sfruttare meglio lo spazio a disposizione per il catalizzatore.

Gli impianti

Compressione

La sintesi di ammoniaca è condotta a pressione maggiore di quella di preparazione del syngas.

La pressione di sintesi utilizzata industrialmente varia tra 80 e 450 bar.

La maggioranza degli impianti opera tra 150 e 250 bar.

Gli impianti a potenzialità ridotta (< 600 t/d) continuano ad utilizzare compressori a pistone (alternativi).

Gli impianti moderni single-train con potenzialità elevata (> 600 t/d) utilizzano compressori centrifughi.

Queste macchine presentano i seguenti vantaggi:

- minori costi di investimento e di manutenzione;
- frequenza di shutdown bassa (manutenzione preventiva);
- affidabilità elevata;
- azionati con turbina a vapore.

La pressione nei compressori centrifughi di prima generazione era limitata a 150 bar e la portata a 400 m³/h cosicché molti impianti hanno una potenzialità di 600 – 1000 t/d ed una pressione di sintesi di 150 bar. L'evoluzione tecnologica consente oggi di operare a pressioni fino a 300 bar e con portate maggiori corrispondenti a potenzialità di impianto di 1500 t/d ed oltre.

I compressori sono comunque a due corpi. Tra un corpo e l'altro il gas di sintesi viene prima raffreddato e dopo disidratato. Il secondo corpo serve per comprimere il gas fresco insieme a quello di riciclo per essere poi inviati al reattore previo scambio termico con i prodotti in uscita.

Loop di sintesi

Gli schemi base per la sintesi sono due.

La **fig. A** si riferisce a un ciclo in cui sia il dispositivo per il ricircolo, sia il punto di immissione del gas di reintegro sono situati dopo il separatore dell'ammoniaca.

Questo schema è, da molti punti di vista, il più vantaggioso. La condensazione e la separazione dell'ammoniaca sono effettuate prima che il gas in uscita dal convertitore sia diluito con il gas di reintegro fresco e, di conseguenza, alla più alta pressione parziale possibile di ammoniaca.

Il gas di spurgo può essere prelevato dal ciclo di sintesi nel punto in cui la concentrazione di ammoniaca è più bassa e la concentrazione di inerti maggiore.

Il gas di riciclo dal separatore è diluito con gas di reintegro fresco, in modo che all'ingresso del convertitore la concentrazione di ammoniaca sia la più bassa possibile.

Infine, il volume del gas da comprimere nella pompa di ricircolo è il più basso possibile, essendo già stata separata l'ammoniaca prodotta.

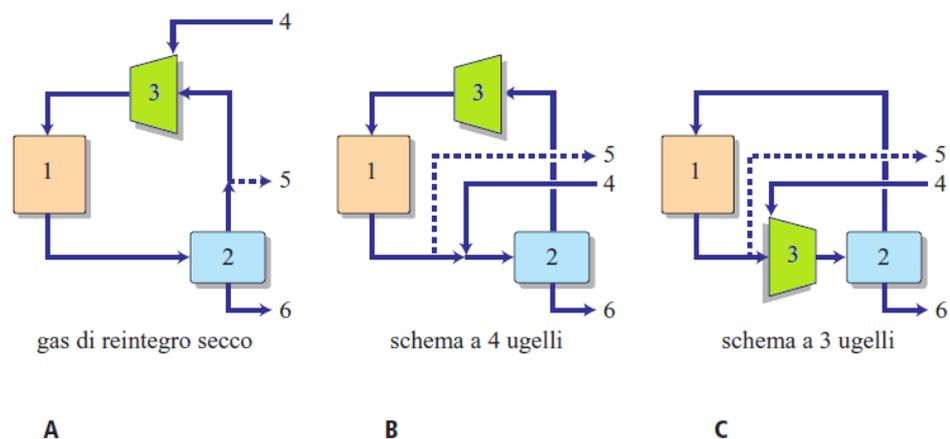
Il principale difetto di questo schema è che tutte le impurezze presenti nel gas di sintesi o introdotte dai compressori del gas di reintegro e di riciclo passano direttamente nel convertitore di sintesi. Di conseguenza, questa configurazione è utilizzata solo nei casi in cui sia prevista una rimozione molto efficace dei veleni dal gas di sintesi e i compressori del gas di reintegro e di ricircolo siano del tipo che non richiede lubrificazione, come i compressori centrifughi.

Se invece il gas di sintesi non è stato sufficientemente purificato e si sospetta quindi che possa contenere tracce di vapore acqueo e di biossido di carbonio, è preferibile immettere il gas di reintegro prima del separatore. In questo modo, il gas di reintegro viene posto a contatto con ammoniaca liquida, che assorbe le tracce di vapor d'acqua e di biossido di carbonio, impedendo a questi veleni di raggiungere l'unità di sintesi.

I cicli di sintesi con immissione del gas di reintegro a monte del separatore sono identificati comunemente come schema a 3 ugelli e schema a 4 ugelli, a seconda della collocazione del compressore di ricircolo. Tali designazioni hanno origine dalla configurazione della sezione di compressione.

Rispetto allo schema a 4 ugelli, quello a 3 ugelli presenta però lo svantaggio che il volume di gas che attraversa il compressore di ricircolo è maggiore, dato che anche l'ammoniaca prodotta deve essere compressa in questo punto.

Principali tipologie dei cicli di sintesi dell'ammoniaca (1, convertitore di sintesi; 2, separatore; 3, compressore di ricircolo; 4, gas di reintegro - reagenti freschi; 5, gas di spurgo; 6, prodotto).



Recupero dell'ammoniaca

L'ammoniaca è recuperata come prodotto finale dalle unità di sintesi per raffreddamento, alla pressione di sintesi, fino alla condensazione, a cui fa seguito la separazione del prodotto liquido dal gas, che viene riciclato al convertitore. Il raffreddamento può essere effettuato con acqua e/o con aria. Nella maggior parte degli impianti moderni, il raffreddamento è integrato da un sistema di refrigerazione costituito di solito da un ciclo frigorifero ad ammoniaca.

L'ammoniaca liquida in uscita dal separatore ancora contiene piccole quantità di gas disciolti, che vengono parzialmente rilasciate per riduzione di pressione in un degasatore (*let-down vessel*), di solito a circa 20 bar.

Dopo il rilascio dei gas disciolti, l'ammoniaca è raffreddata alla temperatura di stoccaggio per mezzo di un'ulteriore riduzione di pressione (flash).

I vapori di ammoniaca sono rimossi dal gas di rilascio uscente dal separatore a bassa pressione mediante lavaggio con acqua. Il gas è utilizzato come combustibile, mentre la soluzione acquosa di ammoniaca è distillata insieme all'altra soluzione acquosa, ottenuta dal lavaggio del gas di spurgo.

Il vapore di ammoniaca prodotto dall'ultimo flash è inviato in genere al compressore di refrigerazione.

L'ammoniaca viene stoccata in serbatoi criogenici a pressione ambiente ed alla sua temperatura di ebollizione (-33°C). Le capacità di questi serbatoi sono molto elevate.

Sono costruiti a doppia parete sia per motivi di coibentazione sia per motivi di sicurezza.

Riassunto delle variabili operative e dei fattori che influenzano il processo

I principali fattori da tenere sotto controllo sono:

- Temperatura: mediamente tra i 300 e i 400 °C.
- Pressione: influenza positivamente la conversione a NH₃ (principio di Le Chatelier). La maggior parte degli impianti lavora tra 150 e 300 bar.
- Velocità Spaziale: determina il tempo di contatto con il catalizzatore quindi all'aumentare di essa diminuisce la conversione per passaggio ma aumenta la produttività dell'impianto. Elevate velocità spaziali comportano maggiori perdite di carico, più reagenti da riciclare e maggior lavoro di compressione.
- Inerti: il loro spurgo costituisce una perdita di reagenti e prodotti. La loro presenza diminuisce l'attività dei catalizzatori. Quando il catalizzatore è fresco si preferisce lavorare con un contenuto di inerti maggiore, quando è vecchio, il contrario.
- Rapporto H₂/N₂: il rapporto ottimale è leggermente inferiore a 3:1
- Diametro granuli: le dimensioni dei granuli di catalizzatore influenzano le perdite di carico. Il passaggio lento del processo è la diffusione del syngas attraverso la massa del catalizzatore. Minori le dimensioni dei granuli, maggiore la superficie specifica e conseguentemente l'attività

Recenti Evoluzioni

Nel 1992 si è iniziato a produrre ammoniaca usando un nuovo catalizzatore al rutenio depositato su un supporto di carbone attivo con promotori al bario.

Esso si è dimostrato circa 20 volte più efficace dei tradizionali catalizzatori di magnetite. I catalizzatori di ferro infatti diminuiscono velocemente la loro attività all'aumentare della pressione parziale dell'ammoniaca (da 10 a 25 volte passando da P_{NH3} 1% a P_{NH3} 10%) cosa che non accade con il rutenio.

Questa nuova tecnologia è denominata **KAAP** (Kellogg Advanced Ammonia Process) e funziona a T e P più basse (40 ata invece di 100-300).

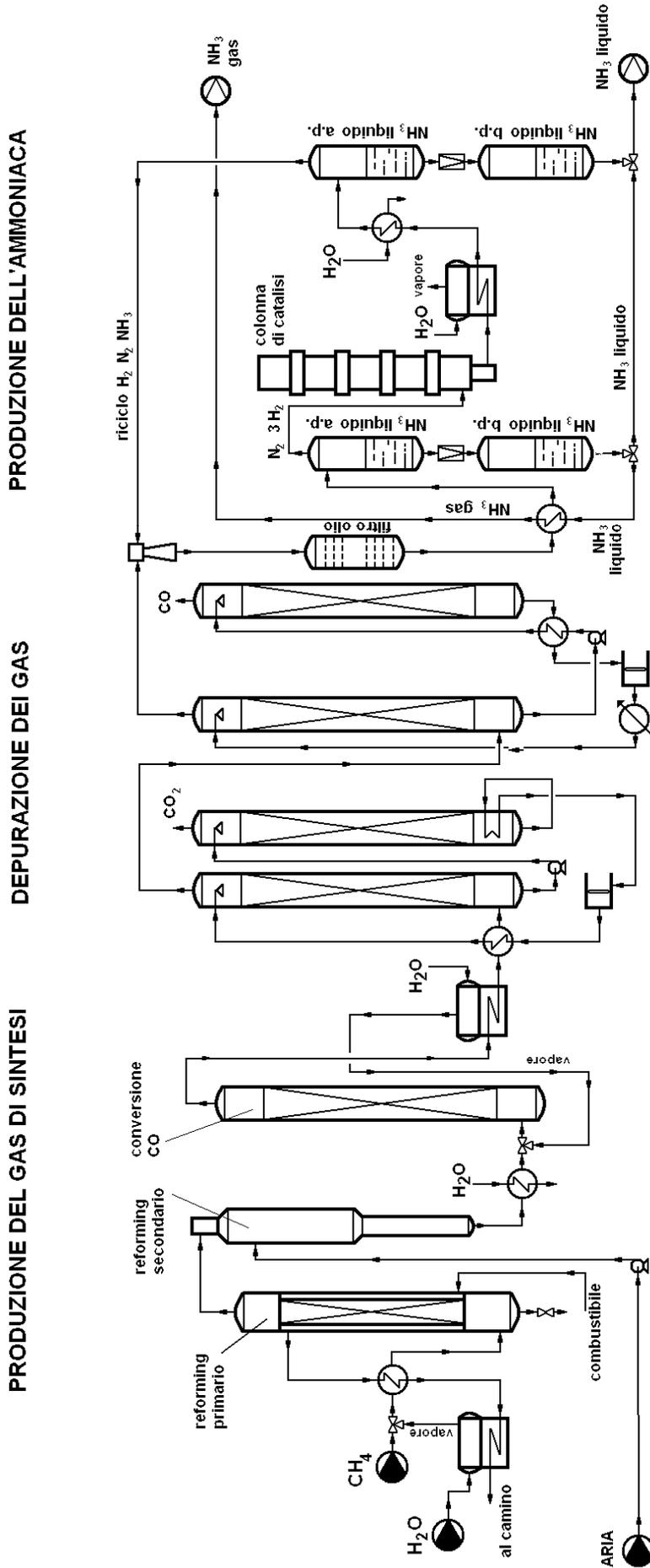
Il nuovo catalizzatore è molto più costoso della magnetite ma ciò viene ampiamente compensato dai tagli nei costi di impianto e di gestione. Ricordiamo infatti che la spesa più rilevante negli impianti di produzione dell'ammoniaca è quella dovuta al consumo energetico dei compressori.

Inizialmente il KAAP è stato utilizzato per completare impianti tradizionali già esistenti: il reattore viene posto in coda al processo tradizionale per trattare i gas non reagiti (*retro-fitting*). Attualmente esistono anche impianti costruiti ex-novo (*root plants*) per utilizzare il processo KAAP.

Nel 2000 è stato introdotto un altro catalizzatore innovativo dalla compagnia danese Haldor-Topsoe. Questo contiene nitruri ternari quali Fe₃Mo₃N, Co₃Mo₃N e Ni₂Mo₃N. Questi composti, con promotori di cesio, mostrano di svolgere un'attività catalitica 2 o 3 volte superiore ai tradizionali catalizzatori di ferro operando nelle stesse condizioni e sono decisamente meno costosi di quelli al rutenio.

Inoltre la Haldor-Topsoe ha anche messo in commercio catalizzatori al rutenio 2,5 più attivi di quelli della Kellogg grazie alla particolare struttura dei pellets (microcilindri porosi di 0,8 mm di diametro e 3-5 mm di altezza).

IMPIANTO SINTESI AMMONIACA

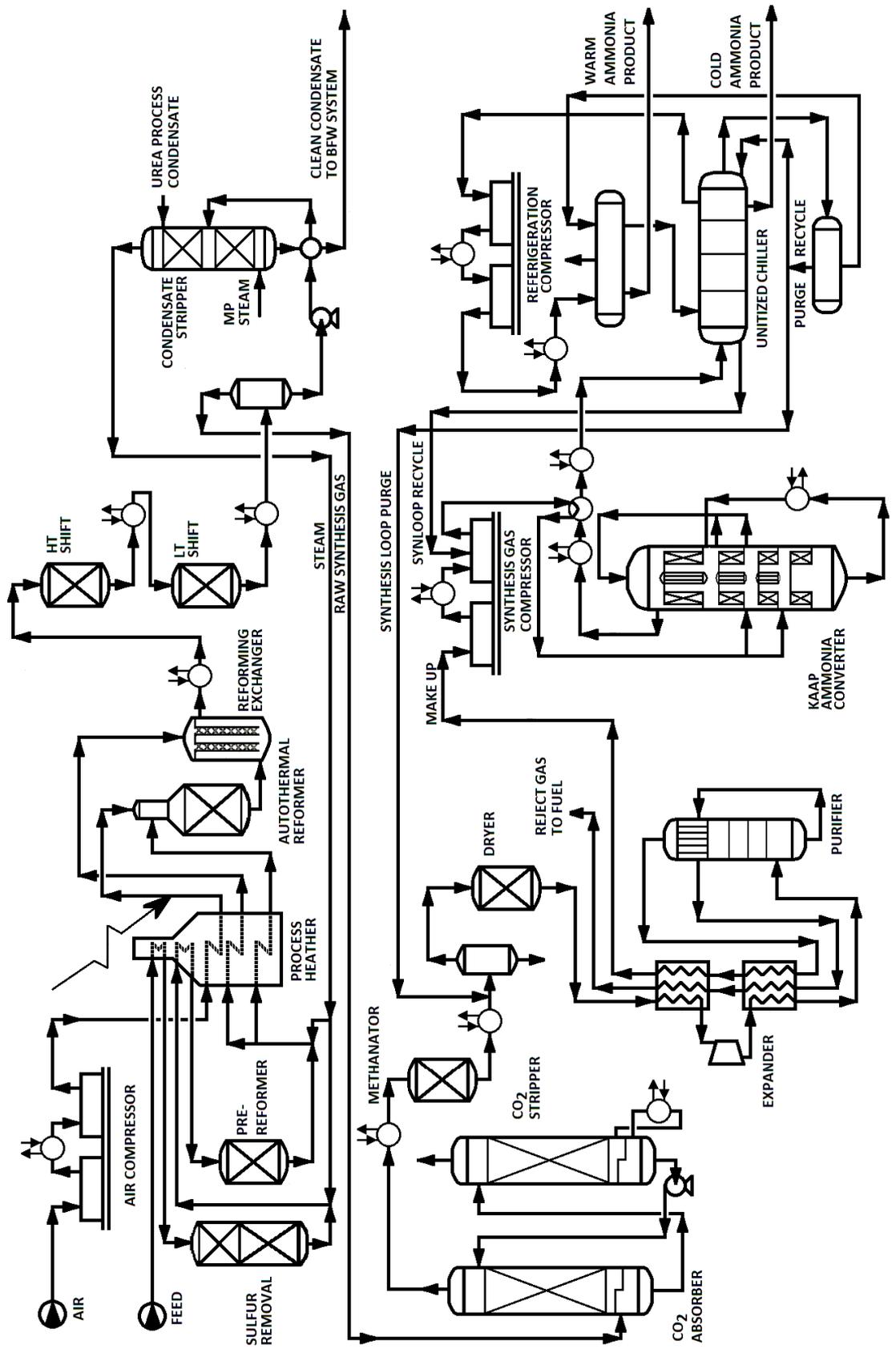


PRODUZIONE DEL GAS DI SINTESI **DEPURAZIONE DEI GAS** **PRODUZIONE DELL'AMMONIACA**

reforming del metano conversione CO assorbimento CO_2 riformazione CO sintesi e condensazione ammoniacale (non rappresentata colonna di precatalisi)

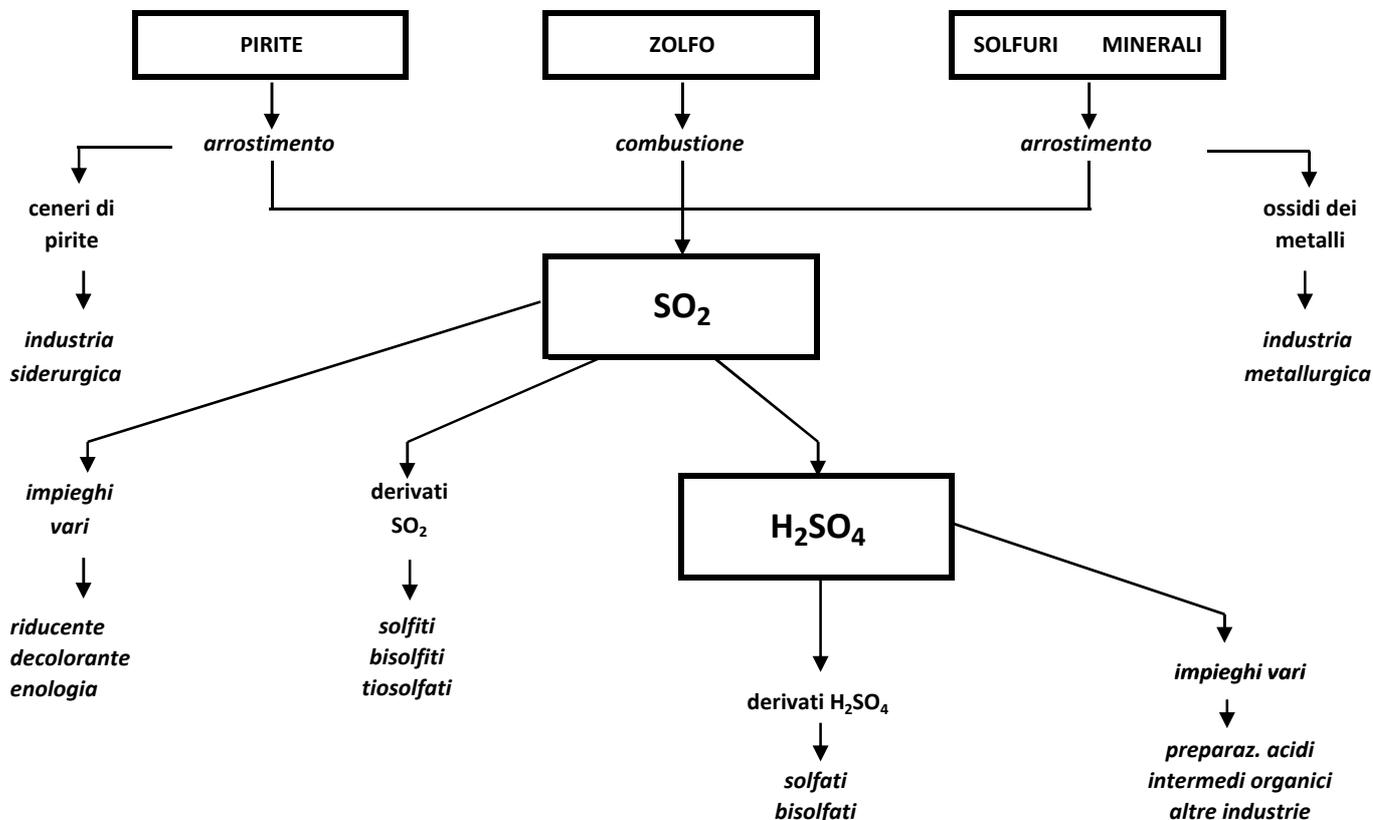
(con acqua ad alta pressione) (con soluzione cuproammoniacale)

KAAPplus™ AMMONIA PROCESS



Anidride Solforosa - Anidride Solforica - Acido Solforico

Lo zolfo e dei suoi derivati



Anidride Solforosa SO₂

Proprietà

- ➔ Gas di odore irritante
- ➔ Temperatura critica 157 °C
- ➔ Facilmente liquefacibile
 - T = 157°C con P = 77,7 atm
 - T = - 10°C con P = 1 atm
 - T = 25 °C con P = 2,5 atm
- ➔ Molto solubile in acqua con cui reagisce formando acido solforoso H₂SO₃
 - solubilità: 56,6 litri gas/litri soluzione a 10°
 - 39,4 litri gas/litri soluzione a 20°
 - 27,2 litri gas/litri soluzione a 30°
 - 18,8 litri gas/litri soluzione a 40°
- ➔ E' un forte riducente (si ossida a acido solforico)
- ➔ usato per ossidare coloranti (decolorante) per pulizia (enologia)

Produzione

- ➔ La produzione da **ossidi metallici** è minoritaria (sottoprodotto delle industrie soprattutto del Pb (PbS galena) e dello Zn (ZnS blenda)
- ➔ La produzione da **Zolfo** avviene per combustione in particolari forni (ne esistono di tipi diversi) La reazione è fortemente esotermica (ΔH = - 71 Kcal/mole) Si usa l'aria quindi nei bilanci di massa e termici va considerata anche la presenza dell'azoto.

Non si ha variazione di moli gassose, ma l'aumento di temperatura (la SO₂ esce a 760°C) provoca comunque un aumento di volume.

Generalmente si usa un eccesso di aria molto elevato per

- 1 - ossidare completamente lo zolfo
- 2 - per avere già il rapporto stechiometrico giusto per le fasi successive del processo (ox. a SO₃)

→ La produzione da **pirite** è molto importante in quanto la pirite [FeS₂, solfuro misto di Fe(II) e Fe(III)] è una delle principali materie prime della produzione del ferro negli altoforni.

La reazione (arrostitimento) è $2 \text{FeS}_2 + 5,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{SO}_2$

La reazione è estremamente esotermica ($\Delta H = - 411 \text{ Kcal/mole}$)

La sua importanza risiede in tre fattori:

- 1 si ottiene l'anidride solforosa per la produzione industriale dell'acido solforico
- 2 si ottiene l'ossido ferrico per alimentare gli altoforni
- 3 si ottiene una notevole quantità di calore (utilizzabile nell'impianto siderurgico o trasformabile in energia elettrica)

La reazione avviene in forni

Forno MECCANICO (tipo Herreshoff)

È un cilindro d'acciaio rivestito internamente di refrattario; suddiviso in 7-9 piani.

È dotato di un albero centrale rotante con bracci a pettine per il mescolamento della pirite

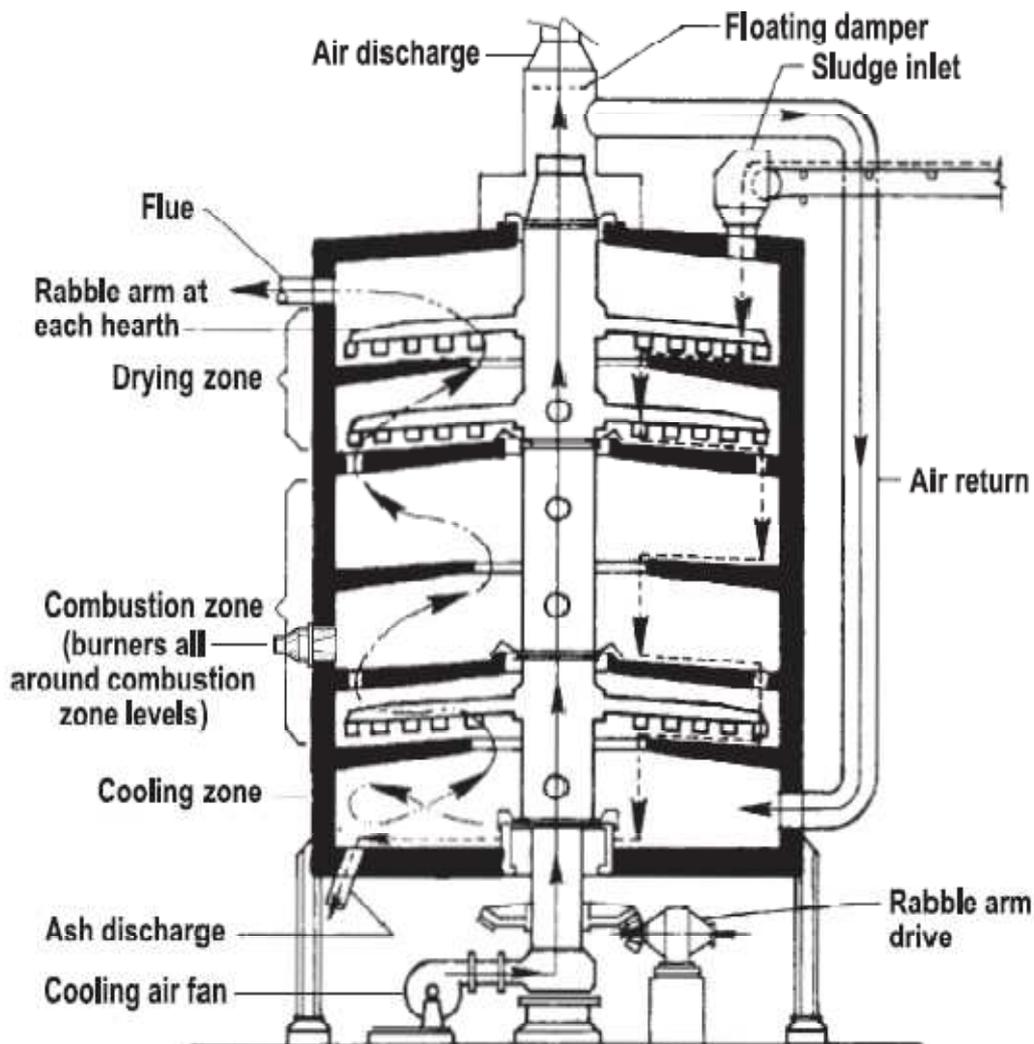
L'albero e i bracci cavi sono percorsi da aria per raffreddare

L'alimentazione della pirite avviene tramite una tramoggia sul tetto.

Su ogni piano viene alimentata, lateralmente, l'aria

L'uscita dei fumi avviene da una lato sull'ultimo piano

La combustione è graduale man mano che la pirite scende da un piano all'altro



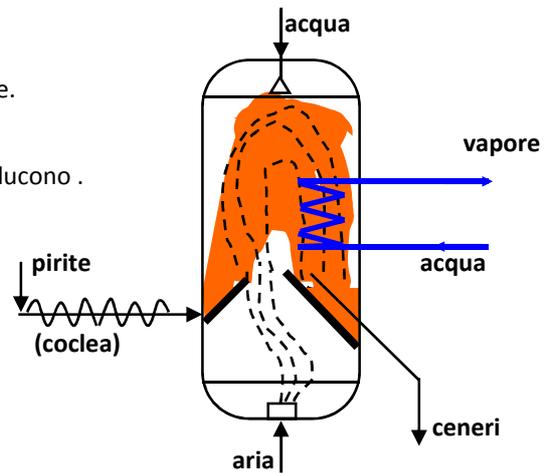
Herreshoff multilevel furnace is used for roasting ores, calcining kaolin, regenerating carbon, and incinerating sewage sludge

Forno a LETTO FLUIDO

Del tutto simile nel concetto a quello visto per il cracking
L'aria è immessa dal basso mantiene in in sospensione la pirite.

La pirite è immessa lateralmente in frammenti
La produzione del gas ad alta T fa esplodere i cristalli che producono .
una polvere finissima per cui l'ossidazione è molto veloce

SO₂ esce dall'alto attraversando filtri a ciclone
Il Calore di combustione recuperato attraverso tubazioni
(acqua diventa vapore).
E' immessa anche acqua per raffreddare.
La SO₂ viene mandata direttamente alla produzione
di acido solforico oppure purificata e liquefatta
per compressione (venduta in bombole)



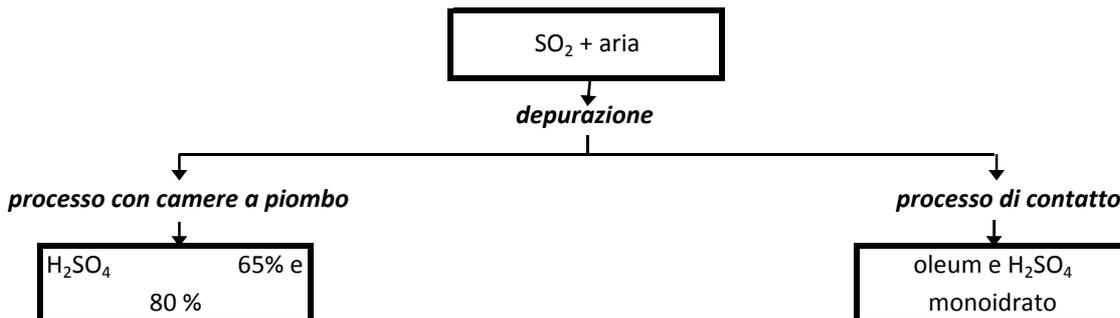
Acido Solforico H₂SO₄

Proprietà

- E' ritenuto ancor oggi il più importante prodotto chimico industriale.
Si valuta il grado di sviluppo industriale di una nazione in base al suo consumo di acido solforico,
- Puro ("monoidrato" H₂O.SO₃) è un liquido incolore, densità 1,834 kg/l, T fusione 10,5 °C,
T ebollizione 300°C circa (con decomposizione)
- Solubilità in acqua fortemente esotermica (si formano degli "idrati", es H₂SO₄.4H₂O) ΔH 17,5 kcal/mol
Usato come disidratante (al 90-98%) perché tensione di vapore di acqua in soluzione è bassissima
Forma un azeotropo al 98,5 % (T eb 335°C)
- **Scioglie SO₃ formando OLEUM**

Produzione

- Può seguire due strade che portano a prodotti di concentrazione diversa.



Preparazione miscela SO₂ / aria

- Preparazione dell'opportuno rapporto volumetrico fra i gas.



Dalla reazione si capisce che il rapporto dovrebbe essere di 2 a 1.

Si preferisce però lavorare con un rapporto 1 a 1 per una reazione più completa

L'Ossidazione della pirite richiede 5,5 moli di ossigeno (vedi su) per 2 moli di pirite, trasformate in 4 di SO₂
Quindi è necessario far reagire la pirite con 9,5 moli di ossigeno (5,5 + 4)

Usando l'aria avremo anche 38 moli di azoto (9,5 x 4 [rapporto Ossigeno - Azoto nell'aria circa 1 a 4])

In definitiva per 2 moli di pirite (240g) occorrono (9,5 + 38) x 22,4 = 1065 litri di aria c.n.

Cioè 4,437 Nmc per kg.

Depurazione SO₂

- Prima di entrare in contatto con i catalizzatori nell'impianto di ossidazione SO₂ e aria devono essere liberati dalle polveri.
- Le polveri più grossolane vengono eliminate dai **filtri a ciclone**
- Le polveri fini vengono eliminate dai **filtri elettrostatici**. Sono costituiti da lamine metalliche (o da cilindri) parallele e ravvicinate. Tra le loro pareti passa il gas. Il gas passa fra le loro pareti. Tra queste pareti si trova anche un cavo conduttore alla tensione di 40.000-60.000 volt. Le pareti del filtro invece sono collegate a terra. In questo modo si genera un campo elettrostatico che elettrizza le polveri per induzione. Le particelle sono attratte dalle pareti o dal conduttore. Quando li toccano si scaricano e cadono alla base del filtro,
- Negli impianti con catalizzatori (a contatto) sono presenti apparecchi per eliminare i **veleni dei catalizzatori** In una colonna di assorbimento i gas vengono lavati con acido solforico diluito che elimina le tracce di As. I gas uscenti dalla colonna trascinano con sé goccioline di acido solforico (nebbie) che sono abbattute da un secondo filtro elettrostatico Un'ultima colonna provvede all'essiccamento dei gas (anche l'acqua è un veleno dei catalizzatori). Questo viene fatto con acido solforico concentrato. Dell'aria insufflata in questa colonna provvede ad uno "stripping" della SO₂ che si scioglie nell'acido.

Processo di contatto

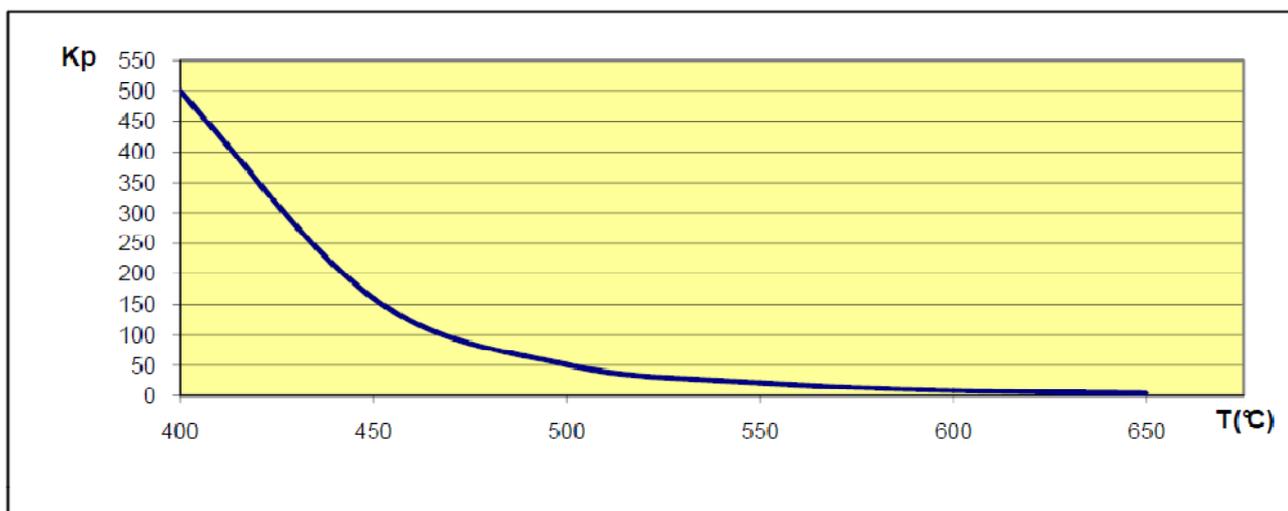
Termodinamica

- Nel processo di contatto si realizza un'ossidazione catalitica della SO₂ a SO₃ che poi viene assorbita in acqua per produrre oleum e acido solforico monoidrato.
- La reazione è $SO_2 + 0,5O_2 \rightarrow SO_3$ $\Delta H = - 22,6 \text{ Kcal/mol}$

Quindi all'equilibrio

$$Kp = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \times P_{O_2}^{0,5}}$$

- L'effetto della **temperatura** sull'equilibrio si può valutare mediante l'isobara di Van't Hoff. I risultati sono riportati nel grafico.



- Dalla **Kp** si calcola la pressione parziale di SO₃
 $P(SO_3) = x$ e $P(SO_2) + P(O_2) = 1 - x$
dato che $2P(O_2) = P(SO_2)$ si ha di conseguenza $P(O_2) = (1 - x).1/3$ e $P(SO_2) = (1 - x).2/3$

Quindi

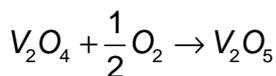
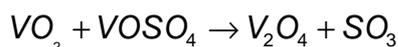
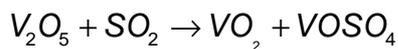
$$K_p = \frac{x}{2 \frac{(1-x)}{3} \left(\frac{1-x}{3} \right)^{0,5}}$$

Per cui si può calcolare a 500°C con $K_p = 51,5$ che $P(\text{SO}_3) = 0,93$; cioè una resa del 93%.
Poiché però la K_p cala velocemente (vedi grafico) già a 600° le rese sono del 77%.

- Usando un **eccesso di ossigeno** (principio di Le Chatelier) le rese aumentano.
Con un rapporto SO_2/O_2 1 a 1 a 500°C le rese sono del 96%
- La reazione procede con una diminuzione di moli (reagenti = 1,5 prodotti = 1)
Non conviene però economicamente lavorare a P elevate perché i costi non sono bilanciati dai benefici
Ricordiamo infatti che si usa **aria** e in eccesso, non ossigeno puro, per cui la diminuzione effettiva di volume sarebbe solo da 12 a 11.

Cinetica

- Nelle migliori condizioni termodinamiche ($T = 500^\circ$) l'ossidazione della SO_2 è lenta. A questa T, che è bassa per una combustione, la molecola dell'ossigeno è poco reattiva. E' necessario l'uso di **catalizzatori**.
- Si utilizzano **Platino e Pentossido di Vanadio (V2O5)** con preferenza a quest'ultimo dato che è meno sensibile all'avvelenamento
- Il V_2O_5 è utilizzato al 4-10% su supporto di silice e mescolato con Sali di potassio (attivatori) in rapporto 1 a 4-7
Può arrivare sino a 25 anni di attività.
Il **veleni** sono As e Se (anche se V_2O_5 è 30.000 meno sensibile del Pt), HF e HCl, Cl_2 e F_2 .
Inoltre anche H_2S e S devono essere eliminati dai gas perché formerebbero V_2S_3 inattivo.
Anche polveri e goccioline d'acqua inattivano il catalizzatore depositandosi sulla sua superficie impedendo il contatto
- La cinetica di reazione dimostra che la velocità non dipende dalla P dell'ossigeno.
Ciò significa che **l'ossidazione avviene in più stadi**.
In una prima fase si forma il solfato di vanadile che si decompone formando la SO_3 e il tetrossido di divanadio
L'ossigeno agisce su quest'ultimo riossidandolo a V_2O_5 .



Reattori

- La velocità di reazione si abbassa rapidamente sotto i 400°C
D'altra parte sopra i 500°C le rese calano rapidamente.
E' necessario quindi un rigoroso controllo della temperatura.
E' necessario che i reagenti entrino nel catalizzatore già a 420-430°C (preriscaldamento) ed escano a 500°C (evitare surriscaldamento)
- In questo modo però i tempo di contatto sarebbero troppo brevi per raggiungere l'equilibrio. Si dovrebbero aumentare i ricicli dei non reagiti. L'intervallo di T in cui operare è quindi piuttosto piccolo per cui fondamentali sono i reattori.
- E' possibile raggiungere rese elevate in un solo passaggio utilizzando particolari **reattori a più stadi**.
- Reattori a più stadi significa avere più letti di catalisi sovrapposti e separati fra loro.
In ciascuno stadio avviene una parziale ossidazione ed una raffreddamento dei prodotti.
Quale mezzo refrigerante si utilizzano gli stessi gas solforosi freddi che in questo modo si preriscaldano
In pratica il gas catalizzati vengono fatti uscire dal reattore dopo aver attraversato il letto di catalisi ($T=530^\circ$)
ed inviati in uno scambiatore di calore dove incontrano la miscela fredda SO_2 e O_2 che li raffredda ($T = 430-450^\circ\text{C}$).
Quindi rientrano nel reattore in corrispondenza del successivo letto di catalisi.

Assorbimento della SO₃

- Il gas uscito dal reattore (SO₃, O₂, N₂) deve essere convertito in ac.solforico mediante idratazione



Date le grandi quantità di prodotto da trattare questa reazione fortemente esotermica non può essere effettuata direttamente.

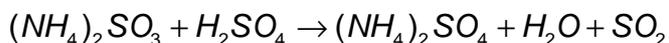
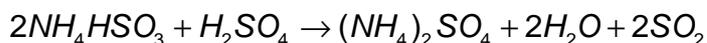
- I gas vengono fatti assorbire su H₂SO₄ al 98% o su oleum al 10% in una torre che produce oleum al 20%. Prima i gas vengono raffreddati a 40°C. L'oleum esce a circa 75°C. A questa T la tensione di vapore della SO₃ è troppo elevata affinché essa possa essere assorbita completamente [la produzione di oleum più concentrati viene effettuata in impianti con raffreddamento più spinto]
- La SO₂ non assorbita viene nuovamente raffreddata e fatta passare in una colonna dove viene assorbita da ac.solforico al 98%. L'acido aumenta la propria concentrazione e viene riportato al 98% mediante diluizione con acqua. Una parte esce dall'impianto, l'altra si ricicla nella colonna.

Trattamento gas di scarico

- L'ossigeno e l'azoto sono praticamente insolubili in queste condizioni operative per cui escono dalla sommità della colonna.
- I gas però non possono essere scaricati nell'atmosfera perché contengono ancora quantità rilevanti di composti solforati (SO₂, SO₃ e nebbia di H₂SO₄). Un impianto da 100 tons/day scaricherebbe nell'atmosfera l'equivalente di 1500 Kg di SO₂.
- Alcuni impianti prevedono un doppio assorbimento. I gas uscenti dalla colonna dell'oleum vengono raffreddati e rimandati nell'ultima sezione del reattore (i prodotti dell'ossidazione catalitica in questo caso sono prelevati dal penultimo letto). Questo rende più completa l'ossidazione che raggiunge rese del 99,5% (gas di scarico contengono 200-450 Kg di equivalenti SO₂, rispetto al caso precedente).
- Tutti gli impianti prevedono perciò una sezione per il lavaggio dei gas di scarico. Questo viene effettuato in due colonne, in controcorrente, con acqua ed ammoniacca. Si ottengono soluzioni di solfito e idrogeno solfito d'ammonio.



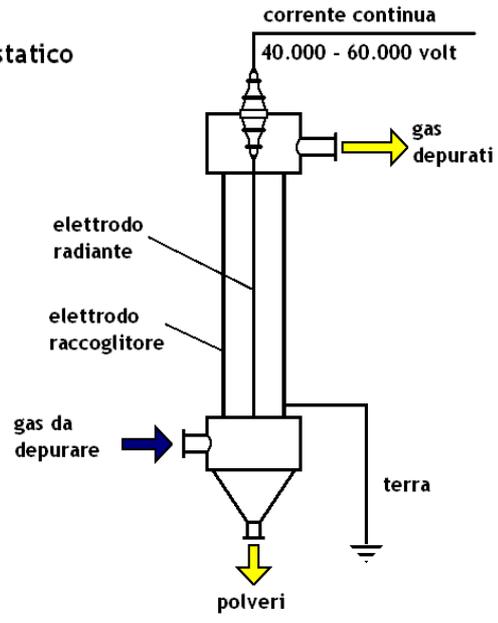
Questi Sali possono essere ossidati con l'acido solforico



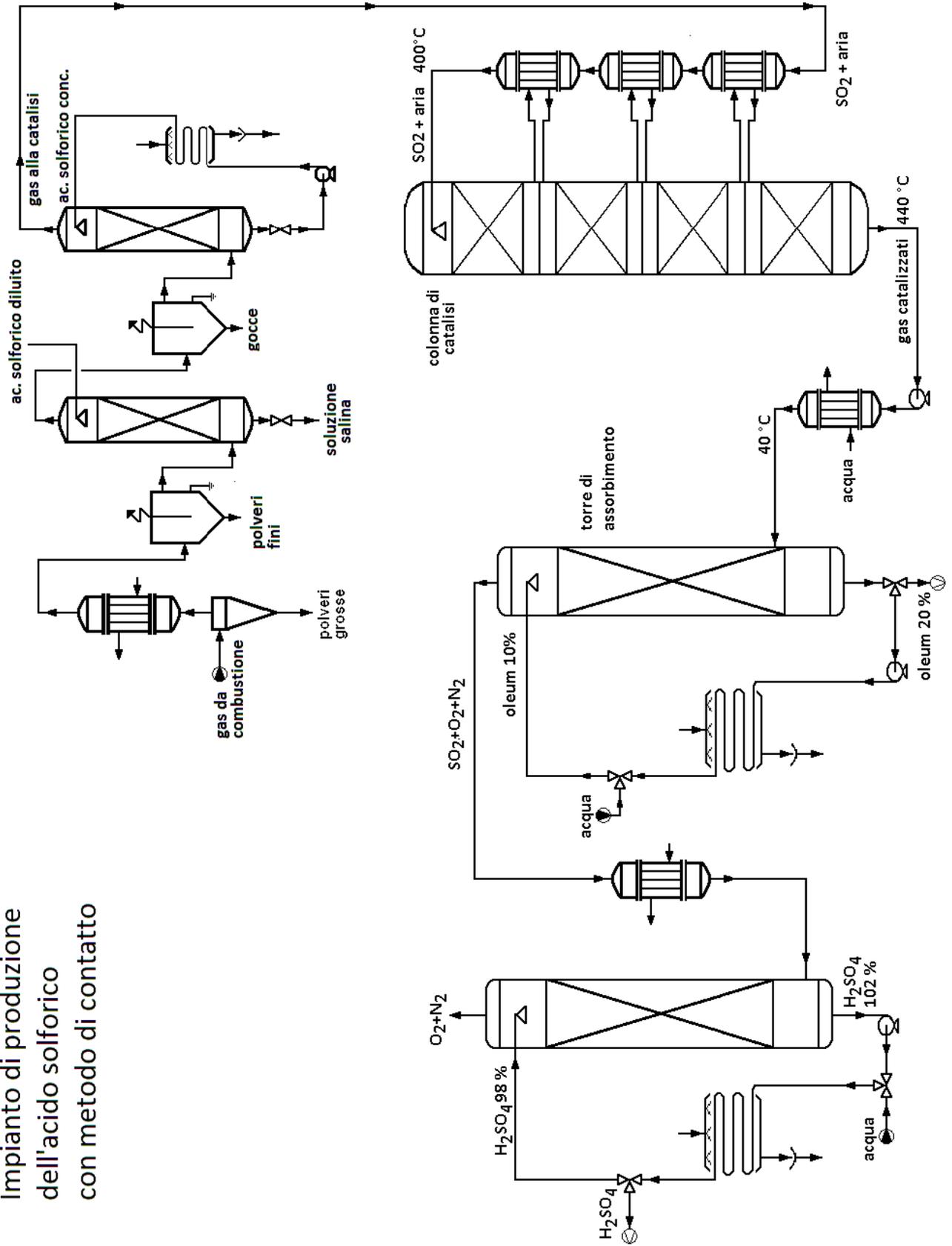
La SO₂ viene rimandata nell'impianto ed unita ai gas da ossidare.

Le soluzioni di solfato d'ammonio vengono concentrate sino al 40% e usate per la produzione di fertilizzanti

**Filtro
Elettrostatico**



Impianto di produzione dell'acido solforico con metodo di contatto



Elettrolisi del cloruro di sodio

L'elettrolisi del cloruro di sodio serve per la produzione di cloro e idrossido di sodio (illustrato nella cella ad amalgama) oppure per la produzione di sodio e cloro (cella a diaframma).

Il cloro viene poi utilizzato per la produzione di HCl o per produrre composti organo clorurati.

Il metodi di produzione devono tener conto che NaOH e cloro tendono spontaneamente a reagire formando NaClO, mentre Na e Cl₂ tendono a riformare NaCl spontaneamente.

Per cui le strutture delle celle elettrolitiche devono essere tali da impedire il contatto fra i prodotti di reazione.

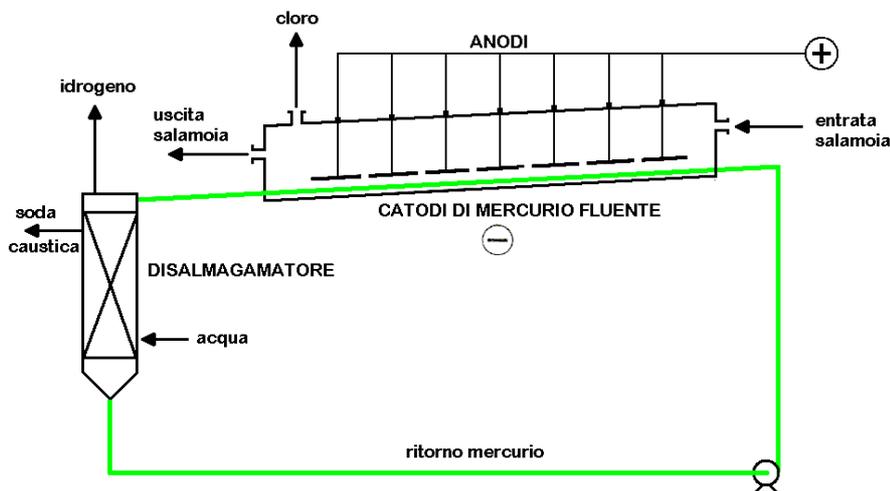
Cella ad amalgama

Questa cella permette di utilizzare NaCl in soluzione, a T basse quindi.

Il potenziale standard del Sodio ($E^\circ = -2,70$ volt) è molto più basso di quello dell'idrogeno ($E^\circ = 0,00$ volt) per cui non si potrebbe ridurre lo ione Na⁺ in presenza dello ione H⁺, anche a pH neutro ($[H^+] = 10^{-7}$, fare il calcolo del potenziale con la legge di Nernst).

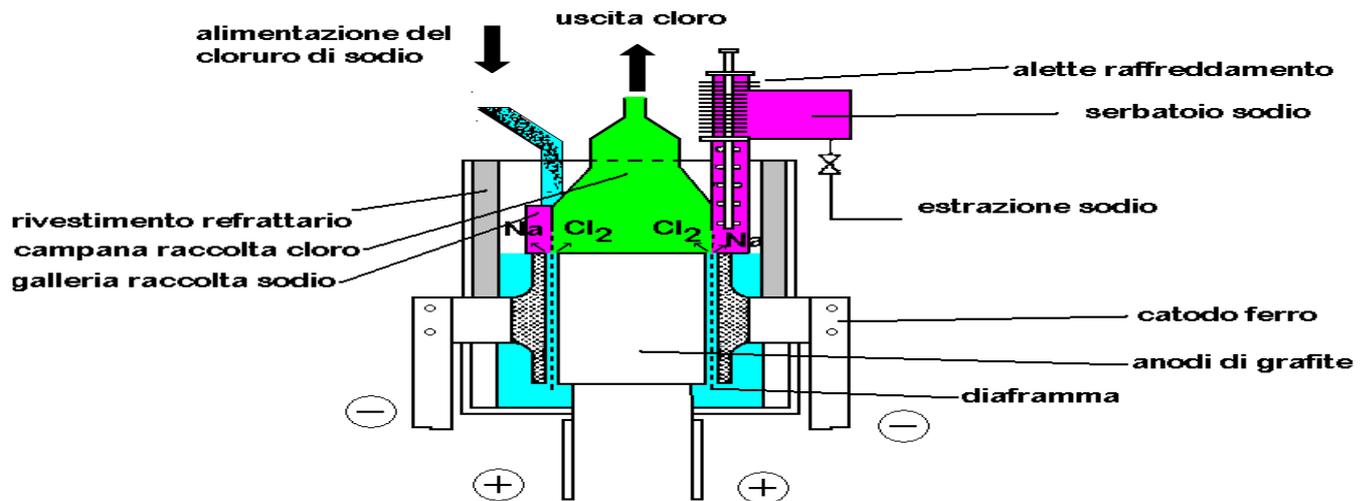
Utilizzando però un catodo di mercurio si viene a formare un amalgama Na-Hg che ha un potenziale più favorevole rispetto all'idrogeno. L'elettrolisi avviene in una cella di acciaio con fondo inclinato per permettere lo scorrimento dell'amalgama e della salamoia non reagita. Gli anodi sono di grafite, la temperatura intorno agli 80°, la salamoia viene alimentata con una concentrazione di 320 g/l.

Alla cella è accoppiato un disalgamatore dove l'amalgama Na/Hg viene mescolato con acqua in presenza di grafite. Qui si viene a formare una soluzione di NaOH con concentrazione attorno al 70% e si rigenera il mercurio puro che viene pompato nella cella.



Cella a diaframma

In questa cella viene alimentato NaCl fuso, evitando così la presenza dell'acqua, e si ottiene Na puro al 99,9%. La cella è in acciaio rivestita in mattoni refrattari con un anodo centrale in grafite e e due catodi semicircolari in ferro. Un diaframma costituito da una rete metallica impedisce alle bolle di cloro di entrare in contatto con i catodi su cui si scarica il sodio. Il sodio ha una densità inferiore rispetto al NaCl per cui galleggia sul sale fuso e sale per aspirazione in un tubo raffreddato e raccolto. Il cloro gassoso sale per un camino e viene raccolto o inviato direttamente all'impianto di produzione di HCl



Alluminio

Metallurgia dell'Alluminio

Sulla crosta terrestre l'alluminio è presente principalmente in una roccia denominata bauxite. La bauxite deve il suo nome a "Le Baux de Provence", la località francese in cui fu trovata poco più di cento anni fa. La bauxite è costituita principalmente da ossido di alluminio (o allumina Al_2O_3) e presenta impurità costituite in maggioranza da ossido ferrico, che le conferiscono la sua caratteristica colorazione rossastra.

Mentre la bauxite è di facile estrazione (miniere a cielo aperto, di devastante impatto ambientale però), il processo per isolarne il contenuto in alluminio è alquanto complesso e viene completato in due fasi successive: la prima chimica (processo chimico) che permette la produzione di allumina (Al_2O_3) la seconda elettrolitica (processo elettrolitico) in cui l'allumina viene ridotta a metallo.

L'alta refrattarietà e l'alta temperatura di fusione dell'allumina ($2040^\circ C$) non consentono di ricavare l'alluminio mediante processi di riduzione metallurgici. D'altra parte non è possibile ottenerlo neppure direttamente dalla bauxite tramite processi elettrolitici, in quanto ferro e silicio presenti in quantità apprezzabili nel minerale verrebbero a codepositarsi al catodo: è quindi necessario un processo preliminare per ottenere allumina della massima purezza.

Solo a seguito dei brevetti del francese Paul-Toussant Héroult e dell'americano Charles Martin Hall del 1886 che prevedevano l'elettrolisi dell'allumina disciolta in criolite ($3NaAlF_3$) fusa, e dell'invenzione della dinamo, che consentiva di produrre le notevoli quantità di energia elettrica necessarie nel processo elettrolitico, fu possibile ottenere alluminio a costi sufficientemente ridotti da permetterne l'utilizzo in campo industriale.

Subito dopo, l'austriaco Carl Josef Bayer brevettò la sua tecnica per trasformare la bauxite in allumina.

Furono così poste le basi dei metodi industriali per la produzione di alluminio, usati ancora oggi in tutto il mondo e conosciuti sotto il nome di processo Bayer-Hall-Héroult.

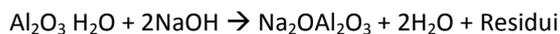
Da allora sono stati messi a punto anche vari processi (Déville-Péchiney, Peniakoff, Serpek, Pedersen, ecc.) per l'ottenimento di allumina pura, intesi a migliorare le rese e quindi l'economicità di processo.

Il Processo Chimico

Il processo chimico prevede la preventiva frantumazione ed essiccazione della bauxite in appositi mulini fino ad ottenere la cosiddetta "farina di bauxite".

Questa viene miscelata con una soluzione concentrata di soda caustica (idrossido di sodio NaOH) in ragione di 300 kg di farina di bauxite per metro cubo di soluzione di soda caustica.

La pasta così ottenuta, accumulata in un'autoclave chiamato "digestore", viene arricchita ulteriormente di soda caustica in soluzione e, quindi, portata nelle opportune condizioni di reazione (temperatura $180 - 200^\circ C$ e pressione $150 - 200$ MPa). In tali condizioni la soda caustica dissolve l'allumina idrata: il solo alluminio solubilizza come alluminato sodico (l'alluminio manifesta un carattere anfotero).

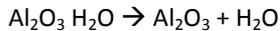
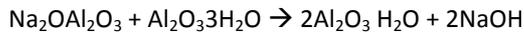


La silice presente nella bauxite forma con la soda e con parte dell'allumina un silicato doppio di alluminio e sodio di formula $SiO_2Al_2O_3Na_2O$ che è insolubile come pure l'ossido ferrico (Fe_2O_3) e all'ossido di titanio (TiO_2) che pertanto si raccolgono come residui (chiamati fanghi rossi) sul fondo dell'autoclave.

Essendo insolubili, tali residui si possono eliminare per sedimentazione e filtrazione. L'inerte così ottenuto viene lavato al fine di recuperare l'alluminato residuo.

Una volta eliminati i fanghi rossi la soluzione di alluminato di sodio è, invece, pompata dal "digestore" in apposite vasche di precipitazione (dette "decompositori") per circa 100 h, dove subisce l'aggiunta di triidrato di allumina in polvere, estremamente pura, con funzione di innesco germinativo.

Nel contenitore, costantemente agitato e gradualmente raffreddato, avviene la reazione di idrolisi: l'alluminato di sodio si decompone (precipitando sulle particelle triidrato di allumina) portando alla formazione allumina idrata ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$):

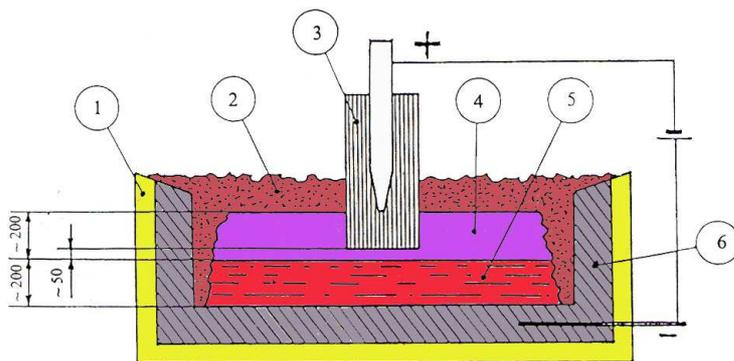


L'allumina idrata, dopo filtrazione e lavaggio viene calcinata in forni rotativi a 1100 - 1200°C, e si ottiene così allumina di elevata purezza (99.5 - 99.6%) in forma di polvere bianca molto fine, inerte ed igroscopica. La soluzione di soda caustica viene, invece, recuperata e riutilizzata nelle produzioni successive.

Il consumo energetico del processo è valutabile nell'equivalente di 0.4 - 0.5 t di carbone per ogni tonnellata di Al_2O_3 prodotta.

Il Processo Elettrolitico

Il processo prevede l'ottenimento dell'alluminio attraverso l'elettrolisi dell'allumina (Al_2O_3), intendendo con ciò la sua dissociazione in alluminio e ossigeno. L'allumina calcinata, ottenuta dal processo chimico, è ridotta in metallo in celle elettrolitiche collegate in serie ad un generatore di corrente continua.



Schema di cella elettrolitica per la produzione di alluminio: 1) refrattario; 2) crosta solida di allumina e criolite; 3) anodo di carbone; 4) elettrolita fuso; 5) alluminio fuso; 6) suola conduttrice di carbone grafitato.

Il processo si svolge in celle costituite da vasche rettangolari di grandi dimensioni, costruite in acciaio e mattoni refrattari su cui è disposta una suola di grafite che funziona da *catodo* (essendo collegata al polo negativo di un generatore di corrente continua).

Queste celle contengono l'elettrolita fuso, nel quale avviene la vera e propria reazione. Esso è costituito una mistura di criolite ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$) fusa con additivi utilizzati per ridurre la temperatura di funzionamento delle celle elettrolitiche a valori accettabili (960 - 980°C) e per ottenere la giusta densità e conduttività del bagno necessarie alla separazione dell'alluminio.

Blocchi rettangolari di carbone (grafite) vengono immersi nel fuso fin quasi a contatto con il fondo della cella e funzionano da *anodo* (sono, infatti, collegate al polo positivo del generatore di corrente continua) ed agiscono come conduttori elettrici: regolando la distanza (circa 5 cm) tra gli elettrodi (anodo e catodo) la corrente elettrica che attraversa il fuso mantiene la temperatura ai valori voluti (960 - 980°C) riducendo, al contempo, Al_2O_3 ad Al. L'alluminio si deposita al catodo (sul fondo della vasca), mentre l'ossigeno che si libera agli anodi reagisce con essi producendo CO e CO_2 e consumandoli progressivamente per combustione: quindi essi vanno sostituiti di frequente.

Inoltre, poiché le impurezze dell'anodo passano nel bagno, è necessario che esso sia costruito con carbone (grafite) assai puro. Dato che nel fuso si possono trovare contemporaneamente numerose specie ioniche (F^- , AlF_6^{3-} , O^{2-} , Na^+ , ecc.) i processi elettrodici non sono definiti con certezza; in modo schematico e riassuntivo si può dire che durante l'elettrolisi si verifica quanto segue:



Normalmente si opera, fra gli elettrodi, con una tensione di circa 5 o 6 V. Industrialmente, per ragioni economiche, vengono poste in serie 100 -150 celle per formare un gruppo alimentato in corrente continua di 500 - 900 V. La corrente che attraversa ogni cella giunge a valori di 100.000 A.

L'alluminio che si ottiene fuso sul fondo della vasca viene periodicamente prelevato (ogni 24 h circa) mediante un sistema di aspirazione a vuoto che consente il prelievo senza inopportuni rimescolamenti: la differenza di peso specifico tra l'alluminio e l'elettrolita è, infatti, assai limitata (dell'ordine di 0.3 kg/dm^3).

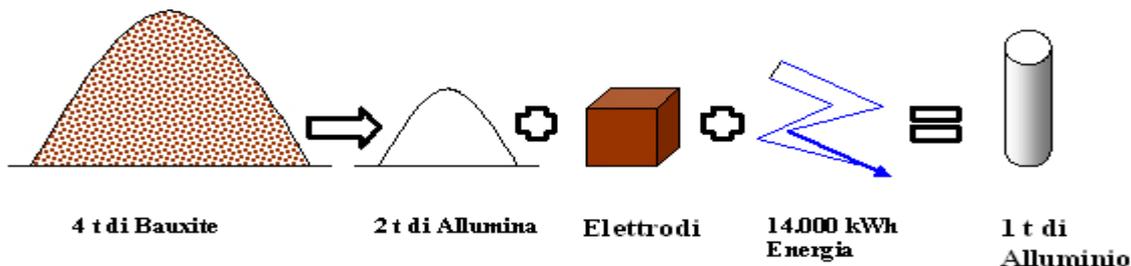
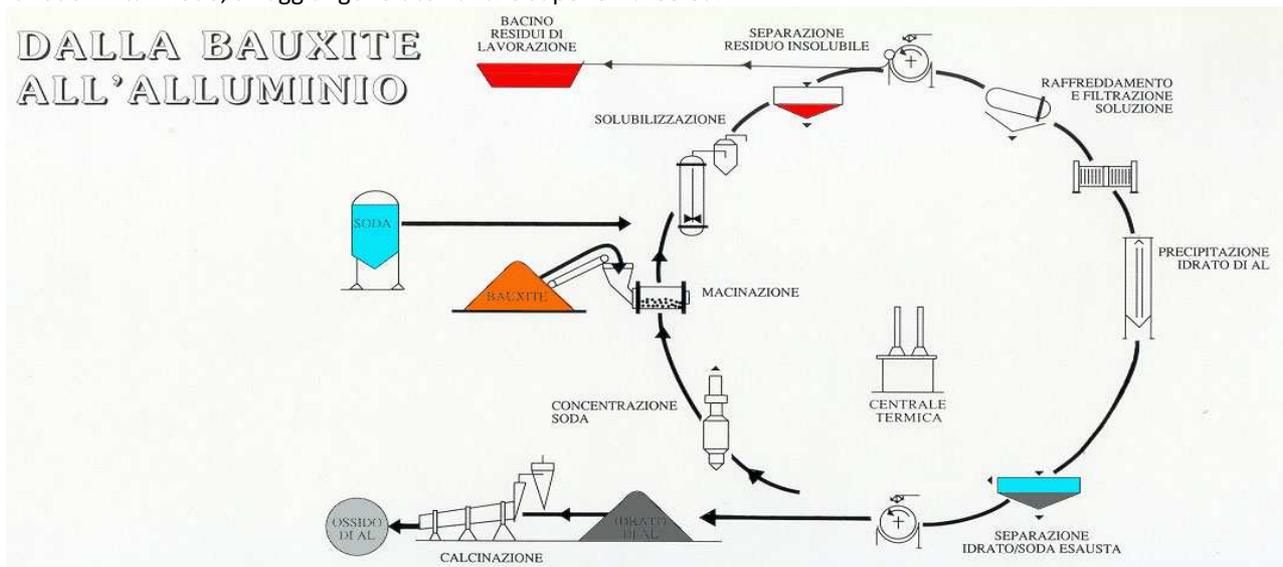
L'alluminio prodotto dalle celle elettrolitiche ha un titolo attorno al 99.6%: le principali impurezze sono costituite da Fe e Si. Sempre per via elettrolitica è possibile una successiva raffinazione che può aumentare la purezza fino al 99.99% e oltre. Il metallo fuso prelevato dalle celle può essere inviato alla fabbricazione di leghe o colato in pani.

Per la produzione di 1 kg di alluminio con il processo elettrolitico sono necessari dai 17 ai 20 kWh di energia (oltre quella impiegata nel processo Bayer per la trasformazione della bauxite in allumina); ne deriva la forte dipendenza del costo totale dal costo dell'energia, essendo relativamente poco incidente il costo della materia prima.

In definitiva per la produzione di 1 kg di alluminio con titolo 99.6%, sono necessari circa 20 - 25 kWh e 4 kg di bauxite.

Per ottenere una successiva raffinazione, quando richiesto, si procede ad un secondo processo elettrolitico su alluminio fuso in elettrolita costituito da una miscela di cloruri e fluoruri a 750°C circa.

La cella è simile a quella impiegata per l'elettrolisi dell'allumina, ma in essa l'elettrodo superiore è il catodo e la suola l'anodo. In tal modo, si raggiungono titoli anche superiori al 99.9%.



I Fanghi Rossi di Kolontar

Brani tratti da articoli e siti internet a partire dal 05 ottobre 2010 sino al 11 ottobre 2010

“Questa mattina circa 1 milione di metri cubi di fanghi tossici e corrosivi sono fuoriusciti dal deposito di un impianto di produzione di alluminio nei pressi di Kolontar, in Ungheria occidentale.

I fanghi rossi finora hanno provocato la morte di 4 persone, mentre il numero dei feriti è di almeno 120, intossicati dalle esalazioni e dal contatto con i liquami.

Potrebbe trattarsi di un errore umano o della quantità troppo elevata del materiale stipato nel deposito.

Il sottosegretario dell'Ambiente ungherese ha fatto sospendere la produzione dell'impianto, ma per risanare il disastro ambientale occorreranno mesi, se non anni.

Non si teme la contaminazione dell'acqua potabile ma che i fanghi possano inquinare il fiume Danubio...”

“Le squadre di soccorso al lavoro in Ungheria non sono riuscite ad evitare quello che in molti, a partire dal Wwf e Greenpeace, temevano: i fanghi rossi tossici che hanno invaso campagne, fiumi e villaggi dopo la rottura della diga del bacino di stoccaggio di una fabbrica di alluminio e hanno raggiunto il Danubio attraverso il suo affluente Raba.

Il portavoce dell'Unità nazionale ungherese per le catastrofi Tibor Dobson, ha detto che «La colata di fango rosso ha raggiunto stamattina questo affluente del Danubio che si trova vicino alla frontiera tra l'Ungheria, la Slovacchia e l'Austria».

Un responsabile del servizio idrico della regione, Emil Jenak, ha confermato che «I campioni d'acqua prelevati nei dintorni dove la colata è sversata nel fiume, alla confluenza del fiume Raab e del Danubio, indicherebbero un tasso alcalino superiore al normale, tra l'8,96 e il 9,07, mentre la media sarebbe normalmente di 8».

Il rischio di contaminazione del grande fiume è quindi molto probabile. Il ministro dell'interno ungherese, Sandor Pinter, cerca di fronteggiare la rabbia crescente di un Paese che si accorge ora dei danni provocati da una liberalizzazione selvaggia che si è appropriata senza investire in sicurezza dell'obsoleta infrastruttura industriale di epoca sovietica, e mentre conta i 4 morti sicuri, i 3 dispersi e i 120 feriti, ha dichiarato lo stato di emergenza in tre contee invase dalle scorie e dai liquami del processo di raffinazione della bauxite, da soda caustica e metalli pesanti che hanno avvelenato irreparabilmente i villaggi di Kolontar e di Devecser ed altri centri abitati...”

“Nonostante le cose siano chiare e le responsabilità della fabbrica Ajkai Timfoldgyar Zrt, il governo di Budapest continua a parlare di caso eccezionale ancora da valutare e ha inviato squadre speciali per la gestione delle catastrofi e militari che stanno cercando di ripulire i villaggi dal fango rosso, aiutati dalla disperata popolazione locale, almeno quella che non ha abbandonato i villaggi "bruciati" dalla colata di scorie chimiche...”

“Secondo il biochimico Katarina Ventusova di Greenpeace, all'analisi i fanghi rossi raccolti nel villaggio ungherese di Kolontar hanno mostrato di contenere quantità straordinariamente elevate di arsenico e mercurio.

Greenpeace ha pubblicato venerdì i risultati delle analisi (eseguite separatamente in Ungheria e in Austria) delle acque e dei fanghi estratti dal villaggio ungherese colpito dalla fuoriuscita dei materiali.

Il livello di metalli pesanti presente nei campioni è sorprendentemente alto. La concentrazione di arsenico, in particolare, è circa due volte superiore al suo livello abituale nel fango rosso.

I fanghi raccolti a Kolontar il giorno dopo l'esondazione contenevano 110 milligrammi per chilo di arsenico, 1,3 milligrammi per chilogrammo di mercurio e 660 milligrammi per chilogrammo di cromo. «Considerando la quantità di fango rosso fuoriuscito, questo potrebbe significare che è finita nell'ambiente una quantità fino a 50 tonnellate di arsenico», ha affermato Greenpeace.

«Ci aspettavamo di trovare i metalli pesanti, ma il livello di arsenico e mercurio sono sorprendenti. Una contaminazione tossica di tale portata potrebbe rappresentare un rischio a lungo termine per la salute umana, per le fonti di acqua potabile e per l'ecosistemi locali» ...”

“Tutta la fauna del fiume Marcali, quello piu' colpito dal disastro ecologico provocato dal fango tossico fuoriuscito dall'impianto di alluminio a Ajka, ovest dell'Ungheria, "e' morta": lo annunciato il portavoce della protezione civile, Tibor Dobson. In dichiarazioni oggi a Kolontar, il comune piu' colpito dal disastro ecologico, Dobson ha precisato che "l'ecosistema del fiume e' stato condannato a morte a causa del valore troppo alto del pH del fango rosso"...

“Ora che i fanghi tossici sono arrivati nel Danubio si puo' contare soltanto sull'effetto della diluizione. Lo afferma Loredana Musumeci, che dirige il dipartimento ambiente dell'istituto Superiore di Sanita'. "A questo punto si puo' intervenire con barriere assorbenti, ma tecnicamente e' difficile. Per fortuna il Danubio e' un fiume di grande portata, quindi dovrebbe avere la capacita' di diluire le sostanze presenti nei fanghi, anche se per esserne certi bisognerebbe sapere esattamente le quantita' che si stanno riversando nel fiume”...

“Scattano i primi arresti per il disastro ecologico causato dalla fuoriuscita di materiale tossico in Ungheria. Il capo esecutivo dell'impianto responsabile della perdita, Zoltan Bakonyi, è stato infatti arrestato e sentito dalla polizia. Ne ha dato annuncio il primo ministro Viktor Orban, dichiarando fra l'altro che l'impianto verrà temporaneamente nazionalizzato e che i responsabili dovranno accollarsi le spese per la riparazione del danno...”

“La catastrofe ha già provocato sette morti e 150 feriti.

Non c'è più rischio di esondazione per i comuni vicini e lo stato di emergenza è stato revocato, ma ancora si temono nuove rotture. Tuttavia le crepe sull'argine del deposito di fango tossico dell'impianto della Mal S.A. ad Ajka sono aumentate di qualche centimetro...”

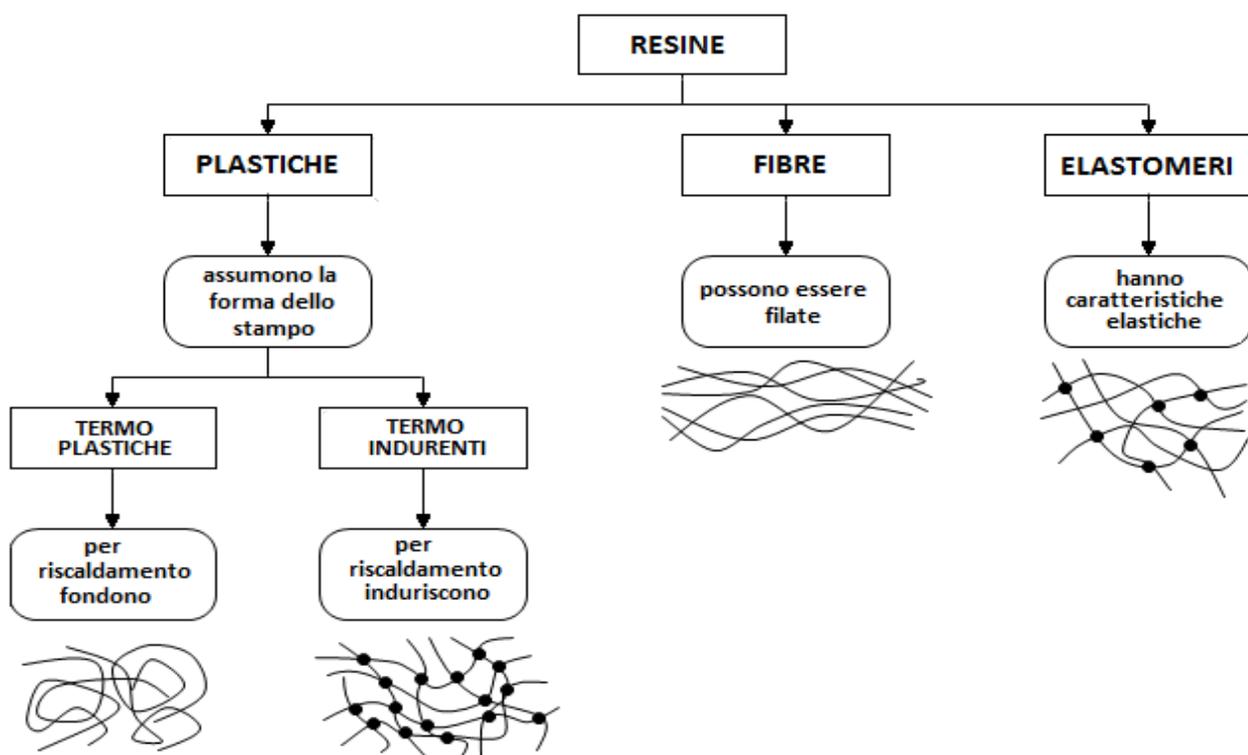
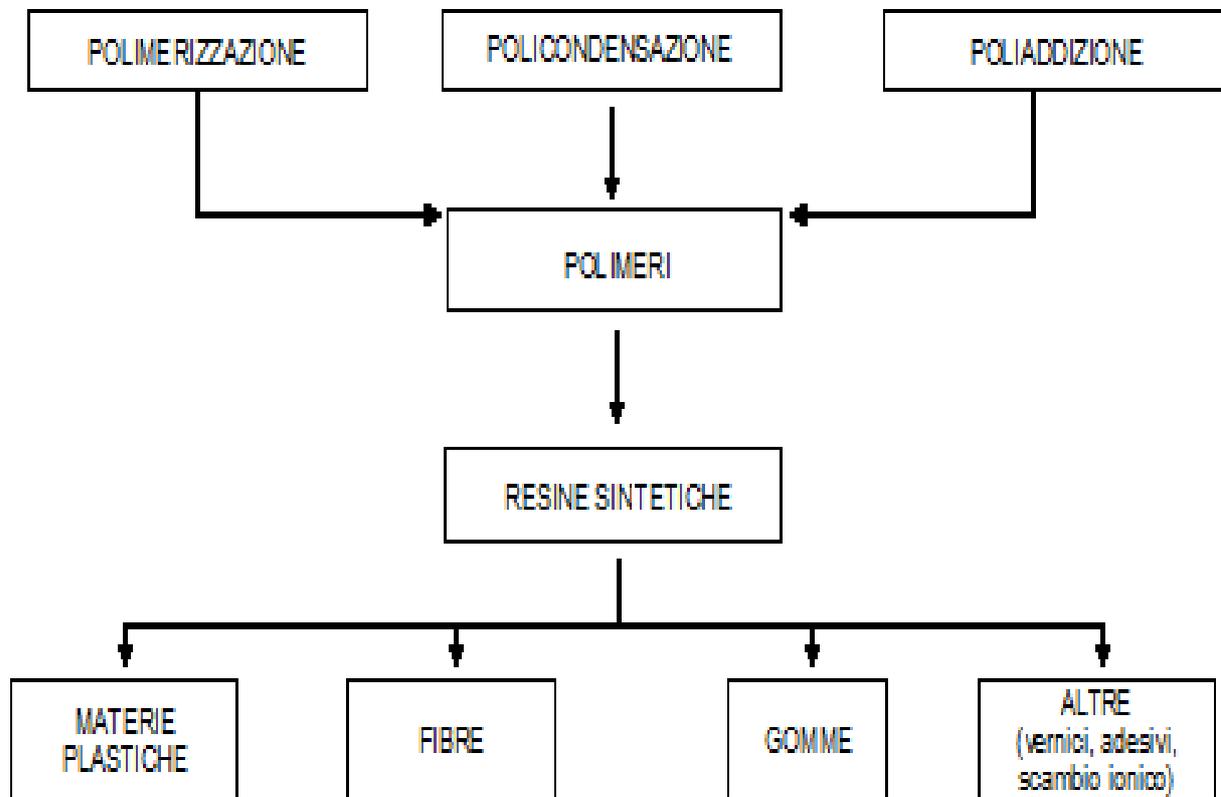
“Una barriera di 1.500 metri è stata completata intorno allo stabilimento di lavorazione dell'alluminio da cui una settimana fa fuoriuscirono grosse quantità di fanghi tossici. La barriera si era resa necessaria per contenere una possibile nuova fuoriuscita. Le case rimaste fuori del nuovo argine saranno tutte demolite.”

“Il governo, che ha preso il controllo dello stabilimento, ha detto che oggi riavvierà l'impianto. La protezione civile dice che le persone evacuate dal vicino villaggio di Kolontar potranno tornare nelle loro case nel pomeriggio.

Ma Greenpeace ha chiesto al governo di tenere chiuso l'impianto perché la causa dell'incidente non è ancora chiara, e ha detto di ritenerlo "interamente responsabile" per il fatto di consentire agli abitanti del villaggio di rientrare nelle loro case, mancando dati a garanzia della sicurezza dell'area...”

Resine Sintetiche

Schema Generale



Reazioni

Vengono definite Polimeri macromolecole derivanti dall'unione di più monomeri.

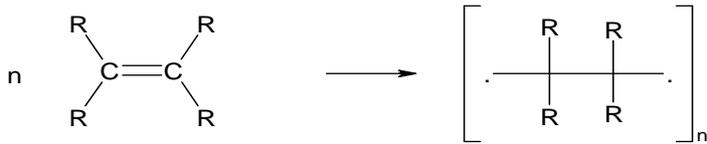
I polimeri possono essere sia naturali (es. cellulosa, caucciù, ma anche le proteine e gli acidi nucleici) che sintetici.

Quelli sintetici hanno PM elevati, ma uguale formula minima.

Si possono formare per mezzo di reazioni di polimerizzazione, policondensazione e poliaddizione.

Polimerizzazione

E' la reazione che porta al legame fra molecole insature, alcheni fondamentalmente. I legami π si rompono e danno origine a orbitali σ



La reazione può avvenire con meccanismo ionico (via carbocationi per lo più) oppure radicalico (con iniziatori perossidi generalmente)

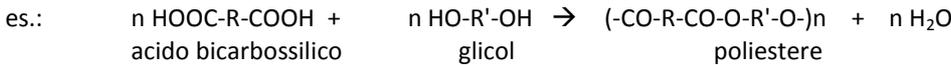
Policondensazione

In questo caso i monomeri si legano con l'eliminazione di una molecola piccola (di solito acqua). E' una reazione simile ad es. a quella con cui gli amminoacidi formano il legame peptidico dando origine alle proteine.

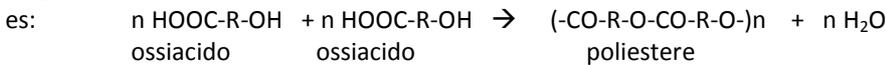
La formula chimica del polimero quindi non corrisponde esattamente ad un multiplo di quella dei monomeri.

Affinchè si possa realizzare una policondensazione è necessario che i monomeri abbiano 2 gruppi funzionali.

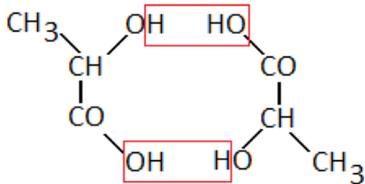
I monomeri possono essere diversi:



o uguali



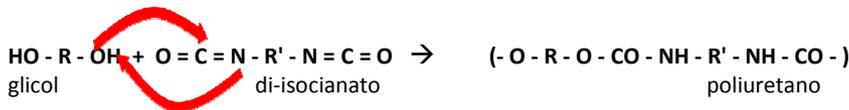
La reazione non avviene se le molecole formano dimeri ciclici, come ad esempio l'acido lattico.



Poliaddizione

E' una reazione che avviene per addizione attraverso due gruppi funzionali (come la policondensazione), ma senza eliminazione di molecole piccole (come la polimerizzazione).

Anche in questa reazione è necessario che i monomeri portino due gruppi funzionali ciascuno



Interazioni fra catene

Le catene polimeriche, a prescindere dalla struttura specifica, hanno notevole resistenza meccanica perché contengono legami covalenti forti [C-C, C-N, C-O, C-S].

La resistenza e la rigidità del prodotto dipendono però dalle interazioni che si stabiliscono fra le varie catene polimeriche affiancate

Forze di Van der Waals

Se nel polimero non sono presenti gruppi particolarmente polarizzati o reattivi, le catene sono unite fra loro solo debolmente dalle Forze di Van der Waals (= interaz. fra dipoli indotti transitori).

Un esempio può essere il polietilene o il polipropilene.

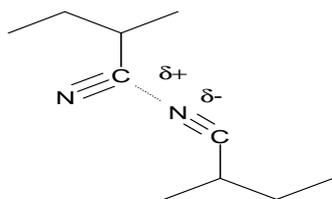
Per avere sufficiente coesione questi polimeri richiedono catene più lunghe rispetto agli altri.

La lunghezza della catena è detta GRADO DI POLIMERIZZAZIONE ed esprime il numero di monomeri (medi) presenti nella catena. Nei polimeri idrocarburici occorre un grado di polimerizzazione superiore a 500, mentre per poliammidi e poliesteri basta 150-200.

E' per questo motivo che spesso, dopo la reazione di polimerizzazione, è necessario eliminare dalla resina le molecole con peso molecolare troppo basso.

Legami dipolo-dipolo

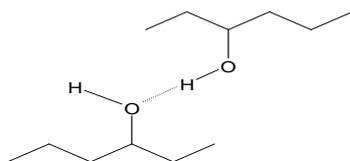
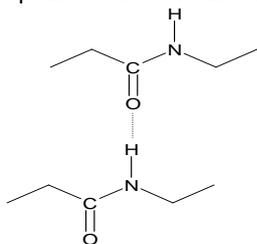
Le catene dei polimeri contenenti gruppi polari si legano fra loro mediante le interazioni dipolo-dipolo (= attrazioni elettrostatiche fra le cariche parziali di dipoli permanenti). Ricordiamo che queste interazioni sono più forti delle Forze di Van der Waals, ma meno del ponte idrogeno



Particolarmente importante questo tipo di legame è per i polimeri contenenti il gruppo nitrile

Ponti idrogeno

Questa interazione è prevalente quando il polimero contiene gruppi ammidici (-CO-NH-) nella catena principale o gruppi -OH -NH₂ come catene laterali. E' questo il caso delle poliammidi, dei poliuretani, degli alcol polivinilici e dei copolimeri del butadiene con amidi acriliche



La presenza dei ponti H, così come quella delle interazioni polari, consente la coesistenza del polimero con molecole polari più piccole, come ad esempio l'acqua o quelle di solventi e plastificanti.

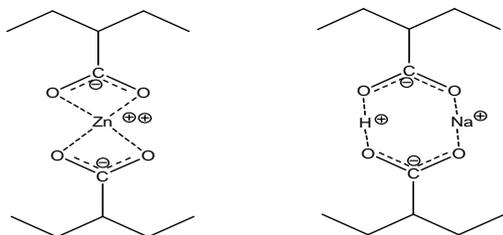
Legami covalenti

Le catene polimeriche possono unirsi come abbiamo già detto mediante ponti covalenti grazie ad atomi di O e S oppure anche mediante legami C-C. In questi casi i ponti sono molto resistenti (legami covalenti) e la reticolazione rende i polimeri reticolati simili a quelli tridimensionali

Legami ionici

La reticolazione dei polimeri può avvenire anche per mezzo di legami ionici quando lungo le catene sono presenti gruppi acidi.

L'unione avviene per interposizione di ioni Zn⁺⁺ oppure di ioni H⁺ e Na⁺

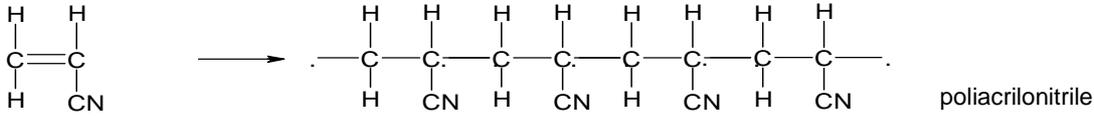


Poiché i legami ionici sono facilmente reversibili, le catene reticolate in questo modo possono pertanto scivolare una sull'altra, dissociarsi e riunirsi in modo diverso.

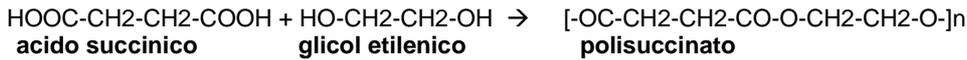
Strutture

Polimeri lineari

Hanno catene che si sviluppano lungo una linea (cioè in una sola direzione)
Si ottengono facilmente dalle polimerizzazioni e dalle poliaddizioni

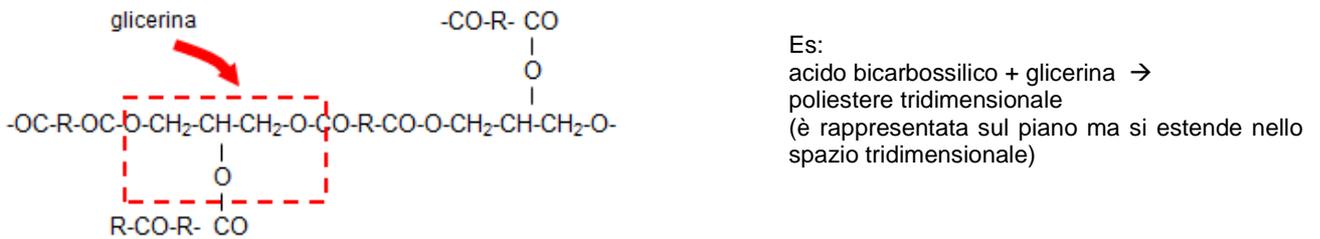


Si ottengono anche dalle policondensazioni di monomeri con due soli gruppi funzionali

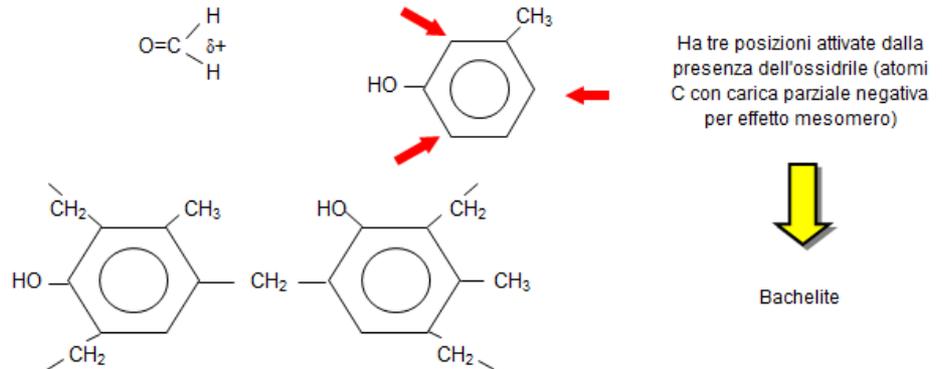


Polimeri tridimensionali

Hanno catene che si sviluppano in tre direzioni.
Si ottengono dalla policondensazione in cui almeno un monomero abbia 3 gruppi funzionali o 3 posizioni reattive



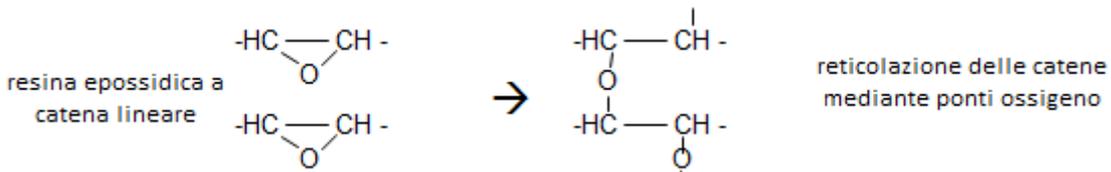
Es:
formaldeide +
meta cresolo
(= 3-metil fenolo)



Polimeri reticolati

Sono polimeri lineari in cui le catene si agganciano l'un l'altra mediante dei "ponti" venendo a formare così strutture reticolate tridimensionali.

Le catene devono presentare punti reattivi come insaturazioni o gruppi funzionali che permettano l'aggancio (es. epossidi)



La formazione dei ponti con legami covalenti è molto importante nella gomma.
Le catene del poli butadiene contengono ancora molti doppi legami.

Questi vengono saturati con lo zolfo (processo di VULCANIZZAZIONE) che si sistema a ponte fra due diverse catene.
La vulcanizzazione conferisce maggiore resistenza meccanica, termica e chimica alla gomma

Isomeri

Isomeria di struttura

I concetti dell'isomeria si possono estendere anche ai polimeri

Si possono perciò ottenere polimeri con strutture diverse anche partendo da uno stesso monomero.

Ciò è fattibile utilizzando metodi di preparazione diversi.

Lo studio delle isomerie è molto importante perché i polimeri ordinati hanno proprietà nettamente superiori a quelle dei loro isomeri non ordinati.

L'isomeria STRUTTURALE si ha quando i legami di alcuni atomi di carbonio sono diversi. Questo dipende dalle condizioni in cui si effettua la polimerizzazione. Ad esempio polimerizzando l'etilene a bassa pressione (10 – 50 ata) su catalizzatori si ottiene un polimero lineare, dotato di elevata cristallinità e resistenza termica e meccanica.

Se invece si opera senza catalizzatori ad alta pressione si ottiene un prodotto non cristallino con inferiori proprietà termiche e meccaniche perché dotato di ramificazioni.

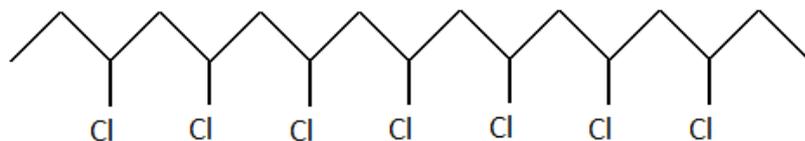
Isomeria di posizione

Polimeri derivanti dallo stesso monomero possono risultare diversi per il modo in cui questi si legano

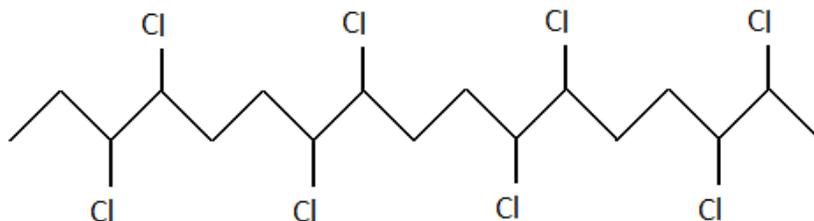
Possiamo avere polimeri legati testa/coda-testa/coda oppure testa/testa-coda/coda.

Es: il cloruro di vinile $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ può dare

Il polipropilene testa-coda



O il polipropilene testa-testa coda-coda



Se la polimerizzazione non è controllata generalmente si hanno isomeri di posizione con disposizioni alternate casualmente. I polimeri con isomeria di posizione regolare invece hanno migliori proprietà.

Questo tipo di isomeria è molto importante per gli elastomeri (= polimeri delle gomme)

Strutture stericamente ordinate

Un polimero si dice stericamente ordinato quando i monomeri si succedono lungo la catena con configurazioni spaziali (= steriche) ordinate secondo una qualche regola.

Tale regola viene detta TASSIA (dal greco "mettere in ordine") e quindi i polimeri ordinati sono detti TATTICI e quelli disordinati ATATTICI (anche se presentano ordine strutturale o posizionale). Ad es. il PVC completamente testa/coda disegnato sopra è un polimero posizionalmente ordinato. Si può definire tattico se possiede anche una regolarità nella disposizione degli atomi di cloro nello stesso spazio, ad esempio se stanno tutti dalla stessa parte della catena (come disegnato sopra), atattico se non la possiede (come disegnato qui sotto).

Polimeri isotattici

Si dice ISOTATTICO un polimero costituito da monomeri asimmetrici disposti in modo che un qualunque monomero traslato e ruotato si sovrappone esattamente a quello che le segue.

Ad esempio nel POLIPROPILENE ISOTATTICO (vedi disegno) il monomero (PROPILENE) è asimmetrico

Osservando la struttura si nota che essa si ripete esattamente ogni tre unità (cioè 1-2-3 sono esattamente orientati come 4-5-6).

Nello specifico il monomero 1 traslato di 2,27 Angstrom e ruotato di 60° si sovrappone al monomero 2 e così via di seguito.

Polimeri sindiotattici

Si dice SINDIOTATTICO un polimero costituito da monomeri asimmetrici disposti in modo che un qualunque monomero traslato e ruotato si sovrappone a quello che le segue, ma ha la configurazione sterica invertita rispetto ad esso (cioè si sovrapporrebbe alla sua immagine speculare)

L'esempio riportato nella figura sotto è quello di un polipentadiene sindiotattico.

La disposizione spaziale si ripete ogni due monomeri alla distanza di 8,43 Angstroem. Il monomero 3 infatti è esattamente orientato come il monomero 1. Se trasliamo di 4,215 Angstroem e ruotiamo di 90° il monomero "3", non otteniamo il monomero 3 ma la sua immagine speculare (i due gruppi metili sarebbero entrambi rivolti indietro ("sotto la pagina") ma si troverebbero uno a destra e l'altro a sinistra della catena.

Questo tipo di isomeria si può ottenere perché nei polimeri formati da monomeri asimmetrici uno dei due atomi di C, una volta legatosi nella catena polimerica, è chirale.

Polimeri di -isotattici e di-sindiotattici

Se le regolarità che definiscono i polimeri isotattici e sindiotattici si manifestano per gruppi di due monomeri (invece che per ogni singolo monomero) si parla di polimeri DI-ISOTATTICI e DI-SINDIOTATTICI rispettivamente.

I polimeri di-isotattici si definiscono TREGIO- se i gruppi laterali dei blocchi di due monomeri sono dalla stessa parte della catena, ERITRO- se sono da parti opposte.

Analogamente ai polimeri si possono definire BLOCCHI tattici, atattici ecc., indicando con questo lunghi tratti della catena aventi le caratteristiche specificate.

Isomerie cis- trans-

Se i polimeri contengono doppi legami nella catena, questa non può ruotare liberamente intorno ad essi.

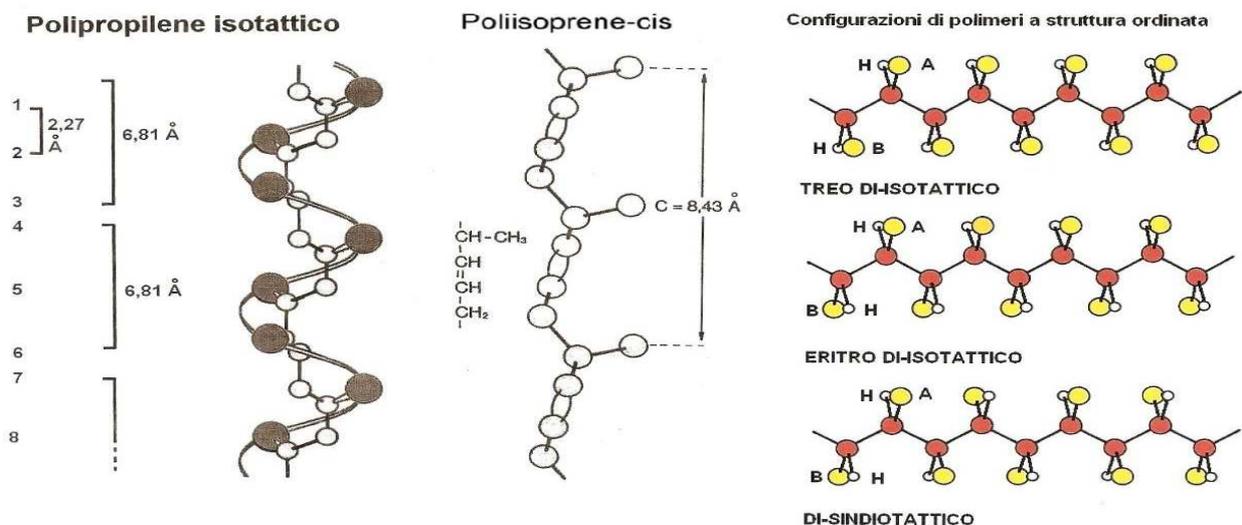
Sono possibili quindi gli isomeri cis e trans come negli alcheni.

Naturalmente per ottenere polimeri di questo tipo è necessario polimerizzare dei dieni.

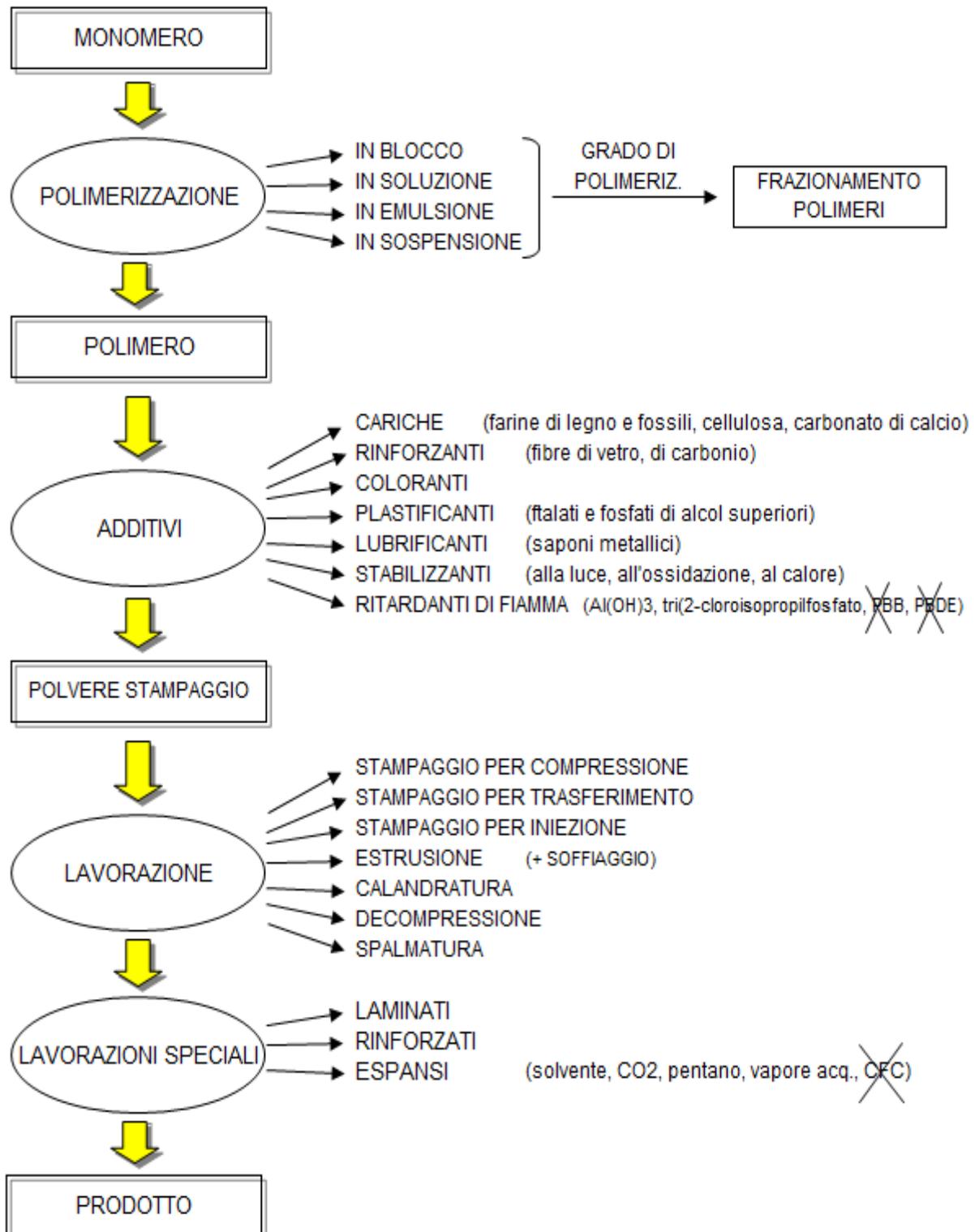
Ad esempio si ha il polibutadiene 1-4 cis e il polibutadiene 1-4 trans



Le proprietà sono nettamente diverse: ad es. solo l'isomero cis- è un elastomero con ottime proprietà dinamiche e meccaniche



Produzione delle resine

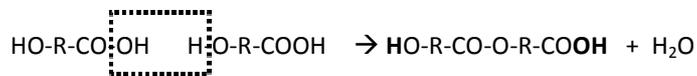


Meccanismi di reazione

Meccanismo della policondensazione

La policondensazione procede per gradi.

Prima si legano due molecole formando un dimero, poi a queste se ne aggiunge un'altra e si forma un trimer e così via.



Le resine sintetiche attualmente in uso richiedono pesi molecolari di circa 10.000.

E' necessario quindi che la policondensazione proceda in modo efficiente per molti passaggi.

Affinché ciò si verifichi è fondamentale che non siano presenti impurezze o sostanze estranee che potrebbero produrre reazioni collaterali ed interrompere l'allungamento della catena.

Man mano la catena si allunga le reazioni secondarie diventano meno probabili perché i polimeri, diventando sempre più pesanti, perdono mobilità. Rimangono quindi sempre presenti i gruppi reattivi in testa e in coda alla catena.

Se uno dei monomeri presenta tre gruppi funzionali (o tre punti reattivi) la molecola si accresce in tutte le direzioni dando origine a un polimero tridimensionale.

La presenza di numerosissimi punti reattivi consente un accrescimento praticamente infinito.

La reazione si effettua mescolando i monomeri e l'eventuale catalizzatore in appositi reattori.

Vengono controllate la temperatura e, a volte, la pressione.

Si asportano i prodotti secondari per spostare l'equilibrio di reazione a favore del policondensato.

La reazione si interrompe quando si raggiunge il grado di polimerizzazione richiesto.

Per i polimeri lineari generalmente si può terminare la reazione per semplice raffreddamento

Per i polimeri tridimensionali, dato l'elevato numero di siti reattivi, si interrompe la reazione con metodi diversi

a- Si rimuove o si inattiva il catalizzatore

b- Si fa reagire una miscela non stechiometrica.

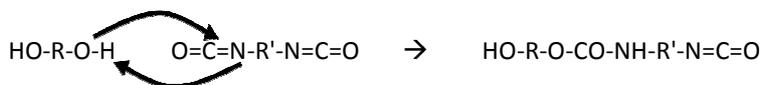
Una volta consumato il reagente in difetto, alle estremità delle catene ci saranno solo i gruppi funzionali dei reagenti in eccesso e la reazione si blocca.

c- Si aggiungono piccole quantità di un composto avente solo un gruppo funzionale.

Quanto queste molecole si agganciano alla catena la reazione NON ha più la possibilità di proseguire

Meccanismo della poliaddizione

La poliaddizione si realizza in modo del tutto analogo alla policondensazione.



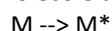
Quindi valgono esattamente tutte le considerazioni espresse sopra per la policondensazione.

Meccanismo della polimerizzazione

Le polimerizzazioni procedono con un meccanismo a catena in cui si possono distinguere le tre tipiche fasi: attivazione, propagazione e terminazione

Fase di Attivazione:

Le molecole del monomero vengono attivate ad opera di un catalizzatore (detto attivatore o iniziatore)



Indichiamo con M* la forma attivata, essa può essere un radicale o un catione, più raramente un anione

Nelle polimerizzazioni radicaliche si utilizzano come iniziatori perossidi (perossido di benzoile) o peracidi (acido perbenzoico) che tra i 50 e i 100° decarbossilano liberando il radicale fenile.

Nelle polimerizzazioni cationiche si usano acidi di Lewis (BF_3 , AlCl_3 , TiCl_4) o acidi forti (H_2SO_4 , HF).

Nel caso degli acidi di Lewis è necessario anche un co-catalizzatore che reagendo con l'iniziatore origina uno ione H^+ che dà inizio al processo (acqua, etanolo, acido acetico)

Le polimerizzazioni anioniche possono avvenire solo su doppi legami coniugati con un gruppo elettrone-attrattore come $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOR}$ (gli anioni sono elettrofili).

In questi casi si usano la sodioammide (NaNH_2) o composti organo metallici (Grignard R-Mg-Br e soprattutto Sodio trifenil metile (C_6H_5)₃ CNa)

Fase di Propagazione

In questa fase la catena si allunga perché il monomero attivato è molto reattivo e reagisce con altri monomeri legandosi ad essi e attivandoli nello stesso tempo.



Fase di Terminazione

La reazione termina quando la molecola del polimero in accrescimento si disattiva.

Ciò può accadere per cause varie:

- urto tra due molecole eccitate,
- urto con le pareti del recipiente,
- trasferimento della forma eccitata al solvente,
- perdita di un radicale/ione idrogeno con riformazione del doppio legame.

Le reazioni di polimerizzazione procedono in modo più veloce e caotico rispetto alle policondensazioni e poliaddizioni.

In queste ultime le catene si accrescono tutte più o meno con la stessa velocità, "passo passo".

Nella polimerizzazione invece la forma eccitata si può trasferire con estrema facilità da una molecola all'altra per cui in qualunque momento si interromperà la reazione e troveremo polimeri di diverso peso molecolare insieme a monomeri non reagiti.

Questo rende sempre necessario, al termine della reazione di polimerizzazione, procedere ad operazioni di distillazione o estrazione per separare i monomeri e i polimeri a basso peso molecolare dal prodotto finale.

Tecniche di Polimerizzazione

In Blocco

Si usa per monomeri gassosi (etilene) e monomeri liquidi (metacrilato di metile, stirene).

Il monomero viene polimerizzato da solo senza uso di solventi, semplicemente portandolo alle opportune condizioni di temperatura e pressione in presenza di catalizzatore.

Il problema principale in questa tecnica è l'asportazione del calore (10-20 kcal/mol).

Le disomogeneità di temperatura danno origine a una distribuzione molto eterogenea nelle lunghezze delle catene (cioè dei pesi molecolari).

Inoltre con il procedere della reazione la viscosità aumenta.

Si può fare avvenire la reazione in tubi verticali raffreddati da un liquido esterno in modo che il polimero si raccolga sul fondo.

Se il polimero è solubile nel monomero la reazione è più semplice e basta l'agitazione meccanica.

La reazione si interrompe prima del totale consumo del monomero che viene poi allontanato per ebollizione.

Anche nel caso della policondensazione si hanno risultati buoni perché questa reazione procede a stadi e i grossi polimeri compaiono solo verso il termine della reazione.

In soluzione

Si usa quando sia il monomero che il polimero sono solubili in un determinato solvente.

Il monomero viene sciolto nel solvente insieme al catalizzatore.

Il calore di reazione si asporta facilmente operando alla temperatura di ebollizione del solvente (che, successivamente condensato, si ricicla).

Il solvente abbassa però la velocità di reazione (minori urti fra monomeri e catene in accrescimento), porta alla formazione di telomeri e catene a basso peso molecolare (per trasferimento di cariche o radicali al solvente).

Alla fine il polimero si separa per precipitazione (aggiungendo un agente precipitante) oppure evaporando il solvente e il monomero residuo.

Più semplice è il caso in cui il prodotto può essere venduto senza essere separato dal solvente (vernici, adesivi, impregnanti).

Se invece il polimero non è solubile nel solvente, man mano che si forma precipita (polimerizzazione per precipitazione).

In questo modo si ottengono molte importanti resine: pvc, acetato di vinile, poliacrilonitrile, polietilene a bassa pressione.

In emulsione

Avviene in acqua in presenza di agenti emulsionanti.

Si usa per monomeri vinilici, dieni coniugati e stirene.

Come agenti emulsionanti si adoperano saponi di acidi grassi, alcol solfonati.

Il monomero si disperde nell'acqua sotto forma di piccole goccioline (diametro circa 1 micrometro).

All'emulsione vengono aggiunti anche l'iniziatore (perossidi o agenti redox), un colloide (es. caseina) per stabilizzare l'emulsione e una soluzione tampone per stabilizzare il pH.

Alla fine si ottiene una emulsione del polimero detta lattice che può essere coagulata aggiungendo un elettrolita.

La reazione in queste condizioni (eccesso di acqua) è praticamente isoterma, i PM raggiunti sono elevati e costanti, la velocità di reazione è elevata (avviene all'interno delle goccioline)

In sospensione (o in perle)

Se si opera in presenza di quantità ridotte di agente emulsionante o in assenza non si ha una emulsione ma una semplice sospensione acquosa.

Il monomero si raccoglie in sferette di diametro maggiore (fino a 1 mm) che sono tenute in sospensione tramite agitazione meccanica e vengono tenute separate grazie all'aggiunta di piccole quantità di gelatine stabilizzanti.

La reazione è più lenta della precedente, ma il prodotto ha elevata purezza.

Al termine il polimero, se è solubile nel monomero, ha la caratteristica forma di sferette (perle) facilmente separabili dalla soluzione acquosa.

Se invece è insolubile nel monomero, il polimero si separa sotto forma di polvere.

Tecniche di Produzione di oggetti in Plastica

Le mescole, ovvero le resine a cui sono stati aggiunti coloranti, plastificanti, fluidificanti ecc., possono essere lavorate in modi diversi:

- Stampaggio per compressione
 - Stampaggio per trasferimento
 - Stampaggio per iniezione
 - Estrusione
 - Calandratura
 - Decompressione
 - Spalmatura
- (vedere disegni sul libro pagg. 157-158)

Composti per resine

(sono indicati solo i gruppi principali e per ogni gruppo solo i composti principali)

POLICONDENSAZIONE

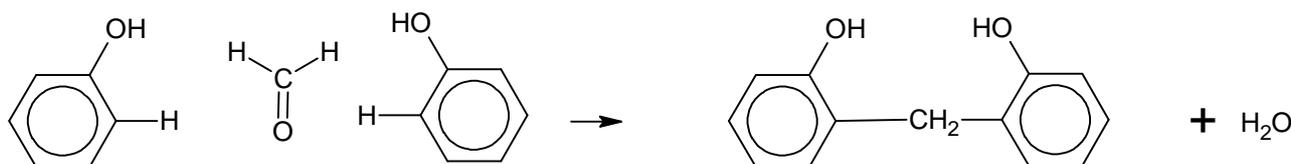
Fenoplasti

I fenoplasti sono resine termoindurenti, fortemente reticolati.

Hanno quindi elevata resistenza meccanica, durezza, insolubilità e stabilità termica.

A causa della reticolazione le catene non possono scorrere una rispetto all'altra per cui i manufatti stampati sono fragili e abbisognano di carica e rinforzo.

Si ottengono dalla reazione di policondensazione dei fenoli con la formaldeide



La presenza del gruppo ossidrilico sull'anello benzenico localizza una carica negativa sia in orto che in para. E' quindi possibile un reazione con un'altra molecola di formaldeide ed è questo che consente la reticolazione della catena.

Se si opera in eccesso di fenolo (in ambiente acido) si formano prodotti lineari, termoplastici e solubili (novolacche).

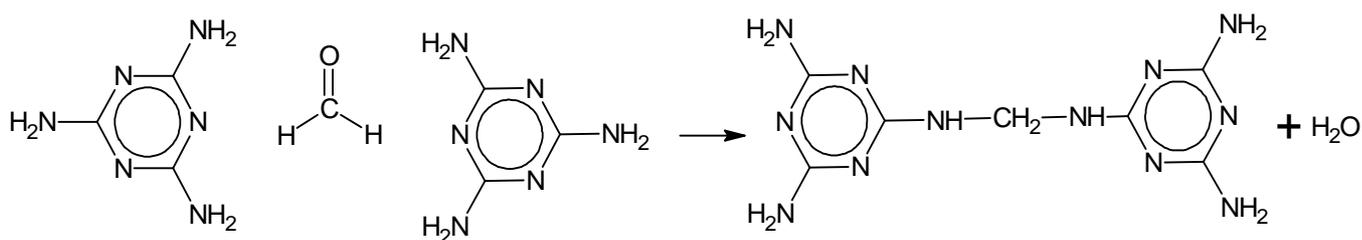
Operando invece in eccesso di formaldeide, in ambiente basico, si ottengono, per riscaldamento i polimeri reticolati (resiti).

I fenoplasti sono tra le resine più "antiche" (BAKELITE), sono usate principalmente per polveri da stampaggio (maniglie di pentole ecc.) e per laminati

Amminoplasti

Anche gli amminoplasti sono materiali termoindurenti, fortemente reticolati. Hanno le stesse proprietà dei fenoplasti con in più una migliore resistenza allo scolorimento da parte della luce solare.

Sono amminoplasti le resine ureiche (urea + formaldeide) e le resine melaminiche, molto usate per i laminati (FORMICA)



La melamina si ottiene dall'urea a T = 300 – 400 °C sotto pressioni molto elevate (250 –450 atm) in presenza di ammoniaca, oppure per ciclizzazione della diciandiamide (NH₂-CNH-NH-CN) a 150 atm.

Poliamidi

Derivano dalla policondensazione di sostanze contenenti gruppi amminici e gruppi carbossilici, per cui le loro catene contengono il legame peptidico (-CO-NH-) tipico delle proteine da cui sono state "copiate".

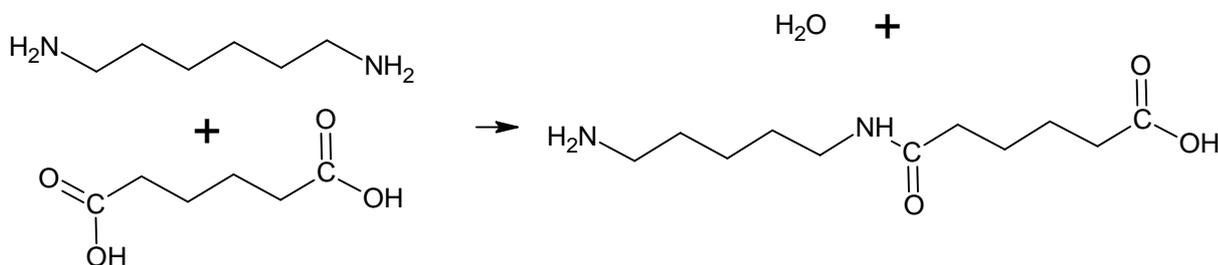
Ovviamente la differenza sta nel fatto che nelle poliamidi si ripetono gruppi monomerici sempre uguali.

Le poliammidi sono polimeri lineari, con gruppi polarizzati e abbastanza forti interazioni (legame idrogeno) tra le catene. Ciò le rende molto adatte all'impiego come fibre. Sono però anche molto usate come materiale da stampaggio per applicazioni tecnologiche perchè hanno grande tenacità, resistenza all'usura e agli urti, nonché basso coefficiente di attrito. Ciò unito alla loro scorrevolezza allo stato fuso le rende adatte alla costruzione di manufatti complicati per la

meccanica fine (parti di ingranaggi, pulegge, giunti, catene di trasmissione ecc). La loro resistenza ai solventi organici le rende adatte all'impiego nell'industria automobilistica (filtri, coppe dell'olio, tubi, ugelli ecc).

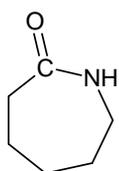
Le più importanti poliamidi sono i nailon (o naylon)

Il **nailon 6,6** (PA 66) si ottiene dalla policondensazione dell'acido adipico (che ha 6 atomi di carbonio) con l'esametildiammina (che pure ha 6 atomi C). Il processo avviene in soluzione acquosa.



Il **nailon 6** (PA 6) invece si ottiene dal caprolattame (l'amide ciclica dell'acido capronico). Questo composto si ottiene per ossidazione del fenolo a cicloesanoone, quindi viene formata l'ossima che infine subisce la trasposizione di Beckmann a lattame. La differenza con il processo precedente è quindi che si utilizza un composto solo recante sia il gruppo carbossilico che quello amminico.

La condensazione viene realizzata in due fasi successive: in soluzione (acqua) poi in sospensione (difenile a 240°C). Viene prodotto un nastro continuo successivamente ridotto in scaglie.



caprolattame

Il **PA 66** ha un punto di fusione più alto (255-265°C), una durezza superiore, buona resistenza all'abrasione, facilità di stampaggio su particolari sottili, cicli molto rapidi. Viene molto usato per filatura.

Il **PA 6** è la tipologia più economica, di facile lavorabilità, ha un punto di fusione di 220°C, possiede ottima resistenza all'urto specie su pezzi condizionati, è molto più morbido del PA 66. E' molto usato in filatura anch'esso.

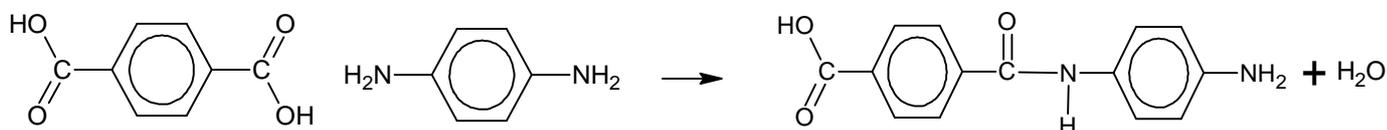
Altre poliammidi in commercio sono:

- **PA 11** (basso assorbimento d'acqua e buona stabilità dimensionale, basso peso specifico rispetto a PA 66 e PA 6, temperatura di fusione 185-188°C, ottima resistenza ai solventi organici, alle basi ed agli acidi deboli)
- **PA 12** (molto simile al PA 11, punto di fusione 175-178°C)
- **PA 610 e PA 612** (punto di fusione intorno ai 210°C, caratteristiche intermedie fra PA 6, 66, 11 e 12. usate specialmente in apparecchiature elettriche ed elettroniche e per speciali filati)

Il riciclo di poliammidi necessita di stabilizzanti antiossidanti e di cicli di essiccazione e spesso i materiali recuperati pre-consumo vengono miscelati con PA vergine o additivati con fibra di vetro per migliorarne le qualità. Come tutti i polimeri anche questi materiali, in fase di riciclo, possono subire processi degradativi dovuti alle alte temperature e agli sforzi meccanici. Inoltre, come negli altri polimeri ottenuti per policondensazione, es. PET, la presenza di umidità genera l'idrolisi e questa classe di materiali perde peso molecolare riducendo sensibilmente le proprie caratteristiche meccaniche.

Aramidi

Le aramidi sono particolari resine amidiche contenenti un anello benzenico. I prodotti principali vengono commercializzati coi nomi di KEVLAR e NOMEX. Si ottengono per policondensazione dell'acido tereftalico con un diammino benzene



Nel Kevlar i legami sono nelle posizioni para, nel Nomex nelle posizioni meta.

La presenza degli ingombranti gruppi benzenici e dei loro atomi di idrogeno rende difficile la rotazione delle catene su se stesse. Esse quindi rimangono distese, cioè allungate [anche se a rigore scorretto, si usa il termine "trans" per indicare la posizione dell'ossigeno carbonilico rispetto all'idrogeno amminico – trattandosi di isomeria conformazionale sarebbe più esatto parlare di conformeri "anti"], e questo conferisce una struttura cristallina che rende questi materiali ottimi per le fibre.

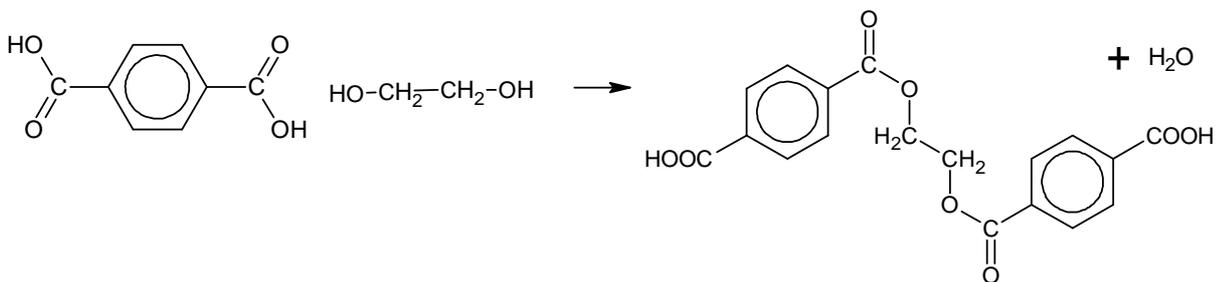
Sono fibre con grandissimo carico di rottura alla trazione, elevata resistenza agli urti e potere ignifugo.

Per questo sono usate per i giubbotti antiproiettile, indumenti ignifughi, pneumatici antifuoratura.

Poliesteri

Derivano dalla policondensazione di acidi bicarbossilici con dioli.

Possono dare catene insature (es. con acido maleico) che si possono quindi reticolare in un secondo tempo (resine termoindurenti) oppure saturate. In questo ultimo gruppo molto importanti sono i derivati dell'acido tereftalico.



Quello raffigurato è il PET (polietilentereftalato), usato anche è il PBT (polibutilentereftalato).

Il PET ha buone proprietà termiche e di trasparenza. E' lavorabile con elevata precisione (tecnopolimeri).

Il PET ha bassa densità (circa 27-35 grammi per bottiglia da 1,5 litri) ed infrangibile. La sua composizione chimica permette un riutilizzo praticamente illimitato. Fornisce prodotti dalle superfici dure e lucide con buone proprietà meccaniche, basso assorbimento d'acqua, buona resistenza chimica e basso coefficiente di dilatazione lineare. Viene impiegato in larga parte per la produzione di contenitori per bevande, film per alimenti, bicchieri, tessuti e fibre sintetiche, palloni sonda, pellicole cinematografiche, ingranaggi di precisione. Inoltre si ha una grande produzione di fibre poliestere (Terital, Dacron ecc).

La grande crescita nell'uso di bottiglie in PET ha generato a livello mondiale un crescente interesse per il riciclaggio e l'utilizzo di fiocchi e scaglie di PET riciclato (R-PET).

Dati i numerosi campi d'impiego di questo materiale, l'impianto di riciclaggio deve essere in grado di garantire una materia prima-seconda (MPS) con caratteristiche conformi alle applicazioni previste: per esempio, le scaglie destinate alla produzione di flaconi e bottiglie richiedono purezze decisamente superiori a quelle necessarie per i fiocchi utilizzati dai produttori di fibre. Per questo motivo vengono progettati impianti e tecnologie differenti a seconda delle diverse applicazioni finali. I principali impieghi sono i contenitori per detersivi, le fibre, i blister non alimentari. Le caratteristiche che determinano la qualità del PET riciclato sono fondamentalmente tre:

- grado di contaminazione
- viscosità
- umidità

La materia prima seconda si ottiene principalmente dal riciclo di sfridi di lavorazione e scarti di produzione e di bottiglie e flaconi provenienti dalla raccolta dei RSU

Il materiale riciclato mantiene la trasparenza, anche se non risulta completamente trasparente come quello vergine (nel prodotto vergine viene inserito uno sbiancante).

La produzione di riciclato di PET da bottiglie vuote richiede il 60% di energia in meno rispetto al PET nuovo.

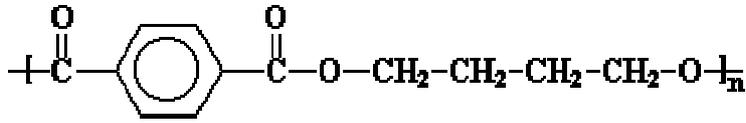
Polybutylene terephthalate (PBT)

It is a thermoplastic engineering polymer, that is used as an insulator in the electrical and electronics industries. It is a thermoplastic (semi-)crystalline polymer, and a type of polyester. PBT is resistant to solvents, shrinks very little during forming, is mechanically strong, heat-resistant up to 150 °C (or 200 °C with glass-fibre reinforcement) and can be treated with flame retardants to make it noncombustible.

Adatto alle applicazioni alimentari. Utilizzato nel settore elettrodomestico, per cuscinetti, viti, ruote, nel settore sportivo e medicale

Buone proprietà di scorrimento e di ritiro. altamente resistente alle sollecitazioni dinamiche, all'abrasione e all'urto, si distingue per l'elevata rigidità (modulo a trazione da 1.700 a 17.000 Mpa), l'ottima resistenza alla deformazione termica

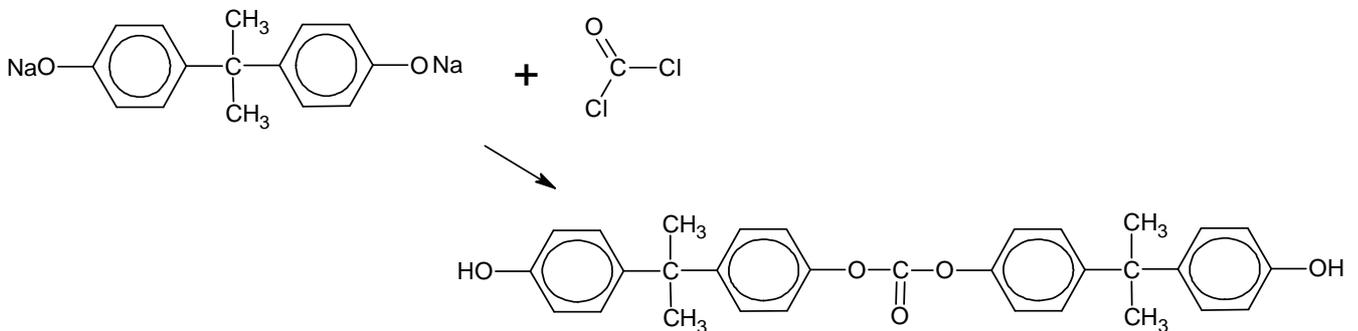
Ottimo isolante elettrico, poco influenzabile da acqua e frequenza. Buona resistenza alle correnti striscianti e buona rigidità dielettrica.



Il PBT viene prodotto a partire da acido tereftalico e 1-4, butandiolo.

Policarbonati

Sono in pratica poliesteri dell'acido carbonico, ma vengono sintetizzati (in blocco) per una via diversa: fosgene + bisfenolo A (sale sodico del 2,2-di-[4-idrossifenil]propano)



Accoppia molte caratteristiche dei metalli, del vetro e delle plastiche: resistenza all'urto, trasparenza, rigidità, stabilità dimensionale (cioè non si deforma, tecnopolimero), buone proprietà termiche e di isolamento elettrico.

E' usato tra l'altro per la produzione dei CD, lenti, elementi di meccanica di precisione e di apparecchi elettronici, attrezzature per la pesca, elementi trasparenti soprattutto di sicurezza (visiere, occhiali, schermi ecc), articoli per bambini (è una resina inodore, insapore e fisiologicamente innocua).

Il polimero mantiene le sue qualità inalterate in un ampio range di temperature e risulta eccellente anche nel campo elettrico, date le sue caratteristiche di resistenza dielettrica e resistività ad alto volume. Possiede inoltre una buona resistenza agli agenti atmosferici e ad acidi minerali, idrocarburi alifatici, oli, benzine e grassi. È autoestinguente e può essere sottoposto a sterilizzazione, così da poter essere impiegato anche in campo alimentare per i contenitori di liquidi.

Tra le maggiori applicazioni di questo materiale si trovano verniciature e fogli per il settore automobilistico, mezzi ottici e calcolatori per il campo medico, imballaggi per apparecchiature elettriche ed elettroniche e prodotti per l'illuminazione.

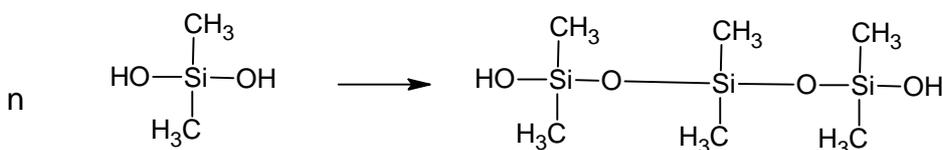
Il riciclo del PC post-consumo non è ancora molto diffuso, a causa della difficoltà di reperimento.

Per ogni Kg di PC vergine sostituito con PC riciclato o rigenerato, vengono risparmiati 5,45 kg di materie prime.

Siliconi

I siliconi sono polieteri, nella loro catena quindi si alternano atomi di Ossigeno e di Silicio.

Si ottengono a partire dai clorosilani ($RSiCl_3$, R_2SiCl_2) da cui per idrolisi si ottengono i silanoli corrispondenti. ($RSi(OH)_3$, $R_2Si(OH)_2$). Ovviamente i silandioli originano polimeri lineari e i silantrioli polimeri reticolati.



(nell'esempio il dimetilsilandiolo che origina il dimetilpolisilossano)

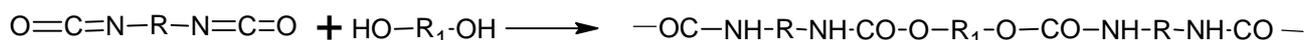
I prodotti lineari sono liquidi e impiegati per lubrificanti, liquidi dielettrici, liquidi antischiuma e vernici idrorepellenti (usate per impregnare tessuti). Le gomme siliconiche sono ottenute da miscugli di silandioli e silantrioli. Non sono attaccabili dall'ozono quindi resistono bene all'invecchiamento, inoltre trovano impieghi anche grazie al fatto di essere innocue dal punto di vista sanitario.

Non avendo doppi legami questi elastomeri vengono vulcanizzati mediante perossidi (allontanano un atomo H dal gruppo metile formando il radicale $-CH_2^\circ$ che si lega con un suo omologo di un'altra catena).

POLIADDIZIONE

Poliuretani

Si ottengono per reazione di un diisocianato con un glicol



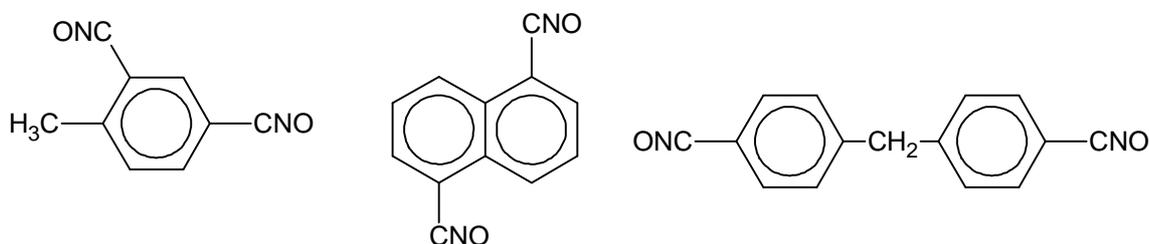
In questo modo si ottengono catene lineari. Impiegando un triisocianato o un alcol trivalente si hanno invece prodotti tridimensionali. I polimeri tridimensionali però si ottengono molto più comunemente aggiungendo acqua durante la formazione del polimero lineare



In questo caso il gruppo $-NCO$ terminale si trasforma in un gruppo amminico NH_2 che può reagire col gruppo isocianato di un'altra catena. In queste reazioni si sviluppa CO_2 che è utile nella produzione di resine espanse. Si può ottenere una reticolazione anche aggiungendo diammine durante la reazione; esse vanno a inserirsi su due gruppi $-NCO$ formando un ponte fra due catene.

Gli alcol più usati sono l' 1,4 butandiolo, il glicol dietilenico ($HOCH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$) o polieteri più complessi.

I diisocianati più usati sono aromatici, contenenti anche più di un anello benzenico, ad es.



I poliuretani costituiscono una vasta classe di polimeri, sia termoplastici che termoindurenti, che si differenziano tra loro per quanto riguarda la struttura chimica, i processi di produzione e le applicazioni.

Il loro impiego, inizialmente limitato al settore delle fibre tessili, si è poi rapidamente esteso anche nei settori delle vernici, degli adesivi, degli espansi e delle gomme sintetiche.

Tra l'altro trovano impiego particolare come materiale antivibrazioni (espansi), calzature, rivestimento per piste sportive, setole e corde per strumenti musicali.

La tipologia usata per lo stampaggio e l'estrusione viene chiamata poliuretano lineare e non contiene plastificanti. Possiede ottime caratteristiche di elasticità e flessibilità, eccellenti resistenze all'abrasione ed all'intaglio (5-6 volte più del caucciù), si infragolisce alla temperatura di $-40^\circ C$ e sopporta calore continuo fino a $110^\circ C$. In genere i poliuretani sono destinati a settori che richiedono alte prestazioni e qualità elevata: i tipi morbidi sono applicati per manicotti antipolvere, soffiati, tubi idraulici, paracolpi, giunti, guarnizioni, mentre i tipi più duri vengono applicati per parti scorrevoli, capsule, ingranaggi, suole per scarpe sportive, sottotacchi per scarpe da donna, ruote speciali. Altre applicazioni possono essere gomme speciali o elastomeri, espansi flessibili, espansi rigidi, rivestimenti, adesivi, sigillanti e vernici.

Gli elastomeri poliuretanicici sono dotati di elevate proprietà tensili e di forte resistenza all'abrasione e agli idrocarburi. Gli espansi rigidi presentano un ottimo potere di isolamento termico mentre quelli flessibili forniscono un ottimo isolamento acustico.

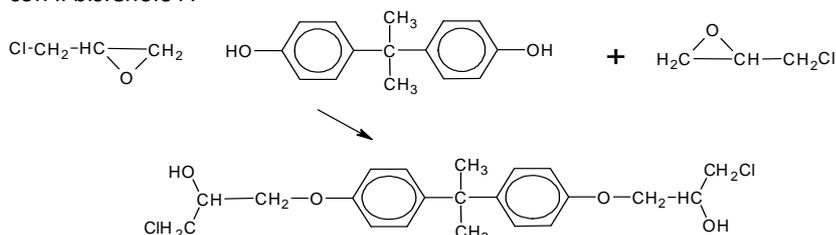
Il riciclo del PU può essere realizzato sia attraverso operazioni di lavaggio e macinazione, sia attraverso il recupero dei componenti mediante depolimerizzazione per via chimica.

Il PU espanso in particolare è facilmente riciclabile e sono diverse le aziende che riutilizzano i propri scarti di lavorazione per realizzare nuovi prodotti, recuperando gli scarti di lavorazione delle imbottiture e riducendoli in piccole frazioni che vengono poi agglomerate all'interno di stampi tramite colle poliuretaniche.

Infine, sono in corso diverse sperimentazioni per riutilizzare scarti di PU espanso all'interno di tessuti non tessuti. La materia prima seconda si ottiene principalmente dal riciclo post-consumo di riempitivi di frigoriferi e imbottiture di mobili o sedili per auto

Resine epossidiche

Contengono gruppi epossidici, sono lineari, però non trovano impiego come tali ma solo in presenza di un indurente che dà origine a strutture tridimensionali. Hanno elevate caratteristiche come isolanti elettrici, collanti (moltissimi gruppi OH) e capacità di formare materiali rinforzati. Le catene lineari sono ottenute facendo reagire la epichloridina con il bisfenolo A



In presenza di NaOH si ha la deidroalogenazione e si riforma l'anello epossidico: Variando le condizioni operativi si possono ottenere resine fluide (polimeri a basso PM) o solide (alto PM).

Gli indurenti possono essere di due tipi: catalitici o reattivi.

Come catalitici si usano ammine terziarie che inducono l'apertura dell'anello e la successiva addizione dello ione O⁻ ad un'altra catena.

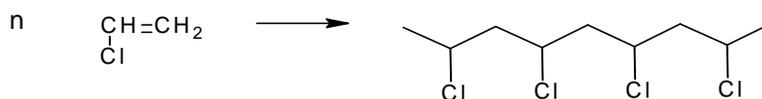
I reattivi invece si inseriscono come ponte fra una catena e l'altra. Si usano ammine o acidi organici in acqua

Le resine epossidiche sono molto usate come resine per colata (per incapsulare elementi di motori elettrici, condensatori ed isolare in genere), come vernici, adesivi, rivestimenti di elementi "sandwich" (pale elicotteri, scafi), circuiti stampati, attrezzature sportive (sci, mazze da hockey, racchette da tennis, canne da pesca, aste per salto con l'asta).

POLIMERI

Resine poliviniliche

I polimeri del cloruro di vinile sono materiali termoplastici amorfi possiedono una resistenza chimica molto buona e, dopo stabilizzazione, buona resistenza alla luce e agli agenti atmosferici. Inoltre si può mescolare in ampie proporzione con agenti plastificanti il che lo rende una resina dalla sterminata gamma di applicazioni molto varie. (dalle finte pelli e teli fino ai manufatti rigidi per stampaggio o profilati per estrusione).



Ricordiamo però che la polimerizzazione (catalisi radicalica, polimerizzazione in sospensione o emulsione) va condotta in condizioni di sicurezza rigorose in quanto il cloruro di vinile è considerato attualmente una delle sostanze più pericolose per la salute (tossico e cancerogeno, n° 4 e primo fra i composti organici nella CERCLA priority list del 2009). Inoltre è assolutamente da evitare la sua combustione (formazione di ossidi di cloro, aggressivi chimici)

Resine polistireniche

E' una vecchia resina termoplastica, ma ancora ampiamente in uso. In prevalenza è adoperato come polvere di stampaggio, per estrusione e per espansi. La polimerizzazione è realizzabile con tutti i metodi conosciuti.

Oltre che per la produzione del suo polimero, lo stirene è molto adoperato per formare copolimeri dalle proprietà anti urto (es. SB stirene-butadiene, SAN stirene-acrilonitrile, ABS acrilonitrile-butadiene-stirene).

Esistono varie tipologie di questo materiale, le più comuni sono:

PS (cristallo) omopolimero amorfo, trasparente;

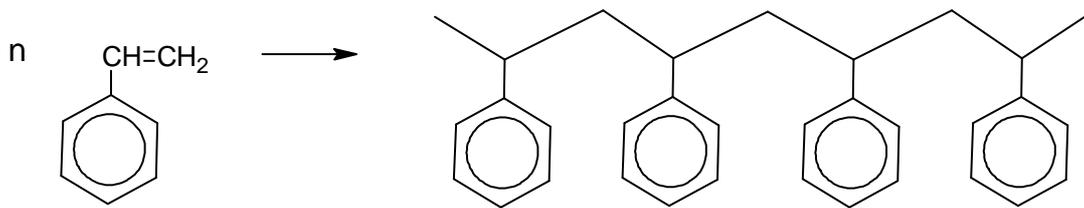
- HIPS (antiurto) modificato con gomma;

- EPS (espandibile) viene usato pentano come agente espandibile;
- XPS (espanso) estruso ed espanso;
- BOPS (biorientato) foglia biorientata.

Il materiale vergine non presenta cristallinità e la sua elevata fluidità lo rende estremamente lavorabile. Ha una buona resistenza alle sollecitazioni ma scarsa resistenza all'urto; è un buon isolante elettrico e si distingue dagli altri polimeri per una migliore resistenza agli agenti esterni.

Il polistirene viene di norma impiegato per la produzione di imballaggi alimentari, elettrodomestici, suppellettili, giocattoli, strumenti musicali, siringhe, pannelli isolanti, pannelli drenanti, film, vasi, penne biro.

Il materiale è facilmente riciclabile se non contaminato da altre tipologie di plastiche non compatibili. Per ogni Kg di polistirene vergine sostituito con polistirene riciclato o rigenerato, vengono risparmiati 7,06 kg di materie prime.



Il polistirene si presenta sottoforma di piccole perle trasparenti, che vengono prima espanse e successivamente sottoposte a sinterizzazione, cioè di saldate fra loro fino a formare un blocco omogeneo di espanso.

L'EPS (polistirene espanso) è un materiale rigido ma dal peso ridotto, con ottime proprietà termoisolanti. È inoltre atossico e inattaccabile da muffe e batteri, permeabile al vapore acqueo (quindi traspirante) ma impermeabile all'acqua. È per sua natura un materiale combustibile, ma se trattato con appositi additivi, lo stesso materiale può raggiungere la Classe 1 tra i materiali con miglior comportamento al fuoco (conforme al D.M. 26-6-84).

Viene generalmente commercializzato in blocchi, lastre, preformati e perle sfuse, ma può essere fabbricato in qualunque forma e dimensione.

Viene impiegato principalmente come imballaggio termoisolante per alimenti e imballaggio o riempitivo ammortizzante per il trasporto di prodotti fragili o apparecchiature elettriche ed elettroniche; in campo edile trova applicazione come isolante termico o come materiale per la realizzazione di pareti in gesso, profili decorativi, casseri.

Essendo compatibile con cemento, calcestruzzo, mattoni, muratura, malta, gesso e membrane impermeabili bituminose, è adatto alle più svariate applicazioni.

Inoltre, si producono in EPS una quantità di manufatti come imbottiture per caschi, arnie, bicchieri e altri contenitori monouso, manichini, modellini e scenografie.

Essendo un materiale termoplastico, l'EPS si presta ad essere recuperato attraverso trattamento termico o meccanico. Il riciclaggio pre-consumo del polistirene espanso è una pratica diffusa, comunemente attuata nella maggior parte degli impianti di produzione, poiché quasi tutti gli operatori del settore sono in possesso da tempo del know-how e delle attrezzature necessarie per il riciclo degli sfridi.

Riguardo al post-consumo, gli imballi e gli scarti in migliori condizioni vengono macinati e mescolati a polistirene espanso vergine per produrre nuovi imballaggi o componenti di alleggerimento in edilizia. Possono anche essere mescolati a terra di coltura di particolari piante per migliorarne l'aerazione dell'apparato radicale. In alternativa, li si trasforma in polistirene cristallo per ricavarne manufatti plastici (es. penne biro).

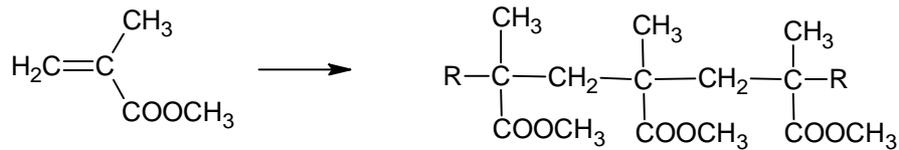
Se il materiale da riciclare non è pulito, viene generalmente macinato e mescolato al calcestruzzo per ottenere calcestruzzo alleggerito o incenerito.

La materia prima seconda si ottiene sia dal riciclo di *pre-consumo* (sfridi di lavorazione e scarti di produzione) e di *post-consumo* (materiale impiegato in campo edile - isolanti, casseforme a perdere - e imballaggi industriali e agroalimentari)

Resine Poliaccriliche

Si intendono i derivati dell'acido acrilico e metacrilico, soprattutto esteri e nitrili.

Fra gli esteri il più importante è il PMMA **polimetacrilato di metile**. Ha una grande trasparenza (PLEXIGLAS), considerevole resistenza meccanica e chimica e facilità di colorazione.



Polimerizzato in blocco dà origine a lastre, in sospensione a polveri da stampaggio, in soluzione a vernici.

Il PMMA è trasparente, duro, rigido, relativamente fragile ma estremamente resistente all'abrasione, stabile se esposto ai raggi UV, ma facilmente infiammabile. Si può produrre in numerose tonalità di colore, sia opaco che trasparente e viene largamente impiegato come soluzione antiurto al posto del vetro (plexiglass). La polimerizzazione libera del monomero viene sfruttata nello stampaggio per colata di particolari di grandi dimensioni (oblò, insegne pubblicitarie luminose) o nella realizzazione di lastre e manufatti di grosso spessore.

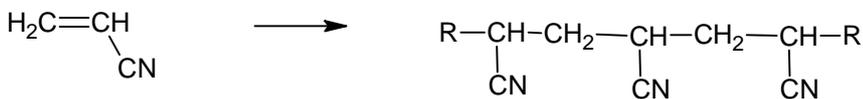
Data la versatilità di polimerizzazione il PMMA viene utilizzato anche in sospensione o in soluzione per vernici, pitture, inchiostri, adesivi, finissaggi tessili, nell'industria del cuoio, delle pelli, della carta e, grazie alla caratteristica assenza di odore e di sapore, viene molto usato anche in campo alimentare (tubi per industria casearia ed enologica). Al di là di queste applicazioni specifiche, il materiale viene principalmente impiegato per la produzione di lastre trasparenti, vetri infrangibili, insegne pubblicitarie, bagni e relativi accessori, arredamenti, articoli decorativi e tecnici, giocattoli, apparecchi elettrici ed elettronici e articoli sanitari (specialmente in odontoiatria).

Sono facili le lavorazioni meccaniche quali fresatura, tornitura, stampigliatura, incisione, lucidatura; i semilavorati possono essere incollati o saldati a ultrasuoni.

Il riciclo da post-consumo di questo materiale è reso difficoltoso dalla scarsa quantità di materia che si riesce a recuperare dai vari comparti merceologici.

L'altra importante resina poliacrilica è il **poliacrilonitrile**.

Ha importanza soprattutto nel campo delle fibre tessili e degli elastomeri. La filatura viene effettuata in soluzione (di DMFA) e bagno coagulante (glicerina) perchè il poliacrilonitrile non è stabile al calore. La fibra ha diversi nomi commerciali (Orlon, Dralon, Leacril ecc)



Il **SAN Stirolo – AcriloNitrile** è invece un copolimero ottenuto dalla reazione dei due monomeri stirene (70%) e acrilonitrile (30%), al fine di unire la buona lavorabilità del primo all'ottima resistenza ai solventi del secondo.

E' un materiale caratterizzato dall'elevata trasparenza e una buona durezza superficiale, è resistente al calore e ai solventi organici (specie oli e carburanti), ha una buona stampabilità. Ne esiste anche una tipologia rinforzata con fibre di vetro, atossica, trasparente, resistente alla luce.

Il materiale non caricato viene usato nella produzione di piatti, posate e bicchieri di carta per usa e getta. Tipica applicazione è quella degli oblò delle lavatrici.

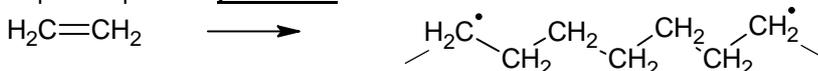
Si producono con SAN anche contenitori, spazzole, pomelli per radio e TV, parti per frigoriferi, barattoli, lampadari, strumenti scientifici ed applicazioni navali.

Il materiale è facilmente riciclabile se non contaminato da altre tipologie di plastiche non compatibili.

Resine Poliolefiniche

Sono le resine che contengono solo atomi C e H. Vista la loro versatilità, facilità di lavorazione e basso prezzo trovano impieghi così ampi da risultare oggi il più importante gruppo di materie plastiche.

La più semplice è il **polietilene**



E' una resina dotata di eccellenti proprietà isolanti, notevole resistenza chimica, meccanica ed elasticità.

Le caratteristiche meccaniche e chimiche dipendono dalla cristallinità che a sua volta dipende dalla densità (che dipende dal PM e quindi dalla lunghezza delle catene) quindi si possono mettere a punto particolari tipi di polietilene

in funzione delle esigenze. I più comunemente usati sono i PELD e PEHD (a bassa densità e alta densità rispettivamente), ma esistono anche LLD (linear low density), UHMW (ultra high molecular weight) PE-V (reticolato, grazie a perossidi o irradiazione), nonché numerosi copolimeri.

HDPE - High Density PolyEthylene (Polietilene ad alta densità).

Ha un'elevata resistenza meccanica e una buona rigidità ed è resistente ad acidi, alcali, soluzioni saline e solventi organici. È scarsamente trasparente.

Può essere impiegato per numerose applicazioni grazie alla sua facile lavorabilità: in particolare, si realizzano in HDPE articoli tecnici, casalinghi, giocattoli, tappi, film per imballaggio, contenitori per uso alimentare e non, fibre e tubi.

Insieme ad LDPE e PET, l'HDPE è uno dei polimeri più facilmente riciclabili e maggiormente presente tra le plastiche recuperate post-consumo attraverso la raccolta differenziata urbana.

La materia prima seconda si ottiene principalmente dal riciclo di sfridi di lavorazione e scarti di produzione e imballaggi, tubi, pallets, cassette e contenitori

Le poliolefine riciclate hanno proprietà meccaniche più scarse rispetto a quelle del prodotto di partenza (minor resistenza a trazione, un modulo elastico mediocre e un'elevata deformazione plastica a carico costante) e generalmente sono inquinate da residui derivanti dall'uso precedente, da pigmenti o da additivi particolari che possono influenzare le qualità del manufatto..

Ovviamente, si ottengono manufatti migliori se alla componente riciclata viene aggiunta una quantità di HDPE vergine.

Le principali applicazioni del HDPE di riciclo consistono in Tubi, Pavimentazioni, Sistemi isolanti, Pallets, Contenitori ecologici, Imballaggi, Oggettistica e Componenti per arredi.

LDPE Low Density PolyEthylene (polietilene a bassa densità).

A seconda dei requisiti richiesti al prodotto finale, si possono avere due tipologie di materiali: Low Density Poly Ethylene (LDPE)

Linear Low Density Poly Ethylene (LLDPE)

Caratteristiche ed applicazioni del materiale vergine

L'LDPE ha una struttura molecolare ramificata e basso grado di cristallinità, viene lavorato a pressioni superiori rispetto all'HDPE, quindi possiede densità (viscosità allo stato fuso) bassa.

Le proprietà elettriche sono identiche in tutti i tipi di polietilene.

Vengono prodotti in LDPE film, sacchetti, tubi, cavi, articoli tecnici, componenti per l'isolamento di fili e cavi elettrici, film da accoppiare con carta, tessuti e altri polimeri.

Come già detto, assieme al PET e all'HDPE, il polietilene a bassa densità è uno dei materiali più facilmente recuperabili e riciclabili da post-consumo.

La materia prima seconda si ottiene principalmente dal riciclo di sfridi di lavorazione e scarti di produzione, imballaggi e contenitori.

L'LDPE riciclato ha un'ottima stabilità dimensionale, è utilizzabile senza problemi di fragilità e rotture fino a 80 °C, può essere colorato facilmente, ma perde la trasparenza ottenibile invece con il materiale vergine.

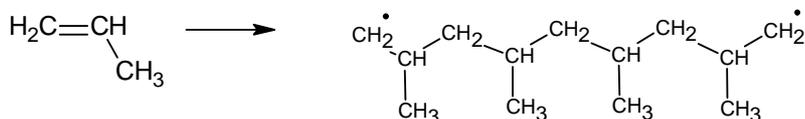
Per impieghi nel campo nell'imballaggio ha proprietà meccaniche molto vicine a quelle del prodotto di partenza, ma risente delle variazioni strutturali subite durante i processi di riciclo e rilavorazione.

Ovviamente, si ottengono manufatti migliori se alla componente riciclata viene aggiunta una quantità di LDPE vergine.

Principali applicazioni: Pavimentazioni, Tubature, Sacchetti, Film, Contenitori ecologici.

Per ogni Kg di LDPE vergine sostituito con LDPE riciclato o rigenerato, vengono risparmiati 21,85 kg di materie prime.

L'altra importante resina poliolefinica è il polipropilene isotattico. È stato messo a punto dopo la scoperta dei catalizzatori stereospecifici da parte di Ziegler e Natta ($TiCl_3$ o $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$). Il meccanismo per questa polimerizzazione prevede la formazione di un complesso fra catalizzatore e monomero. Successivamente un nuovo monomero va a inserirsi tra il catalizzatore e il monomero ad esso precedente, mente coordinato e via così in successione. Il fatto che in monomero entrante si inserisca sempre fra il catalizzatore e la catena in accrescimento rende la reazione stereospecifica perchè l'ingombro sterico del catalizzatore costringe ogni monomero a disporsi sempre nella stessa posizione.



Anche il polipropilene ha svariate applicazioni soprattutto per polveri di stampaggio (Moplen) e fibre (Meraklon).

Resine fluorurate

Il **politetrafluoroetilene (PTFE)** è il polimero del tetrafluoroetene.

Normalmente è più conosciuto attraverso le sue denominazioni commerciali **Teflon**, Fluon, Algoflon, Hostafon, in cui al polimero vengono aggiunti altri componenti stabilizzanti e fluidificanti per migliorarne le possibilità applicative.

È una materia plastica liscia al tatto e resistente alle alte temperature (fino a 200°C e oltre), usata nell'industria per ricoprire superfici sottoposte ad alte temperature alle quali si richiede una "antiaderenza" e una buona inerzia chimica. Le padelle da cucina definite "antiaderenti", sono appunto ricoperte all'interno di uno strato di PTFE (Teflon).

Il PTFE presenta una serie interessante di caratteristiche peculiari. Le principali sono:

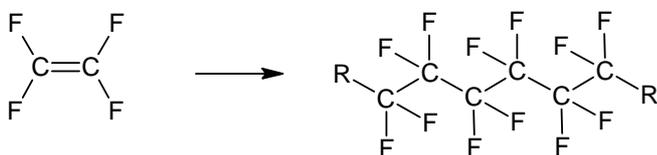
- la completa **inerzia chimica** per cui non viene aggredito dalla quasi totalità dei composti chimici - fanno eccezione metalli alcalini fusi, fluoro ad alta pressione, alcuni composti fluorurati in particolari condizioni di temperatura - inoltre non modifica i fluidi con il quale viene posto in contatto, ad es. i fluidi ultrapuri per l'industria elettronica
- la completa **insolubilità** in acqua e in qualsiasi solvente organico
- ottime qualità di **isolante elettrico** (65 KV/mm di rigidità dielettrica)
- ottime qualità di **resistenza al fuoco**: non propaga la fiamma
- ottime proprietà di **scorrevolezza superficiale**: il coefficiente di attrito risulta il più basso tra i prodotti industriali
- **antiaderenza**: la superficie non è incollabile, non è noto alcun adesivo capace di incollare il PTFE

Queste caratteristiche assumono ulteriore importanza se si considera che si mantengono praticamente inalterate in un campo di temperature comprese tra i -80°C e i 250°C.

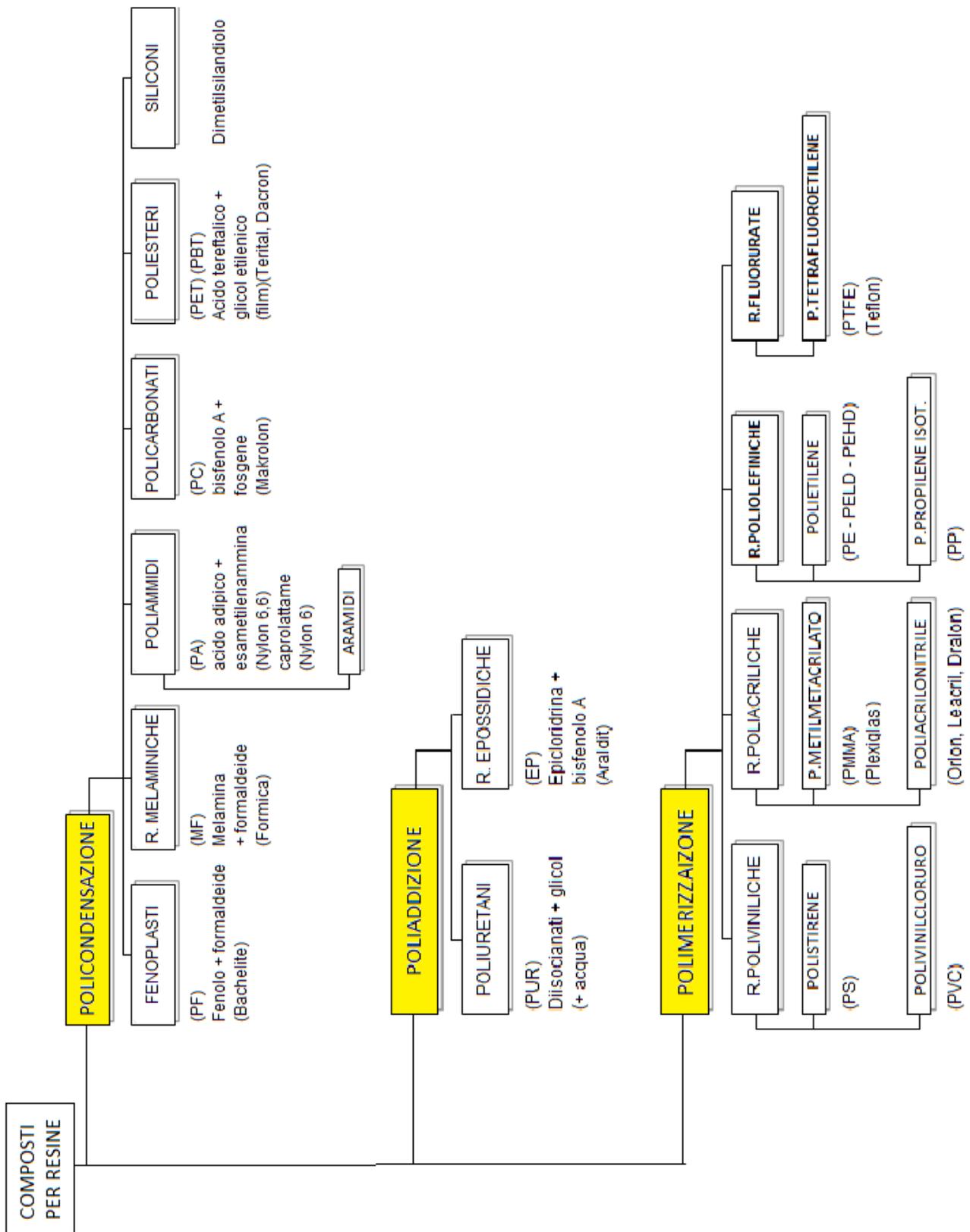
Le notevoli caratteristiche del PTFE ne hanno fatto uno dei materiali più utilizzati in campo tecnico. Nell'industria chimica è utilizzato per la realizzazione di guarnizioni e parti destinate al contatto con agenti corrosivi (ad esempio l'acido solforico concentrato). Anche i rubinetti delle burette sono in teflon.

Viene usato nei motori, per abbattere l'attrito cilindro-pistone. Nell'industria elettrica è un utile materiale isolante.

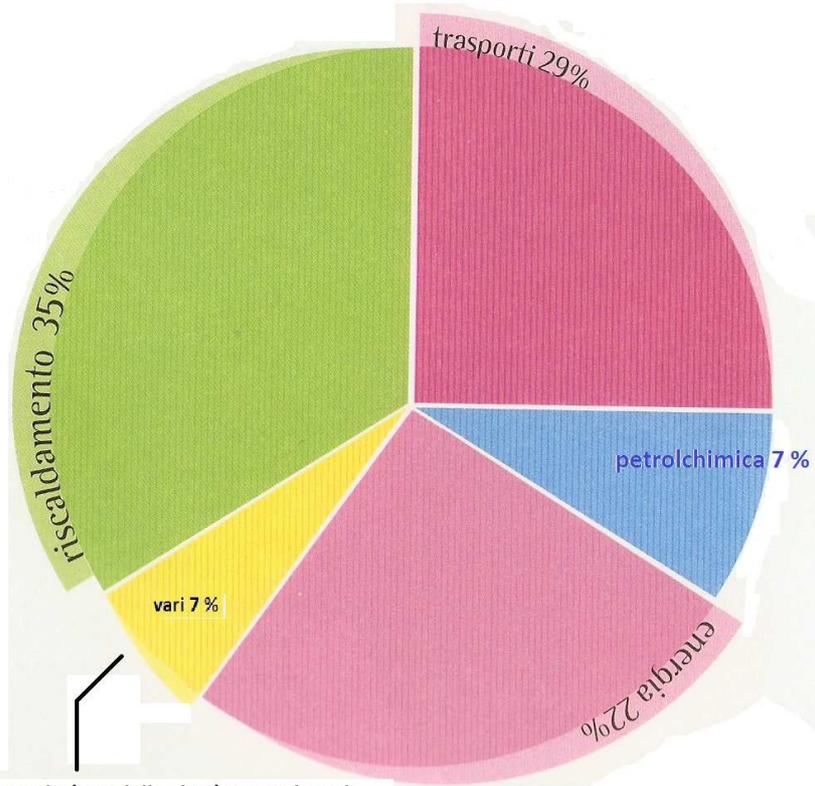
Fattori negativi di questa resina sono la difficile lavorazione (praticamente è utilizzabile solo la sinterizzazione – cioè la fusione per alte compressioni – 350 atm a 300-380°C), gli alti costi e la difficoltà di smaltimento.



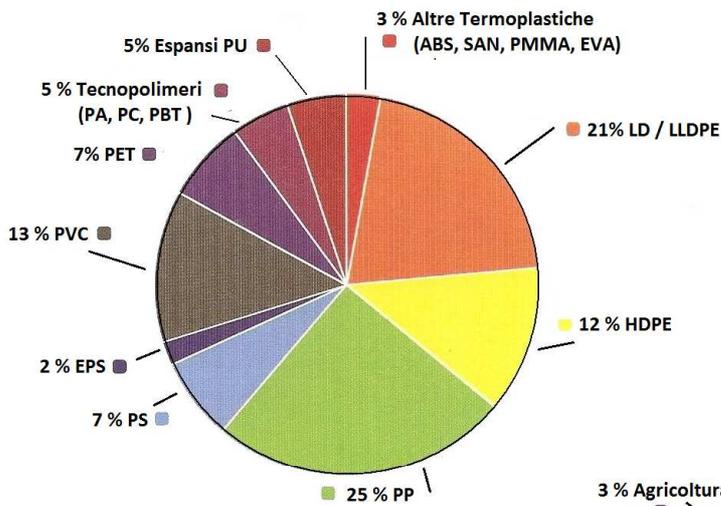
Schema Riassuntivo Principali Composti per Resine



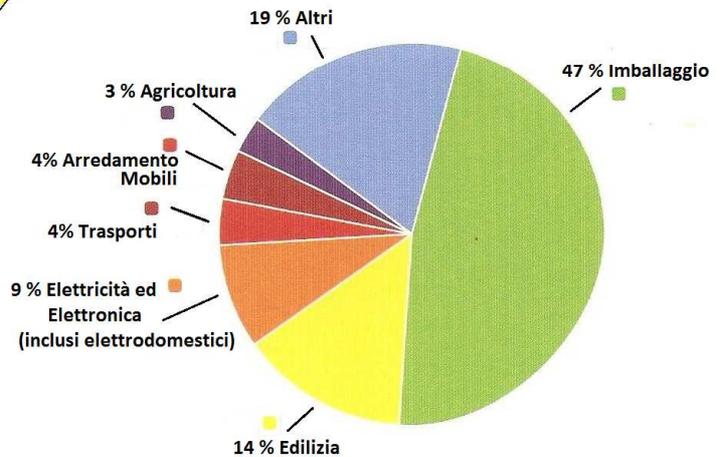
Suddivisione della produzione mondiale di petrolio per settori di utilizzo



la produzione della plastica assorbe solo il 5% della produzione mondiale di petrolio



Per Polimero



Per Settore Applicazione

Consumo materie plastiche in Italia (2007: 7468 Mton)

Breve Storia delle Materie Plastiche

Di seguito vengono riportate (in ordine cronologico) alcune tappe dello sviluppo delle materie plastiche.

1855: il chimico svizzero Georges Audemars produce in laboratorio il rayon.

1860: lo statunitense John Wesley Hyatt scopre la celluloid.

1909: il chimico belga-statunitense Leo Hendrik Baekeland produce la bachelite (resina polifenolica).

1920: il chimico tedesco Hermann Staudinger ipotizza la struttura macromolecolare delle materie plastiche.

1926: Waldo Semon della B.F. Goodrich introduce l'uso dei plastificanti per la sintesi del polivinilcloruro (PVC).

1928: viene sviluppato il polimetilmetacrilato (PMMA).

1930ca: vengono commercializzate le resine ureiche.

1935: Wallace Hume Carothers della DuPont sintetizza il nylon.

1937: vengono messe in commercio le resine polistireniche.

1938: viene sintetizzato il politetrafluoroetilene (o PTFE, brevettato e commercializzato come Teflon nel 1950).

1941: viene prodotta la prima fibra poliestere, il Terylene.

1941: viene sintetizzato il poliuretano da William Hanford e Donald Holmes.

1953: il chimico austriaco Karl Ziegler sintetizza il polietilene (PE).

1954: il chimico italiano Giulio Natta produce il polipropilene isotattico (commercializzato con il nome Moplen).

1963: Ziegler e Natta ottengono il premio Nobel per la chimica come riconoscimento dei loro studi sui polimeri.

Polipropilene isotattico ed azione del catalizzatore di Ziegler-Natta

Il propene viene dal cracking di raffineria e deve essere purificato da residui di acqua, ossigeno, monossido di carbonio e composti solforati che possono avvelenare il catalizzatore. Il processo avviene a 60 – 70°C e 10 atm di pressione. La reazione è esotermica e l'ambiente di reazione è raffreddato da serpentine e dal monomero di alimentazione ($\Delta H = 25.000 \text{ kJ/kg}$)

Il propene non reagito viene rimosso e riciclato. Il prodotto isotattico viene recuperato per centrifugazione, mentre il prodotto atattico (con catene più corte) resta nel solvente di reazione.

Il prodotto isotattico viene quindi asciugato e additivato da stabilizzanti prima di essere esposto all'aria (la polvere è sensibile all'ossidazione atmosferica). La polvere viene quindi estrusa in pellets.

Dopo accurato lavaggio per eliminare eventuali ceneri catalitiche rimaste incluse nel prodotto (tali ceneri possono dare problemi di corrosione negli impianti dell'acquirente e produttore di oggetti in polipropilene), la resa del catalizzatore di Natta è di 4 kg di prodotto per grammo di catalizzatore.

Altro problema da affrontare è l'*indice isotattico*: il 92 % del prodotto è costituito da polipropilene isotattico. Tale percentuale viene aumentata estraendo il prodotto atattico in eptano bollente.

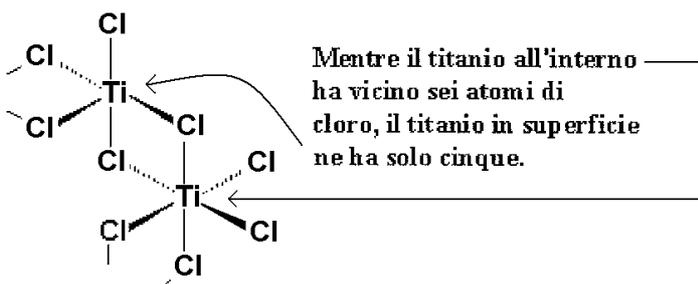
Nel 1971 la Solvay sviluppa un nuovo catalizzatore da una miscela di TiCl_3 macinata in presenza di etere alto bollente (dibutiletere). L'etere, essendo una base di Lewis, disattiva alcune funzioni indesiderate del TiCl_3 . In questo modo la resa viene aumentata a 16 kg per grammo di catalizzatore e si risolve il problema della rimozione dell'atattico dato che l'indice isotattico supera il 96 %.

Quattro anni dopo viene prodotto un nuovo catalizzatore a base di TiCl_4 supportato da MgCl_2 , che si rivela un ottimo supporto avendo una struttura cristallina quasi identica a quella del TiCl_3 . Il catalizzatore è additivato con benzoato di 2-etilesile in qualità di base di Lewis. Le elevatissime rese (325 kg/g) rendono superflua la rimozione delle ceneri catalitiche, mentre si ripropone il problema della rimozione dell'atattico (indice isotattico 92 % ca.).

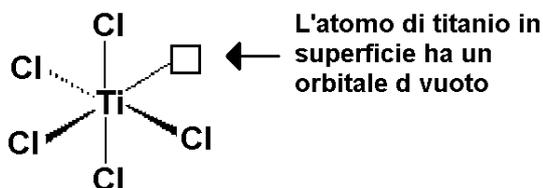
Nel 1981 questo catalizzatore viene additivato non più con benzoati ma con ftalati che alzano l'indice isotattico a 97 % e portano la resa complessiva a 1300 kg/g.

Il catalizzatore deve il suo funzionamento stereospecifico alle proprietà della struttura cristallina del TiCl_3 .

Lo ione di titanio (metallo di transizione – carenza elettronica – acido di Lewis) a causa dei suoi orbitali esterni possiede una simmetria ottaedrica, quindi può essere coordinato da 6 atomi di cloro per stabilizzarsi.

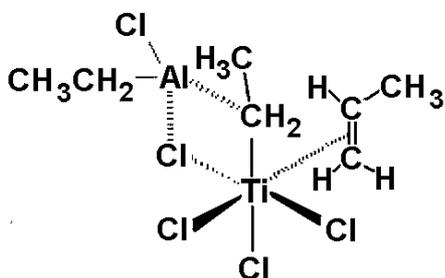


Ciò è quello che accade agli atomi di Ti all'interno del cristallo, mentre quelli all'esterno possono essere coordinati da solo 5 atomi di cloro.

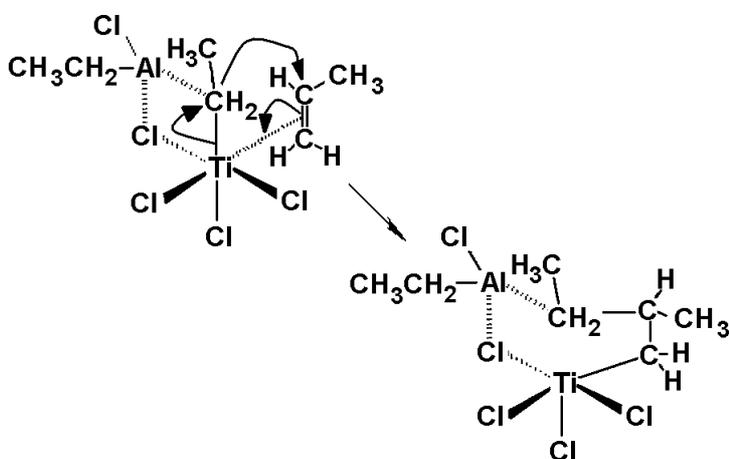


Una posizione resta libera e può essere adoperata per coordinare un gruppo etilico dell'alluminio tri-etile. In questo processo viene però espulso uno ione cloruro, che viene legato dall'Alluminio. Inoltre il legame covalente Al-etile

viene indebolito (diviene un legame di coordinazione) ma non eliminato del tutto. Si viene quindi a formare una struttura complessa e ingombrante che include sia Al che Ti.
 Complessivamente però sul Titanio resta ancora un orbitale d vuoto (zona positiva). Qui si viene a legare il propilene grazie al doppietto elettronico dell'orbitale π (base di Lewis).

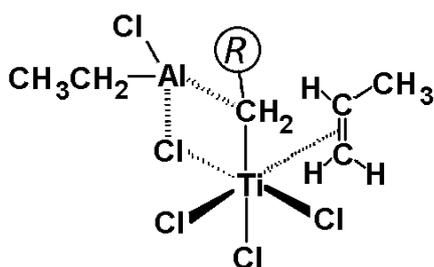


In questo complesso può accadere un riarrangiamento concertato degli elettroni che porta alla formazione di un legame sigma tra gli atomi di carbonio dell'etile e del propilene.



In questo modo il Ti si ritrova nelle condizioni di partenza (cioè con un orbitale d vuoto) e può legare un'altra molecola di propilene.

Per ingombro sterico naturalmente il gruppo metilico si disporrà esternamente al voluminoso complesso esistente.



In questo modo la catena si accresce avendo sempre in testa il complesso contenente Ti e Al e disponendo i gruppi CH3 tutti dallo stesso lato della catena (configurazione isotattica).

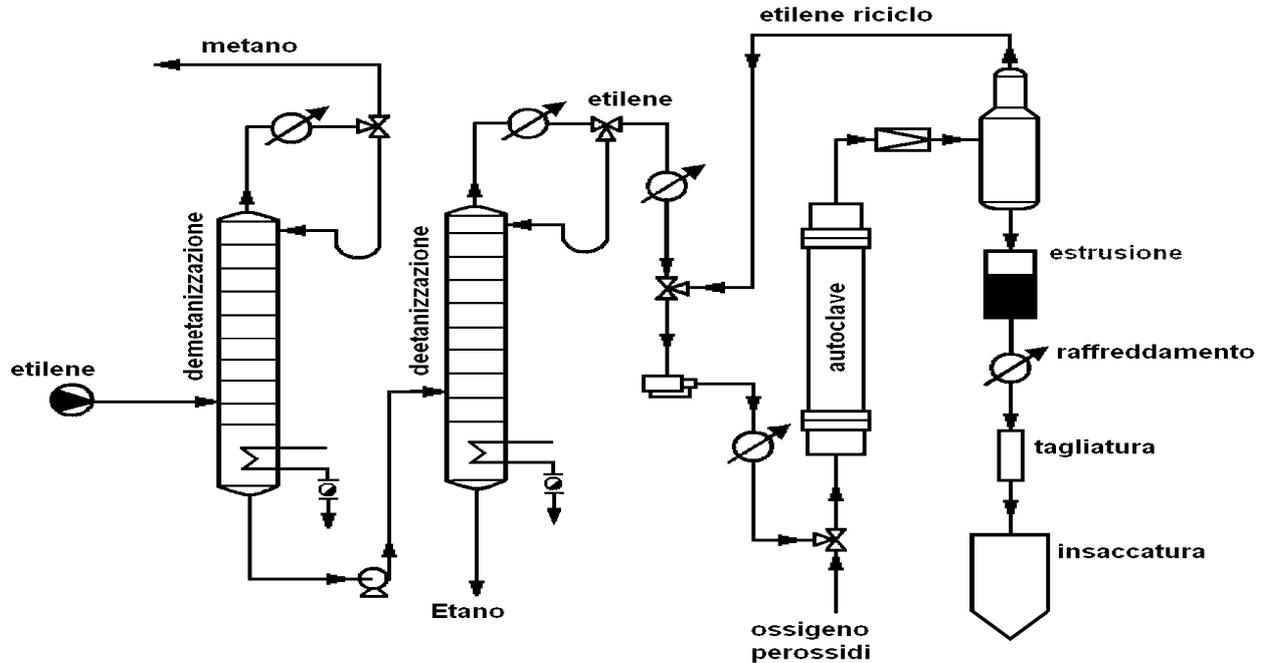
Impianto Polietilene ad alta pressione

Il processo avviene per polimerizzazione in blocco ad alte pressioni, comprese fra 1500 e 2000 atmosfere. La temperatura è di 200-300°C.

Si adoperano catalizzatori radicalici quali perossidi organici o ossigeno.

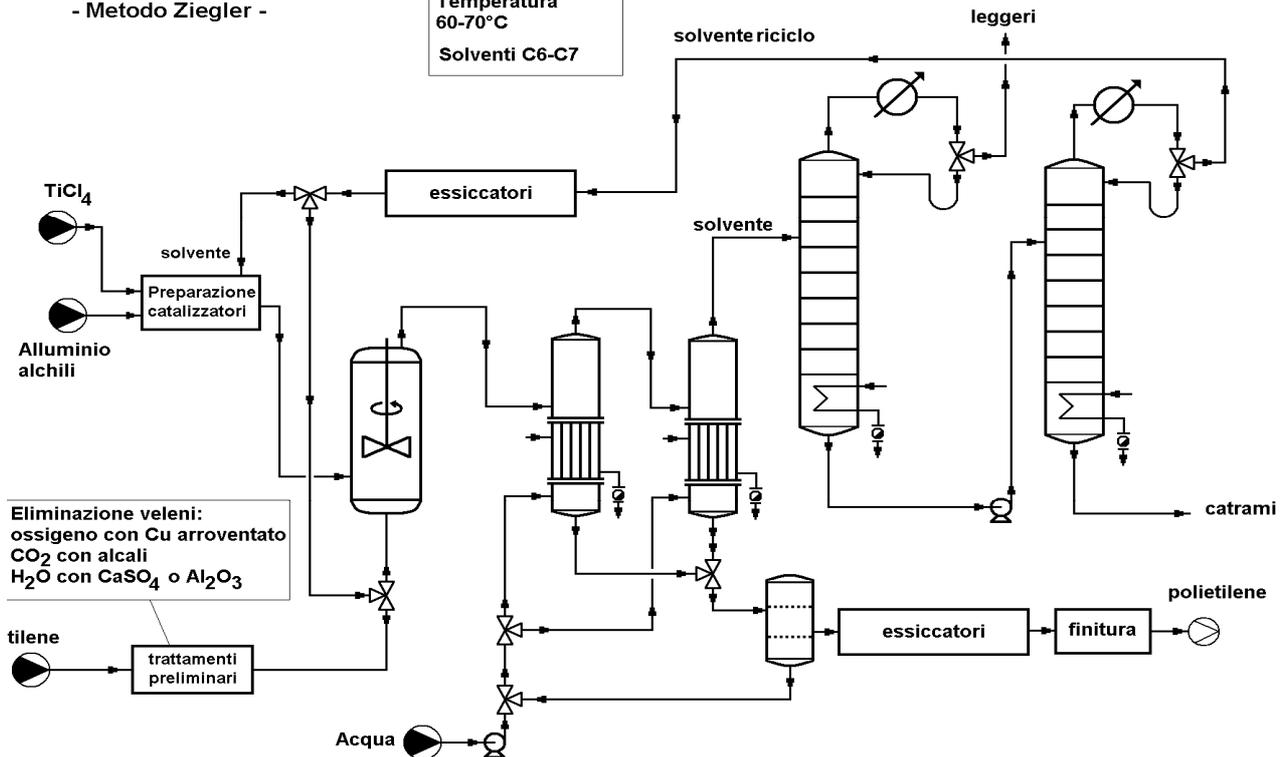
Il polimero esce dall'autoclave come un fluido ad alta viscosità e viene lavorato per estrusione. I fili vengono raffreddati affinché solidifichino ed infine tagliati.

In alternativa si può avere anche un processo in soluzione (non raffigurato) con solventi organici (benzene) e rese base (15-18 %).

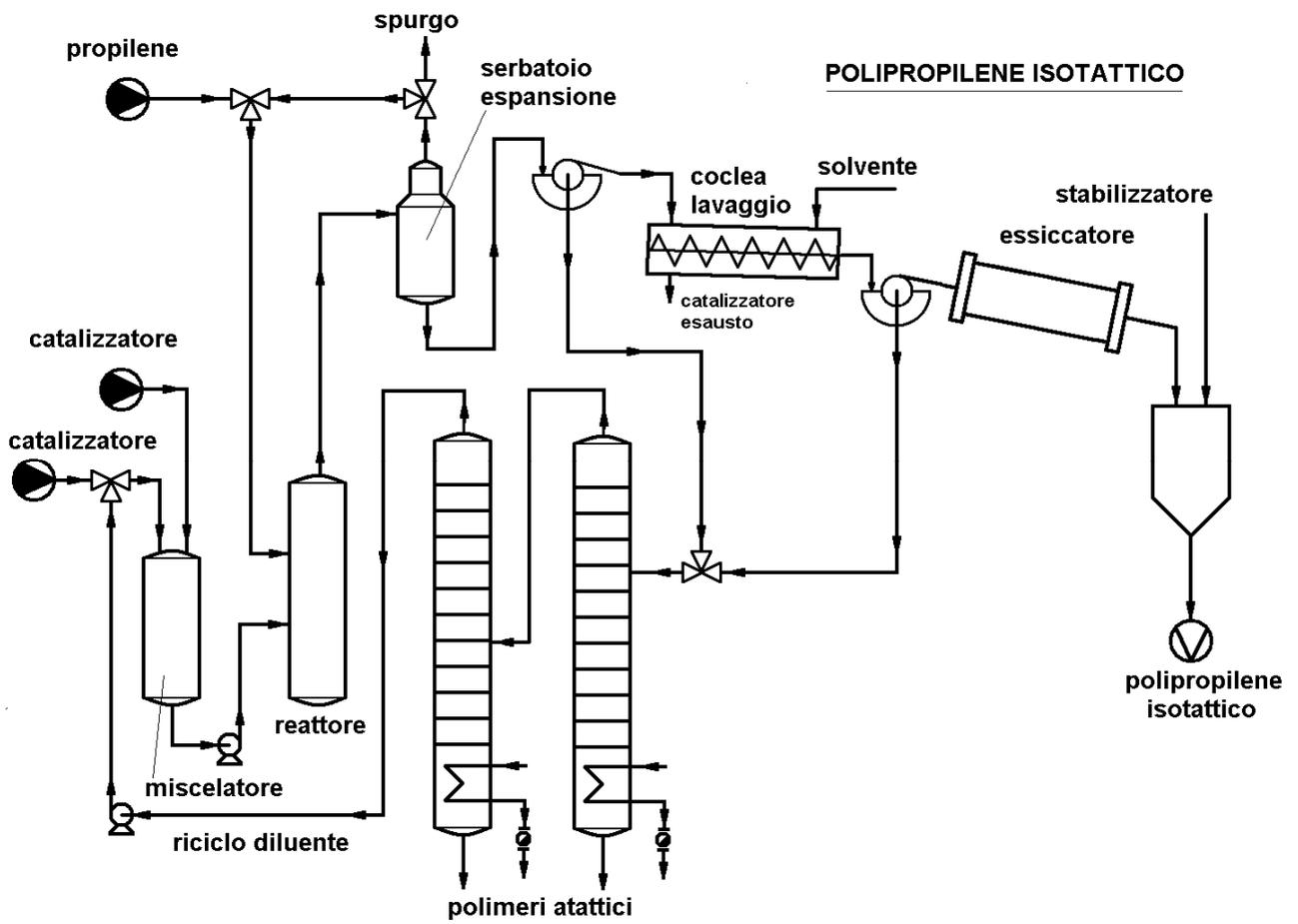


Polietilene a bassa pressione - Metodo Ziegler -

Pressione 1-10 atm
Temperatura 60-70°C
Solventi C6-C7



Impianto Polipropilene Isotattico

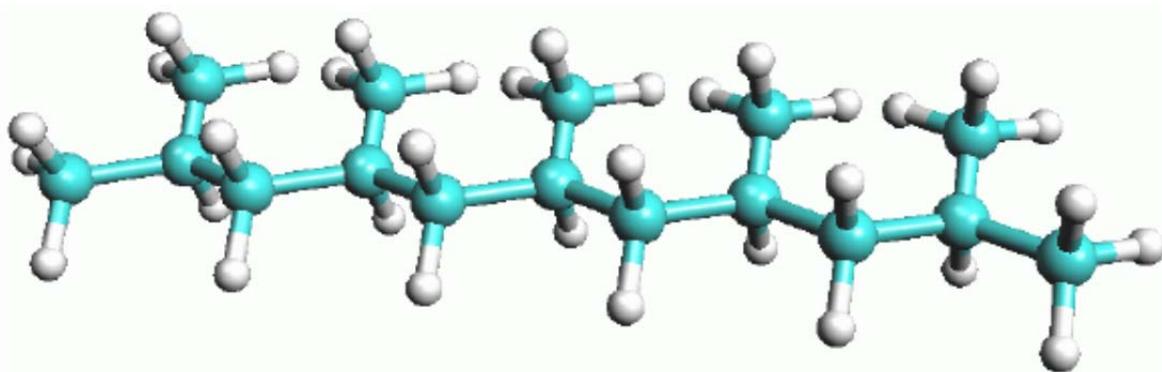


La catalisi stereospecifica nella sintesi del polipropilene isotattico

Questa tecnica di polimerizzazione è stata messa a punto negli anni 1950 da Giulio Natta e dai suoi collaboratori del Politecnico di Milano e ha permesso di ottenere polimeri altamente cristallini dalle ottime proprietà tecnologiche che hanno rivoluzionato il mondo delle materie plastiche.

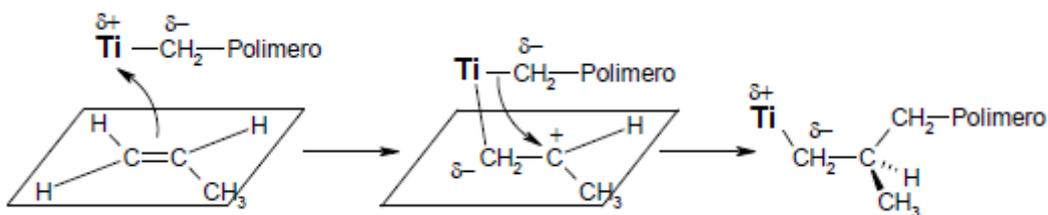
Prima del lavoro di Natta il polipropilene era ottenibile solo come polimero liquido.

I ricercatori del gruppo di Natta, partendo dai catalizzatori di Ziegler, sono riusciti a mettere a punto specifici catalizzatori ottenendo il polipropilene isotattico ad alta cristallinità le cui caratteristiche principali sono: rigidità, lucentezza, buona resistenza al calore anche oltre i 100 °C (p.f. 165 °C), alta resistenza agli agenti chimici.



Polipropilene isotattico

In questa reazione di sintesi l'attacco al monomero non è portato direttamente dal polimero in crescita, ma dallo ione di Titanio che coordina e orienta il monomero (propene) prima del suo inserimento nel legame tra lo ione stesso e il polimero in accrescimento. Il meccanismo può essere schematizzato nel modo seguente:



L'ingombro sterico dello ione Titanio impone un certo orientamento al monomero prima di legarlo obbligando così i gruppi CH₃ del monomero ad essere sempre dalla stessa parte e formando in questo modo polimeri ad alta regolarità sterica.

I catalizzatori Ziegler-Natta sono costituiti da due componenti:

- Un composto di un metallo di transizione del IV, V, VI gruppo come Ti, V, Cr, Co. Natta adoperò l' α -TiCl₃ (*), attualmente si preferisce il TiCl₄.
- Un composto metallorganico con metalli del I, II, III gruppo come Li, Be, Mg, Al. Generalmente si usa Al(C₂H₅)₃.

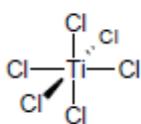
(*) Il TiCl₃ può esistere in più forme cristalline e queste hanno notevole influenza sia sulla velocità di polimerizzazione che sulle caratteristiche strutturali del prodotto ottenuto. Le forme α , γ , δ , del TiCl₃ che sono caratterizzate da un reticolo a strati alternati di Ti e Cl, si sono rivelate più stereospecifiche della forma

β che non è costituita da strati. La forma β può essere considerata un polimero lineare di $TiCl_3$ con una struttura cristallina meno regolare.

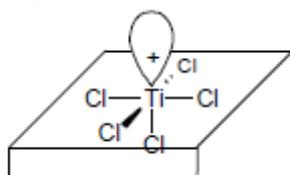
Si osserva che i composti organometallici più efficienti sono quelli più reattivi cioè con un maggior rapporto carica/raggio e quindi con una maggiore densità di carica. Si pensa che solo i composti organometallici più reattivi possano trasferire in modo efficiente il gruppo alchilico sul titanio per iniziare la reazione coordinata, mentre gli altri tendano a reagire direttamente col monomero dando luogo ad una polimerizzazione ionica convenzionale.

Struttura del complesso catalitico e meccanismo di reazione

Il catalizzatore Ziegler-Natta più usato è formato da $TiCl_4$ trattato con $AlEt_3$. La struttura cristallina di $TiCl_4$ vede lo ione Titanio al centro di un ottaedro ai cui vertici sono disposti sei ioni Cl. Sulla superficie del cristallo gli ioni Ti sono pentacoordinati data l'interruzione della struttura cristallina e quindi possiedono una vacanza di Cl cioè hanno un orbitale d libero.



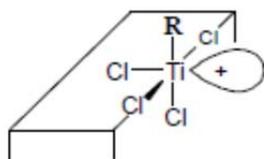
Interno al cristallo



sulla superficie del cristallo

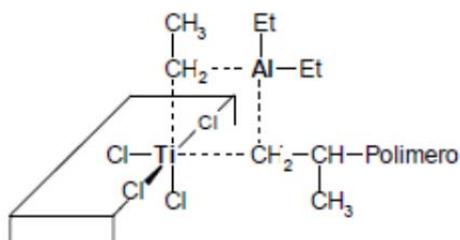
Studi al microscopio elettronico hanno rivelato che i centri catalitici sui quali avviene la crescita delle catene di polimero si trovano sui bordi del cristallo. Il titanio deve infatti possedere oltre ad una vacanza elettronica anche un altro sito disponibile non ingombro stericamente, dato che durante la reazione deve legare a sé sia il monomero che il polimero in crescita. Sui bordi del cristallo gli ioni Ti sono pentacoordinati, ma possono perdere un secondo ione Cl e quindi dispongono di due orbitali d. Lo ione Cl viene sostituito da un gruppo alchilico R (etilico se si usa $AlEt_3$) e si forma il centro attivo su cui avverrà la reazione.

Infatti il titanio in questo centro attivo possiede un orbitale d libero per la coordinazione del monomero e un gruppo R (l'etile) con carattere carbanionico che può reagire col monomero coordinato.

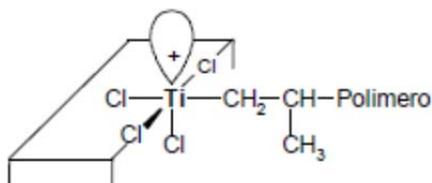


L'esatta struttura dei centri attivi durante la reazione non è stata ancora determinata in modo definitivo; esistono due teorie in proposito:

a) Teoria del complesso bimetallico, secondo la quale il centro attivo è costituito da un complesso al quale partecipano i due metalli titanio e alluminio uniti da un legame a ponte nel quale si formano legami multicentrici con il carbonio a coordinazione 5:



b) Teoria del complesso monometallico, secondo la quale il centro attivo è costituito solo dallo ione titanio alchilato con una vacanza elettronica, situato sul bordo del cristallo.



La prima teoria è stata proposta dai collaboratori di Natta per giustificare il fatto che la velocità di reazione dipende anche dalla concentrazione del metallo alchile. Risulta poco chiaro, però, come un legame così instabile come quello che coinvolge il carbonio a coordinazione 5, possa resistere inalterato durante il lungo processo di polimerizzazione.

La seconda e più recente teoria del complesso monometallico risulta concettualmente più semplice in quanto non prevede la formazione di legami multicentrici. La dipendenza della velocità di reazione dalla concentrazione del metallo alchile viene spiegata con la diversa concentrazione di centri attivi da questo generati per alchilazione di ioni Ti sul bordo dei cristalli.

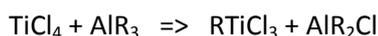
Esiste anche una prova a favore di questa teoria: la reazione può essere iniziata anche sostituendo il metallo alchile con CH_3TiCl_3 cioè con del titanio già alchilato e questo dimostra che l'alluminio non entra a far parte del complesso catalitico.

Per semplicità qui prenderemo in considerazione solo la teoria più recente del complesso monometallico. Si tratta di una reazione a catena e, come in tutte le reazioni a catena, il meccanismo si articola in tre fasi distinte:

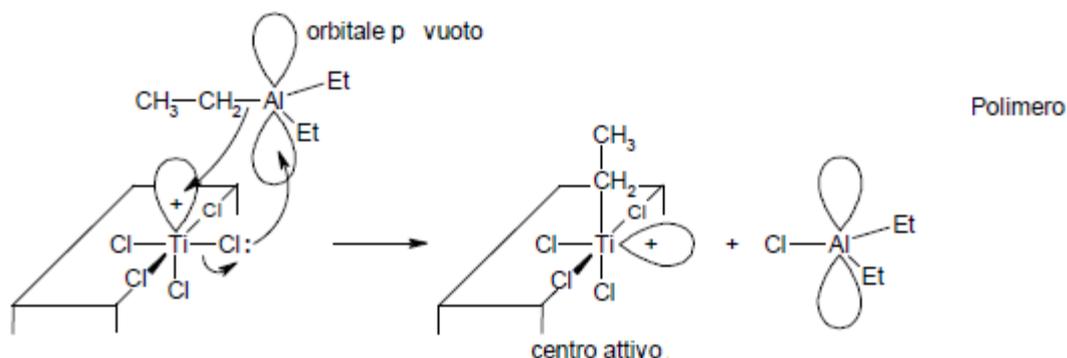
- a) attivazione, b) propagazione, c) terminazione.

Attivazione

L'iniziatore utilizzato, $\text{Al}(\text{Et})_3$, è in pratica un composto organometallico capace di generare carbanioni. La formazione dei centri attivi sul bordo dei cristalli di TiCl_4 si realizza con l'alchilazione del titanio da parte del composto organometallico:



Questa reazione si verifica anche sulle facce principali del cristallo, ma qui non dà origine a centri di polimerizzazione perché il titanio risulta ingombro e non possiede i due siti di coordinazione necessari per legare il polimero e coordinare il monomero. Il meccanismo di inizio con formazione del centro attivo è il seguente: il gruppo etilico, come carbanione, attacca il titanio positivo alchilandolo e contemporaneamente uno ione Cl^- attacca l'orbitale p vuoto dell'alluminio. Il composto organometallico si comporta da base di Lewis con i suoi gruppi alchilici e da acido di Lewis grazie all'orbitale vuoto p dell'alluminio.

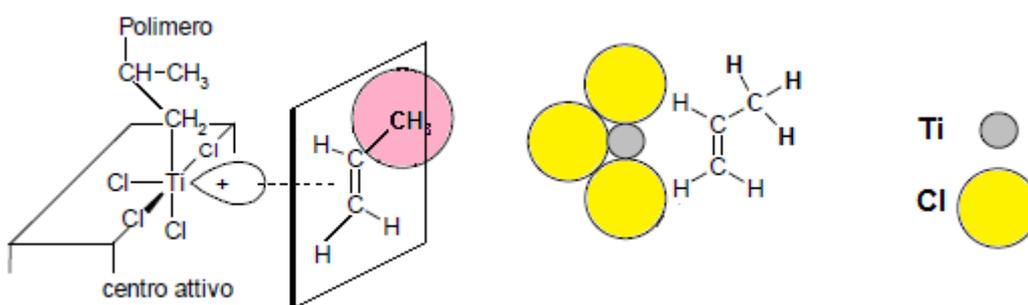


Propagazione

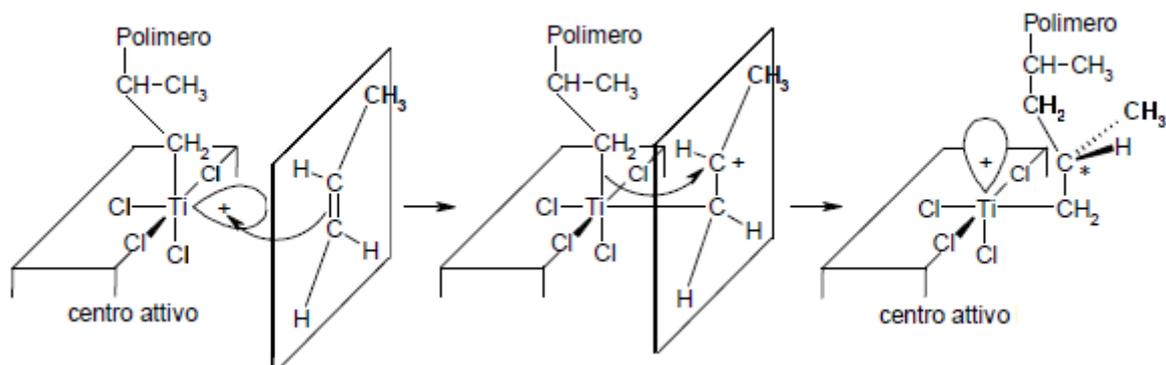
La propagazione consiste in tre fasi distinte che si susseguono nell'ordine:

- 1) adsorbimento del monomero sulla superficie del catalizzatore con formazione di un complesso π
- 2) addizione del monomero
- 3) migrazione della catena formata verso la sua posizione originale con ripristino del sito vacante iniziale.

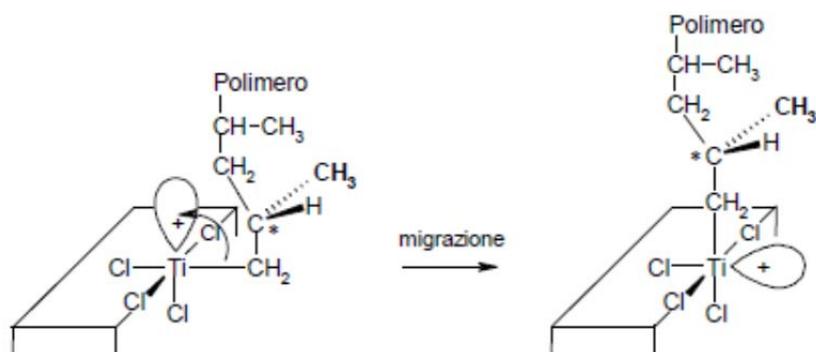
1) Adsorbimento e formazione del complesso π . Prima della formazione del legame tra monomero e titanio, il monomero viene adsorbito sulla superficie del catalizzatore formando un complesso π che spiega come il propilene si avvicini al metallo di transizione sempre con una ben precisa orientazione disponendo il gruppo più ingombrante, il metile, sempre dalla stessa parte dove è minore l'ingombro sterico.



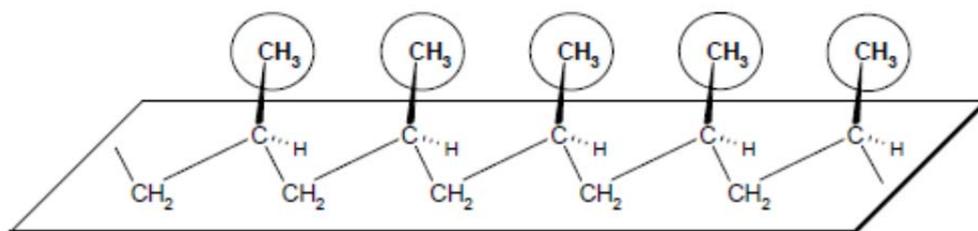
2) Addizione del monomero. Si realizza attraverso due passaggi che avvengono contemporaneamente, che qui, per motivi di chiarezza, mostreremo separati. Dapprima il doppio legame del propene attacca il metallo positivo formando un carbocatione. Poi si ha la trasposizione del polimero in crescita che migra come carbanione sul vicino carbocatione (che da secondario si stabilizza a terziario). Dopo questi passaggi, la vacanza elettronica non è più sullo stesso orbitale d di partenza.



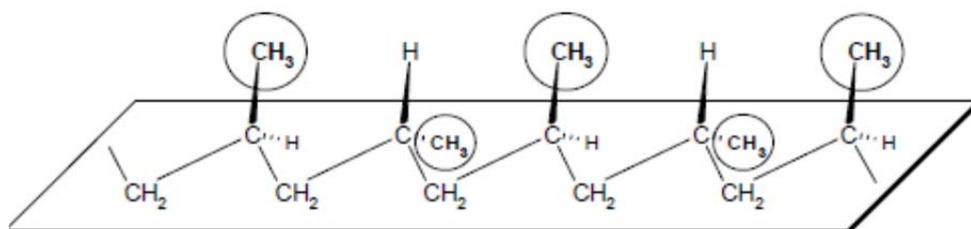
3) Migrazione. Nell'ultima fase la catena del polimero accresciuto migra verso la sua posizione originaria, quella meno ingombrata. Si rigenera così il centro attivo di partenza, cioè con la lacuna elettronica nello stesso orbitale da cui era iniziato il processo di addizione del monomero.



E' importante osservare che ogni addizione di monomero crea un nuovo carbonio asimmetrico che potrebbe avere configurazione R o S (Il C è indicato con * in figura). Il polimero potrebbe infatti attaccare il carbocatione da un lato o dall'altro del piano molecolare. In realtà, però, il propene si avvicina al centro attivo sempre con la stessa orientazione a causa dell'ingombro sterico del metile, quindi anche il carbocatione che si forma rivolge sempre la stessa faccia del suo piano molecolare verso il polimero che traspone dato che addizione e trasposizione avvengono contemporaneamente. Quindi gli atomi C asimmetrici del polimero che si formano durante la propagazione hanno tutti la stessa configurazione. A patto che anche la struttura del centro attivo resti sempre la stessa, cioè che ad ogni passaggio avvenga sempre anche la terza fase, la migrazione del polimero verso la posizione meno ingombrata. In questo caso si forma polipropilene stereoregolare isotattico cioè con carboni asimmetrici tutti di uguale configurazione.



Se, invece, dopo l'addizione del monomero non avvenisse la migrazione che rigenera il centro attivo originario, ma avvenisse subito una nuova addizione, la struttura del catalizzatore cambierebbe ad ogni addizione. In questo caso si avrebbe la formazione di polipropilene sindiotattico cioè con carboni asimmetrici di configurazione alternata R-S-R-S-R-S ecc. Questa struttura si può ottenere operando a temperature molto basse poiché migrazione e addizione sono reazioni tra loro competitive.



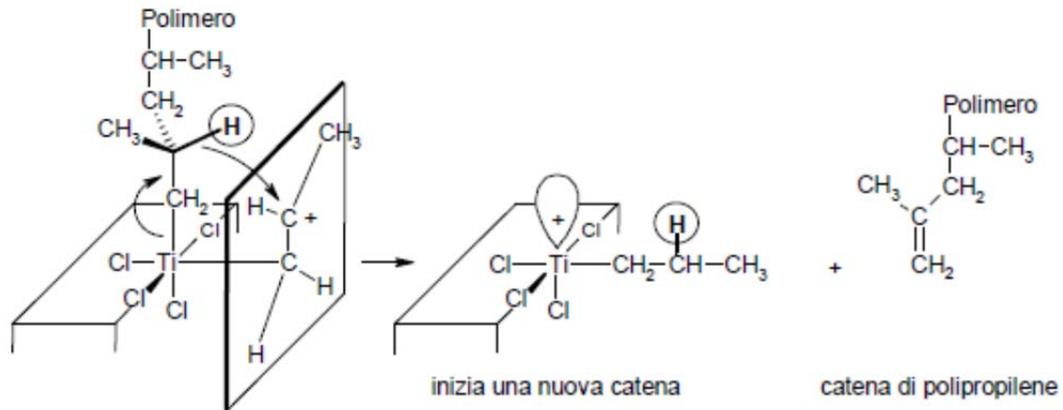
Il polipropilene ottenuto senza catalizzatori di Ziegler-Natta ha invece struttura atattica (atomi di C con configurazione S in successione casuale).

Terminazione

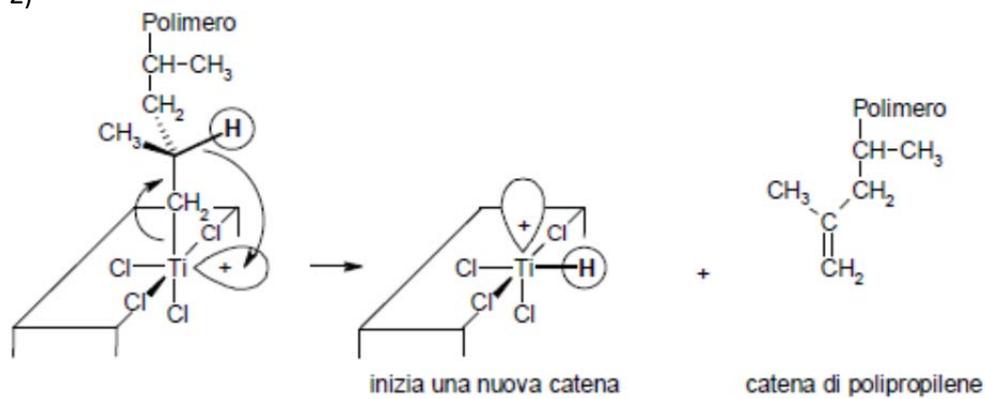
I tre principali modi di terminazione sono:

- 1) trasferimento di idruro al monomero (reazione di eliminazione e formazione del doppio legame)
- 2) trasferimento di idruro al catalizzatore, (come sopra)
- 3) trasferimento all'alluminio alchile.

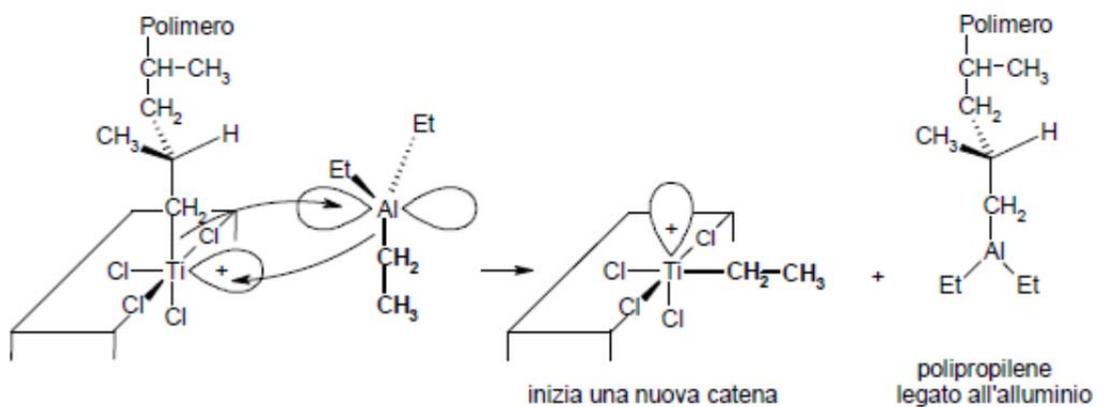
1)



2)



3)



Polymer Morphology

Molecular shape and the way molecules are arranged in a solid are important factors in determining the properties of polymers. From polymers that crumble to the touch to those used in bullet proof vests, the molecular structure, conformation and orientation of the polymers can have a major effect on the macroscopic properties of the material. The general concept of self-assembly enters into the organization of molecules on the micro and macroscopic scale as they aggregate into more ordered structures. Crystallization is an example of this self-assembly processes.

We need to distinguish here, between *crystalline* and *amorphous* materials and then show how these forms coexist in polymers. Consider a comparison between glass, an amorphous material, and ice which is crystalline. Despite their common appearance as hard, clear material, capable of being melted, a difference is apparent when viewed between crossed polarizers, as illustrated below:

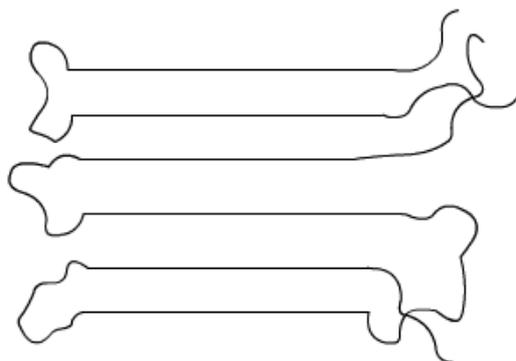


Photo courtesy of Geon Corp.

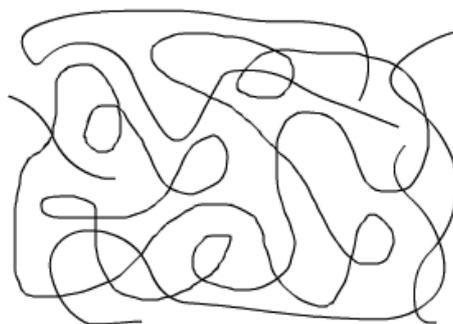
The highly ordered crystalline structure of ice changes the apparent properties of the polarized light, and the ice appears bright. Glass and water, lacking that highly ordered structure, both appear dark.

The amorphous morphology of glass leads to very different properties for crystalline solids. This is illustrated in the heating process where the application of heat to glass turns it from a brittle solid-like material at room temperature to a viscous liquid. In contrast, the application of heat to ice turns it from solid to liquid.

The reasons for the differing behaviors lie mainly in the structure of the solids. Crystalline materials have their particles arranged in repeating patterns. Table salt has one of the simplest atomic structures with its component ions, Na^+ and Cl^- , arranged in alternating rows and the structure of a small cube. Salt, sugar, ice and most metals are crystalline materials. As such, they all tend to have highly ordered and regular structures. Amorphous materials, by contrast, have their molecules arranged randomly and in long chains which twist and curve around one-another, making large regions of highly structured morphology unlikely.



Crystalline



Amorphous

The morphology of most polymers is semi-crystalline. That is, they form mixtures of small crystals and amorphous material and melt over a range of temperature instead of at a single melting point. The crystalline material shows a high degree of order formed by folding and stacking of the polymer chains. The amorphous or glass-like structure shows no long range order, and the chains are tangled as illustrated below.

There are some polymers that are completely amorphous, but most are a combination with the tangled and disordered regions surrounding the crystalline areas. Such a combination is shown in the following diagram.



An *amorphous* solid is formed when the chains have little orientation throughout the bulk polymer. The *glass transition temperature* is the point at which the polymer hardens into an amorphous solid. This term is used because the amorphous solid has properties similar to glass.

In the crystallization process, it has been observed that relatively short chains organize themselves into crystalline structures more readily than longer molecules. Therefore, the *degree of polymerization* (DP) is an important factor in determining the crystallinity of a polymer. Polymers with a high DP have difficulty organizing into layers because they tend to become tangled.

The cooling rate also influences the amount of crystallinity. Slow cooling provides time for greater amounts of crystallization to occur. Fast rates, on the other hand, such as rapid quenches, yield highly amorphous materials. Subsequent annealing (heating and holding at an appropriate temperature below the crystalline melting point, followed by slow cooling) will produce a significant increase in crystallinity in most polymers, as well as relieving stresses.

Low molecular weight polymers (short chains) are generally weaker in strength. Although they are crystalline, only weak Van der Waals forces hold the lattice together. This allows the crystalline layers to slip past one another causing a break in the material. High DP (amorphous) polymers, however, have greater strength because the molecules become tangled between layers.

In the case of fibers, stretching to 3 or more times their original length when in a semi-crystalline state produces increased chain alignment, crystallinity and strength.

In most polymers, the combination of crystalline and amorphous structures forms a material with advantageous properties of strength and stiffness.

Also influencing the polymer morphology is the size and shape of the monomers' substituent groups. If the monomers are large and irregular, it is difficult for the polymer chains to arrange themselves in an ordered manner, resulting in a more amorphous solid. Likewise, smaller monomers, and monomers that have a very regular structure (e.g. rod-like) will form more crystalline polymers.

Fibre

Struttura

Le fibre sono le sostanze che possono essere utilizzate per produrre “fili”.

Una resina che può essere filata (ovvero lavorata tramite una filiera) può quindi costituire una fibra.

Per tanto possiamo disporre oggi di fibre:

- **NATURALI** (cotone, canapa, lino [vegetali] lana, seta [animali])
- **ARTIFICIALI** (ottenute per alterazione di prodotti naturali [generalmente la cellulosa], es. Raion)
- **SINTETICHE** (ottenute per polimerizzazione, policondensazione, poliaddizione)

Una fibra di buona qualità deve avere le seguenti caratteristiche:

- Elevato carico di rottura alla trazione (tra i 10 e 100 Kg/mm²)
- Stabilità termica (elevata temperatura di fusione o di transizione, anche se ci sono eccezioni)
- Resistenza all'abrasione
- Basso allungamento a rottura (10 – 30 %)
- Bassa densità
- Varie proprietà tessili (facilità di tintura, tenuta alla piega ecc...)
- Resistenza agli acidi, agli alcali, ai solventi, ai microrganismi e agli insetti.

Per ottenere queste caratteristiche chimico-fisiche, parlando di fibre sintetiche, è necessario che il polimero possieda determinate caratteristiche strutturali.

Sostanzialmente è necessario che le macromolecole si dispongano in una **conformazione “lineare”** e parallele le une alle altre. Questo viene ottenuto anche grazie al procedimento di “stiratura”.

Inoltre le molecole non devono scorrere le une rispetto alle altre e di questo sono responsabili le **forze trasversali** che si vengono a stabilire tra una catena e l'altra.

Le forze possono essere legami idrogeno (nelle fibre polari) o forze di Van der Waals (in quelle apolari).

Le forze di Van der Waals sono ovviamente molto più deboli per cui è necessario, affinché si abbia buona coesione, che le molecole siano molto lunghe e “ordinate”, abbiano cioè scarsa tendenza a ruotare attorno ai legami sigma della propria catena (grossi gruppi con forte impedimento sterico facilitano questa stabilità conformazionale).

Grazie a questi legami trasversali vengono a formarsi lungo la fibra zone cristalline (dette **micelle cristalline** o cristalliti) dove le catene sono strettamente vincolate tra loro, disposte in modo geometrico regolare come nei normali cristalli.

A queste sono alternate **zone amorfe**, dove le catene (a causa di minori interazioni) sono disposte in modo più disordinato, orientate in più direzioni e quindi godono di più libertà di movimento.

Questa struttura è fondamentale per le fibre: più elevato il grado di cristallinità (cioè la percentuale delle zone cristalline, che può arrivare al 70 – 80 %) migliore sono le qualità della fibra. D'altra parte una struttura completamente cristallina sarebbe controproducente perché conferirebbe rigidità e fragilità. Si capisce quindi l'importanza delle zone amorfe, dove le catene possono ruotare, per la flessibilità della fibra. Inoltre la lunghezza delle macromolecole fa sì che ciascuna di esse entri a far parte di più micelle il che conferisce la tenacità alla fibra.

Filatura e Stiro

La **filatura** consiste nel far passare, sotto pressione, il polimero fuso o disciolto in opportuni solventi, attraverso filiere provviste di fori calibrati al fine di ridurlo in fili sottili di lunghezza indefinita. Questi fili vengono fatti coagulare per raffreddamento o per immersione in liquidi speciali (coagulanti) e raccolti su bobine.

Per la filatura si possono impiegare tre metodi: filatura per fusione, filatura a umido e filatura a secco.

La filatura per **fusione** si ottiene riscaldando il polimero sino alla fusione. In seguito viene spinto a pressione nella filiera e coagulato per semplice raffreddamento

La filatura **a umido** si esegue sul polimero sciolto in adatto solvente; questa soluzione, molto viscosa, viene spinta contro la filiera ed il filo è coagulato in un bagno di una diluente nel quale il polimero risulta insolubile.

La filatura **a secco** è analoga alla precedente ma la coagulazione avviene in una camera percorsa da un gas riscaldato, per semplice evaporazione del solvente

Lo **stiro** consiste nella applicazione, sul filo proveniente dalla filiera, di una forza nel senso della sua lunghezza. Questo stiramento, che comporta un notevole allungamento del filo con diminuzione del diametro sino a 10 volte, ha la funzione di parallelizzare le catene macromolecolari con conseguente incremento di tenacità, di rigidità, di resistenza all'usura, di impermeabilità all'acqua e di lucentezza.

La fibra così ottenuta può essere sottoposta a diversi trattamenti, tra cui ricordiamo

- **torcitura:** consiste nell'attorcigliare tra loro un certo numero di filamenti per produrre filati ritorti
- **termofissaggio** trattamento a caldo (100 – 150° C) al fine di stabilizzare la struttura dei filamenti
- **testurizzazione** consiste nel sottoporre i singoli filamenti continui a torsione, allo scopo di renderli notevolmente elastici e voluminosi. Un esempio tipico di tessuto testurizzato è il crêpe di nylon commercialmente denominato filanca.

Oltre che sotto forma di fili continui di lunghezza indefinita, le fibre tessili sintetiche possono essere prodotte sotto forma di fiocco (fibre corte); il filo si adopera per la produzione di indumenti intimi, calze e tendaggi; il fiocco subisce processi di cardatura, pettinatura e filatura, analogamente alla lana e al cotone, per produrre filati anche in mischia con altre fibre per la confezione di abiti, maglieria, ecc.

Fibre Sintetiche

I polimeri che costituiscono le fibre sintetiche sono una buona parte di quelli che abbiamo già incontrato studiando le resine plastiche. Qui di seguito, anche ripetendoci un poco, elenchiamo quelli più importanti e caratteristici,

FIBRE ACRILICHE

Il termine acrilico è utilizzato nell'industria tessile per indicare le fibre sintetiche prodotte a partire da acrilonitrile, monomero che costituisce almeno l'85% delle unità ripetitive nella catena polimerica. La restante percentuale è costituita da altri derivato acrilici o metacrilici (esteri e acidi).

Oltre alle caratteristiche generali di cui si è detto prima, queste fibre possiedono una elevata sofficità che ne consente usi particolari nel l'abbigliamento e in arredamento. In particolare, i tessuti realizzati con fibre acriliche presentano una mano particolarmente lanosa, calda e morbida, sono irrestingibili al lavaggio, hanno ottima resistenza alla luce solare, agli agenti atmosferici ed allo stropicciamento, non infeltriscono e danno una buona resa nei colori. Sono pertanto adatte alla produzione di maglieria; calzetteria, tessuti per arredamento, pavimentazioni tessili ed agugliati, pellicce sintetiche ed imbottiture.

Le fibre acriliche sono state introdotte piuttosto recentemente e, come tutte le fibre sintetiche, assumono diverse denominazioni commerciali in relazione al brevetto utilizzato per la loro fabbricazione. Con brevetto italiano viene prodotto il Leacril, mentre l'Orlon e il Dralon si riferiscono a brevetti americano e tedesco

Una particolarità della produzione di acrilico è stata la possibilità di creare il fiocco con colori "tinti in pasta" con una possibilità infinita soprattutto usata per poi produrre filati di tipo laniero, prevalentemente per maglieria.

Le fibre acriliche si prestano ad essere adoperate per migliorare le mescole di cemento. Noto con il nome commerciale di Ricem, ha trovato diffusione soprattutto dopo la messa al bando delle fibre di amianto

FIBRE POLIAMIDICHE

Queste fibre, ottenute per condensazione, sono chiamate generalmente nylon e, per distinguere i diversi tipi prodotti con monomeri differenti, si aggiunge a questa denominazione una o più cifre che indicano il numero di atomi di carbonio contenuti nei monomeri impiegati (es. Nylon 6.6, Nylon 6.10, Nylon 6, ecc.); la filatura avviene comunque per fusione. Il nylon possiede ottima tenacità ed elasticità, ha scarsa tendenza ad assorbire l'acqua e quindi i manufatti si asciugano molto velocemente; questa fibra possiede inoltre un'ottima resistenza all'usura e all'abrasione, non si gualcisce. Teme tuttavia le elevate temperature che possono deformarla e va quindi stirata a una temperatura non superiore 150° C. Le fibre poliammidiche offrono la possibilità di realizzare tessuti leggeri ma robusti, con notevole recupero elastico e con scarsa assunzione di pieghe permanenti, e pertanto, sono usate prevalentemente per collants e calze, costumi da bagno, corsetteria e lingerie, abbigliamento sportivo impermeabili e ombrelli. In arredamento il campo di maggiore applicazione è nelle moquette, dove ben si presta ad essere usato in mischia con la lana, offrendo durata, inalterabilità e scarsa infiammabilità. Per contro è facilmente individuabile nel suo aspetto sintetico che lo differenzia dalle fibre naturali.

Le denominazioni commerciali sono numerosissime, tra queste ricordiamo: Rhodiatoce, Delfron e Lilion prodotti in Italia, Perlon in Germania, Grilon in Svizzera, ecc.

FIBRE POLIESTERE

Queste fibre sono prodotte con processo di polimerizzazione per condensazione e sono caratterizzate da elevata resistenza all'umidità, al calore, agli acidi minerali e agli alcali deboli, sono insolubili nei comuni solventi organici, risultano stabili alla luce e bruciano con difficoltà; non vengono attaccate da tarme e microrganismi.

Per tutte queste loro notevoli proprietà trovano larghissima applicazione sia nel settore dell'abbigliamento che in quello dell'arredamento. Molto simile al nylon come caratteristiche, più adatto per il suo aspetto all'impiego in mischia con cotone, seta, viscosa, ha un'ottima resistenza alla rottura, non si deforma permanentemente, resiste alla luce, ed è applicato in tutto l'abbigliamento sia maschile che femminile anche foulard e cravatte, mentre nell'arredamento è largamente impiegato sia in tappezzeria che nei tendaggi e nella biancheria per la casa nonché in fiocco come materiale per imbottitura.

I nomi commerciali più ricorrenti sono Terital, Trevira, Terilene, Dracon, Diolen.

FIBRE POLIPROPILENICHE

Queste fibre sono prodotte il processo di polimerizzazione stereospecifica che abbiamo studiato. Si produce una fibra denominata commercialmente Meraklon.

Tra le principali caratteristiche di questa fibra ricordiamo il basso peso specifico, l'elevata tenacità, la resistenza agli agenti chimici e la buona resistenza alla abrasione. Essa è inoltre completamente insensibile all'acqua che non viene assorbita all'interno della fibra, ma resta totalmente al suo esterno. Ha, inoltre, elevate capacità di coibenza termica ed acustica (trattiene il caldo e non lascia passare i rumori) ed è pertanto ottima per realizzare prodotti tessili da rivestimento murale, di tipo agugliato, nonché velluti, moquette e prati sintetici.

Non assorbendo acqua è ottima per tutti quei capi destinati a mantenersi asciutti, trasmettendo i liquidi ad uno strato sottostante composto di altre fibre; è particolarmente adatta per maglieria intima e sportiva, tute, abbigliamento infantile e sanitario, tessuti per coperte e copriletto e tessuti per rivestimenti in generale.

FIBRE POLIVINILICHE

La più diffusa tra le fibre poliviniliche è quella ottenuta per addizione dal monomero cloruro di vinile

Il più importante dei brevetti italiani è quello da cui si ottiene la fibra comunemente denominata Movil. Questa fibra è caratterizzata da notevole resistenza agli agenti chimici, all'abrasione, alle tarme e ai microrganismi; è infiammabile e non igroscopica per cui si asciuga molto rapidamente.

Il Movil si adopera da solo o misto a lana per la confezione di maglieria intima anche per le sue proprietà anallergiche. Per la sua non infiammabilità si presta ad essere impiegato in tappezzerie per locali pubblici

FIBRE POLIURETANICHE

Queste fibre hanno struttura molecolare ed aspetto simile a quello del nylon; anche le caratteristiche chimico-fisiche sono simili a quelle del nylon con scarsa resistenza ad acidi ed alcali; i filati sono usati in tessuti misti di lana e rayon.

Tra i tipi commerciali di più largo impiego quello denominato Perlon U.

Appartengono alla famiglia delle poliuretaniche anche alcune fibre caratterizzate da elevata elasticità (fibre elastomeriche) utilizzate nella produzione di calze, cinte ed articoli elasticizzati

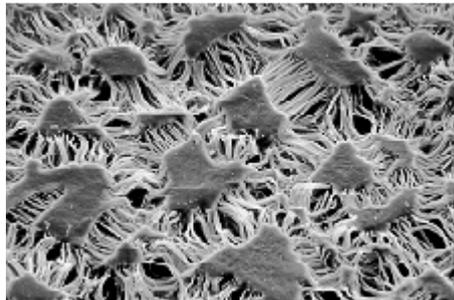
KEVLAR

Il kevlar, è una fibra sintetica aramidica, che a parità di peso è diverse volte più resistente dell'acciaio. Il Kevlar ha un grande resistenza al calore e si decompone a circa 500 °C senza fondere. Per le sue caratteristiche di resistenza, il kevlar viene utilizzato per la costruzione di giubbotti antiproiettile e di attrezzature per gli sport estremi. Il kevlar è stato inventato nel 1965, ed è attualmente un marchio di fabbrica della DuPont. Nel corso degli anni, questo tipo di fibra sintetica ha ricevuto miglioramenti notevoli in termini di resistenza meccanica. Fin dall'inizio essa si dimostrò promettente, con una resistenza rispetto all'acciaio, beninteso a parità di massa (non certo di spessore, perché la densità è molto più bassa), di oltre 2 volte. Questo era un risultato notevole, e ben presto comparvero materiali leggeri per la protezione dei soldati in Vietnam, sia individuale che per i velivoli. Con il tempo si è arrivati a prodotti ancora più resistenti, che offrono un rapporto di almeno 5:1 sull'acciaio. Ovviamente, questo riguarda la resistenza meccanica, ma non quella al logorio né tanto meno quella al calore (non esistono ingranaggi in kevlar, o parti di motore in tal materiale). Inoltre, la resistenza alla penetrazione, quando usato per protezione, è valida contro i proiettili, meno contro le baionette e i coltelli (per quanto la cosa possa sorprendere) cosicché i giubbotti attuali utilizzano inserti con pannelli di titanio per coprire tutte le minacce. La combinazione kevlar-leghe leggere alluminio o titanio che siano, è presente anche a bordo di molte macchine volanti, specie dove il peso sia da limitarsi al massimo, soprattutto elicotteri. Il kevlar è anche il materiale di cui è fatto il costume di Batman, sia nei fumetti, sia nei film.

DYNEMA

Il dynema (Gel Spun Polyethylene) è una fibra sintetica particolarmente adatta alla produzione di cavi da trazione. Viene in particolar modo utilizzato per applicazioni sportive quali il kitesurf, il parapendio e l'alpinismo. I cordini in dynema hanno una eccezionale resistenza, paragonabile a quella dei cavi di acciaio, ma con il vantaggio di resistere molto bene agli sforzi da torsione e piegamento. Uno svantaggio deriva dall'elevata elasticità che lo rende dimensionalmente poco stabile

GORE-TEX

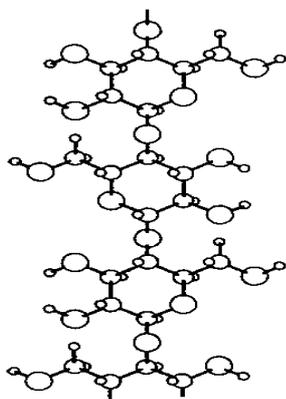


Il Gore-Tex è un tessuto sintetico dalle alte capacità impermeabili e traspiranti. Il Gore-Tex è composto da politetrafluoroetilene (PTFE) espanso termomeccanicamente. Il tessuto vero e proprio è poi costituito da dieci membrane di Gore-Tex ciascuna delle quali presenta circa 9 miliardi di microscopici fori per pollice quadrato. Ciascun foro è circa 20.000 volte più piccolo di una goccia d'acqua, ma permette il passaggio del vapore acqueo prodotto dalla sudorazione umana, rendendo il tessuto traspirante. Il Gore-Tex è stato inventato dagli americani Wilbert L. Gore e da suo figlio Robert W. Il nome deriva proprio dal loro cognome e letteralmente significa appunto "tessuto Gore".

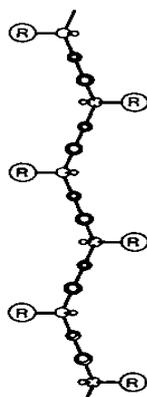
Il Gore-tex ha rappresentato una grossa evoluzione per alcuni settori quali l'alpinismo e gli sport estremi in generale in quanto ha permesso la produzione di abbigliamento (giacche a vento) tecnico resistente all'acqua, al vento, traspirante e assai leggero. Anche i primi uomini sbarcati sulla luna indossavano abbigliamento in Gore-tex.

CARATTERISTICHE DI ALCUNE FIBRE

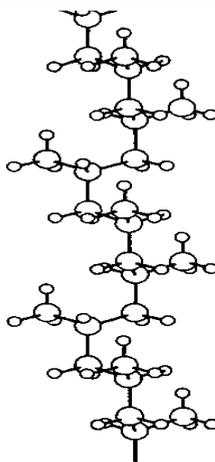
Fibra	Tenacità (g/denaro)	Allungamento a rottura (%)	Densità (g/ml)	Cristallinità (%)	Resistenza calore	Resistenza chimica
Cotone	2 - 6	4 - 8	1,50 - 1,55	70	buona	media
Lana	1,2	25 - 45	1,30 - 1,32	bassa	buona	media
Raion Viscosa	2 - 4,6	17 - 30	1,5	37 - 40	buona	media
Nailon	4,5 - 8	14 - 25	1,14	55 - 70	buona	buona
Meraklon	6 - 8	10 - 30	0,90 - 0,92	70 - 85	media	buona
Orlon	2,5	15 - 25	1,17	10	media	buona
Acrilan	2,5 - 4,5	30 - 36	1,17	bassa	media	buona
Terital	3,6 - 5	15 - 30	1,38 - 1,39	65 - 70	buona	buona
Saran	1,4 - 2,3	27	1,72	media	bassa	media
Movil	2,5 - 3,5	25 - 30	1,35 - 1,38	10	bassa	buona



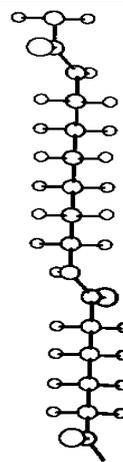
cotone



seta



polipropilene



nylon 6-6

STRUTTURA MOLECOLARE DI ALCUNE FIBRE

Rayon

Il rayon è una fibra tessile che si realizza a partire dalla cellulosa. Non ovviamente quella del cotone, presente in natura già in stato fibroso idoneo ad essere trasformato in fibra tessile con processi meccanici; bensì la cellulosa costituente primario di tutti gli organismi vegetali e del legno in modo particolare.

Estrazione della cellulosa

La cellulosa chimicamente è costituita da polimeri di glucosio (circa 1500 unità per macromolecola) . Il glucosio è il composto organico più abbondante in natura. Ogni unità di D-glucosio assume forma ad anello esagonale (forma semiacetalica piranosica) ed è collegato con l'anello successivo con legame beta-glucosidico-1,4 (mediante eliminazione d'una molecola d'acqua tra l'ossidrile libero semiacetalico del primo anello con l'ossidrile alcolico del carbonio 4 dell'anello successivo).

La cellulosa è il principale costituente delle piante: ne rappresenta il 40 – 50%. Forma la parete delle cellule, dove è sotto forma fibrosa, costituita da fibrille parallele tra loro. Gli altri componenti della pianta sono:

- la **lignina**, materiale incrostante e cementante delle fibre cellulosiche, che dà la solidità al tessuto vegetale: ha una struttura complessa costituita da unità aromatiche contenenti gruppi alcolici e carbonilici e costituisce il 20 - 30 % della pianta;
- le **emicellulose**, che sono altri carboidrati polimeri (glucosio più altri aldosi e chetosi) aventi proprietà molto simili a quelle della cellulosa, non possedendone tuttavia l'alta cristallinità e la resistenza chimica e meccanica.

Le piante dalle quali si ricava la cellulosa per la produzione di fibre sono principalmente conifere e alcune latifoglie.

I trattamenti cui viene sottoposto il legno, sia per la preparazione della pasta cellulosa per l'industria cartaria che per l'industria delle fibre, hanno lo scopo di liberare le fibre stesse eliminando i materiali incrostanti. Detti processi possono essere di natura meccanica e chimica. Per alcuni tipi di prodotti dell'industria cartaria il trattamento meccanico è sufficiente. Per l'industria delle fibre si impiegano solo trattamenti chimici poiché soltanto con essi si possono eliminare in misura adeguata lignina ed emicellulose.

Per la produzione di cellulosa per l'industria delle fibre esistono due processi: processo al solfito e processo al solfato. Prima del trattamento chimico il legno viene sottoposto ad un periodo di stagionatura di alcuni mesi, quindi si procede con decorticazione, spezzatura, eliminazione delle impurità.

Processo al solfito (processo acido)

La lignina viene attaccata e disciolta da soluzioni calde di $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ e $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$, solfiti acidi di calcio e magnesio, con formazione di acidi ligninsolfonici. Si opera in autoclave sotto pressione di SO_2 (anidride solforosa), preparata durante il processo bruciando zolfo o pirite (Fe_2S_3) ad alta temperatura.

I liquami scaricati dal processo vengono utilizzati per produrre etanolo (alcol etilico) per via fermentativa su lieviti; oppure per la preparazione di terreni nutritivi adatti alla produzione degli lieviti stessi e di altri prodotti pregiati dell'industria farmaceutico-alimentare (es. vaniglia).

Processo al solfato (processo alcalino)

È un processo più idoneo per legni resinosi (conifere) e dà cellulose di ottima qualità, meno maltrattate perché il mezzo alcalino penetra più facilmente nelle fibre di quanto non faccia il liquido acido del solfito. Perciò agisce efficacemente anche su legno preparato meno accuratamente. Il reagente impiegato è il solfato sodico, ma è praticamente NaOH con Na_2S che salifica ed idrolizza lignina ed emicellulose demolendole. Il liquido residuo, dopo separazione dei sali, viene recuperato e addizionato dei reagenti consumati e riutilizzato.

Il processo di preparazione prosegue poi con sfibramento e sbianca delle fibre (con ipoclorito o biossido di cloro). La cellulosa così preparata ha grado di polimerizzazione (GP) dell'ordine di 1200 – 1700 unità glucosidiche (certi tipi di cotone arrivano a 8000 e più).

I linters di cotone

Un'altra fonte di cellulosa ben più pura è quella dei linters di cotone. Prende questo nome la corta peluria che avvolge i semi del cotone. Quando le fibre di cotone (10 – 50 mm di lunghezza) vengono separate dal seme, rimane appunto il materiale fibroso (lunghezza inferiore a 10 mm) chiamato linters, che a sua volta viene raccolto per uso tessile. I semi vengono poi mandati all'estrazione degli oli per uso alimentare. I linters sono una fonte di cellulosa quasi pura (titolo in cellulosa ca. 98%), quindi di qualità superiore a quella delle cellulose di estrazione arborea, più costosa.

Anche questo materiale necessita però di raffinazione: i linters vengono sottoposti a depurazione meccanica, ad un trattamento con soda e infine alla sbianca. L'alto tenore di cellulosa, il minimo contenuto di emicellulose, ecc, ne fanno il materiale più puro tra quelli che si possono impiegare per la produzione delle fibre cellulosiche.

Dalla cellulosa alla fibra

Il rayon è costituito da fibre di cellulosa rigenerata, cioè esse sono costituite da 100% di cellulosa.

Ci sono tre vie per arrivare a questo risultato:

1. La cellulosa viene trasformata, per mezzo di reagenti chimici, in un composto diverso che è solubile nei reagenti stessi. Il composto viene distrutto al momento dell'estrusione, alterandone la solubilità nella soluzione. In questo modo si rigenera il materiale cellulosico puro. Questo è il caso dei processi viscosa e cuproammoniacale.
2. La cellulosa viene disciolta da solventi organici senza formazione di composti intermedi, quindi viene rigenerata per eliminazione dei solventi al momento dell'estrusione (processo da solventi).
3. Attraverso la formazione di triacetato di cellulosa si arriva a cellulosa rigenerata con una serie di trattamenti particolari. Questo processo non è più in uso, ma vale la pena di accennarne per ciò che ha rappresentato nello sviluppo delle fibre chimiche, sia artificiali che sintetiche.

Questo ultimo processo (all'acetato) così come quello al nitrato a dir la verità non portano a fibre di cellulosa ma alle cosiddette fibre di derivati di cellulosa (cioè non sono cellulosa al 100%). Le fibre generate conservano nel polimero il reagente mediante il quale la cellulosa è stata portata in soluzione sotto forma di un composto diverso.

Rayon Viscosa

Questo processo si basa sulla trasformazione della cellulosa in un derivato solubile, lo xantogenato o xantato sodico di cellulosa. Lo xantogenato è solubile in soda caustica e in tale soluzione viene inviato in filatura. Da esso si rigenera la cellulosa quando, dopo l'estrusione, la soluzione incontra il bagno di coagulo (acido e salino): il bagno idrolizza lo xantogenato e lo demolisce provocando la perdita del solfuro di carbonio (CS₂) e la ricostruzione della fibra.

Il processo si sviluppa su impianti discontinui o semicontinui, su più fasi che sono:

Bagnatura (o mercerizzazione). La cellulosa viene sottoposta a macerazione con soda caustica (conc. 17-20%) in un reattore cilindrico verticale, sotto agitazione, ove è introdotta in continuo sotto forma di fogli. Si ottiene una torbida con le fibre di cellulosa disperse nella soda. Le fibre si rigonfiano, la soda penetra all'interno, attacca gli -OH alcolici (formando alcolati sodici) e scioglie le residue emicellulose presenti. La reazione è esotermica.

Spremitura La torbida viene quindi privata della soda in eccesso ottenendo una massa compatta, chiamata alcali-cellulosa (A.C.) con contenuto di 30 – 35% di cellulosa, 15 – 17% di soda. Tempo, temperatura, rapporto di pressata e contenuto residuo di soda sono tenuti sotto accurato controllo.

Disintegrazione La massa umida compatta viene sfibrata con apposito macchinario. Lo scopo è di avere il massimo grado di sfioccamento delle fibre per aumentare quanto più possibile la superficie specifica.

Maturazione Questo stadio conclude la prima fase del processo. La maturazione consiste in una demolizione controllata dei polimeri cellulosici, di natura ossidativa, utilizzando l'ossigeno dell'aria. Con essa si riduce il GP medio della cellulosa a una viscosità ottimale della viscosa. La massa sfibrata viene fatta avanzare in un reattore, che può avere diverse forme: torre, cilindro rotante inclinato, tunnel con nastro trasportatore. La reazione è tenuta sotto strettissimo controllo mediante il monitoraggio di tempo e temperatura, parametri fondamentali. La temperatura è rigorosamente costante, al decimo di grado, ad un valore solitamente compreso tra 40 e 50°C, e altrettanto il tempo di permanenza nel reattore, che è di alcune ore. In questa fase possono essere impiegati sali di metalli per catalizzare la reazione (sali di Mn, Co). La demolizione ossidativa della AC (alcali-cellulosa) in queste condizioni è una reazione autocatalitica: si ipotizza che il gruppo aldeidico in ambiente alcalino, nella sua forma acetale, trasformi una molecola di ossigeno in ione idroperossido, il quale aggredisce la cellulosa provocando la rottura della catena, con formazione di un altro gruppo aldeidico, e così via.

Xantazione Nella fase di xantazione si aggiunge alla massa il solfuro di carbonio, che, reagendo con la soda, forma il composto intermedio ditiocarbonato; questo agisce sull'alcali-cellulosa dando origine allo xantogenato sodico di cellulosa. Chimicamente lo xantogenato è un estere della cellulosa con l'acido ditiocarbonico (HO-CS-SH).

alcali cellulosa (C₆H₉O₄-ONa)_n + nCS₂ → (C₆H₉O₄-O-CS-SNa)_n xantogenato di cellulosa

Una parte del solfuro introdotta nel reattore si disperde in reazioni secondarie per cui la quantità di solfuro che reagisce con la cellulosa è, in generale, il 75% ca. della quantità introdotta. Il prodotto della reazione della cellulosa col solfuro inizialmente non è un composto omogeneo, le catene cellulosiche presentano diversi gradi di esterificazione; ma dopo qualche tempo si omogenizza tutto. Il grado di esterificazione è denominato "indice gamma" ed esprime il numero di moli di solfuro reagite ogni 100 unità glucosidiche: il massimo teorico è di 300 (3 gruppi -OH per ogni unità glucosidica, per 100 unità), ma nei processi industriali l'indice gamma è normalmente intorno a 50-60.

Il solfuro di carbonio viene introdotto nel reattore, sotto vuoto, sotto pressione; la reazione avviene in fase eterogenea, è esotermica, e costituisce uno stadio discontinuo del processo. La variabile fondamentale, oltre alle

quantità dei reagenti, è la temperatura, che deve essere mantenuta costante: con una temperatura troppo bassa il completamento della reazione richiede troppo tempo, mentre una temperatura troppo elevata favorisce la formazione di sottoprodotti. Si usano tensioattivi per agevolare la penetrazione del solfuro nelle fibre.

Al termine della xantazione la massa viene scaricata nel mescolatore, dove avviene la dissoluzione sotto agitazione e a bassa temperatura. A questo punto la massa liquida è finalmente “la viscosa”, liquido di elevata viscosità di colore arancio – giallo, di odore penetrante dovuto a vari composti dello zolfo disciolti nella soluzione.

Maturazione È il periodo di tempo prima della filatura. Nella massa liquida si verifica un riassetto polimerico e una ridistribuzione dei gruppi xantici. Ciò ha come effetto una riduzione della viscosità fino ad un valore minimo, e un aumento dell'instabilità dello xantogenato, vale a dire una maggiore tendenza alla coagulabilità. Questa aumenta fino a che viene raggiunto un punto in cui la soluzione salina che può indurre il coagulo della viscosa arriva al minimo di concentrazione: questo è il “Punto di Sale”. Nel periodo di tempo della maturazione, che richiede 1 – 2 giorni, la viscosa viene sottoposta ad altri trattamenti necessari per migliorarne la prestazione durante l'estrusione.

Filtrazione Ha lo scopo di eliminare particelle estranee contaminanti, in genere frammenti di cellulosa non disciolta e sporco comune. Si esegue su due stadi filtranti a severità crescente.

Disaerazione Ha lo scopo di eliminare le bolle d'aria inglobate e quanto più possibile l'aria disciolta nella massa, la cui presenza è molto pericolosa durante l'estrusione.

Filatura Con il processo di filatura dalla viscosa si rigenera la cellulosa in forma fibrosa: all'uscita del foro della filiera la viscosa (contenuto di cellulosa 8 – 9 % ca.) incontra il bagno di coagulo che provoca la coagulazione della viscosa e l'idrolisi dello xantogenato. I filamenti ottenuti sotto azione dello stiro passano poi attraverso varie operazioni di purificazione e di preparazione per gli impieghi successivi.

Quale che sia il tipo di filatura, così come si è evoluto nel tempo, la meccanica del filatoio fino all'estrusione è rimasta inalterata: il dosaggio della viscosa con i regolatori di filatura (pompe ad ingranaggi), le filiere costruite in metalli resistenti alla corrosione (leghe tipo oro – platino – iridio), con numero di fori fino a 200 per il filo continuo, con diametro dei capillari da 50 a 200 micrometri; oltre ai fori circolari le filiere possono avere fori di forme diverse per fare filamenti piatti, trilobati, etc. Le filiere per il fiocco possono avere invece decine di migliaia di fori: le migliaia di bave scaricate dalle filiere sono raccolte a formare un nastro che poi viene tagliato con la lunghezza prevista per la mischia cotoniera o laniera. Il fiocco viene inviato poi alla filatura, spesso in combinazione con cotone, lana, poliestere. Il consumo di fiocco, commercialmente, è esteso quanto quello del filo continuo.

La filiera è immersa nel bagno di coagulo, che è una soluzione salina di elevata acidità: il bagno contiene:

- Acido solforico
- Solfato di sodio e solfato di zinco, che rallentano l'idrolisi dei gruppi xantici
- Modificatori vari: queste sostanze sono ammine alifatiche e cicliche, poliossietilenglicoli, amidi di acidi grassi ossietilati, etc., che facilitano l'estrusione, il contatto con i reagenti, la stabilità dello xantogenato all'idrolisi, etc.

Il contatto con questo bagno all'uscita dal foro della filiera causa la neutralizzazione dell'alcalinità della viscosa, e con questo l'immediata coagulazione dello xantogenato, non più solubile nell'ambiente acido, e l'idrolisi, con la demolizione del composto e dei sottoprodotti, perdita dello zolfo e rigenerazione delle fibre di cellulosa. Questo avviene progressivamente: come esce dal foro della filiera, la superficie del filetto liquido che avanza inizia a subire neutralizzazione e coagulo. Queste trasformazioni penetrano sempre più all'interno fin quando tutto il filamento ne è interessato. Nel frattempo inizia anche l'idrolisi e possiamo ritenere che nel primo tratto soltanto in un sottile strato superficiale lo xantato si sia decomposto e si sia costituita una pellicola superficiale (“skin”). Man mano che il filamento avanza si ha dallo skin all'interno (“core”) l'avanzamento delle reazioni chimiche che rigenerano la cellulosa in tutta la massa del filamento.

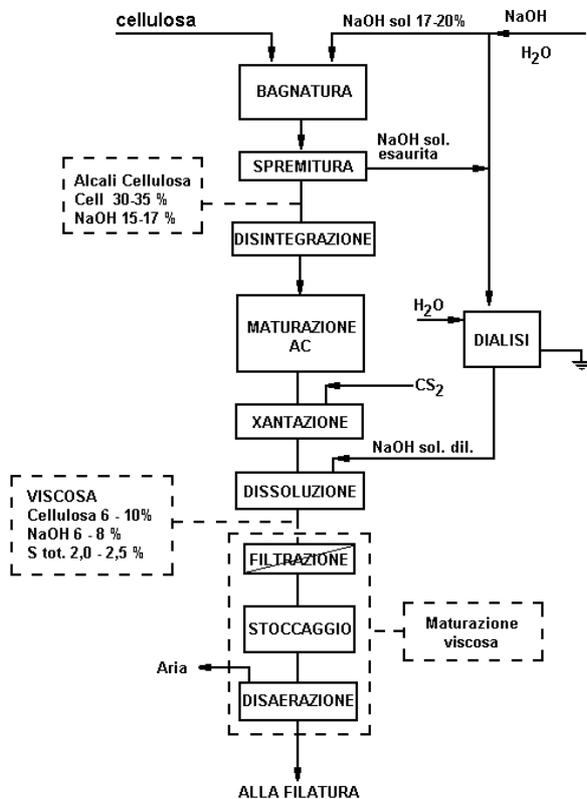
Con bagni di coagulo di composizione opportuna e particolari condizioni di stiro si possono preparare prodotti anche molto diversi dai normali fili viscosa: ad esempio fili ad alta tenacità (vale a dire 3,5 – 4,5 g/den, contro gli 1,8 – 2,5 normali) o caratterizzati dal mantenimento del valore di tenacità anche ad umido (fibre HWT = high wet modulus),

Dalle decomposizioni si generano CS₂, H₂S (idrogeno solforato o acido solfidrico) e zolfo elementare. Il bagno di coagulo scorre in continuo alimentato da un impianto di recupero che riceve, in continuo, il bagno di ritorno dal filatoio. Il bagno esaurito ha consumato parte dell'acido, si è arricchito di sale e diluito con l'acqua della viscosa; e oltre a ciò contiene i prodotti solforati. Il recupero prevede la degasificazione, per i composti solforati volatili, l'eliminazione del sale in eccesso come Na₂SO₄ cristallino, l'eliminazione dell'eccesso di acqua per concentrazione e il reintegro dell'acido consumato, oltre ad una filtrazione.

Durante la rigenerazione il filo è sottoposto a stiro, che produce l'orientamento delle catene cellulosiche e conferisce le caratteristiche tessili del prodotto. Nei fili per il normale impiego tessile lo stiro è dell'ordine del 10 – 50 %

mediamente. Per fili a bave speciali può essere anche molto più elevato. Il filo uscente dalla filiera passa sul dispositivo di stiro, una coppia di rulli a diversa velocità, e viene raccolto su una bobina orizzontale.

SCHEMA A BLOCCHI PREPARAZIONE VISCOSA



Il filo si presenta di colore giallo intenso, è ancora un semilavorato non direttamente utilizzabile e perciò deve subire una serie di trattamenti che hanno lo scopo di portare a termine la rigenerazione della cellulosa (eseguito in locale condizionato (30 – 40 °C) per un periodo di tempo di circa un giorno), di liberarlo dalle tante impurezze e prepararlo per le successive operazioni tessili.

Questi trattamenti costituiscono un costo notevole, infatti:

- il filo è immobilizzato per diversi giorni (il percorso di tutta la sequenza richiede circa una settimana)
- estensione di impianto notevole
- elevato consumo di energia, acqua, reagenti chimici;
- notevole impiego di manodopera e di attrezzature
- la manipolazione continua del filo, negativa per la qualità del prodotto

La serie dei trattamenti in pratica non aggiunge valore al prodotto.

Questa somma di problemi ha cominciato a trovare delle soluzioni realizzando parti del processo di filatura in continuo. Questo si realizza facendo muovere il filo sul filatoio attraverso aree attrezzate per i diversi trattamenti

Cellophane

Dalla medesima soluzione di xantogenato del rayon viscosa si può ottenere il cellophane. Tale soluzione, dopo la maturazione, viene passata, anziché in filiere, attraverso coppie di cilindri immersi nel bagno coagulante. Si ottiene così un foglio di cellulosa rigenerata che viene lavato, ammorbidito (con eteri di glicol o glicerina) ed essiccato. In seguito viene impermeabilizzato mediante ricopertura con soluzioni plastificanti (ftalati o resoli).

Rayon Cuproammoniacale

Il processo si basa sulla trasformazione della cellulosa in un complesso cuproammoniacale solubile nella soluzione ammoniacale dell'idrossido di rame. Durante la dissoluzione, la cellulosa viene sottoposta ad una demolizione ossidativa per ridurre il GP medio al fine di raggiungere un valore prefissato di viscosità.

La cellulosa si rigenera quando la soluzione viene diluita dal bagno coagulante di acqua leggermente alcalina, all'uscita dalla filiera. Un successivo bagno acido completa la rigenerazione decomponendo il complesso cuproammoniacale.

Le materie prime utilizzate sono: linters di cotone, CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solfato basico di rame, NaOH , NH_3 .

Il processo industriale è, oggi, realizzato con filatura in continuo.

Dissoluzione La dissoluzione dei linters si compie in reattori orizzontali di grandi dimensioni, ca. 20 metri cubi, dotati di agitatori. Nel reattore preventivamente si prepara la soluzione, mescolando ammoniaca e solfato basico di rame, che formano il complesso tetraammino rame solfato, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, dal quale si origina il corrispondente idrato con l'aggiunta di soda caustica. Il materiale fibroso viene frantumato dopo essere stato bagnato e quindi fatto reagire sotto agitazione continua. Durante la dissoluzione si insuffla aria per compiere la demolizione ossidativa delle catene cellulose: si opera sotto stretto controllo della temperatura (sotto i 25°C).

La soluzione viene poi diluita con ammoniaca sin quando si raggiunge il valore prefissato della viscosità.

Filtrazione La successiva fase, che è la filtrazione, avviene con mezzi resistenti a solvente e ad alcali (filtri in nichel o vanadio e pacchi filtranti in sintetiche). La filtrazione deve rimuovere contaminanti costituiti da sporco estraneo e particelle di cellulosa che non hanno reagito a sufficienza.

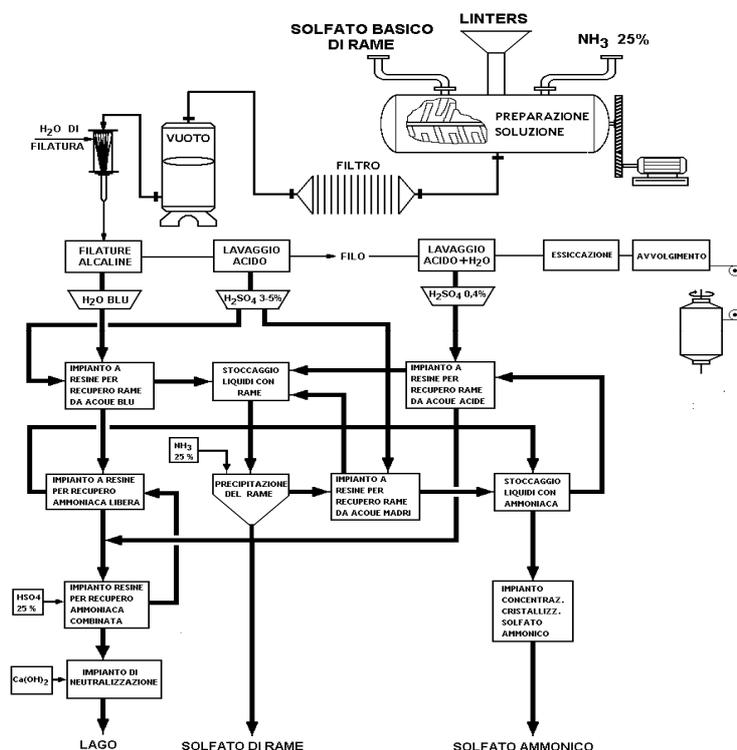
Degassaggio Prima della filatura si devono eliminare le bolle di aria inglobata e il più possibile dell'aria disciolta; si fa colare la soluzione all'interno di torri, sotto vuoto. Al termine la soluzione è pronta per la filatura. Aggiungendo stabilizzatori alla soluzione (es. glucosio) si può migliorare la stabilità della soluzione e farla durare a lungo.

Filatura La filiera ha fori con diametro dell'ordine di 0,8 mm. Questo è un fatto decisamente singolare, se consideriamo che da fori così macroscopici derivano dei filamenti che hanno una massa di poco più di 1 den., e diametro equivalente, e tanto più se teniamo anche presente che nelle altre fibre cellulosiche a bave di simile finezza corrispondono fori capillari di estrusione molto più stretti. La filiera, costruita in nichel, è collocata in cima ad una cella cilindrica di vetro, lunga qualche decina di centimetri e con diametro di meno di 10 cm.

La cella supporta al suo interno una canna di vetro sagomata a forma di imbuto. Cella ed imbuto sono collocati verticalmente sotto la filiera. Il bagno di coagulo entra nella cella cilindrica alla base, la percorre verso l'alto restando all'esterno dell'imbuto e ne esce in cima entrando nell'imbuto.

PROCEDIMENTO *Bemberg*

PRODUZIONE DI RAYON CUPROAMMONIACALE



I filamenti in uscita dalla filiera entrano nell'imbuto trascinati dal bagno, con forte stiro idraulico per la notevole accelerazione. A contatto col bagno la soluzione, contenente ca. 9 % di cellulosa, coagula in filamenti plastici, perdendo subito quasi tutta l' NH_3 e parte del rame. All'uscita dall'imbuto il filo è tirato con grande forza su un rullo immerso in un bagno acido e fatto scorrere insieme ai fili provenienti da altre filiere su una serie di rulli immersi in più vasche. La prima vasca è alimentata con un bagno acido, le successive con acque di lavaggio correnti calde. L'ultimo trattamento subito ad umido è l'**avvivaggio**, costituito da un bagno acquoso con coesionanti, ammorbidenti lubrificanti. Segue essiccamento con passaggio in un forno costituito da camere riscaldate, con aspirazione dei vapori. I fili essiccati pervengono quindi alla bobina di raccolta.

Dal bagno di filatura vengono recuperati su diversi impianti a cascata Cu ed NH_3 . Tutte le soluzioni di Cu vengono raccolte in un serbatoio da cui il rame si precipita come solfato basico. Dai liquidi contenenti l'ammoniaca, previa concentrazione, si ottiene solfato ammonico cristallino, sottoprodotto venduto come fertilizzante

Rayon Acetato

Questo processo risale agli anni intorno al 1930.

Su questo prodotto lo stiro, oltre a provocare l'assottigliamento della fibra, orienta fortemente le catene cellulosiche, conferendo alla cellulosa rigenerata un valore di tenacità (da 7 a 10 g / den) che nessuna fibra cellulosica prodotta con altri processi, e nemmeno il cotone, hanno mai potuto ottenere (per non parlare delle fibre sintetiche per uso tessile). Filati come questi avevano applicazioni peculiari soprattutto di tipo tecnico: una per tutte, la realizzazione dei tessuti e delle funi per la costruzione dei paracadute. Il processo cessò di essere applicato con lo sviluppo dei fili di poliammide. E' tuttavia interessante notare come la morfologia della cellulosa possa essere ricostruita in modo da dare fibre con caratteristiche completamente diverse e come questa cellulosa rigenerata possa essere considerata un precursore delle fibre microbave e delle fibre ad altissima tenacità.

Storicamente hanno avuto applicazioni industriali per la produzione di fibre derivati diversi, tutti ottenuti attraverso processi di esterificazione:

- fibre al nitrato di cellulosa, o nitrocellulosa
- fibre al triacetato di cellulosa
- fibre all'acetato di cellulosa.

Della realizzazione mediante il processo alla nitrocellulosa diremo giusto che è stato il primo processo ad essere sviluppato industrialmente. Non è più operante in alcun luogo: l'ultimo impianto è stato chiuso nel 1954, distrutto per

incendio. La storia di questo processo è sempre stata costellata da incendi ed esplosioni causati dalle difficoltà di trattamento dei composti nitrocellulosici.

Nella nitratura della cellulosa si ottengono miscele di esteri dei diversi ossidrili celluloseici (come sappiamo, ce ne sono 3 per ogni gruppo glucosidico). Il trinitrato è noto con il nome di "fulmicotone", e il nome dice già tutto. La miscela di esteri con contenuto di azoto corrispondente ad una sostituzione di 2 – 2,5 gruppi per ogni anello glucosidico è chiamata "cotone collodio" ed è il punto di partenza per la preparazione della fibra, mentre il trinitrato è il punto di partenza per la preparazione di esplosivi. Ovviamente il pericolo connesso con queste lavorazioni, oltretutto in epoche di conoscenze e prevenzioni frammentarie, ne ha frenato lo sviluppo, a favore di processi più sicuri.

Quindi il processo alla nitrocellulosa ha avuto uno sviluppo, purtroppo eccessivo, giusto per la produzione di esplosivi.

Dal punto di vista della preparazione delle fibre ben maggiore fortuna ha avuto il processo di esterificazione con l'acido acetico, beninteso. Il processo che porta alla produzione di fibra acetato e triacetato è lo stesso fino al momento della diversificazione che conduce poi ai due prodotti. I due prodotti non hanno comunque la medesima importanza commerciale: l'acetato ha avuto uno sviluppo e una diffusione indubbiamente maggiori mentre il triacetato oggi è ormai prodotto in minime quantità.

Il processo si fonda sull'esterificazione della cellulosa compiuta con acido acetico / anidride acetica. Il composto, acetato o triacetato, è solubile in solventi organici semplici e bassobollenti e, per evaporazione di questi, forma la fibra, che non è cellulosa 100 %, ma tuttora acetato o triacetato di cellulosa, poiché i residui acetici sono rimasti al proprio posto attaccati alla catena cellulosa. La filatura avviene rimuovendo soltanto il solvente.

Le materie prime impiegate sono :

Cellulosa [Il titolo è normalmente almeno il 94 %. E' il prodotto al solfato o al solfito già visto. Viene fornita in rotoli o

in fogli] Acido solforico, Acido acetico [utilizzato nella prima fase del processo. Si recupera dalle soluzioni diluite]

Anidride acetica [Viene prodotta dall'acetaldeide (ottenuta idratando l'acetilene) per addizione di ossigeno] Acetone

[E' il solvente migliore per l'acetato] CHCl_3 e CH_3OH [solventi usati per il triacetato]

Il processo si può suddividere in due parti distinte: la preparazione dell'estere acetico e la preparazione della soluzione di filatura. Queste due fasi del processo non hanno necessità di continuità tra loro. Il prodotto della reazione di acetilazione, l'estere acetico, può essere separato dalla soluzione e ottenuto allo stato solido, sotto forma "flake" (fiocco, scaglia). L'acetato allo stato solido è una sostanza stabile, può essere filato subito oppure dopo giorni o mesi in altri impianti.

Acetilazione

La cellulosa sotto forma di fogli viene introdotta in un reattore dove viene imbibita con acido acetico diluito riciclato. Il reattore è cilindrico e verticale, dotato di agitatore (questa fase della lavorazione è di tipo discontinuo anche negli impianti continui). Lo scopo di questo trattamento è quello di far rigonfiare le fibre e far penetrare l'acido al loro interno, attivandole per il successivo attacco chimico.

Prima di passare alla fase successiva il materiale scaricato dal primo reattore viene filtrato e pressato per togliere l'eccesso d'acqua. La reazione nel reattore successivo, con acido acetico concentrato, trasforma la cellulosa in monoacetato: vale a dire l'esterificazione non va oltre l'introduzione di un solo gruppo acetico per ogni unità glucosidica. L'acetilazione può proseguire impiegando anidride acetica anidra come agente acetilante, sempre in presenza di acido solforico che ha funzione di catalizzatore (è quest'ultimo infatti che inizia la reazione e poi viene sostituito dal radicale acetico).

Per il decorso della reazione è importante che il contenuto di acqua nella massa sia limitato a quella che si forma nella esterificazione. Infatti se ce ne fosse un eccesso, questa reagirebbe immediatamente con l'anidride acetica trasformandola in acido acetico e sottraendola alla reazione (e abbiamo già visto che l'acido acetico non è in grado di acetilare oltre il monoacetato). Al termine abbiamo tutta la cellulosa completamente esterificata: il triacetato rimane disciolto nella miscela di anidride e acido acetico formatosi nella reazione.



A questo punto se il prodotto che vogliamo ottenere è il triacetato, basta portarlo a secco dalla soluzione acetica. Se invece l'obiettivo è l'acetato, è necessario idrolizzare il triacetato. E' possibile infatti bloccare l'idrolisi al punto in cui l'acetilazione residua ha il valore atteso. Per l'acetato il grado di esterificazione residuo è 2,5. La reazione d'idrolisi viene compiuta con una diluizione moderata della massa. Si controlla il decorso della reazione per via viscosimetrica. La reazione è molto veloce e può richiedere anche solo pochi secondi. E' seguita immediatamente dalla separazione del prodotto mediante precipitazione.

La soluzione acetica di acetato o triacetato viene trafilata attraverso un disco dotato di moltissimi fori: questo disco (filiera di precipitazione) è contenuto in un reattore pieno d'acqua. La diluizione della soluzione acida che trafila dal disco forato, ne provoca la precipitazione poiché il composto non è più solubile nel bagno diluito.

Man mano che le gocce uscenti dal disco forato solidificano, una lama rotante le investe troncandole e disperdendole nella massa acquosa, dove completano anche all'interno la solidificazione e la perdita dell'acido. Un successivo lavaggio accurato viene eseguito in torri di lavaggio con acqua demineralizzata in controcorrente. Il lavaggio deve essere spinto finché il residuo di acidità del flake si riduce a pochi ppm. Questo perché l'acidità eccessiva agisce depolimerizzando la catena cellulosica mediante attacco chimico al legame etereo beta che unisce i gruppi glucosidici. Dopo un lavaggio accurato il flake viene filtrato / pressato per estrarre la maggior parte dell'acqua di lavaggio e infine seccato in tunnel di essiccamento con aria calda in controcorrente e stoccato in silos pronto per l'uso.

Filatura Il flake viene trasformato in una soluzione filabile mediante dissoluzione con solvente organico basso bollente. Per l'acetato è una miscela di acetone e acqua, 95 / 5 parti in volume (l'acqua è un cosolvente per ridurre la viscosità della soluzione, che comunque rimane piuttosto elevata); per il triacetato una miscela cloroformio metanolo. L'operazione richiede alcune ore: si ottiene un colloide molto viscoso ("dope") prima di essere filato richiede una filtrazione molto accurata: i fori capillari delle filiere, 40 – 70 micrometri, sono dello stesso ordine di grandezza di quelli della viscosa; ma le velocità di filatura, estrusione e raccolta, sono notevolmente superiori.

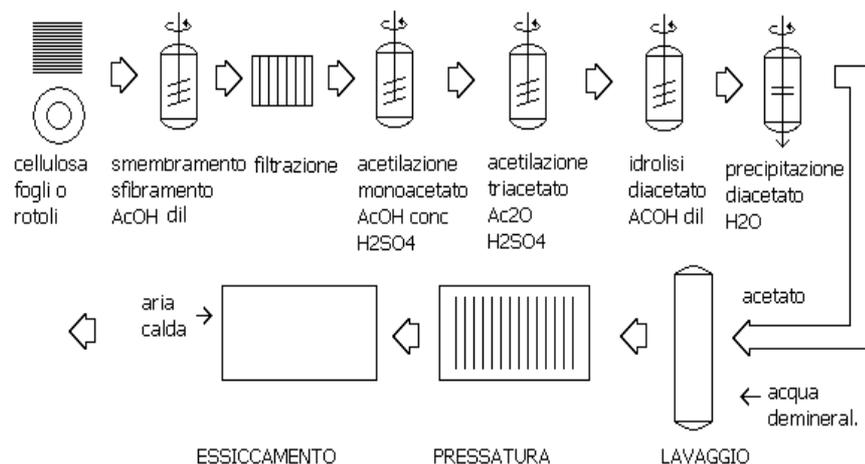
La presenza di contaminanti ostruirebbe i fori. I contaminanti sono costituiti da sporco comune, particelle indissolte o con acetilazioni anomale: la cellulosa con grado di acetilazione inferiore a 2 o superiore a 2,7 non è solubile in acetone, ma si rigonfia dando dei gel, e queste particelle sono le più difficili da rimuovere. Durante la preparazione, il dope greggio può essere addizionato di coloranti, pigmenti e additivi antibatterici.

Finalmente il dope è pronto per la filatura. Come già detto la fibra si genera per evaporazione del solvente, sotto azione di stiro che orienta le macromolecole.

Poiché la trasformazione avviene senza intervento di un bagno di coagulo, essa viene definita filatura a secco.

Prima dell'estrusione il dope viene riscaldato a ca. 60 °C in apposito scambiatore di calore situato in cima alla cella di filatura: ciò riduce la viscosità del dope e limita la pressione necessaria per l'estrusione. All'uscita dai capillari il filetto liquido si trova, in cima alla cella di filatura, immerso in una corrente di aria calda. La cella è verticale, di lunghezza variabile, in genere 3 – 4 m: la temperatura dell'aria è compresa tra 60°- 90°C. Il filo è tirato verso il basso da una coppa di stiro.

SCHEMA PRODUZIONE ACETATO DI CELLULOSA



Come per viscosa e cupro si può filare acetato per ricavarne fiocco, ma non per utilizzo tessile, non più in uso, ma per un impiego particolare. Il nastro ottenuto raccogliendo insieme tutti i fili di più filatoi viene trattato con vapore sotto pressione, che conferisce una crettatura semipermanente che il nastro conserva dopo il taglio. Il fiocco così ottenuto serve per la preparazione dei filtri per sigarette. Questo prodotto commercialmente non è meno importante di quello del filo per uso tessile.

L'aria contenente i vapori di acetone viene inviata al sistema di recupero del solvente (adsorbimento su carbone attivo)

Processo da Solvente

Questi processi si basano sulle proprietà solventi, nei confronti della cellulosa, di alcune molecole aromatiche azotate del tipo della piridina (C₅H₅N) e derivati.

Per la sua realizzazione industriale si sono dovuti superare importanti problemi di salvaguardia ambientale che poche aziende hanno ritenuto di poter affrontare. Di fatto lo sviluppo industriale è stato limitato. I processi sono stati indirizzati alla produzione del fiocco; i processi stessi e i relativi prodotti hanno preso il nome di Lyocell e Tencel.

Le fibre ottenute mostrano talune proprietà fisiche simili a quelle del cotone, ad esempio le prestazioni elastomeccaniche ad umido, e alcune altre simili a quelle della viscosa, aspetto e lucentezza di tipo serico.

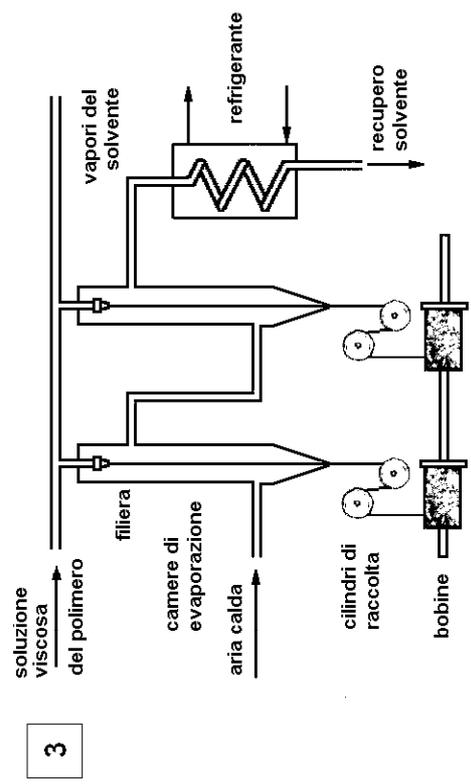
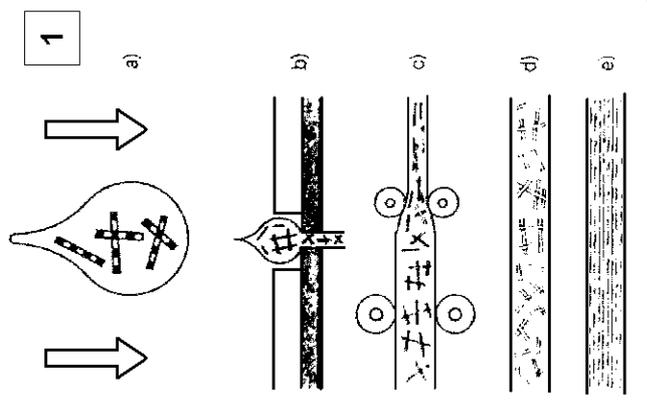
Lo sviluppo del filo continuo non ha mai avuto una realizzazione industriale.

FILATURA

La filatura è l'operazione che ha lo scopo di produrre il filato. Può essere effettuata a secco, per fusione e per via umida (fibre sintetiche e artificiali). Per utilizzare quest'ultimo metodo (2) è necessario realizzare una soluzione ad alto grado di viscosità (VISCOSA). Questa viene spinta a pressione attraverso la filiera da cui escono dei fili fluidi. La filiera è immersa nel bagno coagulante, costituito da un liquido in cui il polimero non è solubile, ma che deve essere molto miscibile con il liquido utilizzato come solvente nella preparazione della viscosa. In questo modo il solvente viene assorbito e il polimero coagula sotto forma di filo. Questo viene raccolto da un cilindro rotante che ruota a velocità superiore rispetto a quella di estrusione. Questo provoca uno STIRAMENTO ed assottigliamento dei fili medesimi. In questo processo (fig. 1-c) le molecole si parallelizzano, aumentano così le forze di coesione intermolecolari e ciò conferisce maggiori proprietà meccaniche alla fibra.

Nella filatura a secco (fig.3) il solvente viene allontanato dalla viscosa tramite il passaggio attraverso camere di evaporazione.

Esse sono riscaldate direttamente oppure tramite un gas inerte caldo. I vapori di solvente vengono condensati e il solvente stesso riciclato. La filatura per fusione (non rappresentata) viene effettuata solo su polimeri resistenti al calore. Il polimero fuso viene spinto a pressione attraverso la filiera e i fili solidificano per raffreddamento.

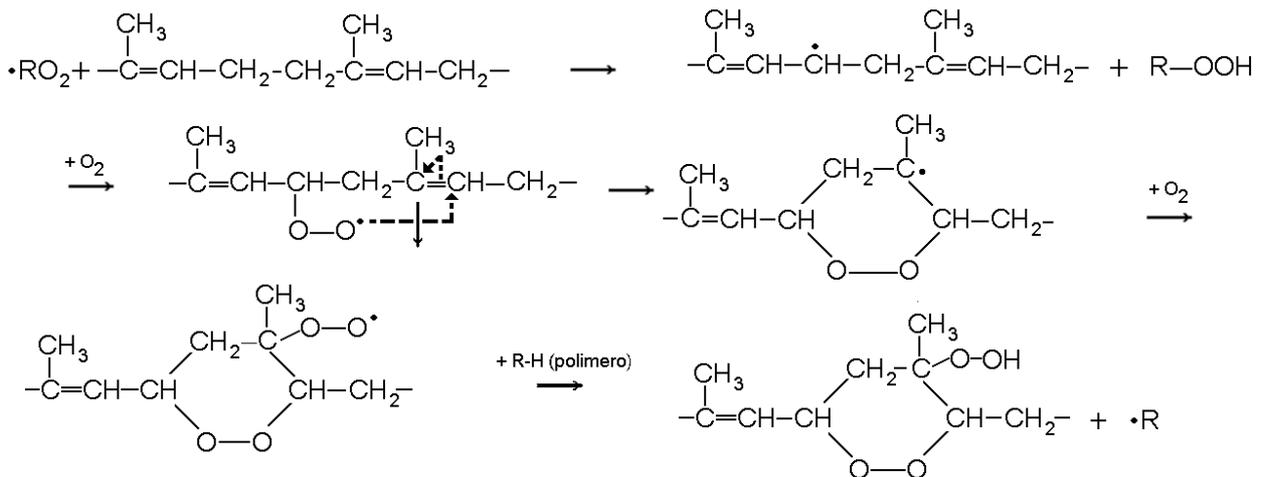


Elastomeri

Una resina può essere considerata un elastomero quando possiede determinate proprietà dinamiche, elastiche e chimiche:

- Allungamento elevato (piccole forze applicate provocano grandi allungamenti percentuali)
- Resa elastica elevata (capacità di trasformare l'energia assorbita in energia meccanica e non dissiparla in calore)
- Resilienza (rapido ritorno elastico)
- Elevato carico di rottura alla trazione
- Resistenza all'abrasione e alla lacerazione
- Impermeabilità ai gas
- Resistenza agli agenti chimici (solventi, idrocarburi, lubrificanti)
- Resistenza agli agenti atmosferici (invecchiamento lento)

L'**invecchiamento** è dovuto all'azione delle molecole di ozono e di ossigeno presenti nell'atmosfera. Questi reagiscono con le catene polimeriche formando dapprima dei perossidi che si decompongono originando dei radicali R-O-O°. Questi radicali attaccano l'idrogeno in β ai doppi legami presenti nella catena, trasferendo il radicale sull'atomo C della catena stessa. Ad esso si aggancia una molecola di O₂ che dà origine a un ulteriore radicale perossido in grado di ciclizzare reagendo con il doppio legame e formare un'altro radicale al carbonio che propaga la reazione a catena. Al fine di migliorare la resistenza a questi attacchi nelle mescole vengono inseriti degli antiossidanti (fenoli, ammine, nerofumo – che conferisce anche resistenza all'abrasione).



Le proprietà elastomeriche dipendono in grande misura dalla **regolarità sterica** delle catene polimeriche. Infatti ad esempio la gomma naturale è un polimero molto ordinato: il poliisoprene 1,4 cis.

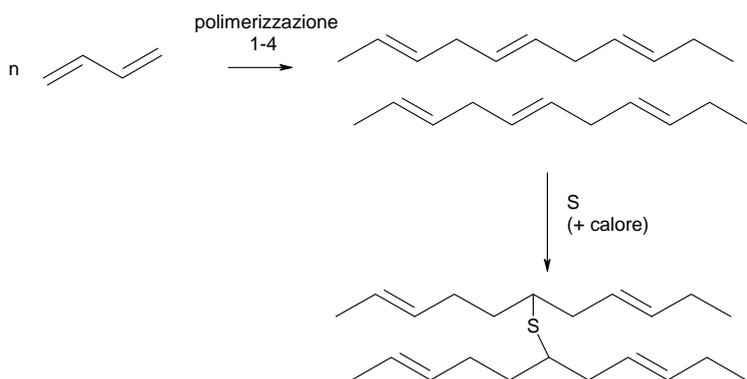
Inoltre, a differenza delle fibre, le catene polimeriche devono essere sufficientemente disarticolate, con rotazioni attorno ai legami sigma poco impediti.

Questo consente alle catene di assumere a riposo configurazioni disordinate a riposo, ma nel contempo di parallelizzarsi sotto trazione.

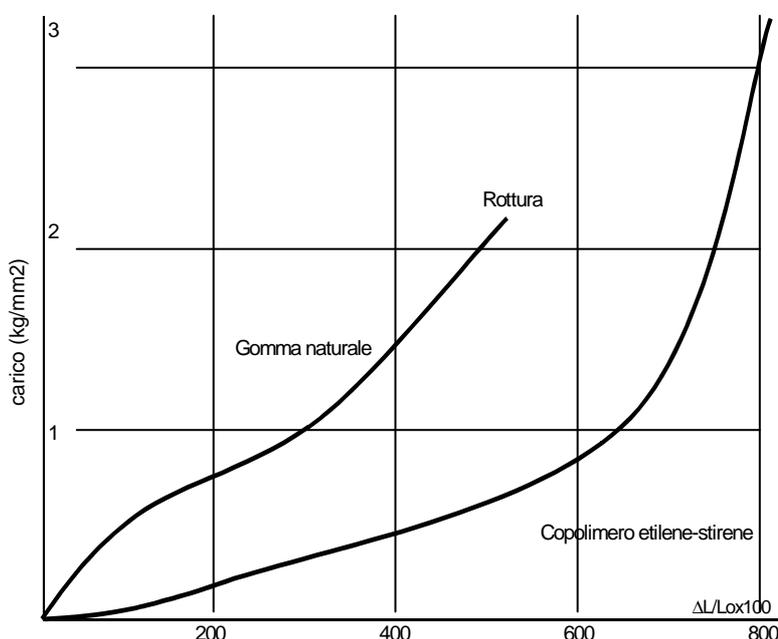
E' come dire che gli elastomeri hanno una struttura amorfa a riposo e ordinata sotto trazione.

Naturalmente il processo deve essere **reversibile**: se la forma sotto trazione è troppo ordinata tende a cristallizzare e a non tornare più nella conformazione amorfa. Per questo motivo nelle gomme sintetiche prevalgono i **copolimeri**, così da avere irregolarità lungo la catena ed impedire la completa cristallizzazione sotto tensione.

Le catene possono ritornare molto più rapidamente alla forma amorfa se tra di esse sono presenti dei legami che vincolano atomi di molecole diverse a stare vicini fra loro. Questi legami intermolecolari negli elastomeri sono molto più forti che nelle fibre, generalmente legami covalenti.



Il processo di **vulcanizzazione** serve proprio ad inserire questi ponti tra una catena e l'altra. Riscaldando gli elastomeri insaturi in presenza di zolfo, si fa in modo di inserire atomi di questo elemento tra una catena e l'altra utilizzando gli orbitali π dei doppi legami. In questo modo si ottiene anche una maggior stabilità delle catene nei confronti dell'ossidazione e dell'invecchiamento. Se non sono presenti doppi legami sulle macromolecole (es. polietilene) è necessario inserire corte catene idrocarburiche che facciano da ponte fra una catena e l'altra, svolgendo la stessa funzione di S nella vulcanizzazione



La ricerca sugli elastomeri sintetici mira soprattutto a migliorarne le qualità elastiche. Come si può vedere dal grafico qui accanto il copolimero ES risponde molto meglio della gomma naturale a piccole sollecitazioni (oltre 600% contro il 300% per 1kg/mm²). Invece il suo allungamento percentuale diminuisce per valori di carico alto: triplicando il carico si ha solo un passaggio da 650 a 800%. Quindi la sua stabilità e il suo carico di rottura sono maggiori.

Le principali gomme sintetiche sono:

- POLIISOPRENE (identico alla gomma naturale, la polimerizzazione stereospecifica si realizza utilizzando i catalizzatori di Ziegler-Natta)
- BUNA (copolimero butadiene – nitrile acrilico)
- NEOPRENE (polimero del 2-cloro butadiene)
- GOMMA BUTILE (polimero del isobutilene ovvero del metil-propene)
- COPOLIMERI ETILENE – PROPILENE
- ELASTOMERI POLIURETANICI (poliaddizione fra un poliesteri e il bifenil 4,4' diisocianato)
- GOMME SILICONICHE
- TIOPLASTI (copolimeri fra di cloroetilene e polisolfuri di sodio Na₂S₂)

Inoltre stanno assumendo crescente importanza sul mercato particolari polimeri che abbinano le caratteristiche delle resine plastiche a quelle degli elastomeri. I due principali esempi sono l'ABS e l'EVA

ABS - Acrilonitrile Butadiene Stirene.

Resina stirolica termoplastica ottenuta per polimerizzazione di gomma butadienica con acrilonitrile e stirene o copolimero acrilonitrile/stirene.

L' ABS rappresenta una delle più pregiate mescolanze tra una resina e un elastomero e deve il suo successo alle ottime proprietà tecniche che lo caratterizzano. È infatti un materiale rigido e tenace anche a basse temperature, molto duro, resistente alle scalfitture, con elevata resistenza all'urto.

Viene principalmente impiegato per la produzione di imballaggi, componenti per l'industria automobilistica, mobili, giocattoli, vernici e gusci o coperture per casalinghi e articoli elettronici di largo consumo (televisori, telefonini ecc.).

Il materiale è facilmente riciclabile se non contaminato da altre tipologie di plastiche non compatibili. Molte grandi società produttrici di ABS e di apparecchiature elettriche ed elettroniche sono coinvolte in programmi di riciclo di questo polimero. Sono diverse le sperimentazioni nel campo della telefonia, dove l'ABS riciclato dai telefoni viene nuovamente utilizzato per i medesimi prodotti. La raccolta differenziata di questo materiale è resa possibile dalla specificità delle applicazioni e già oggi una parte dell'ABS utilizzato per computer, telefoni ed altri impieghi viene riciclato.

EVA - Ethylene vinyl acetate

It is the copolymer of ethylene and vinyl acetate. The weight percent vinyl acetate usually varies from 10 to 40%, with the remainder being ethylene.

It is a polymer that approaches elastomeric materials in softness and flexibility, yet can be processed like other thermoplastics. The material has good clarity and gloss, low-temperature toughness, stress-crack resistance, hot-melt adhesive water proof properties, and resistance to UV radiation. EVA has little or no odor and is competitive with rubber and vinyl products in many electrical applications.

EVA is one of the materials popularly known as *expanded rubber* or *foam rubber*. EVA foam is used as padding in equipment for various sports such as ski boots, hockey, boxing, mixed martial arts, wakeboard boots, waterski boots, fishing rods and fishing reel handles.

EVA is used in the manufacture of the Adidas Jabulani football.

It is typically used as a shock absorber in sports shoes, for example. It is used for the manufacture of floats for commercial fishing gear (seine fishing) and gillnets. In addition, because of its buoyancy, EVA has made its way into non-traditional products such as floating eyewear. It is also used in the photovoltaics industry as an encapsulation material for silicon cells in the manufacture of photovoltaic modules. EVA slippers and sandals are nowadays very popular because of its properties like light weight, easy to mold, odorless, glossy finish, and cheaper compared to natural rubber. In fishing rods, it is used to construct handles on the rod-butt end. EVA can be used as a substitute for cork in many applications.

EVA emulsions are adhesives used in packaging, textile, bookbinding for bonding plastic films, metal surfaces, coated paper, as redispersible powder in plasters and cement renders

Hot melt adhesives, hot glue sticks, top of the line soccer cleats, are usually made from EVA, usually with additives like wax and resin. EVA is also used as a clinginess-enhancing additive in plastic wraps.

EVA is also used in biomedical engineering applications as a drug delivery device. The polymer is dissolved in an organic solvent (e.g., dichloromethane). Powdered drug and filler (typically an inert sugar) are added to the liquid solution and rapidly mixed to obtain a homogeneous mixture. The drug-filler-polymer mixture is then cast into a mold at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and freeze dried until solid. These devices are used in drug delivery research to slowly release a compound over time. While the polymer is not biodegradable within the body, it is quite inert and causes little or no reaction following implantation.

Caratteristiche fisiche di fibre ed elastomeri

TITOLO E' il parametro fondamentale per la valutazione tecnica e commerciale di un filato.

E' una sorta di peso specifico lineare (peso fratto una lunghezza convenzionale).

La sua unità di misura è il DENARO definito come il peso in grammi di 9000 metri di filamento elementare. Per i fili il titolo deve essere corredato dal numero di filamenti da cui sono composti. Ad esempio un filamento può avere un titolo di 7 denari, un filato di 70/10 denari.

RESISTENZA ALLA TRAZIONE E' il carico di rottura della fibra sottoposta a trazione al dinamometro, riferito alla sezione del campione. Generalmente espressa in kg/mm^2

TENACITA' E' il carico di rottura riferito al titolo.

In metallurgia si incontra la definizione di **tenacità statica**, indice della capacità di un materiale di immagazzinare energia nel campo elasto-plastico (cioè delle deformazioni reversibili e irreversibili) prima di arrivare a rottura sotto una forza di trazione. Essa è pari all'area sottostante la curva (= integrale) reale di trazione e quindi all'energia per unità di volume richiesta per deformare a trazione un campione di materiale fino a un valore ϵ :

$$\frac{W}{V} = \int_0^{\epsilon_r} \sigma d\epsilon \quad \text{Con } W = \text{Energia, } V = \text{volume, } \epsilon = \text{allungamento, } \sigma = \text{forza}$$

In campo tessile la tenacità è la resistenza alla rottura rapportata al titolo unitario. Si esprime generalmente in grammi/denaro. I valori di tenacità indicano il comportamento del materiale al limite estremo della sollecitazione. Per avere informazioni sulle sollecitazioni comprese tra zero e il limite di rottura, si utilizza il diagramma della tenacità/allungamento. Il modulo elastico (o rigidità) è il tratto iniziale della curva del diagramma tenacità/allungamento, chiamato anche **Modulo di Young**; questo ci fornisce il comportamento dei materiali ai carichi bassi, cioè tutti quelli che si possono verificare durante l'operazione di orditura (= disposizione dei fili sul telaio) o tessitura.

RESISTENZA ALL'ABRASIONE

ALLUNGAMENTO PERCENTUALE Può essere espresso sia a secco che a umido. Si misura al punto di rottura.

Confrontando il grafico carico/allungamento percentuale (pagina precedente) si nota che il comportamento degli elastomeri può essere molto diverso. I migliori elastomeri (curva "sotto") rispondono con cospicui allungamenti a forze basse ed hanno un elevato carico di rottura (cioè si allungano poco in percentuale aumentando la forza applicata)

ELASTICITA' A TRAZIONE Quando una fibra sottoposta a trazione viene rilasciata, essa recupera immediatamente una parte della deformazione subita (recupero elastico immediato), lentamente [a causa degli attriti interni, *primary creep*] una seconda frazione (recupero elastico ritardato). Può infine non recuperare più una frazione della deformazione che sarà perciò permanente (scorrimento viscoso secondario, *secondary creep*). L'elasticità per le fibre fa riferimento al recupero elastico immediato e in pratica corrisponde al modulo di elasticità (modulo di Young). Si esprime in kg/mm^2 o in g/den.

RESILIENZA Esprime la resa elastica, ovvero il rapporto fra l'energia restituita e l'energia applicata nell'impatto tra una mazza e il campione aventi entrambi caratteristiche dimensionali definite dalle normative. Nello strumento di misura la mazza è imperniata all'estremità del manico e si determina l'angolo di rimbalzo in seguito all'impatto.

TEMPERATURA DI TRANSIZIONE Temperatura a cui avviene la transizione dallo stato vetroso (solido amorfo) a quello gommoso (liquido molto rigido ad elevata viscosità).

I polimeri posseggono una seconda temperatura di transizione, inferiore alla prima al disotto della quale diventano rigidi e fragili assumendo la tendenza a frantumarsi facilmente. Fra le due temperature di transizione i polimeri possiedono elasticità e capacità di subire trasformazioni plastiche senza andare incontro a fratture. Queste temperature di transizioni sono fondamentali per gli elastomeri.

Tabella Proprietà Elastomeri

Elastomero	Gomma Naturale	Butadiene Stirene	Poli isoprene	Butile	Etilene Propilene	Cloro prene	BUNA	Poli uretani	Poli solfuri	Gomme siliconiche
Carico rottura (kg/cm ²)	300	270	220	180	200	240	250	400	80	80
Allungamento a rottura (%)	600	450	500	600	450	450	450	450	300	250
Elasticità (%)	buona	discreta	buona	scarsa	buona	discreta	discreta	discreta	scarsa	scarsa
ΔT d'impiego (°C)	-60/+100	-40/+170	50/+150	-30/+100	-35/+200	-35/+180	-40/+170	-15/+100	-45/+180	-150/+250
Resistenza lacerazione	ottima	scarsa	buona	buona	discreta	buona	scarsa	ottima	scarsa	scarsa
Resistenza abrasione	buona	buona	buona	discreta	buona	buona	buona	ottima	scarsa	discreta
Resistenza ossidazione	scarsa	discreta	scarsa	ottima	ottima	buona	discreta	buona	buona	buona
Resistenza olio	scarsa	scarsa	scarsa	scarsa	scarsa	buona	ottima	ottima	ottima	discreta
Resistenza solventi	scarsa	scarsa	scarsa	scarsa	scarsa	discreta	discreta	buona alif. - scarsa arom.e clorurati	ottima	buona alif. arom. - scarsa clorurati

Biopolimeri

La norma ASTM D6400 definisce i seguenti termini relativi ai polimeri:

DEGRADAZIONE: Processo irreversibile, che porta ad un cambiamento della struttura del materiale, sotto forma di perdita di proprietà meccaniche, danneggiamento, frammentazione o depolimerizzazione.

La degradazione è influenzata dall'ambiente e può presentare una velocità costante o variabile nel tempo

POLIMERI BIODEGRADABILI: Materie plastiche degradabili per effetto di micro-organismi naturali, come batteri, funghi o alghe

POLIMERI COMPOSTABILI: Materie plastiche che si degradano durante il compostaggio, liberando anidride carbonica, acqua, composti inorganici e biomassa ad una velocità di degradazione compatibile con quella di altri materiali compostabili. In pratica, il contenuto di acqua deve essere sufficientemente alto da permettere ai micro-organismi di alimentarsi del resto e degradarlo.

In generale, la presenza di eteroatomi (non carbonio ed idrogeno) nelle catene idrocarburiche è un possibile innesco di degradazione del polimero. Questo fa capire che è possibile "progettare" la bio-degradazione.

La biodegradazione dei polimeri è influenzata da diversi fattori:

STRUTTURALI: Struttura e composizione chimica, Distribuzione dei gruppi funzionali nella catena, Presenza di gruppi ionici, Difetti nella catena, Configurazione (cis, trans, ecc.). Peso molecolare (medio e distribuzione), Morfologia (amorfa/semicristallina, microstrutture, tensioni residue), Presenza di composti di basso peso molecolare)

PRODUTTIVI: Condizioni di processo. Tempra, Processo di sterilizzazione, Forma delle particelle

D'USO: Storia di immagazzinamento, Sito di utilizzo o di implantazione

CHIMICO-FISICI: Composti adsorbiti e assorbiti (acqua, lipidi, ioni, ecc.). Scambio ionico, Forza ionica, pH, Cambiamenti di forma e dimensione, variazione di coefficienti di diffusione, tensioni meccaniche, cricche indotte dalla tensione e dal solvente, ecc.), Meccanismo di idrolisi (enzimi rispetto all'acqua).

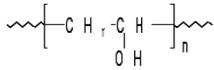
I polimeri biodegradabili nascono per competere con polimeri tradizionali per uso semi-strutturale, piuttosto che quelli per uso ingegneristico

Attualmente nel campo dei biopolimeri i prodotti in competizione sono di due tipi:

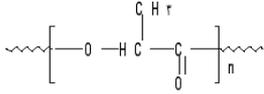
- **Biobags:** buste di plastica a base di amido (p.es. in mater-Bi)
- **Co-op bags:** buste in polietilene a bassa densità con additivo che fa partire la degradazione dopo una tempo da 30 giorni a 5 anni, a seconda dell'uso previsto.

Il polietilene si frammenta ed i frammenti vanno comunque in discarica, non essendo compostabili, tuttavia la busta in polietilene è più resistente di quella in bioplastica, quindi se ne consumano di meno.

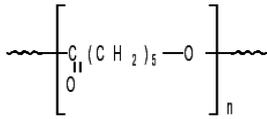
STRUTTURE E TEMPERATURE DI FUSIONE DEI POLIMERI BIODEGRADABILI



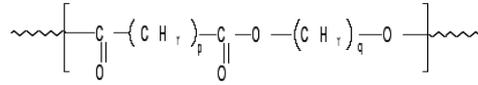
Polivinilalcol (PVA), Tm = 190 °C



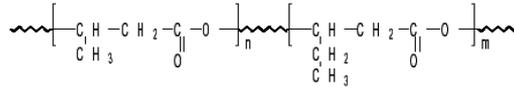
Acido polilattico (PLA), Tm = 160 °C



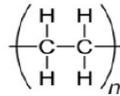
Policaprolattone (PCL), Tm = 60 °C



Polibutilsuccinato (PBS, PBSA), Tm = 115 °C

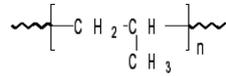


Poli-idrossibutirrale (PHB), Tm = 174 °C



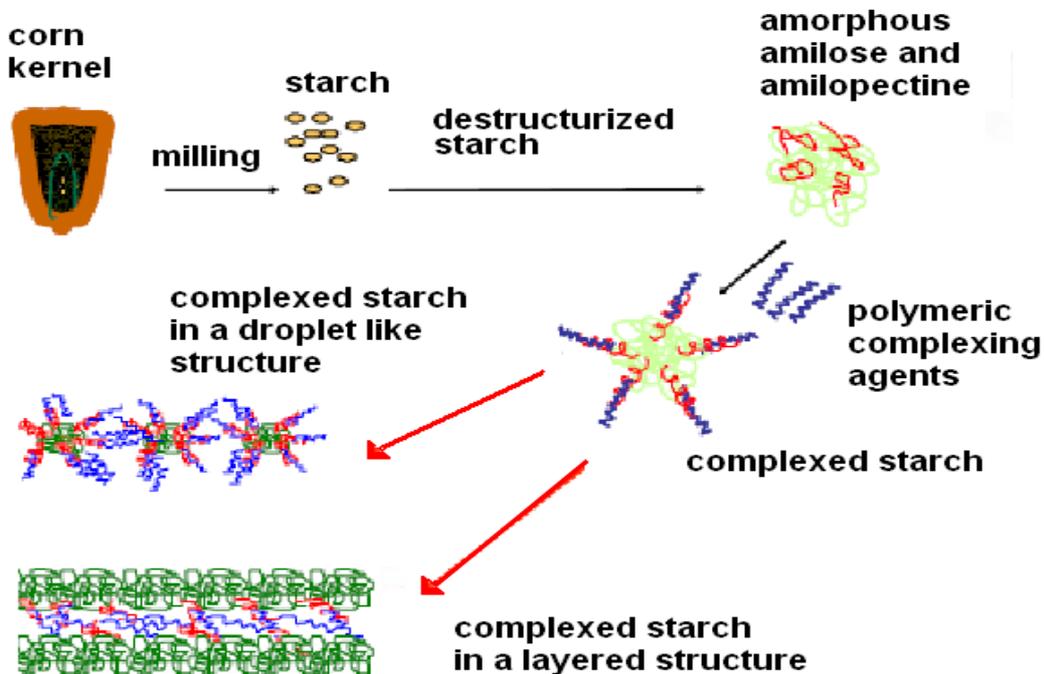
Polietilene (PE), Tm = 120 °C

Polimeri che vorrebbero sostituire:



Polipropilene (PP), Tm = 170 °C

Bio Polymers



Bioplastics

Bioplastics or organic plastics are a form of plastics derived from renewable biomass sources, such as vegetable oil, corn starch, pea starch, or microbiota(*), rather than fossil-fuel plastics which are derived from petroleum.

Some, but not all, bioplastics are designed to biodegrade.

Biodegradable bioplastics are used for disposable items, such as packaging and catering items (crockery, cutlery, pots, bowls, straws). Biodegradable bioplastics are also often used for organic waste bags, where they can be composted together with the food or green waste. Some trays and containers for fruit, vegetables, eggs and meat, bottles for soft drinks and dairy products and blister foils for fruit and vegetables are manufactured from bioplastics.

Nondisposable applications include mobile phone casings, carpet fibres, and car interiors, fuel line and plastic pipe applications, and new electroactive bioplastics are being developed that can be used to carry electrical current. In these areas, the goal is not biodegradability, but to create items from sustainable resources.

Constituting about 50 percent of the bioplastics market, **thermoplastic starch**, such as Plastarch Material or Mater-Bi, currently represents the most important and widely used bioplastic.

Pure starch possesses the characteristic of being able to absorb humidity, and is thus being used for the production of drug capsules in the pharmaceutical sector. Flexibiliser and plasticiser such as sorbitol and glycerine are added so the starch can also be processed thermo-plastically. By varying the amounts of these additives, the characteristic of the material can be tailored to specific needs (also called "thermo-plastical starch").

The residual percentage of bioplastics is composed by

- **Aliphatic biopolyesters** [mainly polyhydroxyalkanoates (PHAs) like the poly-3-hydroxybutyrate (PHB), polyhydroxyvalerate (PHV) and polyhydroxyhexanoate PHH].
- **Polyactic acid (PLA)** plastics (a transparent plastic produced from sugarcane or glucose. It not only resembles conventional petrochemical mass plastics (like PE or PP) in its characteristics, but it can also be processed easily on standard equipment that already exists for the production of conventional plastics. PLA and PLA blends are used for the production of foil, moulds, tins, cups, bottles and other packaging.
- **Poly-3-hydroxybutyrate (PHB)** The biopolymer poly-3-hydroxybutyrate (PHB) is a polyester produced by certain bacteria processing glucose or starch. Its characteristics are similar to those of the petroplastic polypropylene. The South American sugar industry has decided to expand PHB production to an industrial scale. PHB produces transparent film at a melting point higher than 130 degrees Celsius, and is biodegradable without residue.
- **Polyamide 11 (PA 11)** PA 11 is a biopolymer derived from natural oil. It is also known under the tradename Rilsan B. PA 11 belongs to the technical polymers family and is not biodegradable. It is used in high-performance applications like automotive fuel lines, pneumatic airbrake tubing, electrical cable antitermite sheathing, flexible oil and gas pipes, control fluid umbilicals, sports shoes, electronic device components, and catheters
- **Bio-derived polyethylene** The basic building block (monomer) of polyethylene is ethylene. This is just one small chemical step from ethanol, which can be produced by fermentation of agricultural feedstocks such as sugar cane or corn. Bio-derived polyethylene is chemically and physically identical to traditional polyethylene - it does not biodegrade but can be recycled. It can also considerably reduce greenhouse gas emissions. Brazilian chemicals group Braskem claims that using its route from sugar cane ethanol to produce one ton of polyethylene captures (removes from the environment) 2.5 tonnes of carbon dioxide while the traditional petrochemical route results in emissions of close to 3.5 tons. Braskem plans to introduce commercial quantities of its first bio-derived high density polyethylene, used in a packaging such as bottles and tubs.
- **Cellulose esters** like cellulose acetate and nitrocellulose and their derivatives (celluloid...).

()Microbiota is a genus of evergreen coniferous shrub in the cypress family Cupressaceae, containing only one species, Microbiota decussata. It is native to a limited area of the Sikhote-Alin mountains in Primorsky Krai in the Russian Far East*

Environmental impact

The production and use of bioplastics is generally regarded as a more sustainable activity when compared with plastic production from petroleum (petroplastic), because it relies less on fossil fuel as a carbon source and also introduces fewer, net-new greenhouse emissions if it biodegrades. They significantly reduce hazardous waste caused by oil-derived plastics, which remain solid for hundreds of years, and open a new era in packing technology and industry.

However, manufacturing of bioplastic materials is often still reliant upon petroleum as an energy and materials source. This comes in the form of energy required to power farm machinery and irrigate growing crops, to produce fertilisers and pesticides, to transport crops and crop products to processing plants, to process raw materials, and ultimately to produce the bioplastic, although renewable energy can be used to obtain petroleum independence.

Italian bioplastic manufacturer Novamont states in its own environmental audit that producing one kilogram of its starch-based product uses 500g of petroleum and consumes almost 80% of the energy required to produce a traditional polyethylene polymer.

Environmental data from NatureWorks, the only commercial manufacturer of PLA (polylactic acid) bioplastic, says that making its plastic material delivers a fossil fuel saving of between 25 and 68 per cent compared with polyethylene, in part due to its purchasing of renewable energy certificates for its manufacturing plant.

A detailed study examining the process of manufacturing a number of common packaging items in several traditional plastics and polylactic acid published by the Athena Institute shows the bioplastic to be less environmentally damaging for some products, but more environmentally damaging for others. This study however does not consider the end-of-life of the products, thus ignores the possible methane emissions that can occur in landfill due to biodegradable plastics.

While production of most bioplastics results in reduced carbon dioxide emissions compared to traditional alternatives, there are some real concerns that the creation of a global bioeconomy could contribute to an accelerated rate of deforestation if not managed effectively. There are associated concerns over the impact on water supply and soil erosion. Other studies showed that bioplastics represent a 42% reduction in carbon footprint (*)
On the other hand, bioplastic can be made from agricultural byproducts and also from used plastic bottles and other containers using microorganisms.

() A carbon footprint is "the total set of greenhouse gases (GHG) emissions caused by an organization, event, product or person". For simplicity, it is often expressed in terms of the equivalent amount of carbon dioxide emitted.*

Bioplastics and biodegradation

The terminology used in the bioplastics sector is sometimes misleading.

Most in the industry use the term bioplastic to mean a plastic produced from a biological source. One of the oldest plastics, cellulose film, is made from wood cellulose.

All (bio- and petroleum-based) plastics are technically biodegradable, meaning they can be degraded by microbes under suitable conditions. However many degrade at such slow rates as to be considered non-biodegradable. Some petrochemical-based plastics are considered biodegradable, and may be used as an additive to improve the performance of many commercial bioplastics. Non-biodegradable bioplastics are referred to as durable.

The degree of biodegradation varies with

- temperature,
- polymer stability,
- and available oxygen content.

Consequently, most bioplastics will only degrade in the tightly controlled conditions of industrial composting units. Simply in the soil/water, most bioplastics will not degrade (e.g. PH), starch-based bioplastics will, however.

An ISO(*) standard [EN13432] defines how quickly and to what extent a plastic must be degraded under commercial composting conditions for it to be called biodegradable. This is recognised in many countries, including all of Europe, Japan and the US. However, it is designed only for the aggressive conditions of commercial composting units, there is no standard applicable to home composting conditions.

(*) ISO = International Organization for Standardization

Natureworks PLA (Corn Based) [grade 2000D under EN 13432 standards] showed complete composting degradation 97.5% after 60 days as compared with standard Cellulose 77.8%

The term "biodegradable plastic" is often also used by producers of specially modified petrochemical-based plastics which appear to biodegrade.

Traditional plastics such as polyethylene are degraded by ultra-violet (UV) light and oxygen. To prevent this process manufacturers add stabilising chemicals. However with the addition of a degradation initiator to the plastic, it is possible to achieve a controlled UV/oxidation disintegration process. This type of plastic may be referred to as *degradable plastic* or *oxy-degradable plastic* or *photodegradable plastic* because the process is not initiated by microbial action.

Degradable plastics manufacturers argue that degraded plastic residue will be attacked by microbes, but the US National Innovation Agency said there is no proved evidence that bio-organisms are really able to biodegrade oxo plastics.

These degradable materials do not meet the requirements of the EN13432 composting standard, anyway.

ASTM standard used by oxo producers is just a guideline, it requires only 60% biodegradation.

P-Life is an oxo plastic claiming biodegradability in soil at a temperature of 23 degrees Celsius reaches 66% after 545 days.

Recycling

There are concerns that bioplastics will damage existing recycling projects. Packaging such as HDPE milk bottles and PET water and soft drinks bottles is easily identified and hence setting up a recycling infrastructure has been quite successful in many parts of the world. However, plastics like PET do not mix with PLA, yielding unusable recycled PET if consumers fail to distinguish the two in their sorting. The problem could be overcome by ensuring distinctive bottle types or by investing in suitable sorting technology. However, the first route is unreliable, and the second costly.

Market

Because of the fragmentation in the market and still unsettled definitions it is difficult to estimate the total market size for bioplastics, but estimates put global consumption in 2006 at around 85,000 tons. In contrast, global consumption of all flexible packaging is estimated at around 12.3 million tonnes.

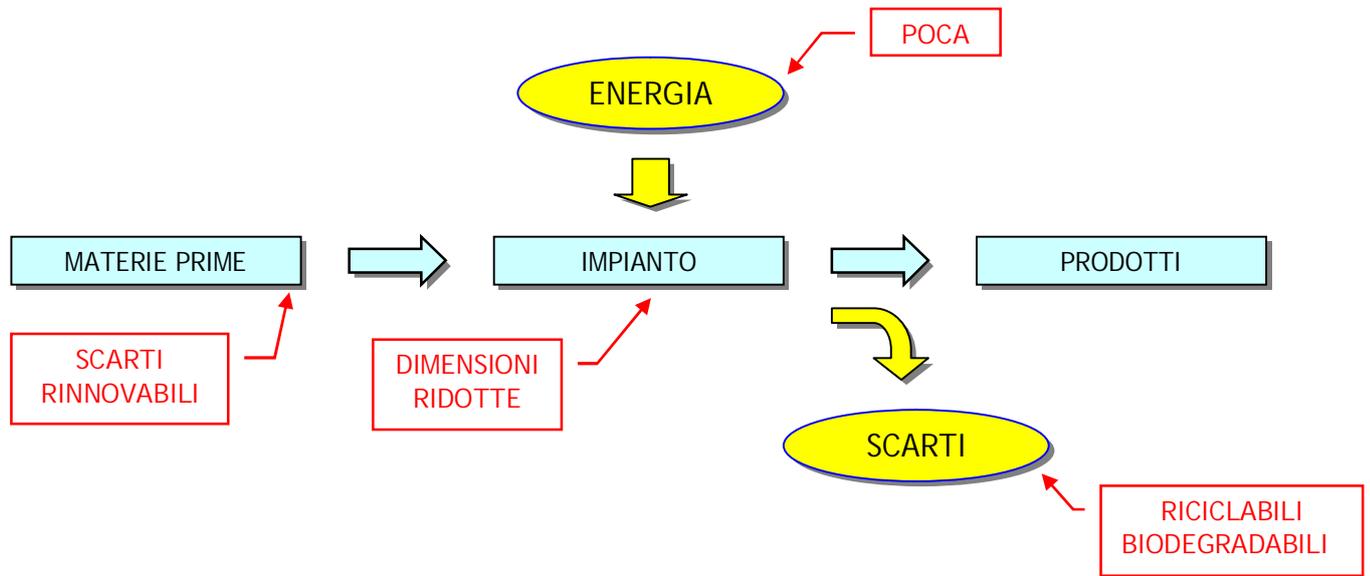
COPA (Committee of Agricultural Organisation in the European Union) and COGEGA (General Committee for the Agricultural Cooperation in the European Union) have made an assessment of the potential of bioplastics in different sectors of the European economy:

Catering products: 450,000 tons per year	Organic waste bags: 100,000 tons per year
Biodegradable mulch foils: 130,000 tons per year	Biodegradable foils for diapers 80,000 tons per year
Diapers, 100% biodegradable: 240,000 tons per year	Foil packaging: 400,000 tons per year
Vegetable packaging: 400,000 tons per year	Tyre components: 200,000 tons per year
TOTAL 2,000,000 tons per year	

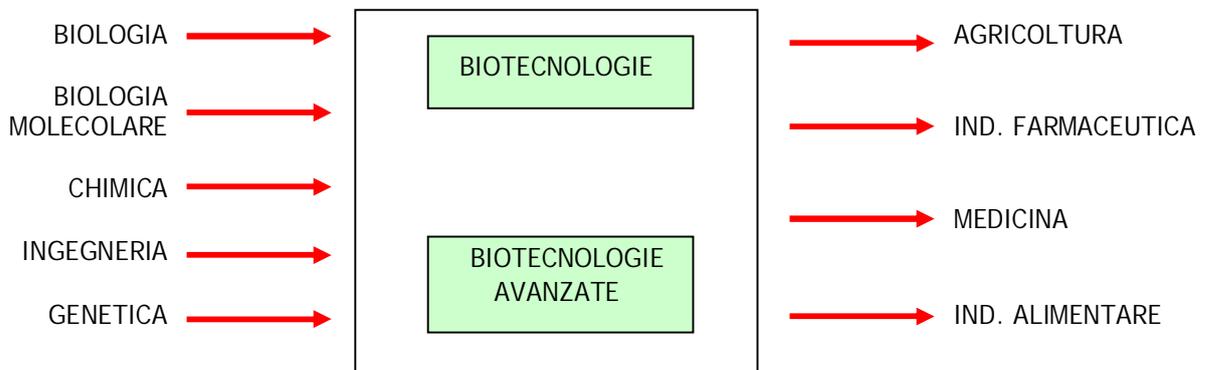
In the years 2000 to 2008, worldwide consumption of biodegradable plastics based on starch, sugar, and cellulose - so far the three most important raw materials - has increased by 600 %. The European Bioplastics trade group predicted annual capacity would more than triple to 1.5 million tons by 2011. BCC Research forecasts the global market for biodegradable polymers to grow at a compound average growth rate of more than 17 percent through 2012. Even so, bioplastics will encompass a small niche of the overall plastic market, which is forecast to reach 220 million tons globally by 2010.

Fermentazioni

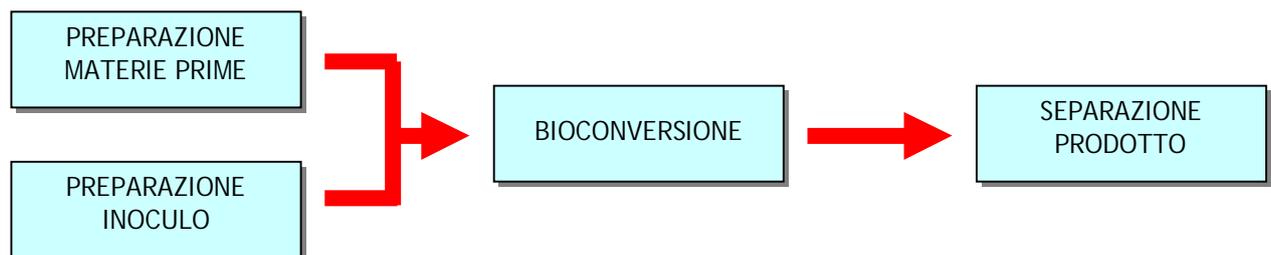
Differenze fra impianti chimici industriali e biotecnologici



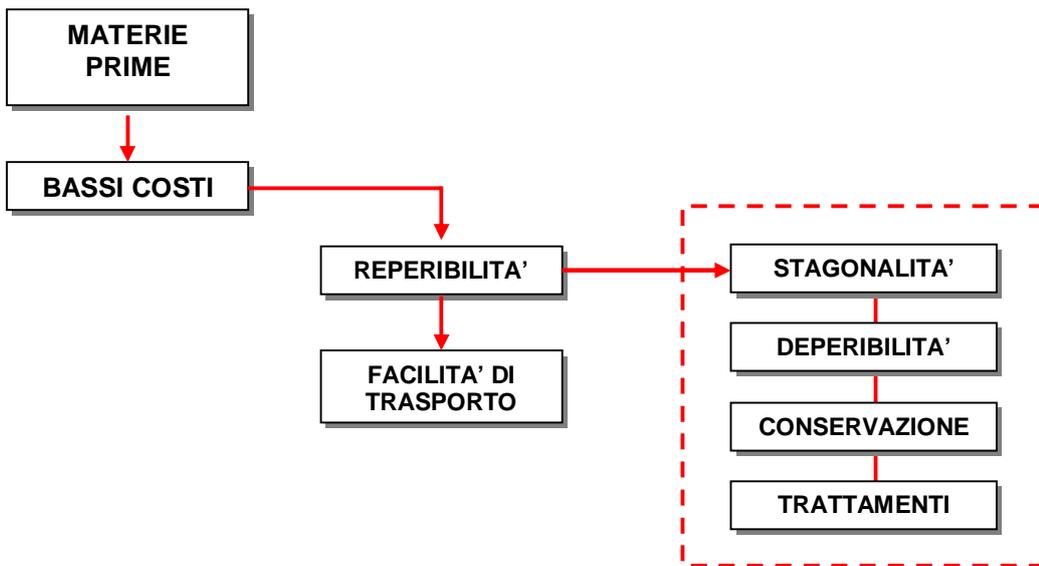
BIOTECNOLOGIE: applicazioni in ricerca scientifica e tecnologica



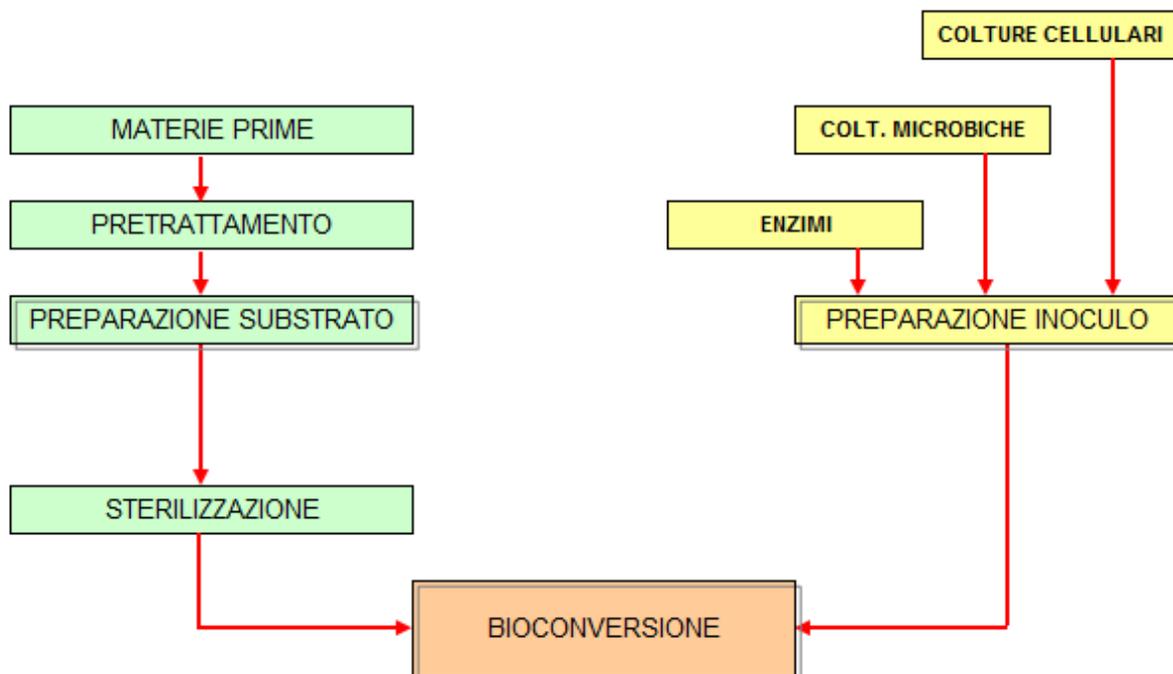
Schema generale del processo fermentativo



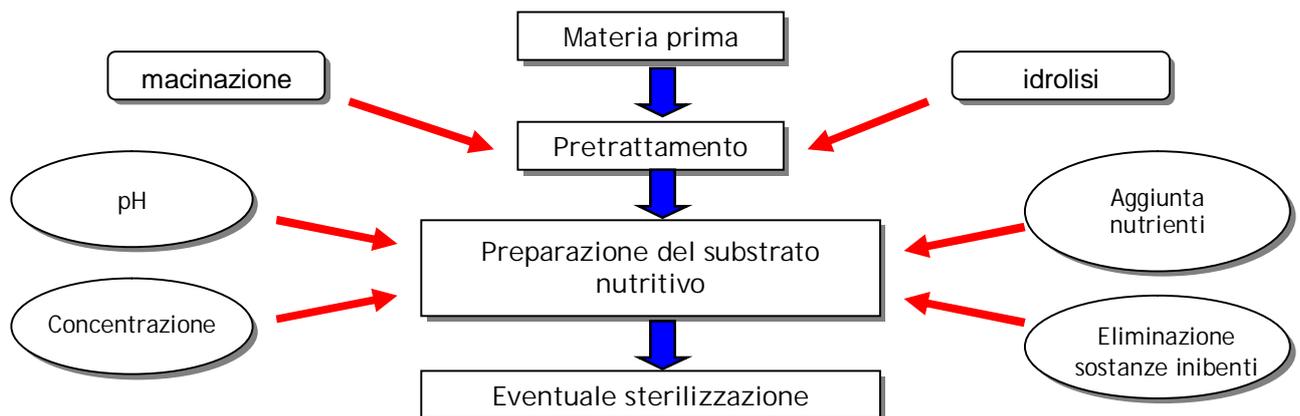
Preparazione Substrato



Fasi preliminari della bioconversione



Trattamenti da effettuare sulle materie prime



Fonti di Carbonio, Azoto e Fosforo nell'alimentazione dei microrganismi

FONTI	SUBSTRATO	MATERIA PRIMA	PRETRATTAMENTO
CARBONIO	GLUCOSIO	Cereali	Macinazione
		Melasso	Inversione e acidificazione
		Amido	Cottura e idrolisi
		Cellulosa	Macinaz., cottura, idrolisi
	LIPIDI	Oli Vegetali	-
	IDROCARBURI	Petrolio	Distillazione frazionata
AZOTO	PROTEINE	Soia	Macinazione
		Residui macinazione mais	-
		Distillati bevande alcoliche	-
	AMMONIACA	Amminoderivati/Ammoniaca	-
	NITRATO	Nitrati	-
FOSFORO	FOSFATI	Minerali	-

Classificazione dei Microrganismi

Gli organismi viventi, secondo Whittaker, sono classificati in tre livelli:

1. MONERA. Organismi procarioti monocellulari
2. PROTISTA Organismi eucarioti monocellulari
3. FUNGI, PLANTAE e ANIMALIA Organismi eucarioti, monocellulari per il primo, gruppo pluricellulari per gli altri due.

I microrganismi che rivestono interesse nell'industria chimica sono:

1. BATTERI (procarioti)
2. LIEVITI (funghi unicellulari)
3. MUFFE (colonie filamentose di funghi)

Inoltre, in particolari fermentazioni, possono essere utilizzate CELLULE DI MAMMIFERI.

I microrganismi possono essere suddivisi in base alle fonti alimentari ed energetiche da essi utilizzate

MICROORGANISMI	FONTE ALIMENTARE	FONTE ENERGETICA
Autotrofi	Carbonio Inorganico (CO ₂ , CO ₃ ⁻)	
Eterotrofi	Carbonio Organico	
Fototrofi		Luce solare
Chemiotrofi		Reazioni Chimiche (Redox)

I microrganismi, in particolare i batteri, assumono un diverso comportamento nei riguardi dell'ossigeno gassoso. Alcuni lo utilizzano a concentrazioni elevate per il proprio organismo, altri invece vengono inibiti nella loro attività dalla presenza di questo gas. Accanto a questi comportamenti estremi esistono poi situazioni intermedie. Per tanto i microrganismi si possono classificare in diversi tipi fisiologici

TIPO FISILOGICO	OSSIGENO
Aerobi obbligati	Necessitano di elevate tensioni
Anaerobi obbligati	Sono inibiti dalla presenza
Anaerobi facoltativi	Vivono sia in presenza che in assenza

E' abbastanza facile riconoscerli disponendoli in una provetta

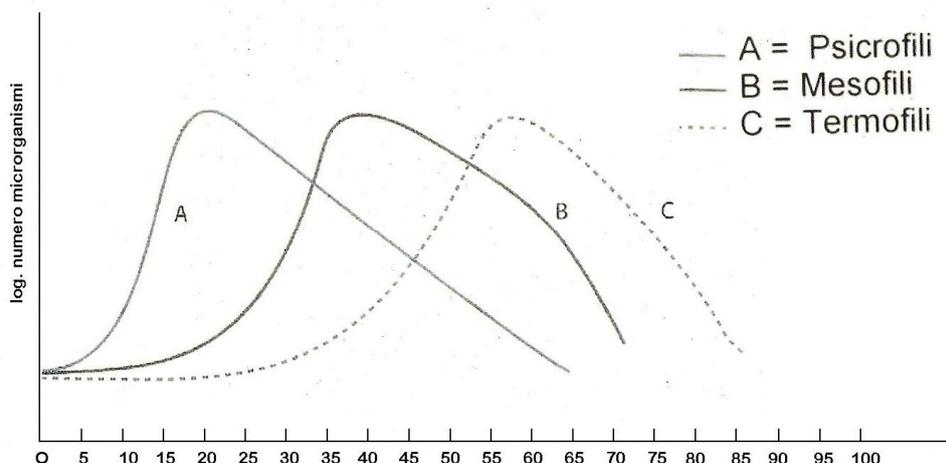


Un altro fattore discriminante per i batteri è la temperatura. I loro habitat sono caratterizzati da temperature molto diverse. Ogni microorganismo sopravvive in un determinato intervallo di T e raggiunge il massimo della propria attività in un intervallo più ristretto all'interno del precedente

TIPO FISILOGICO	INTERVALLO DI T (°C)	ATTIVITA' MASSIMA
PSICROFILI	0 - 25	15 - 20
MESOFILI	10 - 45	35 - 37
TERMOFILI	40 - 65	55

E' stata riscontrata l'esistenza di batteri anche a temperature prossime a quella di ebollizione dell'acqua (95° - batteri ipertermofili).

Tipologie fisiologiche:
curve di crescita della
velocità cellulare in
funzione della
temperatura



Anche il pH dell'ambiente è un fattore determinante per la crescita dei microrganismi. Alcuni di essi vivono in un intervallo di pH molto ristretto (es. Neisseria Meningitidis tra 6,0 e 7,5) altri in uno molto ampio (es. Escherichia Coli tra 4,0 e 9,0).

In generale i batteri hanno la possibilità di sopravvivere in intervalli di pH ampi, mentre muffe e batteri preferiscono pH acidi.

Curva di crescita batterica

Per caratterizzare il comportamento dei batteri, e dei microrganismi in genere, ed eventualmente utilizzarlo nei processi industriali, se ne effettuano coltivazioni in vitro in particolari terreni nutritivi determinando le condizioni ottimali dei parametri esposti in precedenza.

In questo modo si determina la velocità di riproduzione ed il tempo di generazione. Ad esempio l'E. Coli ha un tempo di generazione di 15 minuti. Ciò significa che ogni quarto d'ora raddoppia la popolazione della colonia batterica. Se si mantengono costanti i valori dei parametri si determina la cosiddetta "curva di crescita", simile nelle sue fasi per tutti i microrganismi.

A – Fase di latenza

Il numero dei batteri inoculati nel terreno di coltura rimane costante. Corrisponde al periodo di tempo necessario ai batteri per adattarsi al nuovo ambiente. Le loro funzioni metaboliche si riattivano, i batteri crescono sino a raggiungere le dimensioni che consentono loro di riprodursi.

B – Fase di crescita accelerata

I primi batteri cominciano a riprodursi e la popolazione della colonia comincia ad aumentare.

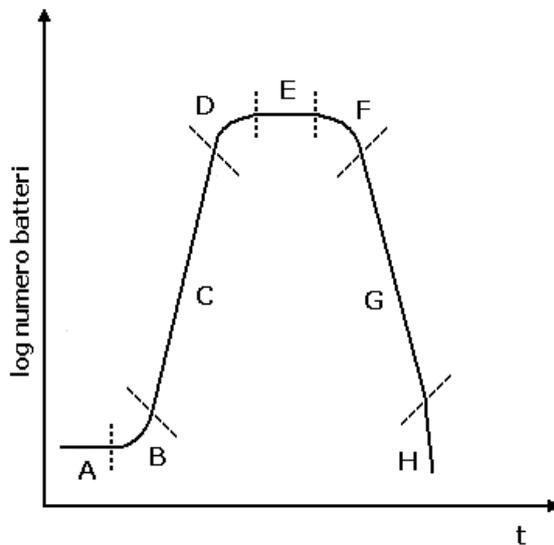
C – Fase di crescita logaritmica

In questa fase tutti i batteri si riproducono contemporaneamente per scissione binaria. La popolazione raddoppia al trascorrere di ogni tempo di generazione. Se il prodotto del processo fermentativo è il microrganismo stesso (es. lieviti) è importante far durare questa fase il più a lungo possibile.

D – Fase di crescita decelerata

Aumentando la popolazione della colonia, i fattori nutritivi cominciano a non essere più sufficienti per tutti gli individui. Inoltre spesso accade che le sostanze di scarto del metabolismo siano tossiche per gli stessi batteri che le producono. Accade così che il numero di batteri in grado di riprodursi diminuisca mentre comincia ad acquistare importanza il numero di batteri che muoiono.

Rappresentazione grafica delle fasi della crescita batterica in condizioni naturali



- A = fase di latenza
- B = fase di crescita accelerata
- C = fase di crescita esponenziale
- D = fase di crescita decelerata
- E = fase stazionaria o idiofase
- F = fase di mortalità accelerata
- G = fase di mortalità logaritmica
- H = fase di sopravvivenza

E – Fase stazionaria (idiofase)

Si stabilisce un equilibrio fra il numero di batteri che muoiono e quello dei batteri che si riproducono. Generalmente questa è la fase più importante per i processi fermentativi che hanno come prodotto delle sostanze metaboliche.

F – Fase di mortalità accelerate

Le condizioni generali delle sostanze nutritive e di accumulo dei prodotti catabolici è ormai talmente limitante che il tasso di mortalità supera quello di riproduzione

G – Fase di mortalità logaritmica

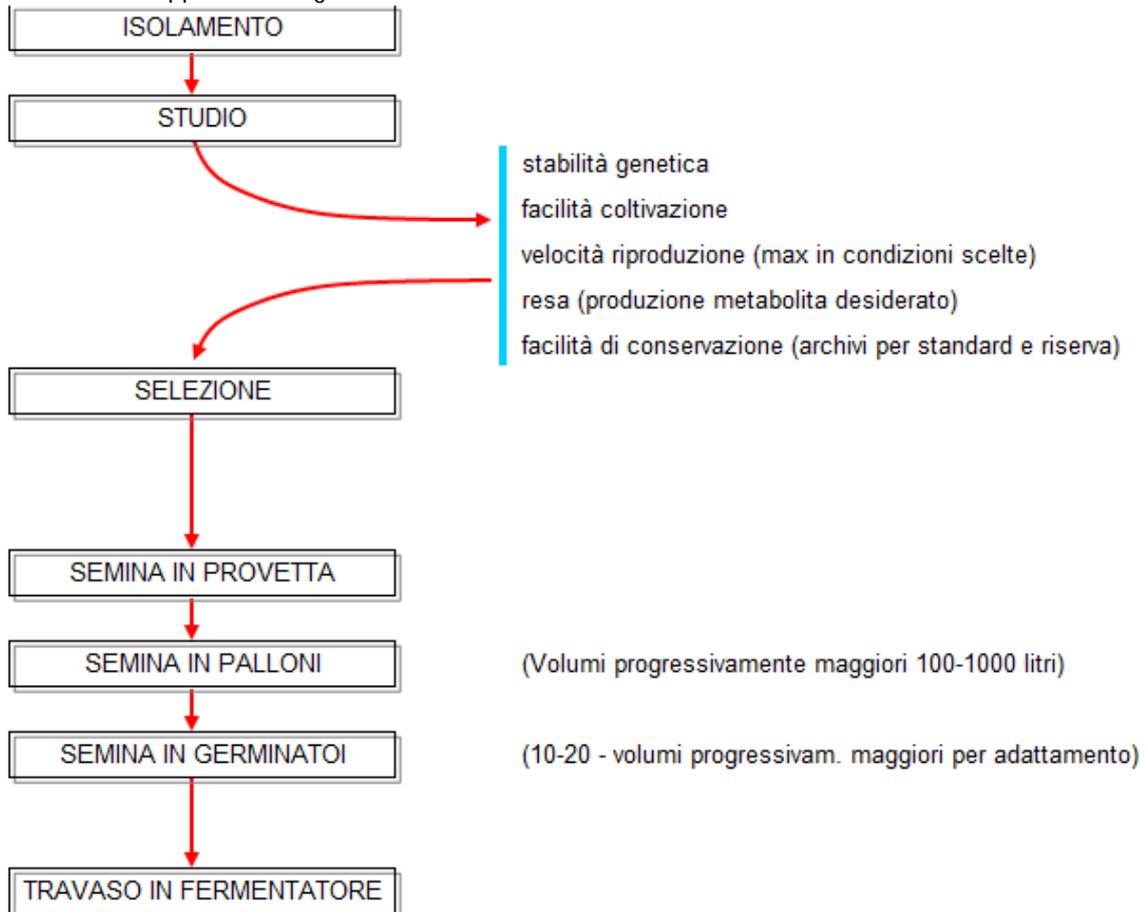
Il numero di batteri che muoiono supera esponenzialmente quello dei batteri che si riproducono. La popolazione della colonia decresce velocemente.

H – Fase di sopravvivenza

Rappresenta la capacità di una determinata specie di restare vitale per un certo periodo di tempo in condizioni sfavorevoli. I tempi di sopravvivenza variano molto. Per la maggior parte dei batteri dura uno o due giorni, ma alcune specie possono restare in vita anche per qualche mese.

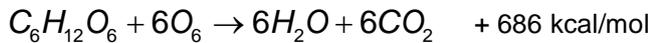
Preparazione dell'inoculo

Trattamento del ceppo di microrganismi.



Respirazione Aerobia

La respirazione aerobia è il processo catabolico in cui il substrato ridotto di partenza (generalmente il glucosio) viene completamente ossidato. Il recettore ultimo degli elettroni e dell'idrogeno del substrato è l'ossigeno che viene ridotto ad acqua.



La reazione avviene in tre fasi, con l'ausilio di diversi cofattori:



Nella glicolisi avviene secondo una sequenza di reazione denominata via E.M.P (Emden- Meyerhof-Parnas).

Grazie all'azione di diversi enzimi, la molecola del glucosio viene spezzata in due molecole di acido piruvico, in questo modo si producono 2 molecole di ATP e 2 di NADH.

Le molecole di acido Piruvico vengono poi decarbossilate ed attivate da un complesso enzimatico che le lega al Coenzima A.

In questa fase vengono prodotte 2 molecole di NADH.

Infine le molecole di acetilcoenzima A subiscono una serie di reazioni denominata ciclo di Krebs o degli acidi tricarbossilici.

La prima reazione consiste nel legare l'acetile all'acido succinico formando l'acido citrico.

Al termine del ciclo di Krebs l'acetile risulta demolito in acqua e anidride carbonica con la produzione di 2 molecole di ATP, 6 molecole di NADH e 2 molecole di FADH₂.

Ogni molecola di NADH può produrre 3 molecole di ATP, mentre ognuna di FADH₂ ne può produrre 2.

Quindi dalla ossidazione di una molecola di glucosio vengono prodotte 38 molecole di ATP, pari appunto a 686 kcal/mol.

Fermentazioni

Si definisce fermentazione un processo catabolico in cui l'accettore finale di idrogeno ed elettroni è costituito da un composto organico.

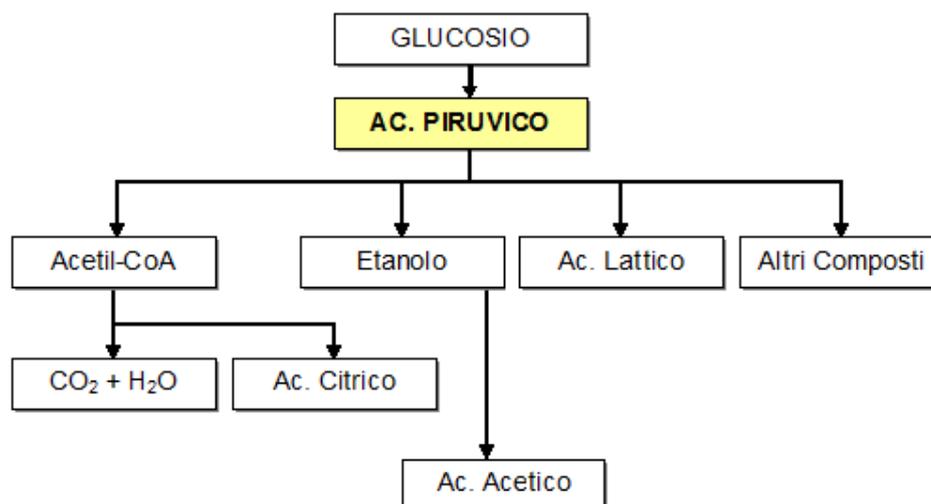
La produzione di ATP, e quindi la resa energetica, è inferiore a quella della respirazione.

Esistono numerosi tipi di fermentazione, effettuate da microrganismi diversi.

Esse differiscono per il prodotto finale, per tutte quante però la catena ossidativa prevede come intermedio l'acido piruvico, come per la respirazione

Questa molecola è dunque il fulcro di tutti i processi catabolici del glucosio

Attualmente però, soprattutto in campo industriale, si tende ad usare il termine "fermentazione" come sinonimo di "bioconversione", ovvero di una reazione (o di una serie di reazioni) realizzata mediante biocatalizzatori (enzimi o cellule viventi)



Fermentatori

Fermentatore a lotti

Il CSTR è il tipo di fermentatore più diffuso. Si presta per processi discontinui, ovvero esso viene riempito con le materie prime e il biocatalizzatore all'inizio del processo, viene richiuso per far avvenire la biotrasformazione e viene svuotato e riaperto al termine di essa. I fermentatori a lotti possono variare per forma e dimensioni, ma sostanzialmente sono tutti costituiti dalle stesse parti

Furono introdotti negli anni 40 per la produzione su larga scala della penicillina quando si comprese che la fermentazione sommersa in un grande recipiente avrebbe funzionato e non sarebbe stato più necessario l'utilizzo di un gran numero di fermentatori a bottiglia.

Gli agitatori vennero introdotti negli anni 50 da J.H. Rushton che capì la necessità di disperdere l'ossigeno in tutta la massa il più omogeneamente possibile (Turbine Rushton).

Solo negli ultimi anni, grazie ad una migliore comprensione dei sistemi a 2 e 3 fasi, questi fermentatori stanno cedendo lentamente il passo ad altri modelli

Contenitore

Recipiente cilindrico con altezza pari a tre volte la larghezza. Capacità 10^5 - 10^6 litri. Materiale inerte (acciaio inox). Superfici lisce e senza angoli per evitare accumuli indesiderati di microrganismi o sostanze.

Il recipiente generalmente è circondato da un'intercapedine ad acqua con le funzioni di termostato, vista l'immissione di vapore e l'esotermicità dei processi.

Sistema di agitazione.

Asse centrale, collegato a rotore esterno, portante una serie di pale alternate e distanziate. Il loro numero e la loro forma variano in funzione delle dimensioni del fermentatore, delle condizioni operative e della massa da agitare. Per evitare la formazione di vortici e migliorare il mescolamento, sulle pareti dei fermentatori sono poste delle lamine dette frangiflutti.

Sistema di sterilizzazione.

Serve per impedire che sorga nel bioreattore alcun tipo di contaminazione. E' realizzato attraverso condutture che permettono l'immissione di vapore surriscaldato.

La zona di ingresso dell'asse di rotazione nel fermentatore rappresenta una discontinuità dove le contaminazioni sono più probabili. Per assicurare la sterilità si ricorre a getti di vapore direzionati oppure si fa in modo che la pressione all'interno del fermentatore sia leggermente superiore a quella esterna.

Sistemi di controllo

Rispetto ai parametri chimici e fisici più ricorrenti gli strumenti di misura e controllo sono:

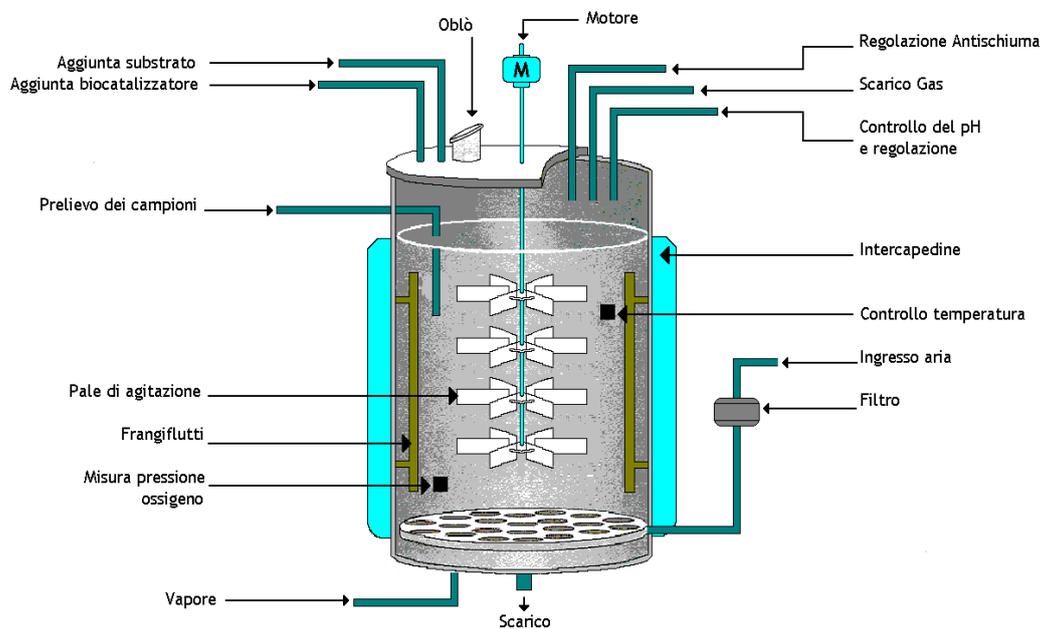
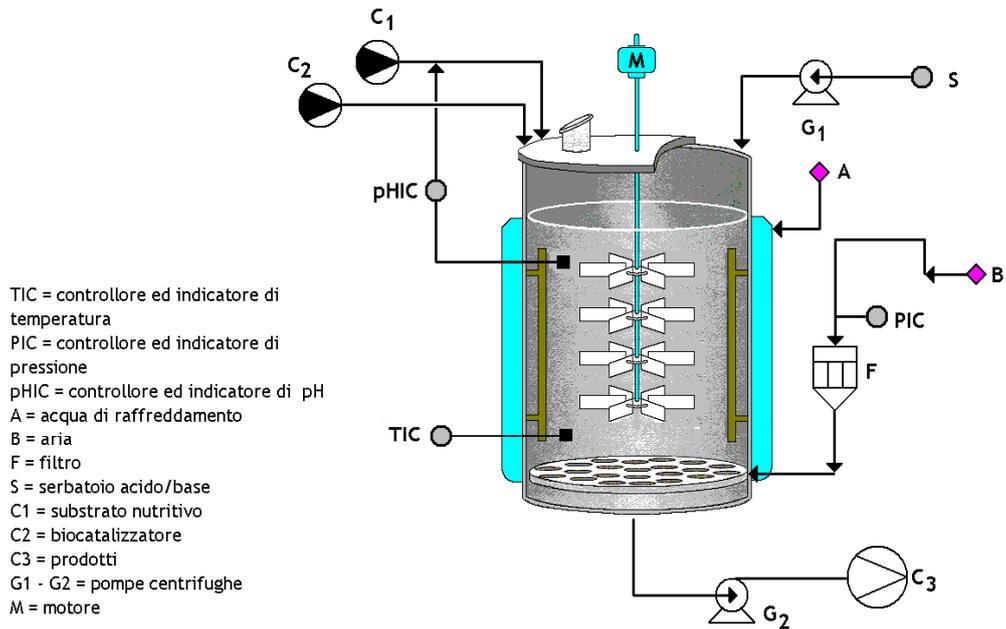
- TEMPERATURA termometri a bulbo, termocoppie o termistori inseriti nella massa fermentante e collegati con il sistema di termostatazione.
- PRESSIONE manometri collegati al reattore da un lato e ad apposite valvole di scarico dall'altro. Entrano in funzione se si supera un valore limite prestabilito (la pressione aumenta a causa della formazione di gas nel processo di fermentazione).
- VELOCITA' DI AGITAZIONE un tachimetro, un wattmetro o un dinamometro a torsione collegati al sistema di agitazione. Generalmente questi parametri regolano anche la densità della massa fermentante.
- TORBIDITA' (della biomassa) un nefelometro o un turbidimetro
- LIVELLO DI SCHIUMEGGIAMENTO misuratori di capacità o conducibilità elettrica collegati a valvole che permettono, oltrepassato il valore soglia preimpostato, l'immissione di sostanze che abbattano la schiuma
- pH elettrodo a vetro collegato con le valvole dei serbatoi acido-base
- CONCENTRAZIONE OSSIGENO O ALTRE SOSTANZE DISPERSE NELLA BIOMASSA elettrodi specifici o strumenti ottici la cui risposta è collegata ai relativi sistemi di controllo dell'immissione.
- CONCENTRAZIONE CELLULARE o fluorimetro. Questo parametro è rilevabile solo con analisi in-line (tutte le precedenti erano on-line). I risultati dell'analisi forniscono, oltre alla misura delle cellule attive, anche il livello del loro metabolismo e permettono interventi correttivi con meccanismi di retroazione (feed-back)

Fino a qualche anno fa gli investimenti nell'industria biotecnologica erano prevalentemente finalizzati alle ricerche per il miglioramento genetico dei ceppi microbici.

La tendenza attuale invece è di concentrarsi sullo studio della capacità di conduzione del processo, cioè sull'efficacia dei controlli e sulla loro ottimizzazione.

Per realizzare questo obiettivo è necessario che tutte le verifiche concorrano a mantenere sul valore desiderato la velocità di crescita delle cellule con il corrispondente livello metabolico, più che controllare i segmenti dell'impianto di produzione relativi ai singoli parametri.

FERMENTATORE A LOTTI



Reattori in continuo

Rispetto alle tecniche di produzione i fermentatori si distinguono in impianti a lotti (come quello visto sopra) e in continuo.

Un fermentatore in continuo si realizza con modifiche su quello a lotti che incidono sia sull'immissione delle sostanze nutritive e sull'uscita dei prodotti, sia sui controlli (per garantire la continuità del flusso e del mescolamento).

Se il controllo si esercita attraverso la misura della torbidità del flusso in uscita il bioreattore viene detto turbidostato, se invece si esercita sul flusso in entrata si dice chemiostato (si controlla il parametro nutritivo limitante).

In un processo continuo il problema fondamentale è quello di non diminuire la concentrazione di biocatalizzatore rispetto alla continua immissione di materia prima e sottrazione di prodotto.

La conservazione della quantità di biocatalizzatore può essere realizzata in due modi:

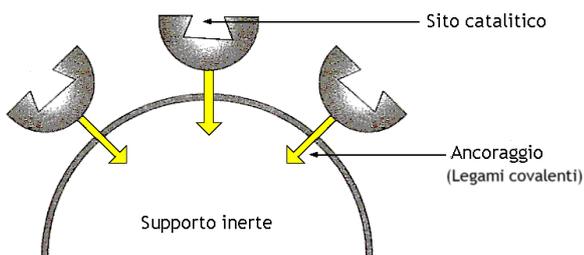
- o Riciclaggio. (Ci sono degli inconvenienti: separazione biocatalizzatore dal resto della massa, possibilità di deterioramento)
- o Immobilizzazione su supporto inerte. Si può fare bene se il biocatalizzatore è un enzima. Esistono diverse tecniche (interazione con legami covalenti deboli, adsorbimento su matrice solida, reticolazione, inclusione in gel, incapsulazione in materiale polimerico).

Queste ultime sono state sviluppate perchè consentono un notevole abbattimento di costi (non si perde biocatalizzatore, non ci sono operazioni di separazione biocatalizzatore-prodotto). L'immobilizzazione su supporto inoltre concentra il biocatalizzatore in siti bloccati, ne aumenta l'attività e quindi l'efficienza.

Queste tecniche sfruttano interazioni chimiche e fisiche fra enzimi o cellule e supporti inerti insolubili in acqua.

I supporti possono essere costituiti da sostanze naturali o sintetiche, sia inorganiche che organiche. Sono usati ampiamente il carbone attivo, l'amido, polimeri di varia natura, allumina, gel di silice, sabbia e pomice.

Vediamo i più comuni sistemi di ancoraggio.

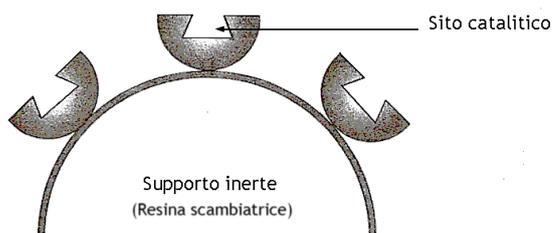


Interazioni covalenti deboli:

consistono in legami covalenti reversibili attuati mediante gruppi funzionali non coinvolti nell'attività catalitica,

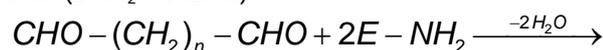
Assorbimento su matrice solida

Si realizza con legami più deboli rispetto al precedente, mescolando al supporto una soluzione contenente gli enzimi. Si usano come supporti resine scambiatrici che rilasciano in soluzione i loro ioni e trattengono al loro posto gli enzimi grazie ad interazioni elettrostatiche



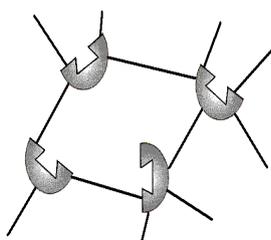
Reticolazione

Si formano sostanze reticolate per reazione degli enzimi con molecole polifunzionali, a es. (E-NH₂ = enzima)



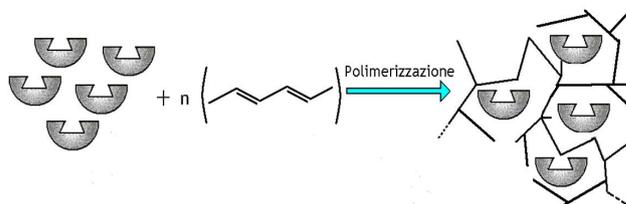
Reticolare gli enzimi significa limitarne i gradi di libertà e "costringerli" all'attività.

Tale effetto viene esaltato se la reticolazione viene fatta avvenire su supporto solido, previo adsorbimento dell'enzima.

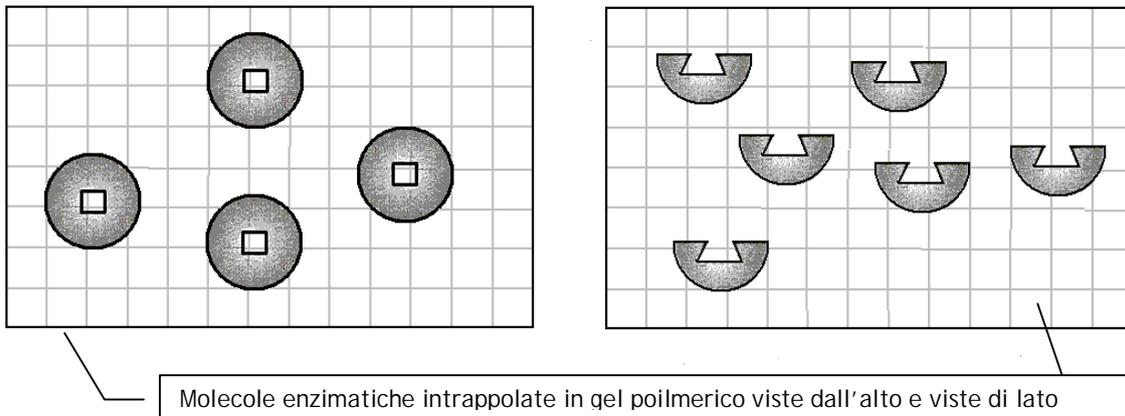


Inclusione in gel

Si realizza mescolando prima la soluzione con un opportuno monomero e provocando poi nel sistema la polimerizzazione. Gli enzimi rimangono così inglobati nella massa della resina polimerizzata.



Il rendimento della matrice attiva così ottenuta è tanto più alto quanto mediamente i pori del polimero hanno un diametro appena inferiore alle dimensioni dell'enzima che deve poter sporgere il sito catalitico al di fuori della massa polimerica.

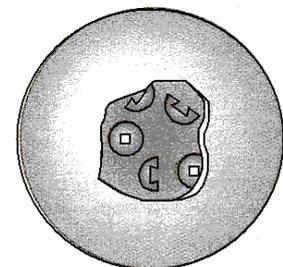


Tra i sistemi descritti risulterà più efficace rispetto al processo in esame quello che presenterà la stabilità maggiore all'ancoraggio del biocatalizzatore nelle condizioni operative (portata e velocità degli effluenti soprattutto).

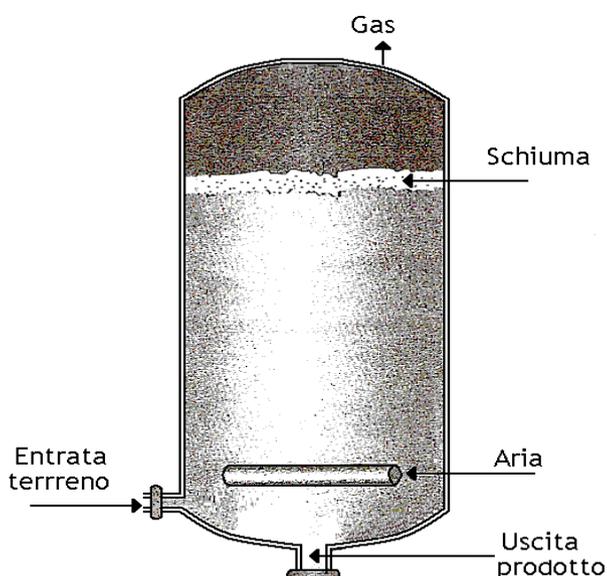
La tecnica a lotti risulta ancora più vantaggiosa di quella in continuo rispetto al mantenimento di un ambiente asettico, alla possibilità di effettuare un maggior numero di controlli di qualità e, quindi, di intervenire durante il processo per migliorare le condizioni operative. Inoltre un impianto a lotti può essere facilmente riconvertito per altre produzioni. Viceversa la tecnica in continuo può offrire, a parità di dimensioni di installazione, un volume di produzione maggiore e può essere utilizzata ai fini di una maggiore efficacia rispetto a particolari trattamenti, come quello dei liquami, mentre offre minori garanzie per quanto riguarda controlli e contaminazioni.

Incapsulazione

Consiste nel trattenere gli enzimi in soluzione entro microcapsule di materiale polimerico. Le microcapsule si lasciano attraversare dal substrato in entrata e dal prodotto in uscita in modo tale che l'attività metabolica avvenga soprattutto al loro interno (in modo amplificato per l'elevata concentrazione)



Air Lift



Il punto debole dei sistemi ad agitazione meccanica è costituito dalla giunzione tra l'asse di rotazione e l'ingresso del recipiente a causa della possibilità di contaminazione.

I sistemi ad agitazione ad aria (air lift) presentano un'unica soluzione per i problemi di immissione d'aria e di agitazione della massa. L'aria immessa deve essere sterile e tali sistemi, proprio per la continua immissione di gas, richiedono che il bioreattore si sviluppi con un rapporto massimo di 6 a 1 tra altezza e diametro della sezione della base e con capacità di gran lunga superiori a quelle previste per i sistemi ad agitazione meccanica (fino a tre milioni di litri).

L'aria sterile viene immessa dal basso e, man mano che si mescola con la massa, genera strati a densità diversa: tale gradiente di concentrazione provoca il continuo movimento e rimescolamento della massa.

Anche nei fermentatori air lift sono presenti sistemi coadiutori, che in genere consistono in tubi sommersi all'interno della massa ed adibiti alla circolazione del fluido.

Funzionamento del bioreattore

Il reattore è riempito per 3/4;

Nella testa tende a formarsi schiuma controllata tramite un agitatore rompischiuma o con l'uso di agenti antischiuma.

Massima pressione tollerata: 3.8 – 4.1 bar

Massima temperatura tollerata 150 – 180 °C (si sterilizza solitamente a 121,5 °C)

Deve tenere il vuoto per evitare "implosioni" (depressione nella fase di raffreddamento dopo sterilizzazione)

Non ci devono essere zone interne difficili da raggiungere (anfratti, cavità) nelle fasi di pulizia e sterilizzazione

Di solito il reattore è rivestito con una camicia isolante esterna

(controllo temperatura, smaltimento calore ...)

La solubilità dell'ossigeno in acqua

La fermentazione aerobica è il metodo di elezione per la produzione di prodotti nell'industria biotecnologica.

Molti enzimi, antibiotici, molecole biochimiche, diagnostici e molecole terapeutiche sono prodotte usando bioreattori aerobi. Ciò non toglie che importanti prodotti siano comunque ottenuti mediante processi anaerobici (End- products).

Fornire ossigeno a cellule aerobiche ha sempre rappresentato una significativa sfida per i tecnologi della fermentazione. Ciò deriva dal fatto che l'ossigeno è molto poco solubile in acqua.

Il saccarosio, una classica fonte di carbonio ed energia per la crescita di microrganismi, ad esempio è solubile in acqua fino a 600 g/l.

La solubilità dell'ossigeno a 4°C in acqua pura è solo 8 mg/l.

Per peggiorare le cose, teniamo presente che la solubilità dell'ossigeno:

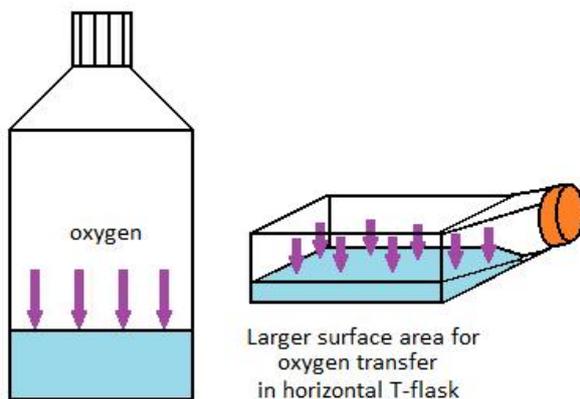
- Diminuisce con la temperatura e in genere i microrganismi (mesofili) hanno un optimum di crescita tra 25 e 40 °C
- Diminuisce con l'aumento dei sali disciolti in acqua e la presenza di Sali ed altri composti organici è fondamentale nella preparazione di un terreno di coltura capace di sostenere la crescita
- Diminuisce al diminuire della pressione (legge di Henry).

Per questo motivo vengono, come visto, adottati diversi sistemi di agitazione della biomassa.

Nelle colture statiche (standing cultures) invece viene impiegata poca o nessuna energia per l'agitazione.

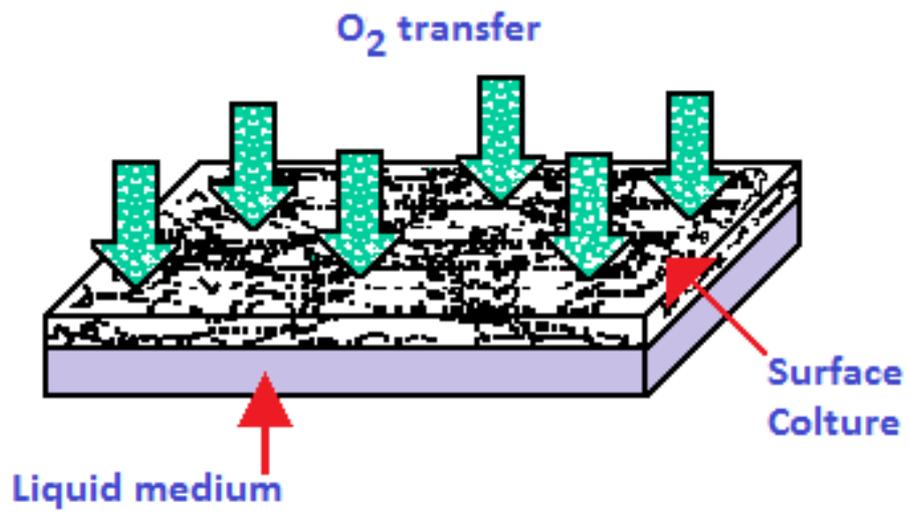
L'aerazione dipende solo dalla capacità di trasferimento dell'ossigeno tra la fase aerea e quella della superficie liquida della coltura.

Anche le fiasche (flasks) usate per le piccole colture di cellule eucariotiche sono un esempio di standing culture. In questo caso le T-flasks sono normalmente incubate orizzontalmente allo scopo di aumentare la superficie di scambio e migliorare il trasferimento dell'ossigeno.



Peraltro le standing cultures non sono solo di utilizzo di laboratorio.

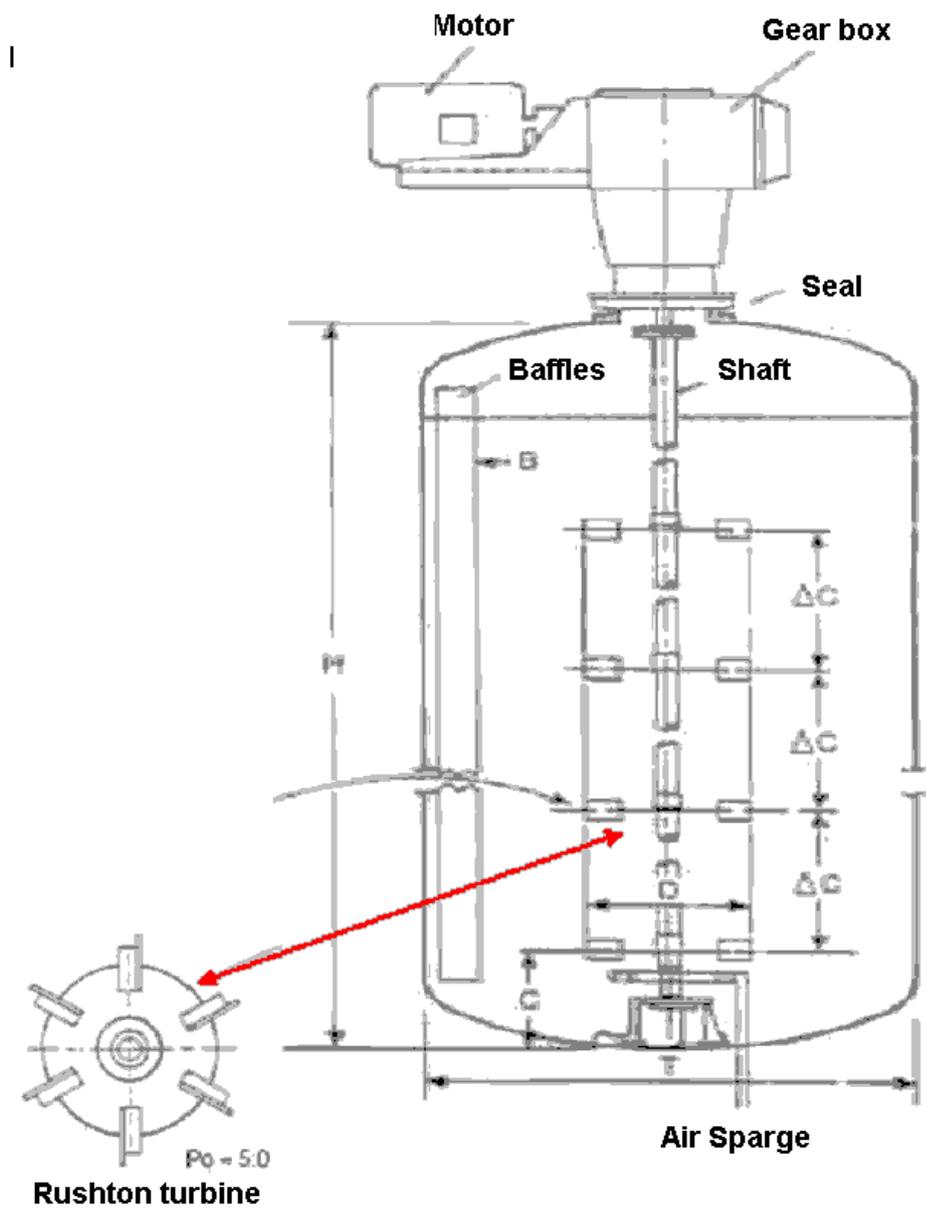
Ad esempio l'acido citrico è prodotto usando una tecnica di coltura in superficie. In queste colture l' *Aspergillus niger* (un fungo) cresce sulla superficie di un terreno liquido posto in grandi vassoi poco profondi. Il terreno non è aerato, né aggiunto di gas o agitato.



Fotografia dell'interno di un fermentatore CSTR



Sezione Fermentatore CSTR con turbina Rushton



turbina Rushton (girante con distribuzione di gas)

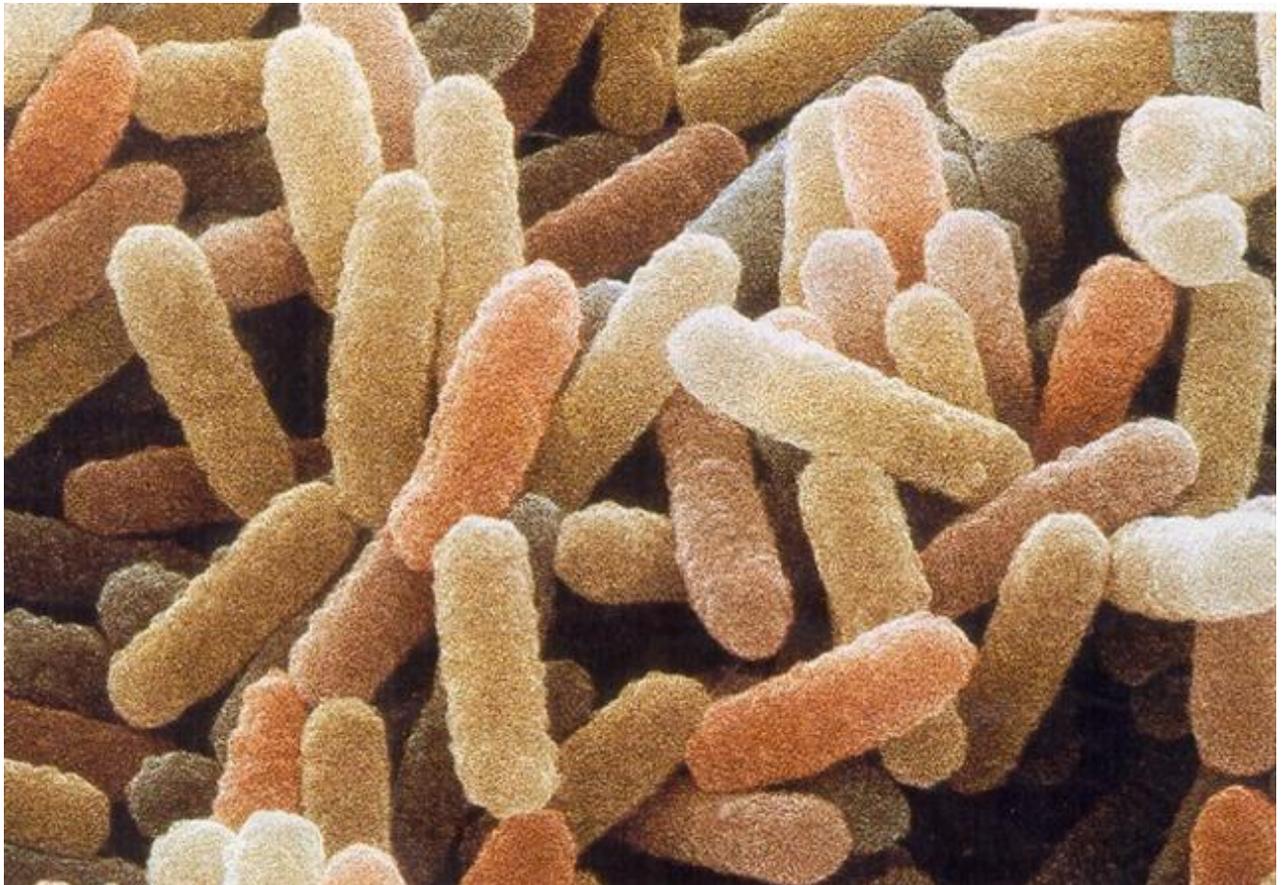
Fotografie al Microscopio di Microrganismi

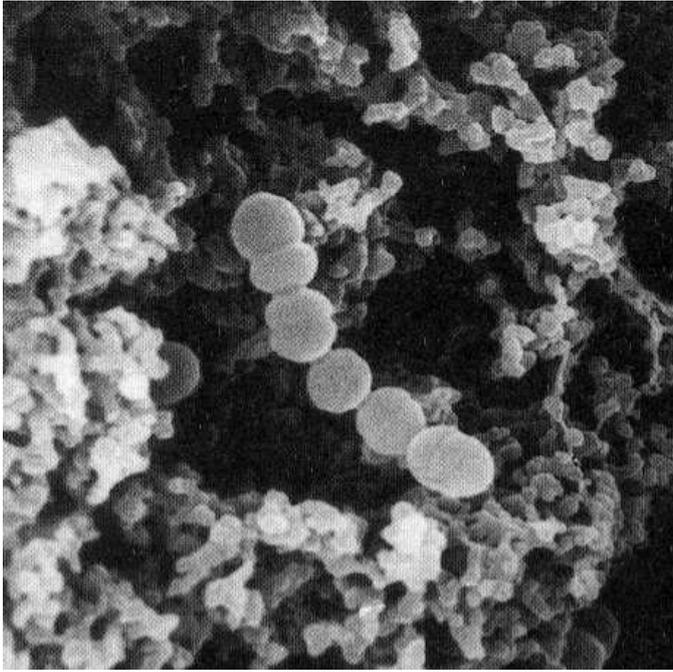
In alcune fotografie i colori sono alterati per mettere in evidenza le parti dei microrganismi.



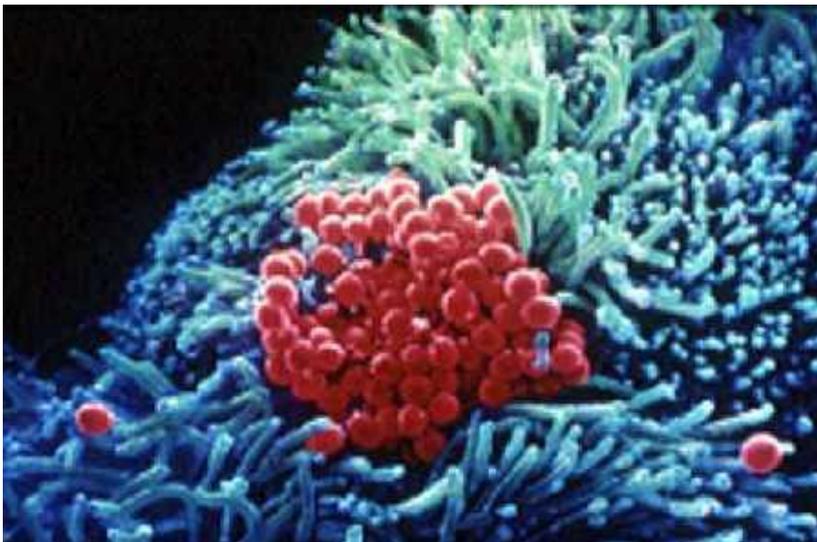
1. Capsula di Petri con alcune colture batteriche

2. Batteri - bacilli

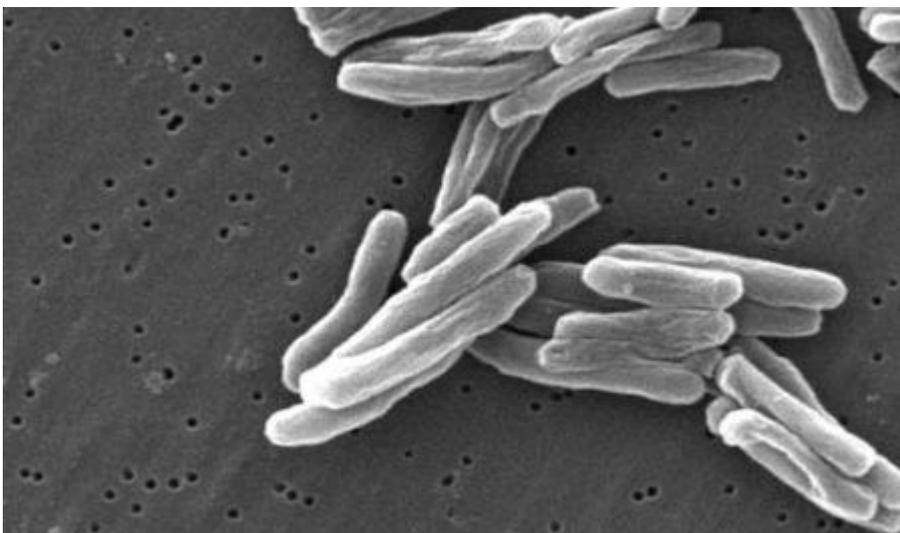




3. *Streptococcus thermophilus*
microorganismo termofilo (temperatura
ottimale di crescita fra 37 e 42°C).
Presente in molte colture naturali per
produzione di formaggi (Asiago, Provolone,
Mozzarella, Gruyere, Emmenthal, etc.).
Insieme a *Lactobacillus delbrueckii* subsp.
bulgaricus, uno dei due componenti della
microflora dello yoghurt



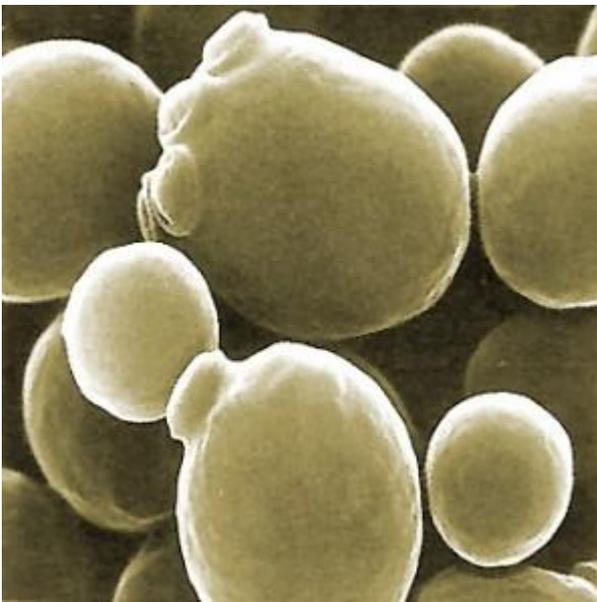
4. Colonia di *Staphylococcus*
Aureus sulle cellule epiteliali
della trachea (in rosso –
fotografati con Microscopio
Elettronico a Scansione [SEM])



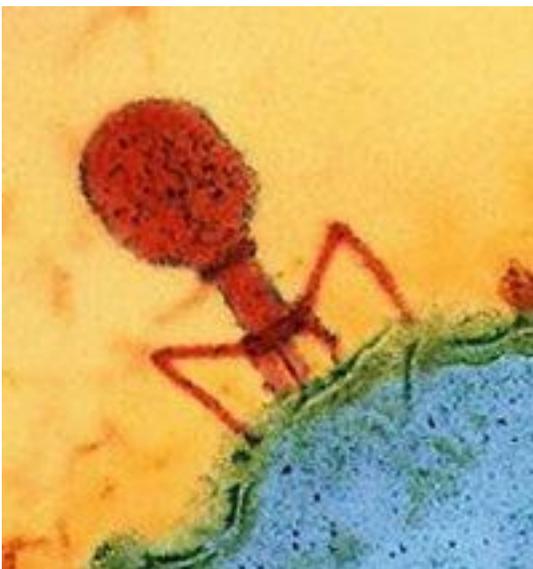
5. Bacillo di Koch
(tubercolosi)



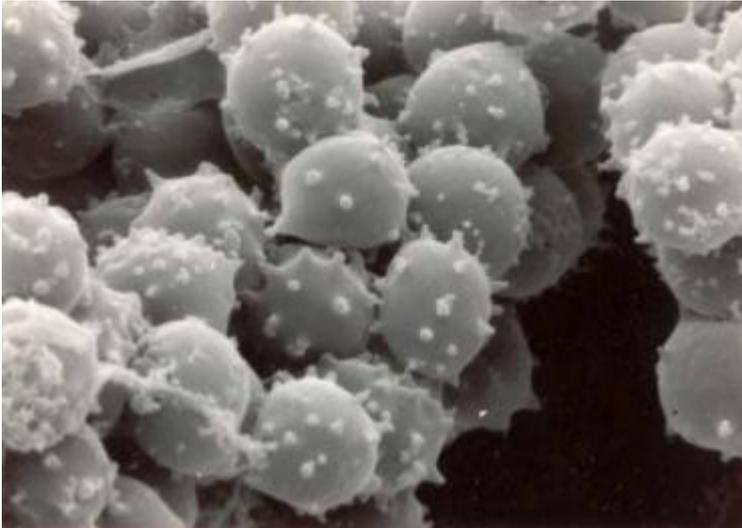
6. Aspergillus – Muffa
Questa particolarità cresce su alghe alle isole Bahamas. E' usata per produrre un antibiotico [foto SEM]



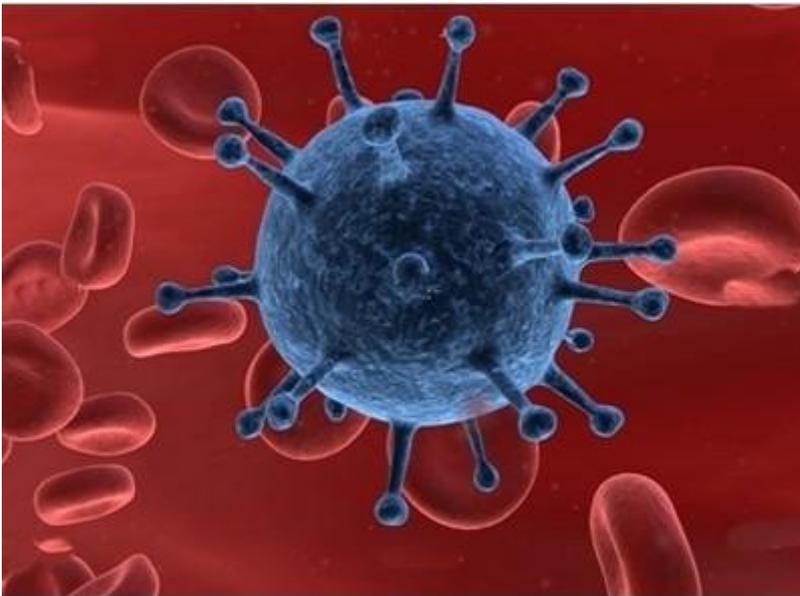
7. Saccharomyces
Cerevisiae



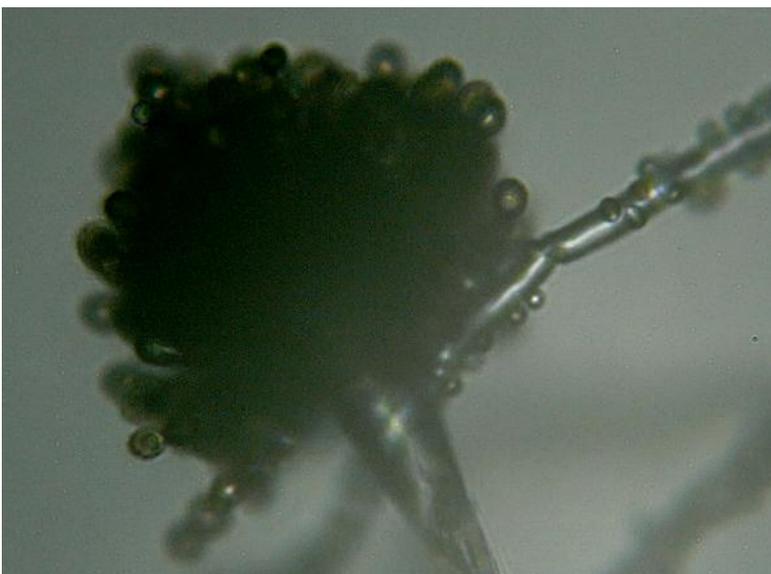
8. Virus batteriofago



9. Virus Influenza h1n1



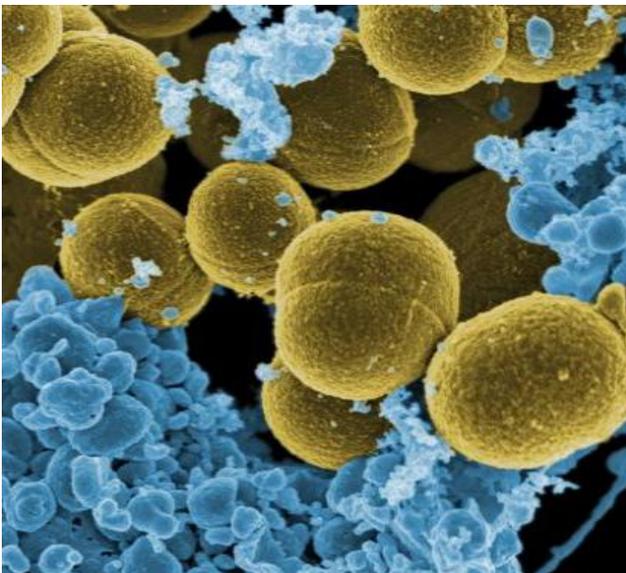
10. Retrovirus HIV



11. Aspergillus Niger – Muffa del pane



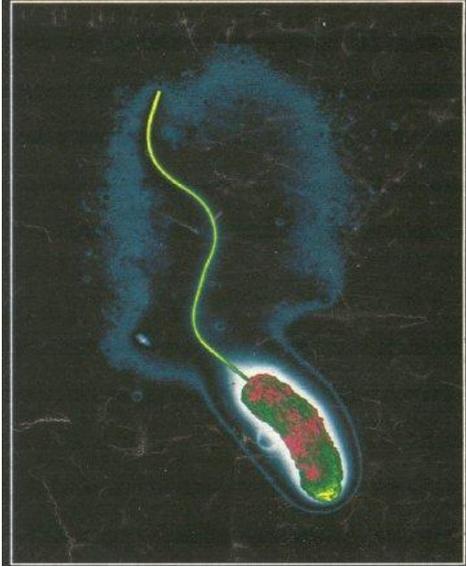
12. Salmonella



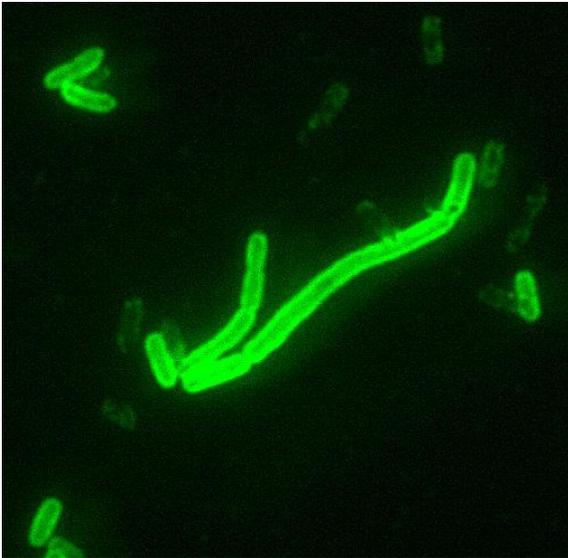
13. Staphylococcus aureo



14. Escherichia coli



15. Vibrione colerico



16. Yersinia pestis

Etanolo da fermentazione

L'etanolo può essere prodotto per via chimica (idratazione dell'etilene) o per via fermentativa. Quest'ultima scelta è motivata soprattutto dall'economicità delle materie prime costituite da eccedenze agricolo-industriali. L'etanolo di fermentazione è infatti il risultato dell'attività metabolica di diverse specie di microrganismi a spese di sostanze zuccherine, amidacee e ligneo-cellulosiche, generalmente di scarto.

Materie prime

Nella tabella seguente vengono riportate le più diffuse fonti di materie prime unitamente ai valori medi delle percentuali di zucchero in esse contenute e alla resa in etanolo (litri di alcol su tonnellata di materia prima).

MATERIA PRIMA	CARBOIDRATI	% ZUCCHERI	RESA (litri/ton)
Frutta	Glucosio fruttosio	Variabile	Variabile
Canna da zucchero	Saccarosio	16	70
Barbabetola	Saccarosio	16	100
Patata	Amido	75	110
Grano	Amido	70	340
Mais	Amido	70	360
Residui lavoraz. Carta e legno	Cellulosa, emicellulosa, lignina	Bassa	Basso
Residui erbacei	Cellulosa, emicellulosa	Bassa	Basso

I microrganismi operanti la fermentazione generalmente hanno bisogno di disporre di D-glucosio come sostrato iniziale. Per cui, fatta eccezione per la frutta, è necessario effettuare pretrattamenti sulle materie prime.

Barbabetole e canna da zucchero sono sottoposte ad estrazione a caldo in acqua. Si ottiene il cosiddetto melasso, miscela costituita essenzialmente da saccarosio. Previa diluizione ed aggiustamento del pH, il discaccaride viene idrolizzato a glucosio e fruttosio (processo di inversione, perchè in esso si inverte l'angolo di rotazione della luce polarizzata). Infine vengono immessi fattori di crescita ed eliminati inibitori per ottimizzare la successiva attività microbica.

Il grano, il mais e le patate vengono sottoposti a cottura fornendo così l'amido in sospensione gelatinosa (i cereali vanno prima però macinati). L'amido subisce l'idrolisi enzimatica da parte delle α e β -amilasi prima e della maltasi successivamente. Questi enzimi possono essere introdotti nella gelatina mediante l'orzo germinato (malto).

Più laboriosi sono i pretrattamenti sui residui di lavorazione della carta e del legno, nonché dei residui erbacei e paglia. Il loro costo è però compensato dalla maggiore economicità del materiale di partenza.

Dopo un'iniziale triturazione e macinazione, i materiali devono essere idrolizzati. Si può operare sia per via chimica che per via enzimatica. La via chimica (acido solforico o anidride solforosa) viene preferita se nella materia prima è presente la lignina, ma ha rese più basse (circa il 4 %). La via enzimatica si avvale di cellulasi, presenti in numerose specie microbiche, fatte agire su una sospensione colloidale. Le rese arrivano a circa il 50% del solido iniziale.

Microrganismi e vie metaboliche

I microrganismi usati in queste fermentazioni appartengono ai generi *Saccaromyces* e *Candida*.

Recentemente però sono state isolate e studiate alcune specie batteriche termofile (*Clostridium*, *Thermomonospora*) in grado di agire direttamente sulla cellulosa.

La fermentazione del glucosio a etanolo può essere riassunta nella seguente reazione



che ovviamente descrive solo lo stadio iniziale e finale di una serie di reazioni.

La prima parte di queste costituisce la glicolisi secondo il ciclo di Embden-Meyerhof-Parnas (EMP) e conduce all'acido piruvico, mentre la fase successiva è una idrogenazione enzimatica



Tutto il processo avviene in anaerobiosi ed ogni suo stadio è catalizzato da un enzima specifico.

Impianto di produzione

Il melasso e gli altri materiali contenenti glucosio costituiscono i substrati della fermentazione alcolica e vengono chiamati anche mosto.

Prima di essere seminato il mosto viene arricchito di fosfati e sali di ammonio che hanno sia la funzione di favorire la crescita microbica sia di esaltare il metabolismo.

Il pH viene regolato a 4,5 e la temperatura a 20°

La semina viene effettuata con il lievito madre, ottenuto per ingrandimenti successivi partendo da una coltura in provetta, nella misura del 5 % in volume del mosto.

Le condizioni di anaerobiosi vengono raggiunte riempiendo il fermentatore al massimo possibile e stabilizzate sia dall'emissione di anidride carbonica (che sale) sia dalla precipitazione sul fondo del reattore dei microrganismi.

Dopo la fermentazione il prodotto viene centrifugato e la massa cellulare reimpressa nel bioreattore.

Il liquido viene preriscaldato in uno scambiatore di calore quindi passa ad una colonna di distillazione.

La frazione di testa contiene l'azeotropo alcol-acqua al 95 % circa.

La frazione di fondo in parte viene inviata di nuovo al fermentatore (via scambiatore di calore).

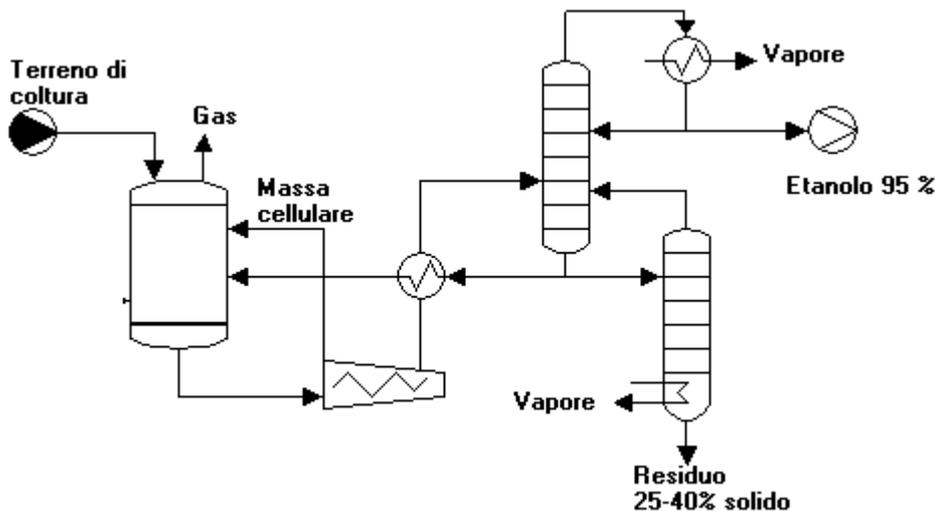
In parte viene immessa in una seconda colonna di distillazione.

Da questa colonna esce una frazione di testa arricchita in vapori di etanolo che viene rinviata alla prima colonna, dove funge da fluido di riscaldamento.

Il residuo di fondo invece sono gli scarti.

Questo è l'impianto classico. Ne esistono altre varianti che si differenziano per il tipo di fermentatore usato o per il processo di distillazione.

Nello schema sottostante non sono rappresentati i pretrattamenti

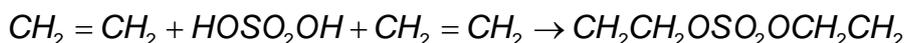


Alcol etilico – Vie Sintetiche a partire dall'etilene

L'idratazione dell'etilene può avvenire per via indiretta, tramite l'acido solforico, o per via diretta con acqua in presenza di catalizzatori. La prima via è ormai da considerarsi obsoleta.

Idratazione via H₂SO₄

Consiste nel far reagire l'etilene con acido solforico concentrato, si formano in questo modo solfato di di-etile e idrogenosolfato di etile secondo un ben noto meccanismo di addizione elettrofila. Entrambe le reazioni sono esotermiche.



I solfati vengono successivamente decomposti con acqua formando alcol etilico e acido solforico diluito. Quest'ultimo, dopo concentrazione, viene reimmesso in circolo.

Nel processo si forma sempre come sottoprodotto l'etere dietilico (CH₃CH₂OCH₂CH₃) per reazione fra l'etanolo e il solfato acido di etile. La separazione di questo prodotto non presenta difficoltà vista l'elevata differenza fra i punti di ebollizione (alcol 78,3°C etere 34,5°C) e la non formazione di azeotropi.

Nell'impianto l'etilene gassoso viene assorbito in ac. solforico controcorrente (P 20-25 atm, T 60-75°C). E' necessario un circuito refrigerante poichè la reazione è esotermica. Il prodotto passa in un reattore a 2 atm in modo da liberare e riciclare l'etilene disciolto, L'estere invece passa alla sezione idrolisi seguita da una colonna di distillazione in cui si separano etanolo e etere. Segue un lavaggio in controcorrente con NaOH (per neutralizzare l'acido trascinato), il raffreddamento e la condensazione. Il distillato contiene H₂O, etanolo e etere. In una prima colonna si ha una distillazione estrattiva (l'etere non è solubile in acqua) e in una seconda si ha la rettifica.

Idratazione diretta

L'etilene viene mescolato con il vapore d'acqua e fatto passare direttamente su un catalizzatore solido.

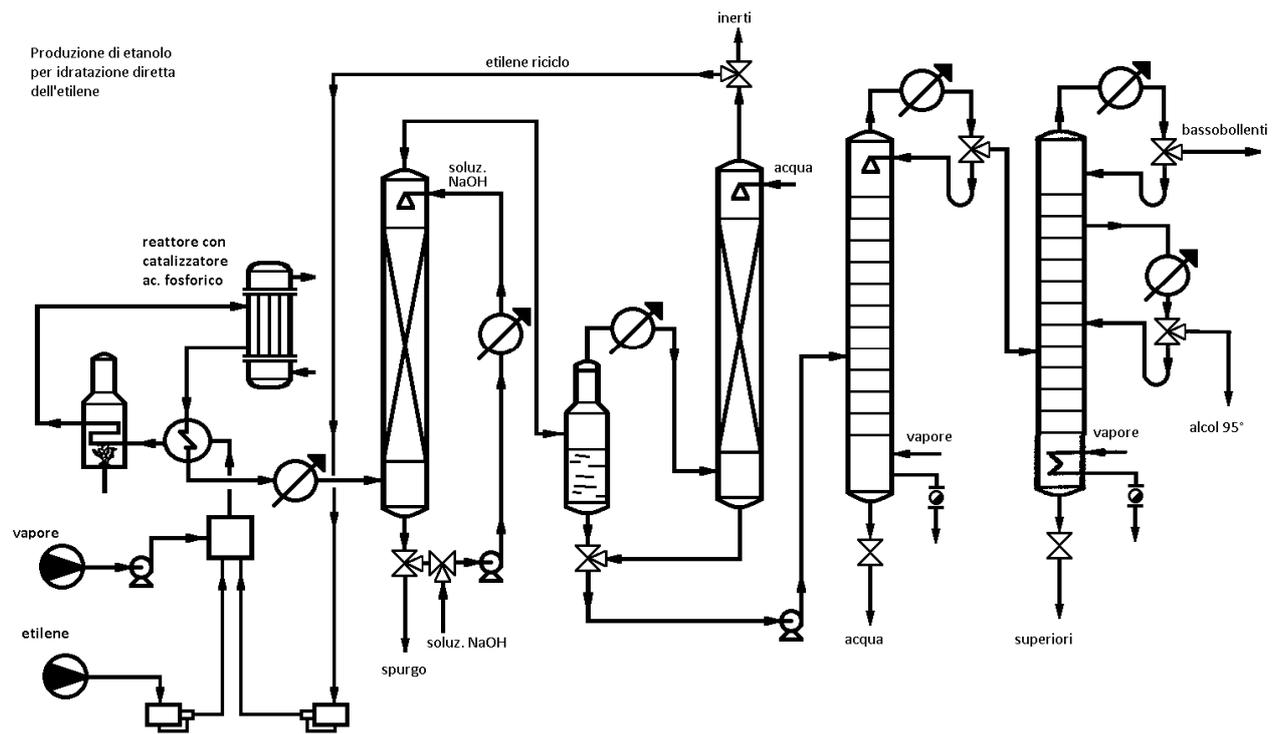
La reazione è esotermica e comporta una riduzione di volume, quindi è favorita a T basse e P elevate. Per non abbassare troppo la velocità di reazione si lavora a 260-300°C e a 65-70 atm.

Il catalizzatore è acido fosforico assorbito su supporto siliceo. Nel reattore il catalizzatore è disposto in numerosi tubi entro i quali passano i gas.

Si hanno anche reazioni secondarie con formazione di etere dall'alcol e di acetaldeide dall'etilene (presente come impurezza).

L'impianto deve prevedere anche un lavaggio con NaOH (per neutralizzare i prodotti) e il riciclo dell'etilene (che viene separato dai prodotti vaporizzandolo mediante riduzione di pressione e in seguito lavato con acqua per asportare l'alcol rimasto). L'ultima fase di lavorazione è la distillazione frazionata che separa le impurezze bassobollenti e altobollenti dall'azeotropo etanolo-acqua (95%).

Per ottenere etanolo anidro è necessario un ulteriore processo (non raffigurato nell'impianto) che prevede la formazione di un azeotropo ternario con benzene oppure il passaggio del vapore di etanolo su zeoliti.



Confrontare questo impianto con quello di produzione di etanolo per via fermentativa ed evidenziarne le differenze sostanziali

Acido Lattico

Per produzione biotecnologica dell'acido lattico si intende la trasformazione completa del glucosio nel solo acido lattico (escludendo quindi vie eterofermentative) in modo da ottenere rese vicine al del 100%.

In realtà, anche se la fermentazione lattica si considera terminata quando il tasso di zucchero scende sotto lo 0,1 %, il rendimento in acido lattico arriva al massimo al 95% perchè parte del glucosio viene utilizzato dalla cellula per la sua attività metabolica.

L'acido lattico viene utilizzato come conservante e aromatizzante nell'industria alimentare, come mordente nell'industria tessile e per la concia delle pelli, come monomero nell'industria della plastica(biopolimero PLA).

La produzione biotecnologica dell'acido lattico si basa sull'azione di alcuni batteri appartenenti al genere Lactobacillus.

Le materie prime più comuni sono il melasso, il siero di latte e prodotti amidacei vari.

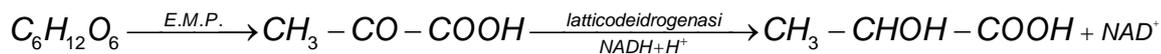
Il bacillo più usato è il *Lactobacillus delbrueckii*, termofilo (50°C le condizioni ottimali) e anaerobio facoltativo.

Il suo metabolismo fornisce una resa considerevole in acido lattico ma presenta due inconvenienti: è molto esigente dal punto di vista nutrizionale ed è sprovvisto di enzimi amilasi.

Inoltre la produzione di acido lattico provoca un abbassamento del pH e la progressiva inibizione dell'attività cellulare del batterio stesso.

Per cui il terreno di coltura per ottenere le condizioni ottimali deve contenere: glucosio 15% circa, 0,25% di idrogenofosfato d'ammonio, 0,3-0,4 % di malto e 10% di CaCO₃.

Partendo dal glucosio, la fermentazione omolattica segue inizialmente il ciclo EMP come la fermentazione alcolica. Il seguito il carbonile dell'acido piruvico viene idrogenato dall'azione dell'enzima latticodeidrogenasi.



I bioreattori usati sono simili a quelli della fermentazione alcolica

Al termine della fermentazione la biomassa viene scaldata ad 80° per inattivare tutti i batteri presenti. La massa cellulare viene poi separata per filtrazione o decantazione. La soluzione così ottenuta viene chiarificata per adsorbimento su carboni attivi, concentrata e addizionata di acido solforico in modo da far precipitare tutto il calcio e formare l'acido lattico. Infine si filtra e si concentra la soluzione sino al valore desiderato.

Acido Citrico

L'acido citrico è utilizzato nelle industrie alimentari (come acidificante, aromatizzante e antiossidante) in quelle farmaceutiche (per la vitamina C, acido ascorbico) e in quelle delle plastiche, delle vernici e dei detersivi (come complessante).

Gli attuali processi biotecnologici hanno innalzato notevolmente le rese (70-80% rispetto al glucosio utilizzato) e soppiantato la produzione tradizionale basata sull'estrazione dagli agrumi.

I microrganismi utilizzati in questi processi fermentativi sono muffe (*Aspergillus niger*) e lieviti (*Candida lipolytica*). Devono provenire da ceppi selezionati per ottenere le rese massime in acido citrico.

L'acido citrico infatti non è un prodotto metabolico finale bensì un intermedio del ciclo di Krebs. Si deve quindi operare in condizioni controllate per interrompere il ciclo nel punto voluto limitando le reazioni successive che portano alla trasformazione dell'acido citrico.

La materia prima più utilizzata è il melasso. La *Candida Lipolytica* è però in grado di metabolizzare anche le n-paraffine e derivati del petrolio con pochi atomi di C. L'*Aspergillus* invece, essendo provvisto di amilasi, è in grado di utilizzare anche sostanze amidacee.

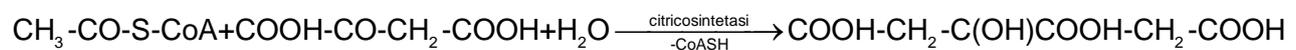
Il melasso deve essere pretrattato per arrivare ad una composizione controllata.

E' infatti necessario:

- Deionizzare la massa zuccherina rispetto ad alcuni ioni metallici
- Mantenere la concentrazione zuccherina fra il 15 e il 20 %
- Tamponare il pH a circa 3
- Aggiungere piccole quantità di fosfati di K e ammonio e di sali di rame e zinco (nell'ordine dei ppm)

Questo miscuglio, addizionato con acqua, va poi sterilizzato per garantire la specificità dell'azione microbica.

L'acido citrico è il primo componente del ciclo di Krebs, ovvero il risultato dell'addizione dell'acetilcoenzima A all'acido ossalacetico



Nel ciclo di Krebs l'acido citrico poi si trasforma, per disidratazione, nell'acido cis-acetonitico. L'enzima che opera reazione è l'aconitasi ed è attivato dal cofattore Fe⁺². Quindi per ottenere l'accumulo dell'acido citrico nel terreno colturale basta sottrarre all'equilibrio lo ione Fe⁺² o limitarne l'attività.

Per ottenere il primo risultato si aggiunge un opportuno agente complessante. Per il secondo si può introdurre un agente competitore quale lo ione Cu⁺² (soluzione preferita perchè un po' di ione ferro è necessario alla crescita cellulare).

I melassi di partenza sono ricchi di molti ioni metallici (Mg⁺², Fe⁺², Mn⁺², Zn⁺², Cu⁺²). Essi sono in grado di attivare enzimi di cicli metabolici competitivi, per questo motivo è necessario deionizzare il melasso. Ciò si ottiene facendolo passare in resine scambiatrici.

Il melasso pretrattato viene immesso nel bioreattore e ad esso viene addizionato l'inoculo. Esso viene ottenuto in un prefermentatore facendo germinare le spore microbiche per due settimane su apposito terreno.

Il fermentatore (capacità 100-1200 m³) generalmente usato è del tipo air-lift (cioè con mescolamento ad aria), questo perchè ha una particolare esigenza di ossigeno.

La fermentazione è esotermica, termostata a 30°C, e dura 7-10 giorni.

La biomassa viene filtrata e l'acido citrico viene ottenuto per precipitazione frazionata in funzione del pH.

Produzione dei lieviti

I lieviti sono funghi unicellulari che possono essere utilizzati per operare fermentazioni tradizionali.

Essi possono costituire o il prodotto principale o quello secondario di molte fermentazioni industriali.

Nel primo caso sono destinati a fermentazioni che danno prodotti alimentari (pane, vino, birra), nel secondo caso sono destinati al mercato dei mangimi e degli integratori alimentari.

Per quanto riguarda le produzioni alimentari sono necessari ceppi altamente selezionati. I lieviti di maggior interesse sono riportati nella seguente tabella:

LIEVITO	UTILIZZO
Saccharomyces cerevisiae	Pane – Vino
Saccharomyces bayanus	Vini frizzanti
Saccharomyces carlsbergensis	Birra

I lieviti vengono commercializzati come cellule vive o morte (lieviti secchi). In quest'ultimo caso vengono utilizzati come integratori alimentari a causa della loro ricchezza di proteine.

Per la produzione dei lieviti è necessario che:

- le materie prime, l'acqua e l'aria immesse siano sterilizzate
- i nutrienti e l'ossigeno vengano introdotti nel fermentatore in dosi controllate in modo da non costituire mai fattori limitanti, in modo da mantenere costante la fase di crescita esponenziale.

Le materie prime utilizzate sono residui vegetali ricchi di zuccheri (melasso di bietola e canna) a cui vengono aggiunti fonti di azoto e fosforo e fattori di crescita.

Le procedure utilizzate tendono a minimizzare processi di fermentazione anaerobia a vantaggio di un progressivo e consistente aumento della biomassa che si ottiene esaltando le fasi aerobie. Il pH viene mantenuto fra 3,5 e 5,5 e la temperatura fra 25 e 30°C.

Gli inconvenienti del processo sono:

- notevole produzione di calore (necessario efficiente sistema di refrigerazione)
- notevole produzione di schiuma (uso di tensioattivi e agenti antischiuma)

Alla fine del processo il brodo viene concentrato, centrifugato e filtrato per la produzione di lievito fresco. Per il lievito secco si procede anche all'essiccamento e alla macinazione.

Produzione del Pane

La produzione del pane e dei prodotti da forno è strettamente collegata a quella dei lieviti. Il microrganismo maggiormente utilizzato è il Saccharomices cerevisiae che viene inoculato nell'impasto costituito da farina, acqua, carboidrati e sale.

Gli enzimi α e β amilasi, presenti nella farina, vengono attivati dall'acqua all'atto del mescolamento e agiscono sull'amido degradandolo in zuccheri semplici. A questo punto intervengono i lieviti che metabolizzano questi zuccheri secondo la via EMP producendo alcol etilico, anidride carbonica e alcuni prodotti secondari.

L'anidride carbonica si sviluppa sotto forma di bolle che fanno rigonfiare l'impasto conferendogli una struttura spugnosa.

L'alcol etilico si raccoglie in queste bolle e viene allontanato durante la fase di cottura.

I prodotti secondari (acido lattico, glicerina, acido succinico) conferiscono gli aromi e i sapori tipici dei vari tipi di pane. I tempi e le temperature di cottura variano secondo il prodotto voluto..

La parte esterna (crosta) rappresenta la caramellizzazione dell'impasto nella parte superficiale e svolge una funzione di conservazione dell'alimento.

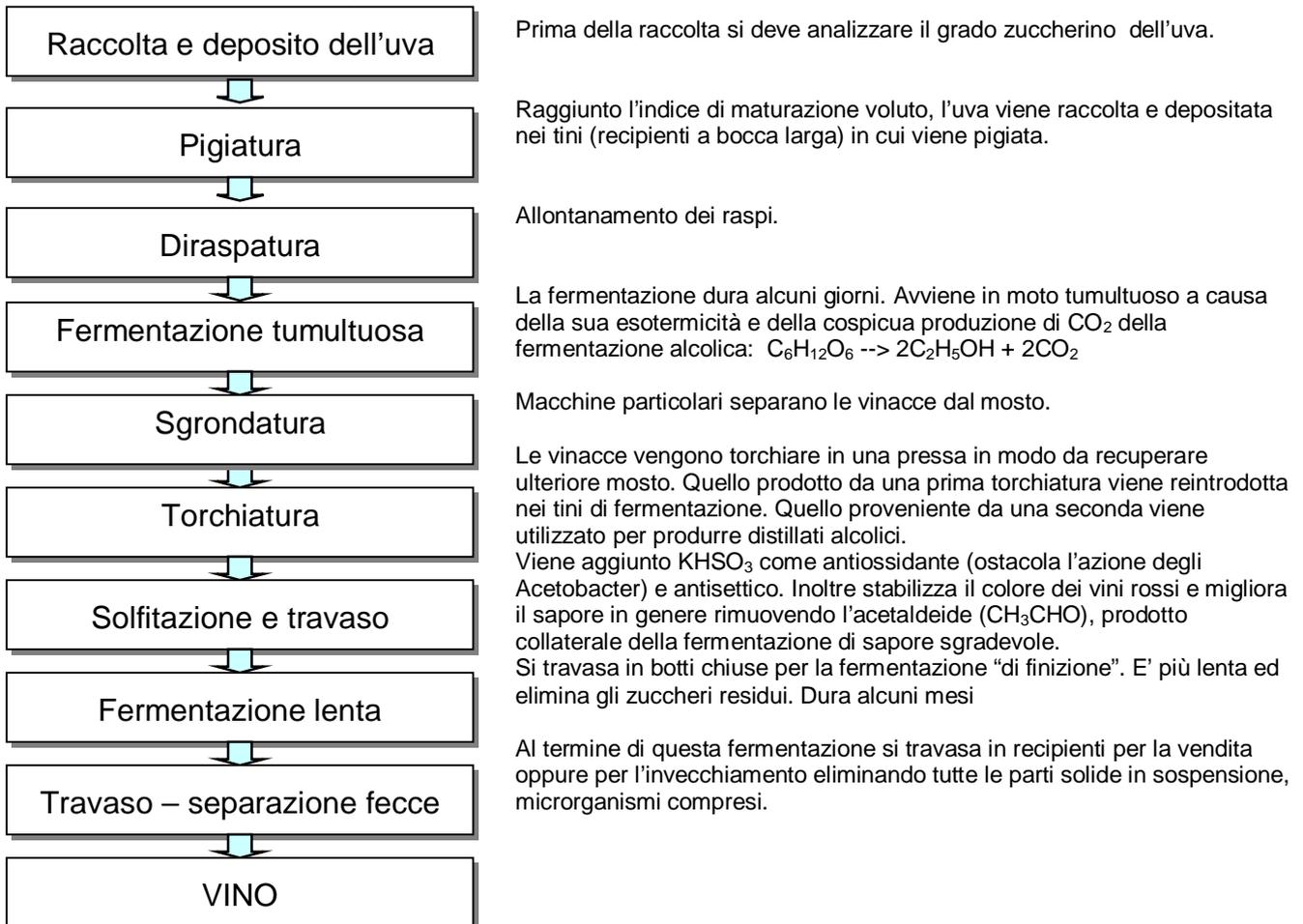
Produzione del vino

La produzione del vino costituisce forse il processo biotecnologico più antico.

Il substrato è costituito dalla polpa dell'uva, ricca di fruttosio e glucosio in quantità equimolecolari. Sono presenti anche altre sostanze in minori quantità (acidi malico e tartarico, tannini, sali).

I microrganismi responsabili della fermentazione sono saccaromiceti naturalmente presenti sulle bucce o aggiunti al mosto in ceppi selezionati.

La lavorazione segue lo schema qui esposto.



La produzione descritta è quella tipica delle tecnologie tradizionali. Attualmente si va diffondendo la produzione industriale per quanto riguarda vini non pregiati. Questo processo si basa su lieviti selezionati, è più rapido e non dà tempo al prodotto di maturare le caratteristiche organolettiche qualificanti.

Accanto alla fermentazione alcolica nella produzione del vino avviene anche la fermentazione malo-lattica che provoca la trasformazione dell'acido malico (COOH-CHOH-CH₂-COOH) in acido lattico (COOH-CHOH-CH₃) tramite l'azione di un enzima decarbossilasi. Questo processo avviene nella fase di maturazione del vino e abbassa l'acidità della bevanda.

Produzione della Birra

La birra è una bevanda a bassa gradazione alcolica che si ottiene per fermentazione del malto derivato dalla germinazione dell'orzo con o senza l'aggiunta di altri cereali (grano o riso). Il sapore amarognolo è dovuto alla presenza di sostanze aromatiche ottenute grazie all'aggiunta di luppolo.

I lieviti utilizzati per la produzione industriale della birra sono lieviti selezionati appartenenti al genere *Saccharomyces*

Commercialmente si distinguono birre "chiare" e birre "scure".

Le prime sono ottenute da malto ordinario e contengono dal 3 al 5% di alcol e dal 5 al 6% di estratto.

Per le seconde si utilizza malto torrefatto. Infatti il colore scuro è dovuto alla parziale caramellizzazione dello zucchero.

Nella composizione della birra, oltre l'alcol (4-12%) all'acqua (85%) ed alla CO₂, vi è l'estratto (3-7%) costituito da zuccheri, sostanze azotate, tannino, destrine, sali minerali e vitamine del gruppo B.

La materia prima di base è l'orzo, ad esso vengono aggiunto acqua (di durezza media), luppolo (come aromatizzante) e altri cereali (riso, frumento, mais o avena che forniscono ulteriore amido per la saccarificazione).

I lieviti per la fermentazione sono Saccaromiceti (*S. Cerevisiae* per la fermentazione alta e *S. Carlsbergensis* per quella bassa)

L'orzo subisce diverse lavorazioni preliminari

- Pulitura e calibratura (per avere chicchi della stessa grandezza)
- Macerazione (in acqua da 1 a 3 giorni, tra 15 e 20°C, la massa aumenta del 50% circa)
- Germinazione o maltatura (i chicchi macerati vengono posti in germinatoi a griglie per 5-12 giorni sotto continua aerazione. Viene rimossa così la CO₂ e si consente la formazione delle amilasi e delle proteasi. Le prime demoliscono l'amido, le seconde le proteine. La fase viene considerata conclusa quando la radichetta assume una lunghezza pari a due o tre volte quella del seme. Il malto assume un colore verde)
- Essiccazione e torrefazione (il malto verde viene disidratato alla T di 40-70° sino a una percentuale di acqua del 4%. Il malto poi viene ulteriormente riscaldato per facilitare l'idrolisi dei polisaccaridi anche se contemporaneamente si inattivano gli enzimi. La torrefazione avviene a 105°, provoca la caramellizzazione parziale degli zuccheri, e si usa per le birre scure)
- Pulitura (allontanamento delle radichette)

A questi processi segue la birrificazione attraverso l'ammostamento o saccarificazione: il malto viene macinato, impastato con l'acqua e la farina di cereali e sottoposto al calore per qualche ora. Questa operazione facilita l'azione delle amilasi e delle proteasi. In questo modo i lieviti hanno a disposizione i monosaccaridi per il loro metabolismo. E' però necessario che l'idrolisi non sia completa in modo che si mantengano alcuni prodotti intermedi responsabili dell'aroma e del sapore.

Al termine il filtrato viene addizionato con luppolo e sottoposto all'ebollizione per tre ore in modo da concentrare il mosto, sterilizzarlo, estrarre le sostanze aromatizzanti dal luppolo e coagulare i colloidali.

A questo punto il decotto viene raffreddato a 6°C e filtrato, quindi viene inoculato il lievito per la fermentazione e immesso ossigeno per la riproduzione. Si ha una prima fermentazione tumultuosa per circa una settimana, quindi si separano le cellule di lievito e si travasa in recipienti chiusi dove avviene la stagionatura. In questa fase la fermentazione prosegue lentamente e la CO₂ rimane disciolta nel liquido (la sua pressione è regolata tramite valvole).

Fermentazione Acetica

La trasformazione del vino in aceto è un complesso fenomeno biochimico condotto da microrganismi aerobi obbligati. Le specie batteriche che possono operare questa trasformazione sono numerose e vengono raggruppate nella famiglia delle *Acetobacteriaceae*.

Gli acetobatteri sono schizomiceti, gram-negativi, con forma prevalentemente tondeggianti e dimensioni da 0,5 a 0,3 μm . Sono organismi aerobi obbligati e il loro metabolismo è di tipo respiratorio, mai fermentativo. Quindi l'utilizzo del termine fermentazione nel caso dell'aceto è da intendersi in senso improprio. I batteri che compiono la trasformazione di vino in aceto appartengono ai generi *Acetobacter* e *Gluconobacter* (o *Acetomonas*).

Gli *Acetobacter* vengono definiti superossidanti, realizzano l'ossidazione dell'etanolo in due fasi: dapprima convertono il substrato in acido acetico; esaurito l'alcool del mezzo, realizzano l'ulteriore ossidazione a CO_2 ed H_2O dell'acido acetico in precedenza accumulato.

I *Gluconobacter* sono in grado di effettuare solo l'ossidazione incompleta dell'etanolo ad acido acetico, mancando dei sistemi enzimatici del ciclo di Krebs. Questi batteri, che risulterebbero pertanto più idonei per la preparazione dell'aceto, presentano tuttavia una stentata capacità di crescita e mostrano, a confronto degli *Acetobacter*, minor potere acidificante.

Gli acetobatteri presentano un'attività metabolica ottimale a temperatura di circa 30°C ; a temperature inferiori a 5°C e superiori a 40°C l'ossidazione acetica viene praticamente bloccata.

Il valore di pH ottimale si colloca in ambiente acido o leggermente acido.

Gli acetobatteri sono organismi con modeste esigenze nutritive, assimilano l'azoto ammoniacale e in genere nella trasformazione del vino non è necessario aggiungere fattori di crescita, poiché essi trovano nella materia prima tutte le sostanze nutritive utili al loro sviluppo.

Nella processo di acetificazione possiamo sfruttare la naturale presenza di questi batteri oppure utilizzare degli innesti di ceppi selezionati.

La composizione dell'aceto di vino è assai complessa e variabile a causa della diversa natura dei substrati di partenza e delle profonde modificazioni subite dal vino durante il processo di acetificazione.

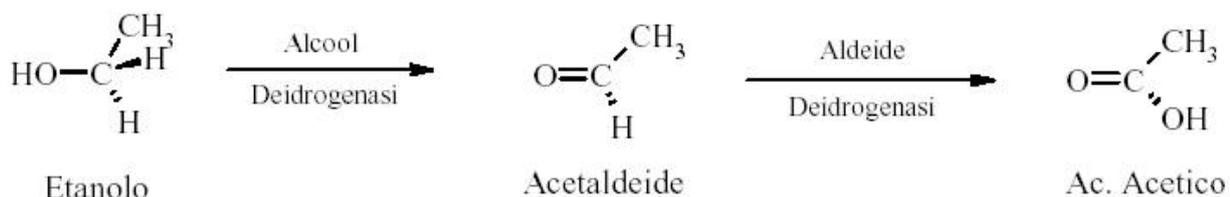
In linea generale l'aceto di vino contiene gli stessi costituenti volatili dei vini posti ad acetificare, ad eccezione dell'acido acetico e degli esteri ad esso correlati, che nell'aceto sono presenti in grande quantità.

Le principali fra queste sostanze sono:

Acido acetico, N-propanolo, Alcool etilico, Glicerina, Acetato di isoamile, Acetato di etile, Alcool isobutilico, Acido tartarico, Acido citrico, Acetaldeide, Acido malico, Sostanze tanniche

Dal punto di vista biochimico possiamo suddividere l'ossidazione in due fasi:

- prima fase che porta alla formazione di acetaldeide;
- seconda fase che ci dà l'acido acetico



Il substrato che si ossida è l'etanolo che, con l'intervento di due deidrogenasi, si trasforma in acetaldeide e successivamente in acido acetico. I microrganismi utilizzano il NAD^+ come trasportatore di elettroni e l'ossigeno, che si riduce ad acqua, come accettore finale.

Non tutto il vino naturalmente si trasforma in aceto, la resa effettiva si aggira attorno al 80-90%, perché parti del liquido si volatilizzano a causa dell'innalzamento della temperatura durante il processo.

Mediante un calcolo stechiometrico si rileva che 100 grammi di alcool fissano 69,5 grammi di ossigeno (quanti se ne trovano in 236 litri di aria a 20°C) e danno 130,5 grammi di acido acetico e 39 grammi di acqua.

Fondamentalmente, affinché avvenga la trasformazione del vino in aceto è necessaria una buona ossigenazione e nei processi produttivi sono fondamentali i macchinari atti a questa ossigenazione. Se non vi è una giusta e idonea aerazione, l'attività degli acetobatteri è ostacolata e addirittura si ferma, e il processo si ferma alla prima fase dell'ossidazione. Anche la troppa ossigenazione non favorisce l'acetificazione, a causa di un'altra reazione chimica: l'acido acetico viene completamente ossidato a CO₂ e H₂O.

La temperatura è un altro aspetto fondamentale per la buona riuscita dell'acetificazione: quella idonea si aggira attorno ai 25-35°C. Si tollera comunque una variabilità di più o meno 3-4°C. Una maggiore escursione di temperatura ostacola l'attività degli acetobatteri e porta ad un accumulo di acetaldeide.

La Produzione

Più buono, pregiato e invecchiato è il vino, migliore sarà l'aceto che ne deriva, I vini più adatti all'acetificazione pare siano quelli secchi, ma la caratteristica fondamentale è che siano sani. Il colore del vino non ha importanza dal punto di vista tecnologico: sia i bianchi, i rosati che i rossi si prestano benissimo.

Il contenuto minimo di alcol per un vino deve essere del 5%, tale da permettere la formazione di un aceto con almeno il 6% di acido acetico, fatto che ne garantisce la conservabilità. Oltre al vino possono essere utilizzate delle diluizioni di etanolo purificato oppure fuselolo (aceti distillati), prodotti della fermentazione alcolica di malto, cereali e miele.

Esistono due principali modi di preparare l'aceto. Uno artigianale, che dà un prodotto di miglior qualità, e uno industriale che permette di produrre grandi quantità di aceto in brevi periodi.

Nel metodo artigianale il vino viene posto in una botte o in una piccola damigiana di vetro lasciata aperta ad una temperatura di 25-30°C. L'acetificazione avviene naturalmente in circa 10-15 giorni, anche se la maturazione sarà completata nel giro di un mese.

Per ottenere lo stesso risultato più in fretta è sufficiente inoculare il vino con un apposito starter, o "madre dell'aceto". Quando l'aceto è maturo si può iniziare a prelevare piccole aliquote, facendo attenzione a rinalzare il fluido rimanente. Il nuovo vino aggiunto subirà il processo di acetificazione, garantendo così nuovo nutrimento ai microrganismi presenti nella botte.

L'aceto così prodotto ha il pregio della naturalità, ma non presenta caratteristiche costanti di colore e sapore.

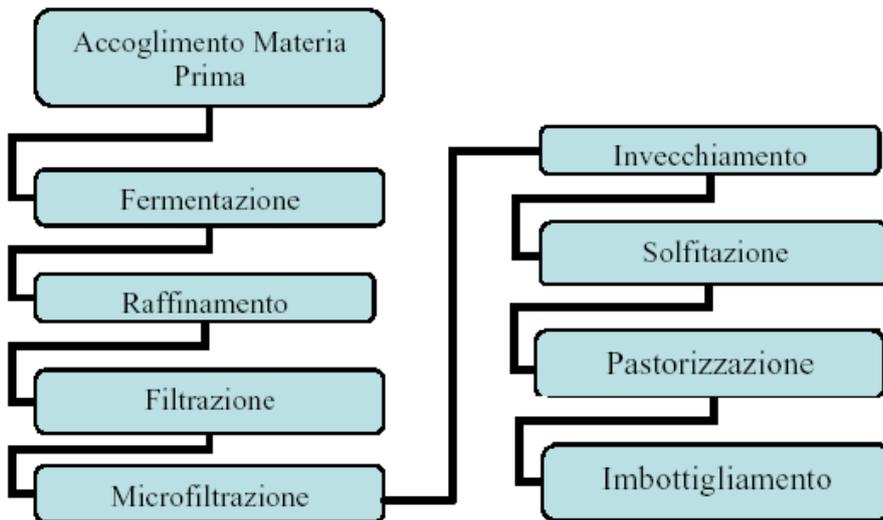
La Frings nel 1932 ha portato dei miglioramenti al procedimento artigianale classico assicurando un'aerazione forte e il controllo della temperatura, così che al giorno d'oggi, circa il 30% degli impianti presenti funzionano secondo questo procedimento. Questa aerazione spinta permette infatti di ottenere grandi quantità di aceto e in tempi brevissimi.

I contenitori hanno capacità molto elevate (anche oltre 500 hl) provvisti di un'intercapedine per permettere l'impiego di fluidi di raffreddamento, per stabilizzare la temperatura a 30°C.

Non appena la fermentazione è avvenuta e il vino diventato aceto, il 40% del prodotto viene spillato e il restante viene riutilizzato come madre, per un nuovo processo.

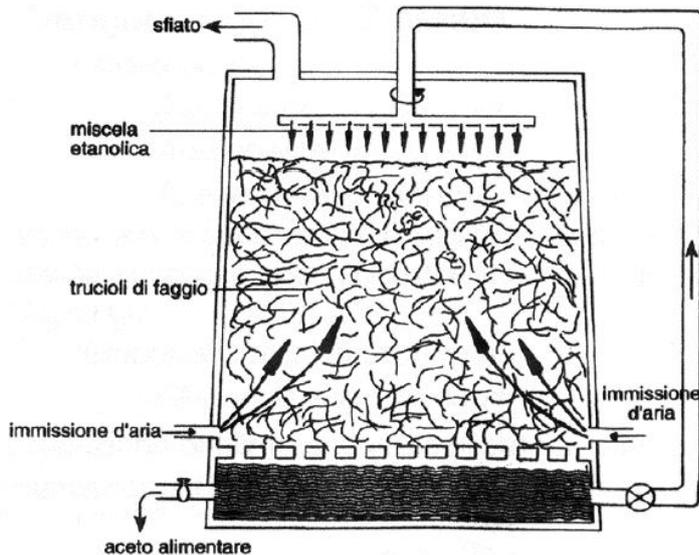
L'aceto che si ottiene con questo procedimento non ha grandi proprietà aromatiche, ma garantisce un'elevata quantità di prodotto.

Di seguito un breve schema che riassume le operazioni solitamente effettuate nella fermentazione



Esistono fondamentalmente due tipologie di fermentazioni: una detta di superficie e una sommersa; a seconda che i trucioli di legno, sede delle colonie batteriche, siano in continua immersione nella matrice o meno.

Nella fermentazione in superficie si opera con un piccolo numero di bioreattori di un paio di metri cubi e uniti in batteria. Il fermentatore ha un'apertura nella porzione più bassa, attraverso la quale l'aria viene insufflata per evitare l'aumento di temperatura e apportare nuovo ossigeno.



La fermentazione sommersa ha la necessità di aerare continuamente il fluido mediante l'insuflaggio di aria per soddisfare le condizioni di un'elevata produzione di acidità (più del 12%).

La concentrazione iniziale di acido acetico è di 7.5% mentre quella dell'alcol del 5.5%. Per ottenere più alte concentrazioni di acido, la concentrazione all'inizio deve lentamente essere alzata a 8-10%.

Questo può essere ottenuto scaricando una piccola quantità di aceto (40%) e caricando con nuova miscela alcolica parzialmente fermentata, detta mash. Solitamente essa contiene sia acido acetico, la cui concentrazione viene espressa in g/100 ml, che etanolo, espresso sempre in ml/L. La somma di questi due valori è definita "concentrazione totale", questo valore fornisce un'indicazione sull'entità della resa finale.

Il processo richiede alte prestazioni del fermentatore, e per ottenerle solitamente viene utilizzato l'Acetator di Frings, formato principalmente da un aeratore, uno schiumatore e un sistema di controllo.

L'aeratore consiste in una turbina a corpo cavo sostenuta da uno statore. La turbina possiede 6 aperture per la fuga dell'aria opposte al senso di rotazione; l'aria grazie al moto circolare della turbina (1450-1750 rpm) viene aspirata da un tubo di aspirazione collegato alla turbina.

Grazie al movimento della turbina si forma un'emulsione aria-liquido, che viene gettata verso l'alto e deviata grazie deflettori. Tutto il materiale del fermentatore viene tenuto in continua agitazione, evitando così la formazione di zone a bassa tensione d'ossigeno, sfavorevoli per l'attività metabolica degli *Acetobacter*.

La schiuma che si forma deve essere rimossa per evitare l'effetto tappo e l'instaurarsi di un ambiente riducente, che comprometterebbe il perfetto andamento della fermentazione. A ciò provvede uno schiumatore meccanico che consiste in una camera dove un rotore equipaggiato con ali radiali gira a 1000-1450 rpm. La schiuma entra in questa camera e viene centrifugata e sbattuta contro le pareti; i gas esausti che si generano sono eliminati da un'apertura superiore, mentre il liquido e le particelle di schiuma sono collegati al condotto di scarico del fermentatore nel quale si versano. Lo schiumatore è automatico in quanto possiede dei sensori per la schiuma. Con questo sistema non sono necessari schiumatori chimici.

Lo strumento di controllo automatico è detto alcolografo che si occupa della misurazione del contenuto alcolico, del funzionamento della pompa di scarico dell'aceto e di carico della mash e del dispositivo per il raffreddamento automatico.

Fermentazioni con produzione di molecole complesse

Enzimi

Gli enzimi sono macromolecole complesse che hanno la funzione di catalizzare tutti i processi biochimici in modo selettivo e stereospecifico.

L'attività enzimatica si può espletare anche se l'enzima viene estratto ed isolato dalla cellula da cui ha origine.

Fino ad alcuni anni fa gli enzimi erano ottenuti per estrazione diretta dalle cellule vegetali o animali da cui erano prodotti oppure, per sfruttare la loro azione, si utilizzavano direttamente gli stessi tessuti che li contenevano (es. il caglio per i formaggi era ricavato dall'abomaso dei ruminanti).

Attualmente la produzione di enzimi è soprattutto quella biotecnologica ed ha allargato la propria applicazione dall'originale campo alimentare-enologico a quelli medico-diagnostico e sintetico-industriale.

In quest'ultimo campo rientrano anche quegli enzimi impiegati come catalizzatori nelle biotecnologie. Sono infatti utilizzati con la tecnica di immobilizzazione su matrice che elimina il problema del recupero dei biocatalizzatori e permette l'incremento delle rese.

I microrganismi utilizzati per la produzione di enzimi appartengono a ceppi selezionati ottenuti per mutazione o per manipolazione genetica.

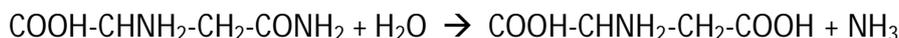
I terreni di crescita sono costituiti da materiali amidacei o, in generale, zuccherini arricchiti da fonti d'azoto (urea o sali d'ammonio), sali minerali e fattori di crescita specifici.

Gli enzimi vengono prodotti nella fase anabolica mediante il meccanismo della sintesi proteica sui ribosomi.

La tabella seguente riporta i principali enzimi prodotti per via fermentativa, il loro campo di applicazione e i microrganismi utilizzati per la loro produzione.

Enzima	Campo Applicazione	Microrganismo
Amilasi	Industria birra	Apergillus oryzae Bacillus licheniformis
Proteasi	Industria detergenti	Bacillus licheniformis
Rennina	Industria lattiero-casearia	Mucor miehei
Asparaginasi	Terapie tumorali	Escherichia coli
Tripsina	Industria farmaceutica	Vari
Glucosio ossidasi	Ricerca diagnostica glucosio	Vari
Perossidasi	Ricerca diagnostica glucosio	Vari
Ureasi	Ricerca diagnostica urea	Vari

L'asparaginasi ha funzione anti-tumorale perché idrolizza l'amminoacido L-asparagina ad acido aspartico, sottraendolo così alle cellule tumorali che ne hanno bisogno per la loro riproduzione e moltiplicazione. Si è dimostrata particolarmente efficace per alcune forme di leucemia.



Gli enzimi prodotti possono essere sia endocellulari che esocellulari. Per ottenere i primi è necessaria una lavorazione leggermente diversa in quanto si devono disintegrare le cellule generatrici (si usano enzimi – lisozimi – o tensioattivi – sodiododecilfosfato).

Questa differenziazione si ha dopo il termine della fermentazione che segue un diagramma di flusso del tutto simile a quelli sinora studiati (schema 1).

SCP

Con la denominazione di proteine unicellulari (Single Cell Proteins – SCP) ci si riferisce in realtà a microrganismi unicellulari utilizzati come fonti di proteine.

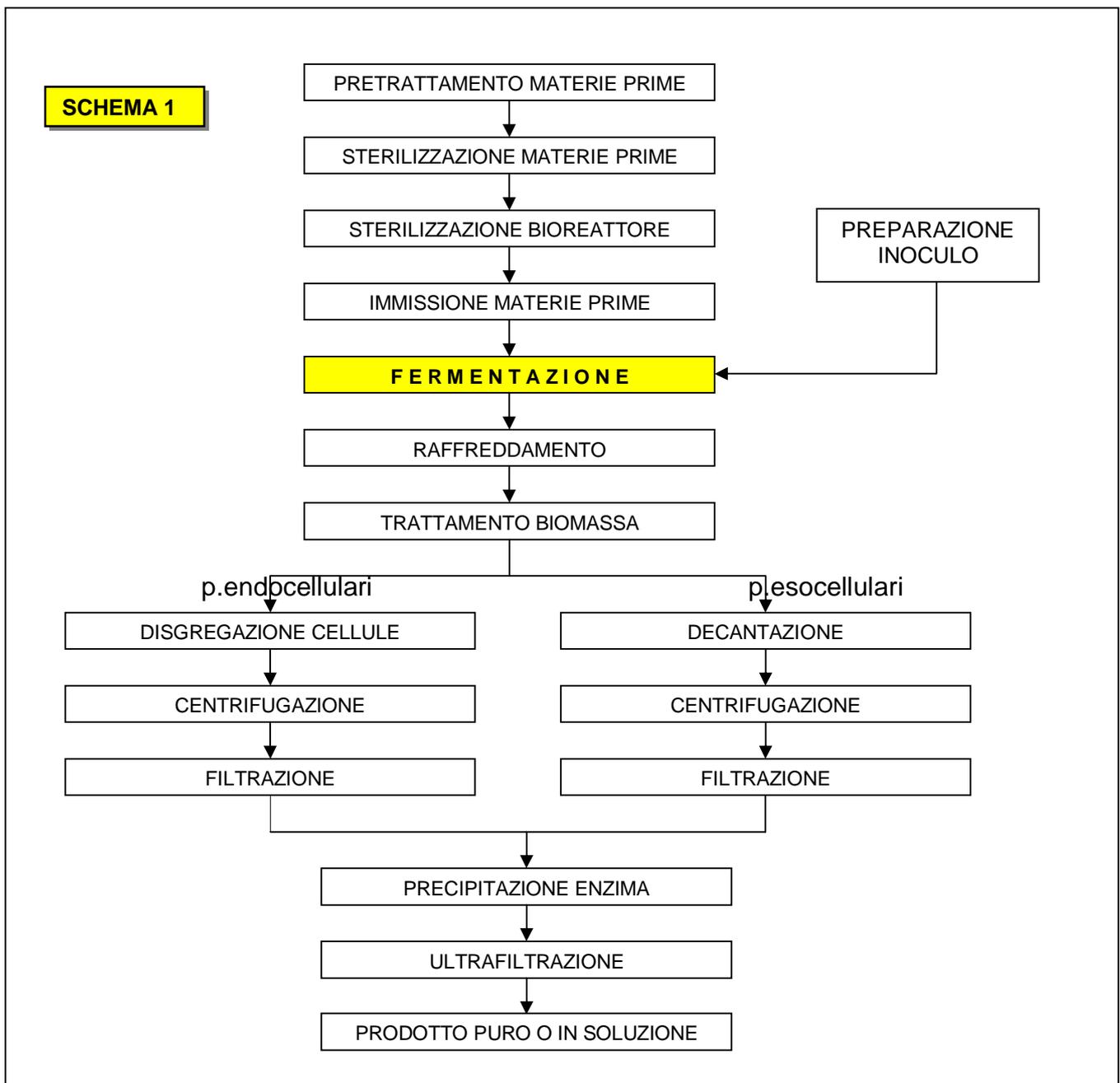
Già dalla metà del XX secolo si pensò di utilizzare queste cellule come integratori alimentari in cibi di basso valore nutrizionale soprattutto per le popolazione coinvolte in eventi bellici. La realizzazione degli impianti biotecnologici è però più recente (1960-70) e mira al raggiungimento dei seguenti obiettivi:

- Integrazione proteica di alimenti destinati all'uomo
- Integrazione proteica di alimenti destinati ad animali
- Smaltimento e riciclaggio di scarti provenienti da altre lavorazioni
- Riduzione dell'impatto ambientale

I microrganismi adatti per la produzione delle SCP devono avere un alto grado di adattabilità alle condizioni ambientali, facilità di coltivazione, elevata velocità di riproduzione e alto contenuto proteico.

Nella pratica ci si orienta solo su lieviti perché le alghe hanno bisogno di un ambiente particolare (acquoso e con molta luce), le muffe si sviluppano lentamente e sono difficili da purificare e i batteri hanno un elevato contenuto di acidi nucleici che può generare sostanze tossiche.

I lieviti inoltre hanno il vantaggio di essere ricchi di vitamine del complesso B.



I substrati per la produzione possono essere molto vari (n-paraffine, melasso, etanolo, metanolo, siero di latte) e l'industria utilizza come materie prime scarti di lavorazione che le contengono (ind. petrolifera, residui erbacei [da mais, riso, barbabietole e canne da zucchero], cartiere, ind. casearie). Naturalmente la scelta del substrato determina la scelta del microrganismo (saccharomyces, candida ecc)
Le materie prime devono essere arricchite di tutti quegli elementi (azoto, fosforo, sali minerali) necessari per la crescita microbica di cui sono carenti.

Le reazioni biochimiche nella produzione delle SCP comprendono tutte le vie metaboliche relative alla crescita e alla riproduzione delle specie microbiche utilizzate, mentre il diagramma di flusso dell'impianto è analogo a quelli sinora studiati.

Vitamine

Le vitamine sono un eterogeneo gruppo di sostanze organiche caratterizzate da gruppi funzionali diversi che svolgono funzione di regolatori del metabolismo e della permeabilità degli epitelii. Inoltre esse permettono l'accrescimento, la riproduzione e la mineralizzazione. Perciò le vitamine vengono definite bioregolatori, effettuando un'azione catalitica o isolate o come coenzimi in complessi enzimatici.

La scoperta delle vitamine nacque dalla constatazione che una dieta a base di carboidrati, lipidi, proteine e sali minerali non era sufficiente a garantire lo sviluppo e la sopravvivenza degli individui ma che era necessario aggiungere anche opportuni fattori di crescita che l'organismo non è in grado di sintetizzare da solo.

Il primo di questi composti, un estratto della crusca di grano in grado di curare il beri-beri (**), venne isolato nel 1911: per la sua positività alle reazioni delle ammine, venne denominato ammina della vita (da cui vitamina), biochimico di origine polacca Casimir Funk nel 1912. Fra tutte le vitamine scoperte in seguito non ci fu più nemmeno un'ammina, ma il nome rimase.

(**) Beri-beri. Malattia diffusa presso le popolazioni asiatiche che si nutrono principalmente di riso brillato (ossia decorticato). Sintomi sono disturbi neurologici, insufficienza cardiaca e atrofia muscolare.

Non è ancora chiaro perché nell'uomo e in tanti animali delle molecole così essenziali per la vita, come le vitamine, debbano essere assunte dall'esterno. Si ipotizza che alcune tappe della biosintesi dei coenzimi siano andate perdute per mutazioni durante il corso dell'evoluzione negli animali, mentre siano rimaste nelle piante e nei microrganismi. Siccome i prodotti intermedi della biosintesi di questi coenzimi sono contenuti in quantità sufficiente nell'alimentazione equilibrata, la mancanza di biosintesi endogena non ha avuto conseguenze negative sulla nostra specie e su quelle affini.

Ovviamente il problema si pone oggi quando l'alimentazione non sempre si può definire "equilibrata".

Vitamina B12

Una delle vitamine più importanti, la vitamina B12, "quella dell'olio di fegato di merluzzo", è oggi prodotta per via fermentativa.

Nell'organismo partecipa a diverse importanti funzioni: nella formazione di intermedi nel ciclo di Krebs, nella trasposizione di amminoacidi, nella riduzione di ribonucleotidi a deossiribonucleotidi.

La sua carenza porta alla cosiddetta "anemia perniciosa".

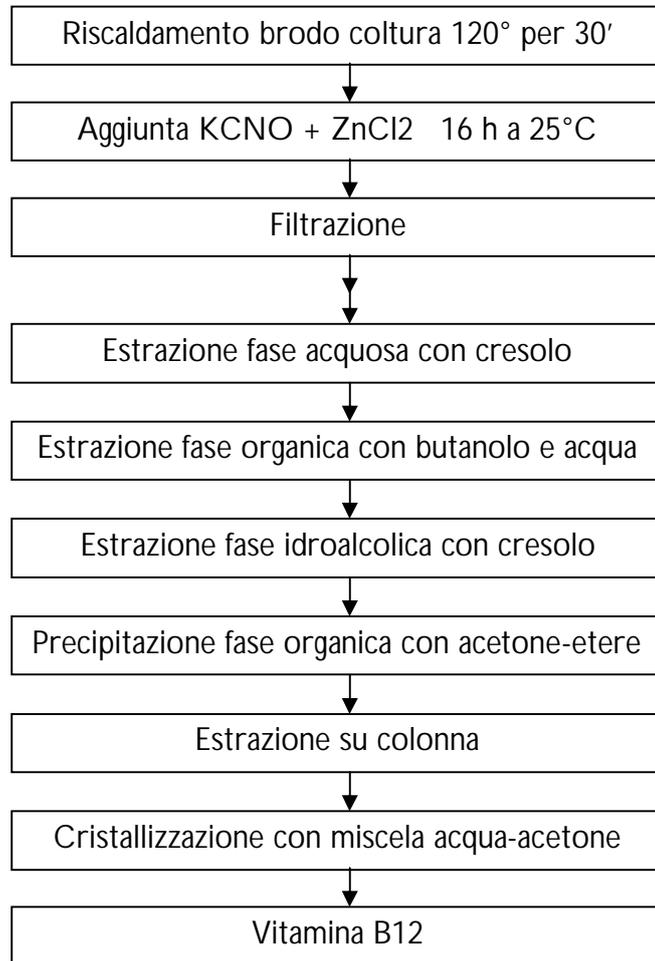
La sua struttura è piuttosto complicata (vedi figura). Si basa su anello porfirinico (simile a quello dell'emoglobina) a cui è legato un nucleotide particolare (5,6-dimetilbenzimidazolo-nucleotide). Al centro di questa struttura c'è uno ione Co^{++} , complessato dagli atomi di azoto e legato allo ione cianuro (la vitamina B12 è infatti detta anche "Cianocobalamina").

I microrganismi utilizzati per la sintesi fermentativa sono Propionibacteria di specie diversa. Vengono coltivati in colture sommerse areate e agitate, su terreni contenenti glucosio, sali di cobalto e tamponati a pH 7.

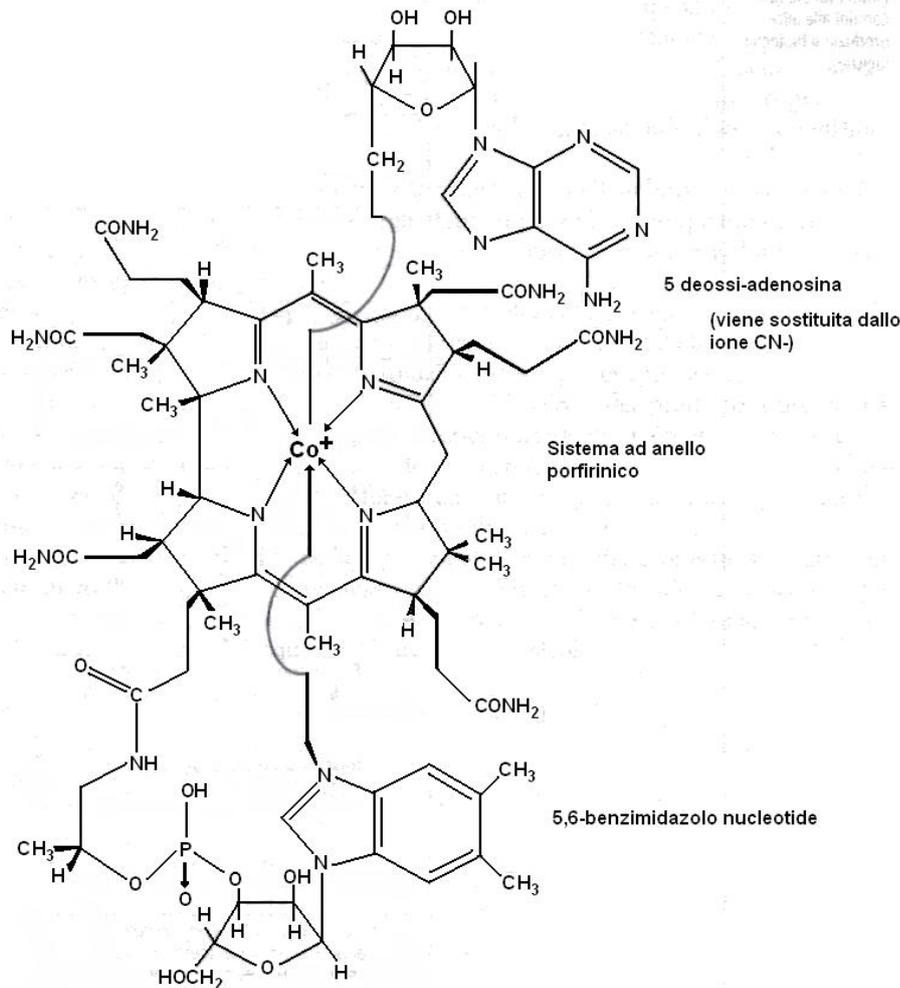
La biosintesi avviene in due fasi. Una prima in aerobiosi per 2-4 giorni a 26°C, in cui il glucosio si consuma e il pH scende.

Quando le sostanze nutritive cominciano a difettare comincia la seconda fase caratterizzata dalla morte e dalla rottura delle cellule. Il pH della biomassa tende a risalire verso valori basici e viene riportato a 5 con aggiunta di acido solforico. Si aggiunge anche bisolfito come antiossidante.

La produzione è resa complessa dai metodi di separazione della vitamina dal resto della biomassa, come evidenziato dallo schema seguente



VITAMINA B12



Vaccini

I Vaccini sono organismi o metaboliti privati della loro virulenza, sia naturalmente che artificialmente, capaci di indurre negli ospiti viventi che li contengono la produzione di anticorpi.

Infatti gli organismi e i loro metaboliti, dal punto di vista dell'interazione con il sistema biologico di un organismo vivente, si possono considerare provvisti di due parti, una responsabile della loro azione patogena e l'altra dell'azione immunitaria.

Quindi quando si riesce ad annullare la parte responsabile della infezione, l'organismo può avvalersi dell'altra parte per immunizzarsi.

Il termine vaccino deriva da "vacca" in quanto il medico inglese Edward Jenner nel 1796 utilizzò il materiale estratto dalle pustole delle mungitrici, che avevano contratto una forma attenuata di vaiolo dalle vacche, per vaccinare le persone sane contro il vaiolo.

Inizialmente la preparazione dei vaccini è consistita semplicemente nell'usare il microrganismo che provoca la malattia in una delle sue forme meno virulente, ma tale pratica non garantisce la stabilità del ceppo (soggetto a mutazioni).

In seguito si è pensato di intervenire artificialmente (con mezzi chimici e fisici) sul microrganismo per renderlo innocuo conservando però la sua efficacia. Il metodo più usato è il trattamento con formaldeide.

L'uso profilattico di vaccini preparati con microrganismi vivi conserva però dei rischi potenziali. Per questo oggi si preferisce usare, quando si può, vaccini preparati con microrganismi selezionati e uccisi oppure, previa depurazione e eliminazione della tossicità, con sostanze da essi prodotte (anattossine).

Purtroppo il metodo non funziona con tutti gli agenti patogeni (es. AIDS). Per altri agenti patogeni invece si è potuto risolvere il problema con biotecnologie innovative e manipolazione genetica.

Le più efficaci fra queste biotecnologie sono:

- VIRUS VETTORE – un virus innocuo per l'uomo è usato come vettore di geni capaci di introdurre anticorpi contro una certa malattia infettiva. Sullo stesso virus possono essere introdotti anche più geni immunizzanti. Generalmente si usa come vettore il virus del vaiolo vaccino.
- PROTEINE IMMUNOGENE – Sono prodotte attraverso la tecnica del DNA ricombinante. Si tratta di proteine facenti parti della cellula o del virus capaci di stimolare l'apparato immunitario a produrre anticorpi. Trattandosi di proteine pure non ci possono essere effetti collaterali e i vaccini sono innocui.
- GENOMA DELL'ORGANISMO – Viene geneticamente modificato il genoma del microrganismo infettivo in modo da renderlo innocuo, ma mantenendo attiva la parte immunogenica. Il metodo è efficace ma non garantisce l'innocuità perchè mutazioni potrebbero riportare il microorganismo al genotipo originario.

L'esempio di ingegneria genetica di maggior successo in questo campo è quello del vaccino contro l'epatite B (HBV). Esso è costituito da una proteina antigenica che viene prodotta da cellule di lievito in cui è stata inserita la sequenza immunizzante del genoma virale e poi sono state clonate.

Anticorpi Monoclonali

Gli anticorpi monoclonali (AcM) sono proteine con funzione immunitaria prodotte da un unico clone cellulare.

Gli anticorpi in genere sono sostanze proteiche secrete dai linfociti B.

I linfociti B le cellule del sistema immunitario responsabili dell'immunità umorale e dell'immunità acquisita (al contrario dei linfociti T che sono fondamentali nella immunità cellulare).

I linfociti B, in seguito a stimolazione, ovvero all'interazione con una cellula o una molecola estranea all'organismo, sono capaci di proliferare e trasformarsi in cellule effettrici, le plasmacellule, capaci di produrre anticorpi

Gli anticorpi sono capaci di legarsi in modo specifico ed univoco ad altre sostanze, di cui annullano l'attività, che sono chiamate antigeni. Il meccanismo con cui agiscono gli anticorpi è simile, in quanto a stereochimica, a quello enzima-sostrato.

Per questo la reazione antigene-anticorpo (essendo stereospecifica e stereoselettiva) può essere usata come indicatore analitico della presenza di determinate sostanze o di strutture cellulari che le contengono.

L'azione dell'anticorpo può essere quindi mirata a riconoscere, eliminare o estrarre molecole, raggruppamenti o cellule desiderate, per cui essi si utilizzano come:

- Mezzo diagnostico
- Sistema di separazione di sostanze biologiche in miscela
- Farmaci in terapie

L'uso degli AcM come mezzo diagnostico è reso possibile da una loro "marcatura" cioè dal loro legame con una sostanza (marcatore o "marker") luminescente, radioattiva o in grado di provocare reazioni cromatiche.

Quanto l'anticorpo "marcato" si lega all'antigene si ha l'emissione di fluorescenza, cambio di colore ecc.

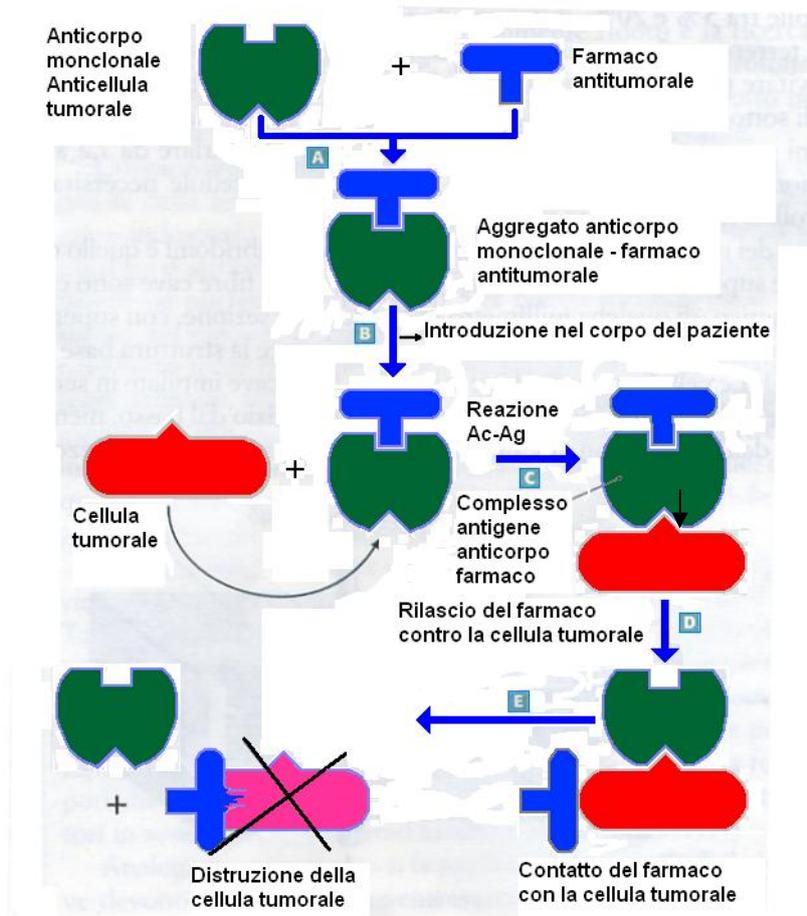
Il test di gravidanza rappresenta un esempio di queste applicazioni. Si usa un anticorpo capace di legarsi all' HCG (ormone gonadotropina corionica) emesso solo in stato di gravidanza.

Come agente separatore un AcM viene utilizzato per risolvere miscele estremamente complesse dal punto di vista chimico-fisico. La specificità univoca degli AcM li rende in grado di legarsi esclusivamente con un solo substrato (generalmente una proteina).

Gli AcM possono anche svolgere il ruolo di farmaci antitumorali. In realtà gli AcM fungono da "carriers" (trasportatori) del farmaco vero e proprio.

In condizioni strettamente controllate l'AcM viene addizionato al farmaco antitumorale in modo da formare un complesso stabile.

Il complesso viene iniettato nel paziente affetto dal tumore. All'interno dell'organismo il complesso, grazie ad un sito specifico dell'anticorpo, si può legare a un antigene specifico presente sulla superficie della cellula neoplastica. A causa di questa nuova interazione si allenta il legame con il farmaco che viene rilasciato e va ad aderire alla superficie della cellula. Il farmaco quindi può interferire con l'azione della membrana e con il metabolismo generale della cellula cancerogena, portandola, se tutto va bene, alla distruzione.



La produzione degli AcM avviene attraverso particolari cellule ibride dette ibridomi.

In una cavia di laboratorio viene introdotto un mieloma (cioè delle cellule tumorali). L'animale viene poi immunizzato con una miscela di antigeni purificati scelti in base agli anticorpi che si vogliono ottenere.

Dal topo vengono in un secondo tempo prelevate separatamente sia le cellule produttrici degli anticorpi corrispondenti agli antigeni iniettati (i linfociti B) sia le cellule tumorali (mieloma).

Le due linee cellulari vengono ora mescolate in modo da produrre cellule ibride, gli ibridomi appunto. Ciò si può ottenere provocando la perdita di selettività delle membrane cellulari e quindi della loro proprietà di fungere da barriera fra sostanze interne ed esterne. Questo avviene grazie a mezzi chimici (uso del polietilenglicol) o fisici (campi elettrici). Si ha così un mescolamento del materiale protoplasmatico e la formazione di una cellula ibrida. Le condizioni sperimentali devono essere controllate in modo molto rigoroso in modo da impedire la contaminazione o la morte delle cellule. Temperatura (36-37°C), pH (7,2-7,4), ossigeno, pressione osmotica, composizione del terreno di coltura (a cui viene aggiunto anche un antibiotico per prevenire infezioni) hanno margini di variabilità strettissimi.

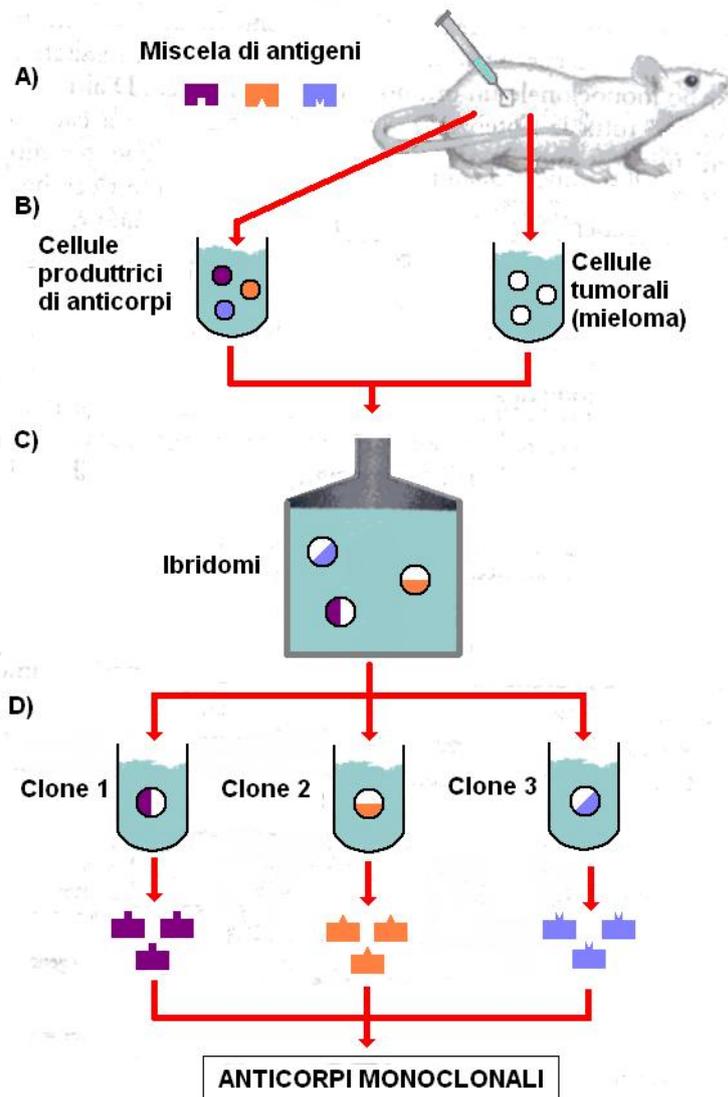
Gli ibridomi posseggono le caratteristiche di entrambe le linee cellulari. In particolare, di quelle tumorali posseggono la capacità di riprodursi illimitatamente, dei linfociti la specificità di produrre un solo tipo di anticorpi.

Vengono poi utilizzate varie tecniche per separare i diversi ibridomi formati e ottenere le linee cellulari pure. I cloni così selezionati vengono quindi posti nelle condizioni di produrre gli anticorpi specifici (anticorpi monoclonali)

Generalmente la coltivazione degli ibridomi si effettua usando fibre polimeriche cave come supporto su cui far crescere le cellule. Sono capillari di pochi millimetri di diametro e molto porosi. Le cellule vengono fatte aderire alle fibre cave e queste vengono impilate in serie orizzontali all'interno di un reattore dove viene inviato il materiale nutritivo dal basso, il terreno esausto esce dall'alto. Si formano così strati sottili di cellule e materiale nutritivo che garantiscono la massima aderenza fra le fasi e di conseguenza la massima utilizzazione delle sostanze insieme al massimo controllo.

La produzione è attiva per circa un mese, infine gli anticorpi vengono estratti per cromatografia.

Come si può ben capire si tratta di una produzione piuttosto costosa.



Ormoni

Gli ormoni sono sostanze di natura polipeptidica o steroidea secrete dalle ghiandole endocrine dell'organismo al fine di regolare il funzionamento. Quando l'ormone è carente o manca insorgono patologie di varia natura.

Attualmente è possibile far fronte ad alcune di queste malattie grazie alla produzione fermentativa di ormoni, soprattutto grazie ad operazioni di ingegneria genetica.

Gli ormoni polipeptici sono costituiti da catene di poche unità di amminoacidi.

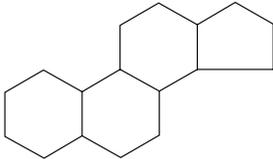
Quelli principalmente interessati dalle bioproduzioni sono:

- **Somatostatina.** E' un ormone costituito da 14 unità. E' secreto dall'ipotalamo e con altri ormoni regola la secrezione dell'insulina e del HGH. Viene prodotto tramite l'inserimento in un plasmide dell'*Escherichia Coli* di un gene appositamente costruito. Le rese si aggirano attorno a 10.000 molecole per cellula.
- **Insulina.** E' un ormone costituito da due catene polipeptidiche A e B, rispettivamente di 21 e 30 amminoacidi, unite da un ponte disolfuro. Viene secreta dal pancreas e si riversa nel sangue che la trasporta nei tessuti dove svolge la sua funzione, quella di regolare il tasso di glucosio. La sua carenza è causa del diabete mellito. Una volta era estratta da tessuti animali, ma la composizione non era esattamente uguale a quella umana e ciò provocava allergie e disfunzioni renali. Ora è prodotta anch'essa tramite OGM, è identica a quella umana e non provoca effetti collaterali. Le catene A e B sono sintetizzate separatamente in cloni diversi di *Escherichia Coli*. Una volta estratte dalle loro miscele di reazione le due catene sono unite tramite il ponte S-S per via chimica.
- **HGH (Human Growth Hormone).** Ormone della crescita. E' costituito da 191 unità ed è chiamato anche somatotropina. E' secreto dall'ipofisi ed è responsabile dell'accrescimento di vari tessuti, soprattutto delle ossa lunghe. Viene usato nelle cure dell'osteoporosi. Viene prodotto attraverso una linea molto complessa in cui

il gene (prima di essere inserito nel plasmide dell' E.Coli) viene assemblato unendo parti diverse, alcune realizzate per via microbiologica altre per via sintetica.

- **Eritropoietina.** Glicoproteina del peso di circa 35.000 uma. E' secreta dai reni e svolge la funzione di stimolare le cellule indifferenziate prodotte dal midollo osseo a trasformarsi in globuli rossi. Si produce industrialmente ricostruendo sinteticamente il DNA corrispondente alla sua sequenza di amminoacidi, clonandolo in cellule batteriche e inserendolo in cellule di ovaia di criceto coltivate in condizioni controllate.

Gli ormoni steroidei sono sostanze che hanno come struttura comune il sistema ciclopentan-periidro-fenantrenico (sterano)



La varietà degli steroidi dipende dal tipo e dal numero dei sostituenti presenti nella struttura. Da essi dipende anche la reattività chimica della molecola.

La produzione biotecnologica degli steroidi può essere definita una bioconversione perchè i microrganismi utilizzati rendono possibili solo alcuni passaggi, mentre altri devono essere realizzati sinteticamente

Gli steroidi si dividono in:

- **Glucocorticoidi** . Cortisone e corticosterone. Secreti dalla corteccia surrenale o metaboliti del fegato. Subiscono aumenti di produzione quando l'organismo è sotto stress. Hanno funzione antiinfiammatoria e immunodepressiva
- **Mineralcorticoidi.** Aldosterone. Secreti dalla corteccia surrenale. Regolano l'assunzione di Na⁺ e l'espulsione di K⁺ a livello renale unitamente alla quantità d'acqua necessaria
- **Androgeni.** Testosterone e androsterone. Secreti dai testicoli e dalla corteccia surrenale. Controllano la produzione di spermatozoi, lo sviluppo sessuale, la formazione dei caratteri sessuali maschili secondari e l'attività anabolizzante.
- **Estrogeni.** Estrone, estradiolo e estrolo. Secreti dalle ovaie e dal corpo luteo. Regolano il ciclo mestruale e i caratteri secondari femminili.
- **Progestativi.** Progesterone. Secreto dal corpo luteo. Controlla il ciclo mestruale inibendo la produzione delle gonadotropine ipofisarie, le responsabili della maturazione dell'ovulo. Quindi elevate concentrazioni dell'ormone nel sangue garantiscono l'attività contraccettiva.

Per l'industria biotecnologica gli ormoni steroidei hanno interesse farmacologico: vengono sfruttate le loro proprietà antinfiammatorie, anabolizzanti e contraccettive.

Il substrato per la produzione di uno steroide è in genere un altro steroide di origine animale o vegetale che viene trasformato o per opera di microrganismi o di passaggi chimici. Gli steroidi di base più comunemente usati sono la diosgenina e lo stigmastolo, sottoprodotti dell'olio di soia.

Diversi sono i microrganismi adoperati nei processi fermentativi (*Acetobacter suboxidans*, *Rhizopus arizhus*, *Mycobacterium fortuitum*, *Arthrobacter simplex*).

Nei processi industriali provocano reazioni specifiche (deidrogenazioni, ossidrilazioni, ossidazioni) che per via chimica richiederebbero un maggior numero di passaggi e condizioni molto più drastiche con conseguente riduzione delle rese.

Antibiotici

Gli antibiotici sono sostanze organiche multifunzionali relativamente semplici che, prodotte da alcuni microrganismi, hanno la capacità di inibire la crescita di altri, anche a basse concentrazioni. Sono molto utili quindi per la cura di infezioni di varia natura.

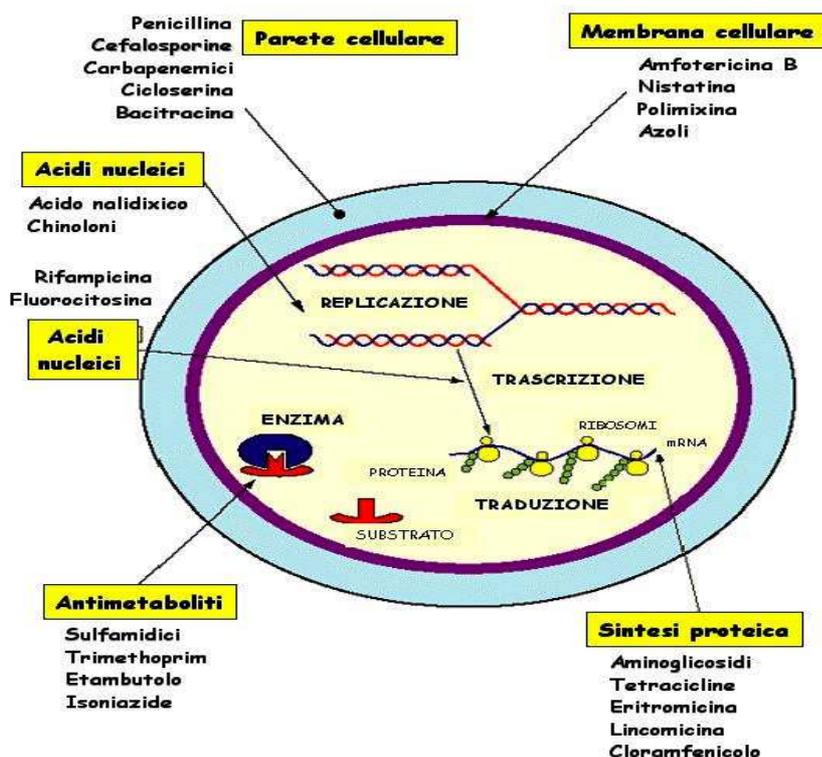
Il primo antibiotico scoperto fu la penicillina (da Alexander Fleming nel 1928) e l'industria per la loro produzione ebbe un grande impulso durante la seconda guerra mondiale.

Attualmente la ricerca ha consentito di scoprire alcune centinaia di molecole dotate di attività antibiotica, di cui però solo qualche centinaio risulta utile a scopo terapeutico in quanto non dannoso per l'organismo in cui viene introdotto. Attualmente si comincia a parlare del tramonto dell'era antibiotica perché è in continuo aumento il numero di specie microbiche resistenti all'azione biochimica degli antibiotici, fino a casi limiti in cui l'antibiotico ha assunto il ruolo di fattore di crescita, determinando la selezione delle cellule.

In generale anche per gli antibiotici le materie prime utilizzate provengono dagli scarti dai altre lavorazioni (residui agricoli, di allevamento, dell'industria lattiero-casearia. Le fonti di C e N devono essere costituiti da sostanze organiche in quanto i microrganismi utilizzati sono tutti eterotrofi. Per il C si possono utilizzare Amidi, oligo e polisaccaridi, glicerina. Per l'azoto proteine derivate da estratti di carne, farine animali e vegetali o latte e derivati. Il terreno inoltre come al solito deve contenere sali minerali e fattori di crescita nelle giuste dosi.

Gli organismi usati sono soprattutto muffe e batteri. Nella tabella sono riportati i più importanti:

Organismo	Specie	Antibiotico	Struttura chim.	Azione
MUFFE	Penicillium Chrysogenum	Penicillina	Lattame	Parete cellulare
MUFFE	Cephalosporium acremonium	Cefalosporina	Lattame	Parete cellulare
BATTERI	Streptomyces griseus	Streptomina	Amminoglucoside	Ribosomi
BATTERI	Streptomyces fradiae	Neomicina	Amminoglucoside	Ribosomi
BATTERI	Streptomyces aerofacens	Tetraciline	Chinone	Ribosomi
BATTERI	Streptomyces viridifaciens	Tetraciline	Chinone	Ribosomi
BATTERI	Streptomyces venezuelane	Cloramfenicolo	Peptide aromatico	Ribosomi
BATTERI	Streptomyces erithreus	Eritromicina	Lattone macrociclico	Ribosomi
BATTERI	Bacillus Plymyxa	Polimixina	Poliene	Membrana cell.



Principali antibiotici e siti della loro azione nella cellula

Il terreno di coltura varia in funzione della specie microbica e del tipo di produzione; può anche variare anche nelle diverse fasi del ciclo produttivo.

La produzione di antibiotici si scontra con difficoltà legate al fatto che queste sostanze sono metaboliti secondari. Abbiamo perciò:

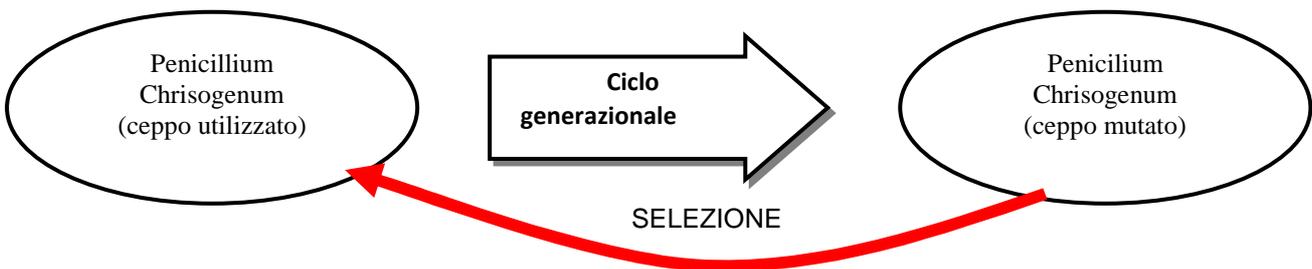
- Una bassa concentrazione del prodotto finale
- L'impossibilità di utilizzare tecnologie innovative per il miglioramento dei ceppi

La prima questione è legata al fatto che, trattandosi di metaboliti secondari, essi vengono sintetizzati soltanto in una particolare fase della vita del microorganismo, in genere quella stazionaria. Quindi non c'è nessuna relazione diretta fra sviluppo cellulare e produzione (a differenza di quanto succede invece per gli enzimi, ad esempio).

La seconda questione è legata al fatto che la produzione di antibiotici proviene dall'azione combinata di qualche decina di geni (a differenza di quella dei metaboliti primari che è regolata da un unico gene solitamente). Non è quindi possibile intervenire direttamente sul DNA.

Per cui per selezionare ceppi più produttivi è stato necessario operare con tecniche tradizionali ovvero esposizione ciclica ad agenti mutanti (raggi UV e X, mostarda azotata [è un agente alchilante] nonché mutazioni naturali). Al termine di ogni ciclo venivano valutati i risultati e i ceppi più produttivi venivano isolati, coltivati e immessi nella produzione. In questo modo, ad esempio, si è incrementata la produzione di penicillina dai 60 mg/l del ceppo iniziale ai 40 g/l dei ceppi attualmente in uso.

(*) **Mostarda azotata:** denominazione generica di alcune sostanze vescicanti di formula analoga all'iprite (detto gas mostarda, per il suo odore simile alla senape, in inglese "mustard") un aggressivo chimico usato durante la prima guerra mondiale dai Tedeschi, in bombardamenti d'artiglieria, sul fronte tenuto dalle truppe alleate a Ypres, nelle Fiandre, il 20 luglio 1917.



Gli antibiotici hanno la proprietà di agire su parti specifiche della cellula batterica alterandone le funzioni, come si vedrà negli esempi più avanti.

Questa proprietà ne rappresenta anche il limite quando vengono impiegate nelle patologie tumorali dal momento che gli antibiotici non riescono a discriminare fra cellule cancerogene e cellule normali. Quindi la ricerca attuale è in parte indirizzata anche verso la scoperta di farmaci selettivi nei confronti di strutture eventualmente presenti solo nella cellula neoplastica.

Gli antibiotici possono essere prodotti per diverse vie:

- Fermentativa
- Semisintetica
- Sintetica

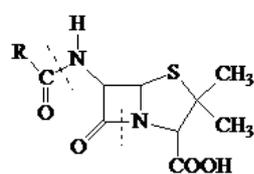
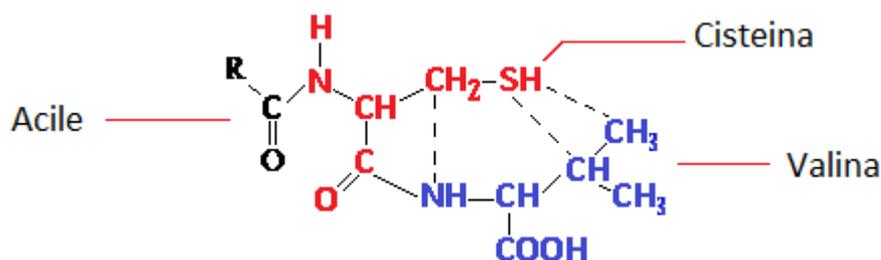
L'ultima via però è usata solo per il cloramfenicolo.

Le prime due vie possono essere adoperate anche su una stessa produzione al fine di ottenere prodotti commerciali che differiscano solo per lievi modificazioni strutturali atte a migliorare alcune proprietà fisiche secondo gli effetti terapeutici voluti, ma non quelle biologiche. Ad esempio il radicale R legato al gruppo amminico della penicillina può essere oltre a quello benzilico (penicillina G) anche fenossiacetico (penicillina V), ammino benzilico (ampicillina), idrossi ammino benzilico (amoxicillina) ecc.

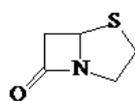
Penicilline e Cefalosporine (Antibiotici β -lattamici)

La biosintesi di queste molecole parte dal legame fra due amino acidi, cisteina e valina, che porta alla formazione di due eterocicli.

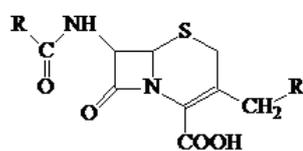
La struttura delle penicilline contiene un ciclo a 4 atomi e uno a 5 (nucleo del peneme); quella delle cefalosporine sempre un ciclo a 4 ma fuso con un ciclo a 6 insaturo (nucleo del cefeme).



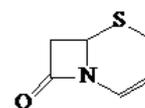
Penicillina



Nucleo del Pename



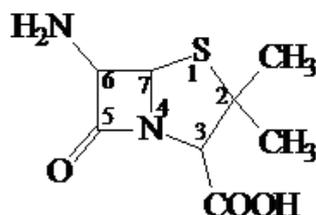
Cefalosporine



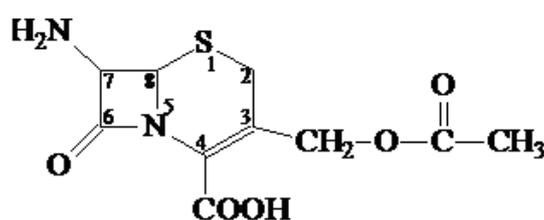
Nucleo del Cefeme

Qui di seguito sono riportate le strutture base dei due antibiotici

Acido 6-amino penicillanico (6-APA)



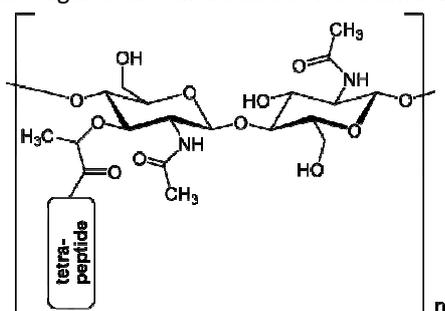
Acido 7-amino cefalosporanico (7-ACA)



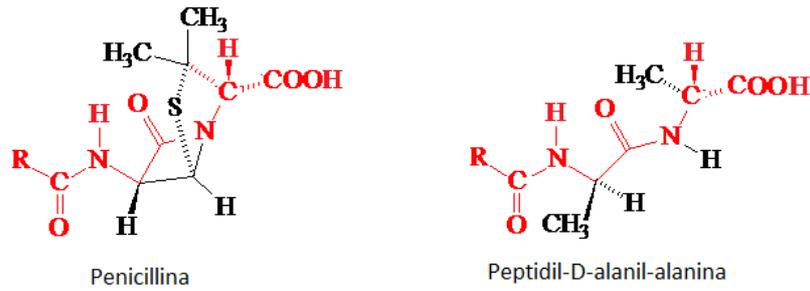
Le penicilline e le cefalosporine agiscono sulla sintesi della parete cellulare dei batteri ove inibiscono la transpeptidasi, un enzima deputato al trasporto e all'unione di vari aminoacidi e indispensabile per la costruzione della struttura della mureina.

La mureina (o peptidoglicano) costituisce uno strato nella parete cellulare dei batteri che è il principale responsabile della rigidità della loro cellula.

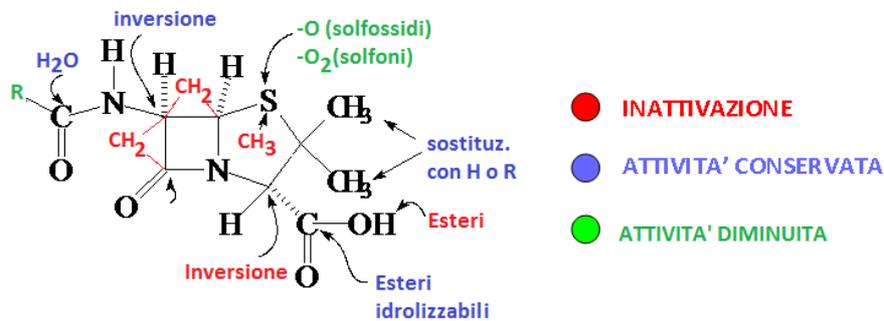
È costituito da una ripetizione di lamine sottili composte di glican-tetrapeptide legate insieme da legami crociati tetrapeptidici tra aminoacidi delle unità adiacenti. Il glican-tetrapeptide è frutto di due derivati polisaccaridici, N-acetilglucosammina e acido N-acetilmuramico e da un piccolo gruppo di aminoacidi.



Gli antibiotici hanno una conformazione simile a quella terminale di una unità glicopeptidica terminale della catena in via di formazione. Pertanto entrano in competizione con il glicopeptide naturale e disattivano in modo irreversibile la transpeptidasi.



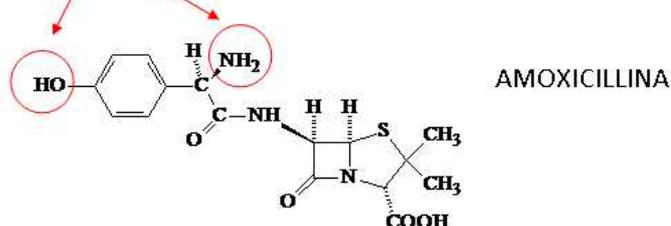
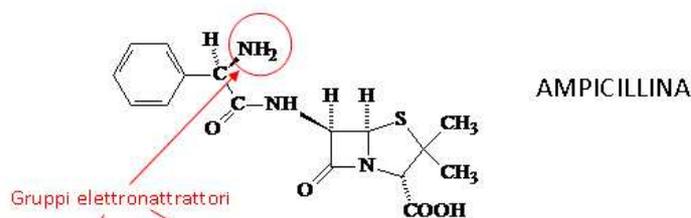
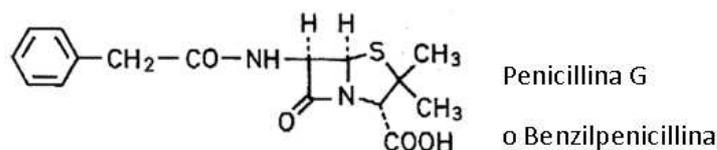
La molecola della penicillina però presenta molti punti reattivi, come messo in evidenza dalla seguente formula, quindi può essere facilmente degradata nell'organismo.



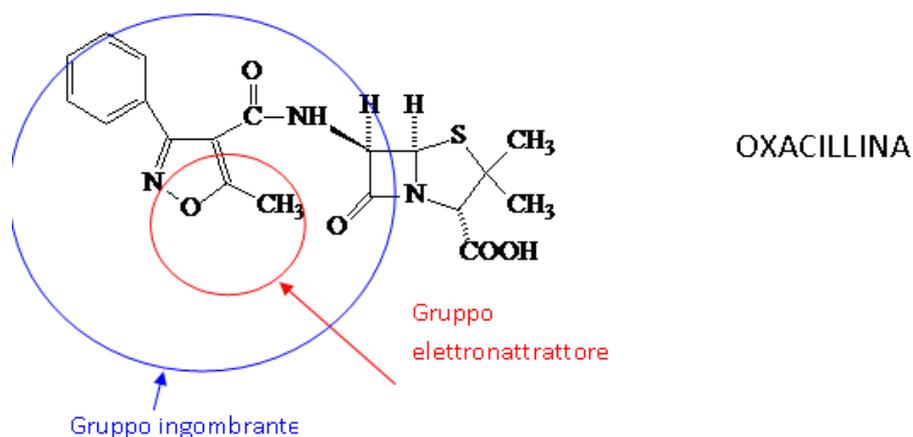
In particolare

- 1) La molecola è sensibile agli acidi e ricordiamo che il pH dello stomaco è acido. In ambiente acido si ha un riarrangiamento della molecola che coinvolge il gruppo acilico legato al gruppo amminico in 6 e il legame peptidico 4-5 che porta alla formazione di una molecola priva di caratteri antibiotici (l'acido benzilpennilico).
- 2) I batteri producono enzimi detti β -lattamasi o penicillasi che aumentano la resistenza alle penicilline, causandone la disattivazione tramite l'apertura dell'anello.

Per ovviare al primo inconveniente si utilizzano gruppi acilici arenici con sostituenti elettronattrattori che rendono la molecola più stabile (difficoltà a formare carbocationi) e meno assorbibile dall'intestino (polarità aumentata molto). Inoltre si protegge il carbossile in 3 mediante la formazione di esteri labili, facilmente idrolizzabili dalle esterasi.



Per ostacolare l'azione delle penicillasi invece si inserisce nella catena laterale un gruppo ingombrante, che impedisce stericamente l'accesso della penicillina all'enzima.



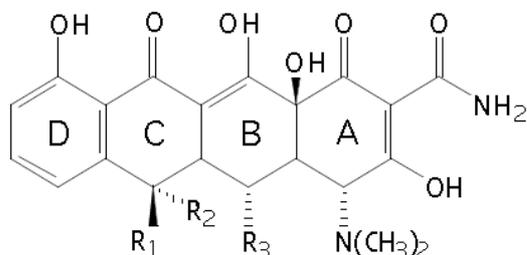
Tetracicine

Le tetracicine sono un gruppo di antibiotici caratterizzate dall'aver all'interno della propria struttura lo stesso gruppo naftacenico parzialmente idrogenato.

Vengono prodotte a partire da alcuni ceppi di *Streptomyces* (*S. rimosus*, *S. aureofaciens*)

a differenza delle penicilline agiscono con un meccanismo che comprende la penetrazione nelle cellule batteriche tramite trasporto attivo e il legame reversibile alla subunità 30S ribosomiale con conseguente inibizione della biosintesi delle proteine e della crescita cellulare.

Le tetracicine possiedono un ampio spettro d'azione che include batteri gram positivi e gram negativi e sono particolarmente efficaci su stafilococchi, streptococchi, pneumococchi, vibrioni colerici, bacilli della dissenteria e della pertosse

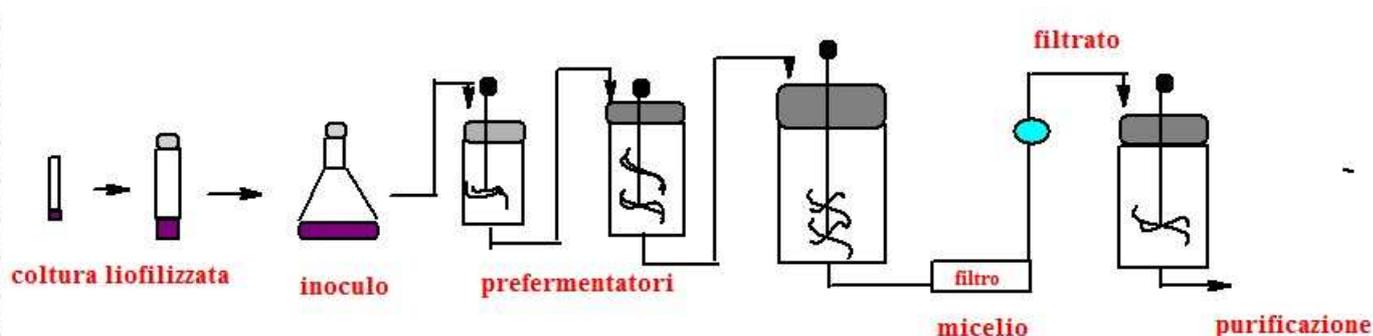


Composto	R1	R2	R3
Doxiciclina	CH ₃	H	OH
6-epidoxiciclina	H	CH ₃	OH
Metaciclina	R1 + R2 = CH ₂		OH
Tetraciclina	CH ₃	OH	H

Produzione della penicillina

Le penicilline G e V sono prodotte utilizzando processi fermentativi sommersi in fermentatori da 40.000 a 200.000 litri. Il processo è aerobico, con consumo di ossigeno di circa 0.4-0.8 mM/ l per min., per cui la velocità di aerazione è di circa 0.5-1 volume di aria/volume di terreno per min. a seconda del ceppo e del fermentatore usato. In genere si usano fermentatori airlift, specie con mutanti poco viscosi, poiché presentano maggiori capacità di trasporto di ossigeno.

La fermentazione industriale prevede una *fase vegetativa*, in cui si prepara l'inoculo, e una *fase produttiva* vera e propria.



La *fase vegetativa* ha lo scopo di preparare, a partire da una minima quantità di spore, una quantità di *P. chrisogenum* adeguata alle dimensioni del fermentatore in cui si effettuerà la produzione. L'inoculo si prepara attraverso numerosi passaggi di sviluppo, a partire da spore liofilizzate. Le spore sono dapprima trapiantate su di uno striscio di terreno solido e con questa coltura si inocula una prima beuta contenente 100 ml di terreno liquido; dopo circa 4 giorni di incubazione a 25°C in agitazione, il contenuto della beuta è trasferito in un piccolo fermentatore contenente 2 l di terreno; dopo circa due giorni di sviluppo, si utilizza questa coltura per inoculare 500 l di terreno che, dopo un'incubazione di circa 3 giorni, saranno l'inoculo vero e proprio del fermentatore di produzione.

Nella fermentazione della penicillina si possono riconoscere due fasi distinte: la prima di sviluppo della biomassa e la seconda di produzione dell'antibiotico.

Nella prima fase di sviluppo, che dura mediamente 40 ore, si ottiene la biomassa necessaria per la produzione di antibiotico; la temperatura viene mantenuta intorno ai 24°C e il pH tamponato a 6.5 con soda caustica. Il consumo di ossigeno è dell'ordine di 0.4-0.8 mmoli al min. per litro di brodo di fermentazione. In questo periodo il microorganismo sviluppa con un tempo di raddoppiamento cellulare di circa 6 h.

Una volta ottenuta una concentrazione cellulare sufficiente ad avere una buona produzione volumetrica di antibiotico si entra nella fase di produzione caratterizzata da elevati valori di q_{pen} (velocità specifica di sintesi della penicillina = g di antibiotico/g di biomassa/h). In pratica questo passaggio si ottiene giocando essenzialmente sulla concentrazione della fonte carbonata presente. Ad es. la concentrazione del glucosio nella fase di sviluppo deve essere sufficientemente elevata da supportare un rapido sviluppo della biomassa fungina mentre nella fase produttiva deve essere più bassa in modo da modificare il metabolismo microbico a favore di un'elevata q_{pen} . Alimentando la produzione con piccole aggiunte di glucosio è possibile protrarre la fase produttiva per 120-180 h.

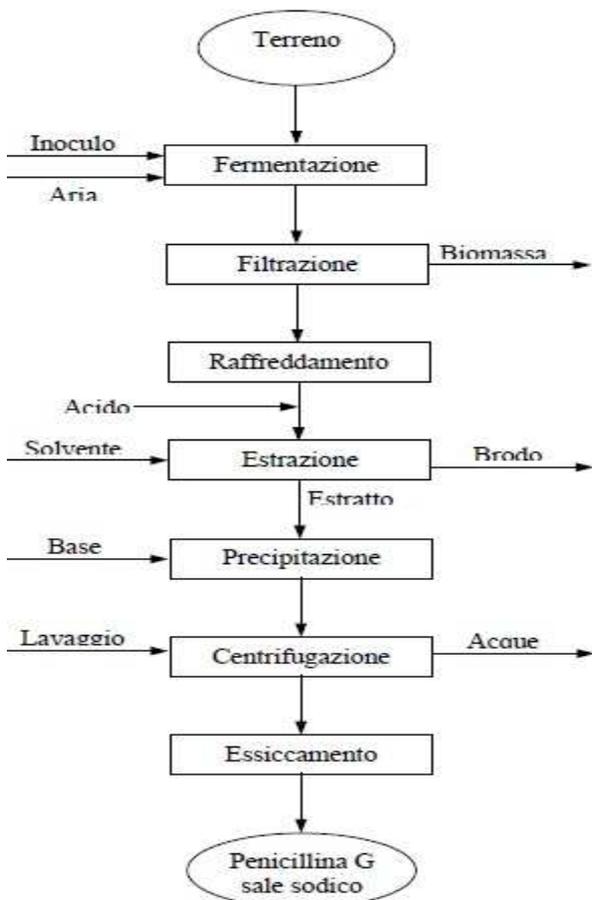
Le aggiunte di glucosio sono controllate da diversi parametri quali il pH, il consumo di ossigeno o la concentrazione di CO₂. Un eccesso nell'aggiunta dello zucchero comporta un aumento della velocità specifica di sviluppo, che si traduce nella ripresa della biosintesi della biomassa a scapito di quella dell'antibiotico, e provoca come conseguenza un incremento nel fabbisogno di ossigeno e un calo del pH per l'accumulo di acidi organici che si formano dall'incompleta combustione del glucosio quando la concentrazione dell'ossigeno disciolto è troppo bassa. Se invece come fonte di carbonio si utilizza un carboidrato lentamente metabolizzato, quale il lattosio, non c'è pericolo di accumulo di esoso a causa del controllo dell'idrolisi enzimatica.

La composizione del terreno di una tipica fermentazione feed-batch può variare a seconda del ceppo, ma generalmente consiste di una fonte carbonata costituita da lattosio, glucosio e melassi; come fonte azotata si utilizza corn-steep liquor particolarmente ricco di fenilalanina, farina di semi di soia e sali ammoniacali. Importante è anche l'aggiunta di precursori della catena laterale quali l'acido fenilacetico per la penicillina G e l'acido fenossiacetico per la penicillina V: Data la tossicità elevata di questi composti si preferisce aggiungere piccole quantità in continuo (0.5-0.8%) o utilizzare precursori meno tossici degli acidi come gli esteri. La fonte di zolfo è rappresentata da solfato inorganico o da proteine, mentre come fonte di fosforo si utilizzano sali inorganici. Il pH viene mantenuto a 6.5 mentre la T° a 23-28 °C per il processo batch e 25-27°C per il feed-batch. Per tutto il processo fermentativo è l'apporto di *ossigeno* che rappresenta di solito il nutriente limitante della fermentazione feed-batch; infatti poiché è necessario mantenere ad un certo livello la velocità specifica di sviluppo se si vogliono alti valori di q_{pen} , si arriva ad un certo punto della fermentazione ad una concentrazione cellulare maggiore rispetto a quella dell'ossigeno presente in soluzione per cui la sintesi di antibiotico cala.

La penicillina viene secreta nel brodo colturale. Al termine del processo, il micelio viene separato mediante filtrazione, ed il filtrato viene raffreddato a 0-4°C per minimizzare la degradazione chimica o enzimatica durante l'estrazione. Le penicilline G e V sono acidi abbastanza forti e di peso molecolare moderato e la loro forma acida è solubile in molti solventi organici; perciò il filtrato è portato a pH 2,5-3 ed estratto in acetato di amile o butile tramite processi

controcorrente continui. Entrambi gli antibiotici degradano in condizioni acide con una velocità proporzionale alla temperatura e al reciproco del PH per cui il processo di estrazione deve avvenire il più rapidamente possibile. A seconda dell'uso a cui è destinato l'antibiotico, il solvente organico può essere passato su colonne di carbone attivo, per rimuovere pigmenti e altre impurezze e riestrarlo in acqua dopo l'aggiunta di alcali o tamponi che portino il PH a valori di circa 5-7.5.

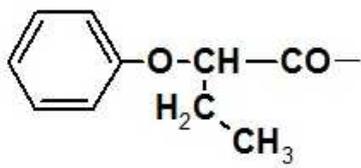
La forma salificata idrosolubile può essere estratta usando estrattori controcorrente. A questo punto si può procedere con la cristallizzazione o con un'altra estrazione in solvente. La cristallizzazione si ottiene aggiungendo un eccesso di NaOH o di acetato rispettivamente al solvente o al mezzo acquoso contenente penicillina. I cristalli sono raccolti per centrifugazione o filtrazione, lavati con solventi volatili anidri, quali alcol butilico, e successivamente essiccati sotto vuoto o con calore radiante.



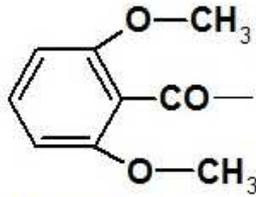
La biomassa, in questo caso il micelio fungino, è il principale sottoprodotto di molti processi di fermentazione. Per sua stessa natura, ha un buon contenuto di sostanze bioattive, quali proteine, vitamine, ormoni, rendendolo un integratore di valore per l'alimentazione animale. In questo caso però la presenza di penicillina ne rende difficile lo smaltimento. Sono quindi necessari trattamenti della biomassa che possono essere chimico-fisici o biologici. I trattamenti chimico-fisici prevedono l'acidificazione seguita dall'essiccamento ad alta temperatura per provocare la decomposizione della penicillina; comportano però un certo dispendio energetico. I trattamenti biologici, più recenti, utilizzano ceppi di microrganismi resistenti all'antibiotico, p.e. di lattobacilli. La resistenza insorge quando il microrganismo acquista la capacità di sintetizzare la β -lattamasi, l'enzima in grado di idrolizzare l'anello β -lattamico nella molecola della penicillina. Si opera in anaerobiosi, addizionando il micelio di carboidrati come fonte di carbonio. Avviene una fermentazione lattica e si ottiene un prodotto privo di penicillina, non maleodorante ed ideale per essere utilizzato come integratore o fertilizzante, sia ad essere smaltito con i metodi tradizionali.

Le penicilline semisintetiche sono sintetizzate a partire dall'acido 6-aminipenicillanico ottenuto a sua volta per rottura chimica o enzimatica delle penicilline G o V; il 6-APA è poi facilmente riacilato per via chimica, con l'acile voluto, sul gruppo aminico in posizione 6.

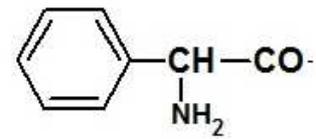
Per la rottura enzimatica delle penicilline naturali a 6-APA si usa l'enzima penicillina *-acilasi* isolato da diversi microrganismi. Alcuni esempi di penicilline semisintetiche:



Propicillina

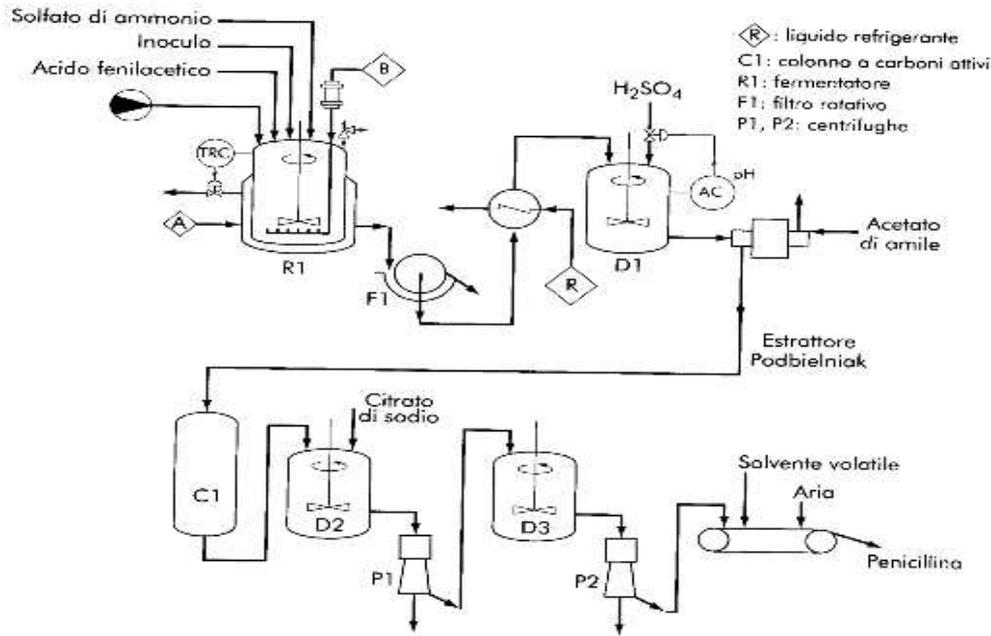


Meticillina



Ampicillina

IMPIANTO PER LA PRODUZIONE DI PENICILLINA



Produzione della penicillina.



Ingrandimento di una colonia di penicillium chrisogenum

Produzione di Amminoacidi

Gli amminoacidi sono presenti nell'organismo come unità costituenti delle proteine.

Si tratta di α -amminoacidi, sono venti (più altri rari) e sono tutti presenti nella configurazione relativa L (a parte ovviamente la glicina in cui il carbonio alfa non è chirale).

Otto amminoacidi sono detti essenziali. Essi non possono essere prodotti dall'organismo per via anabolica e debbono essere assunti attraverso l'alimentazione.

Gli amminoacidi industrialmente vengono prodotti attraverso 4 strade:

Sintesi chimica

Estrazione e idrolisi delle proteine

Fermentazione

Bioconversione enzimatica

Nonostante la via chimica risulti la meno costosa relativamente agli impianti, le produzioni biotecnologiche vengono preferite nella quasi totalità dei casi perchè portano alla formazione dei soli composti L e non comportano la risoluzione dei racemi.

Le materie prime più frequentemente impiegate sono:

il melasso arricchito di composti azotati per i processi biotecnologici

materiale proteico di scarto per l'estrazione.

Derivati del petrolio per le sintesi chimiche.

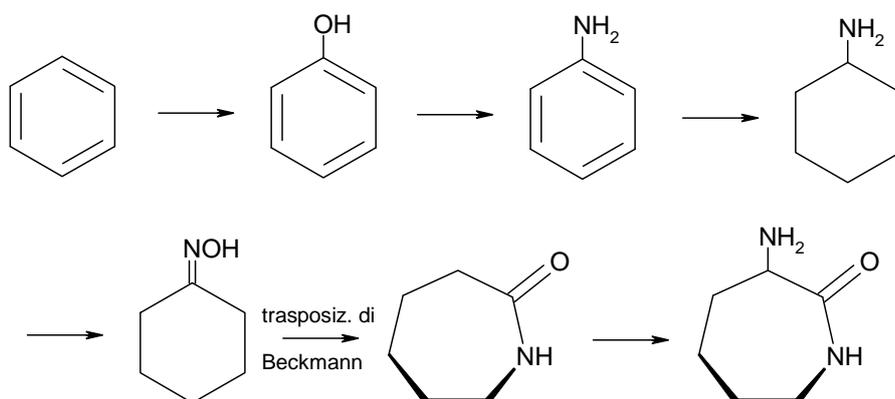
Il microrganismo più utilizzato è un batterio, *Corynebacterium Glutamicum*. Di essi vengono continuamente selezionati ceppi mutanti allo scopo di aumentare le rese.

Produzione di L-Lisina

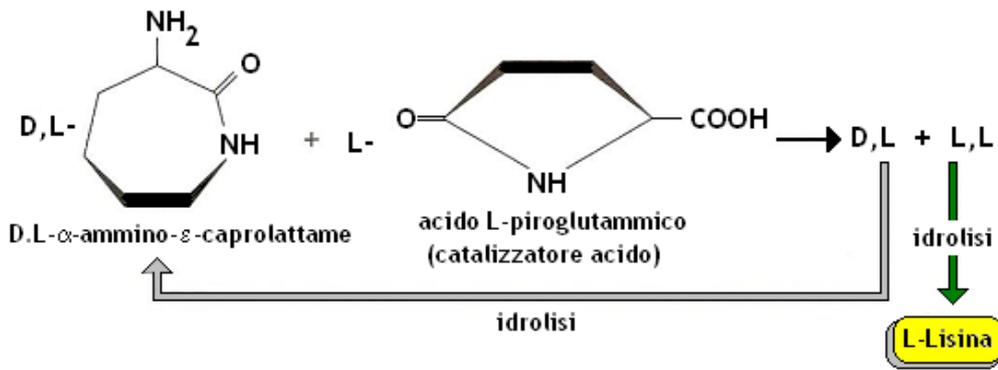
Via Chimica

Usiamo la L-lisina come esempio per descrivere la produzione industriale di un ammino acido.

La sintesi chimica si realizza partendo dal benzene sino ad ottenere il D,L alfa ammino caprolattame.



Il racemo si risolve facendo reagire il caprolattame con l'acido L-piroglutammico. Si formano due addotti diastereoisomeri (al 50% la forma L,L e al 50% la forma D,L) che si possono separare. Il primo per idrolisi e successiva apertura dell'anello fornisce la L-lisina. Il secondo per idrolisi dà luogo nuovamente al racemo di partenza che verrà di nuovo fatto reagire con l'acido L-piroglutammico in un ciclo che alla fine darà una resa quasi quantitativa in L-lisina.

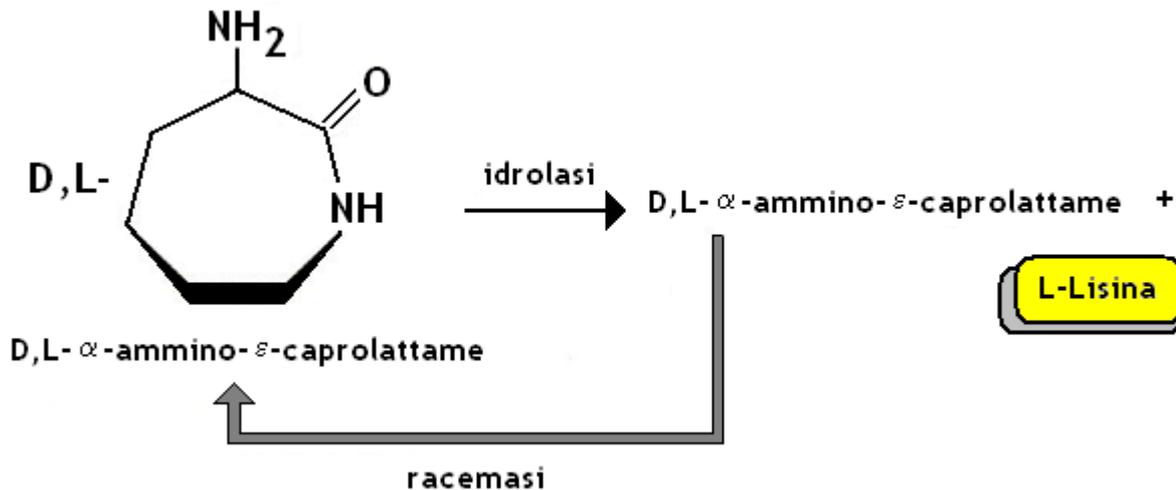


Via Mista

Nella via mista il D,L ammino caprolattame viene sempre sintetizzato secondo il processo chimico, la risoluzione racemica invece non viene affidata ad un reagente chimico otticamente attivo bensì ad un enzima.

Si utilizza un enzima, idrolasi, estratto da ceppi microbici, lieviti in particolare, selezionati. Esso idrata solo l'enantiomero L sottraendolo al racemo e formando la L-lisina.

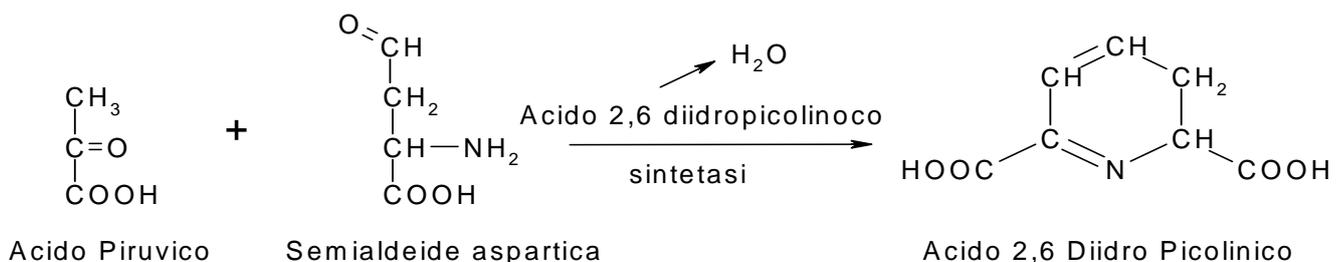
Sull'enantiomero D invece agisce l'enzima racemasi che lo converte nel racemo D + L pronto a subire di nuovo l'azione della idratasi. Anche in questa via le rese sono quantitative.



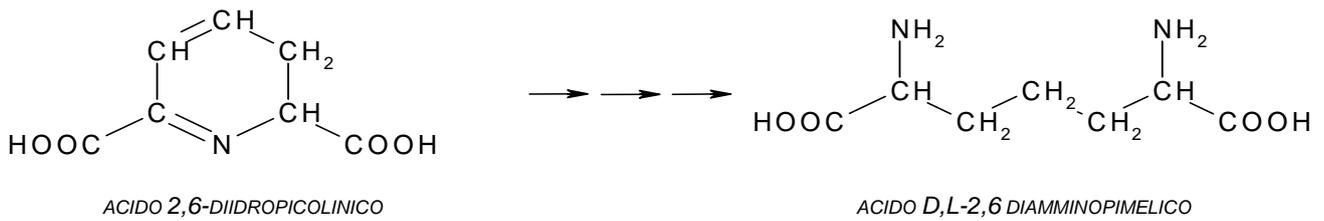
Via fermentativa

Sia il processo chimico che quello enzimatico sono stati soppiantati dalla via microbiologica, soprattutto per i costi ridotti delle materie prime necessarie e delle operazioni di risoluzione racemica e per il basso impatto ambientale degli impianti.

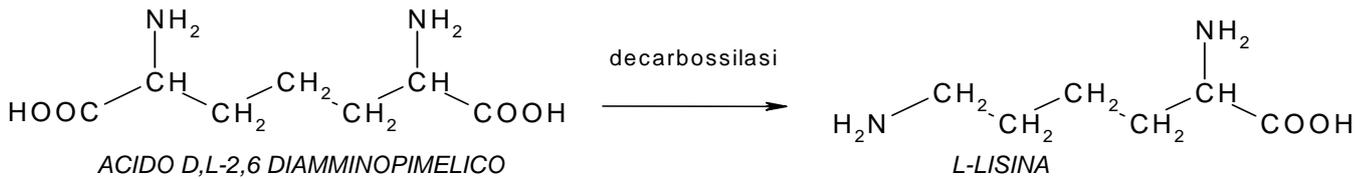
Nella sintesi biotecnologica della L-lisina i reagenti di partenza sono due intermedi del metabolismo microbico (l'acido piruvico e la semialdeide aspartica) che condensano e formano un anello eterociclico (l'acido 2,6 diidropicolinico



Segue una serie di reazioni che porta alla formazione dell'acido D,L 2,6 diamminopimelico



Infine l'acido diamminopimelico viene decarbossilato dall'enzima decarbossilasi dando per prodotto la L-lisina



Questa serie di reazioni fa parte di una via metabolica del *Corynebacterium glutamicum* che porta anche alla formazione di L-treonina e L-metionina (due altri amminoacidi).

La presenza in quantità elevate di lisina e treonina nella cellula provoca un feed-back inibitivo sull'enzima aspartato chinasi bloccando così il ciclo di produzione della semialdeide aspartica.

In questo modo la cellula mantiene il livello dei tre amminoacidi (lisina, metionina e treonina) ai giusti livelli necessari. Naturalmente questo è però un ostacolo alle rese del processo industriali.

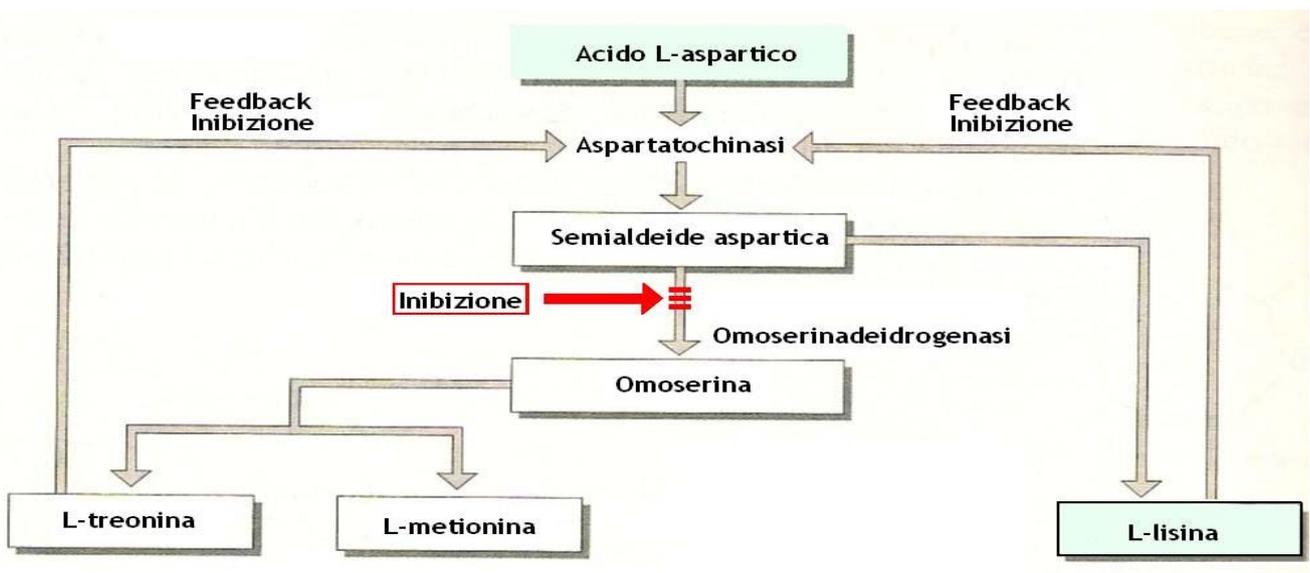
Per superare questo "inconveniente" si utilizzano dei ceppi batterici mutati che non sono più in grado di sintetizzare l'enzima omoerideidrogenasi.

Questi organismi quindi non sono più capaci di produrre l'omoerina, il precursore della treonina e della metionina.

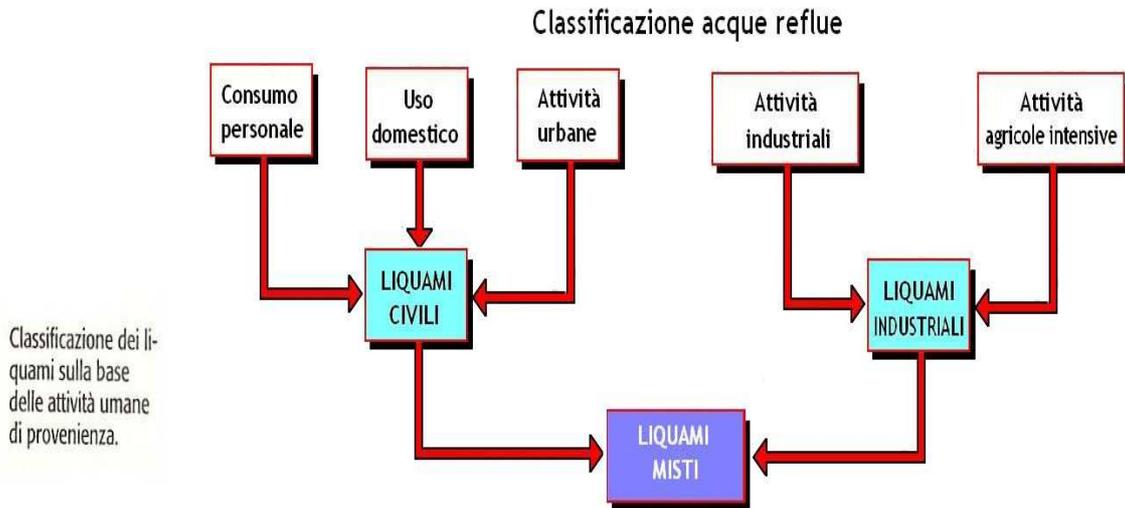
Perciò il meccanismo di inibizione a feed-back non funziona più e la cellula trasforma quantitativamente tutto il substrato di partenza in L-lisina.

Naturalmente devono essere immesse nel terreno di coltura le quantità di treonina e metionina necessarie per la vita del microrganismo.

Qui di seguito sono riportati il diagramma di flusso e lo schema di impianto per la produzione della L-lisina.



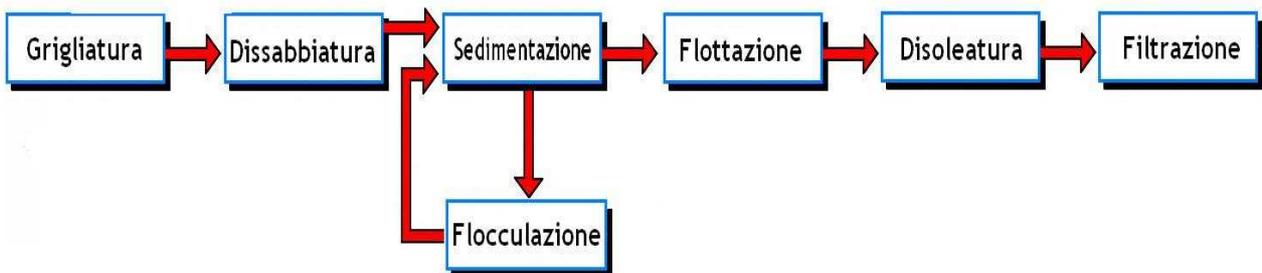
Depurazione delle Acque



Fasi del trattamento di depurazione delle acque



Fasi del trattamento meccanico



Parametri del grado di inquinamento delle acque

BOD

(biochemical oxygen demand) esprime la concentrazione (in mg/l) dell'ossigeno libero, disciolto nel refluo, necessario agli organismi in esso contenuti per il loro metabolismo, in particolare per la degradazione delle sostanze organiche. La misura del BOD è riferita ad un certo periodo di tempo, 5 o 21 giorni e si scrive BOD₅ e BOD₂₁, per avere un valore medio dell'attività microbica. Si ottiene facendo la differenza fra la concentrazione iniziale dell'ossigeno disciolto nel campione quella che si rileva alla fine del periodo definito.

COD

(chemical oxygen demand) esprime la concentrazione (in mg/l) di ossigeno equivalente a quella di una sostanza ossidante necessaria per la degradazione delle sostanze organiche presenti nel campione.

Il rapporto BOD₂₁/COD indica la biodegradabilità del campione. Un campione si definisce biodegradabile se questo indice è superiore a 0,6. Per valori inferiori bisogna ricorrere a ceppi microbici selezionati o a trattamenti chimici.

Il rapporto BOD₅/BOD₂₁ invece indica la velocità della degradazione biologica. Valori prossimi a 1 sono indice di una buona efficienza del trattamento.

La differenza infine COD - BOD₂₁ dà una misura delle sostanze organiche non biodegradabili e fornisce quindi indicazioni circa la necessità di ulteriori trattamenti.

I trattamenti di depurazione

Fanghi Attivi

Nel refluo le molecole organiche forniscono l'alimentazione per i microrganismi presenti.

Il processo di degradazione avviene in più fasi (vedi schema).

Nella vasca di ossidazione viene introdotto il "fango attivo" o "fiocco", riciclato da parte dei fanghi separati al termine del processo di ossidazione stesso.

Nel fiocco sono presenti contemporaneamente microrganismi di specie diverse, in continua competizione fra loro per procurarsi sostanze nutritive ed energia. Un'alta concentrazione di microrganismi garantisce una vivace attività di depurazione delle acque.

La distribuzione delle specie microbiche nel refluo varia in funzione del tempo e fornisce un metodo di controllo del buon funzionamento del processo. Ovvero ai diversi stadi dell'età del fango deve corrispondere la corretta popolazione di specie microbiche.

Nel fango in formazione (fango giovane) i nutrienti sono costituiti dal carico inquinante organico. A cibarsi di queste sostanze, piuttosto disperse nelle acque, sono principalmente i batteri eterotrofi e piccoli protozoi flagellati.

Man mano che il fango matura aumenta la propria stratificazione e nel refluo diminuisce il carico inquinante la popolazione di questi batteri comincia a declinare anche perché essi stessi diventano nutrimento di protozoi ciliati la cui concentrazione aumenta sensibilmente in questa fase.

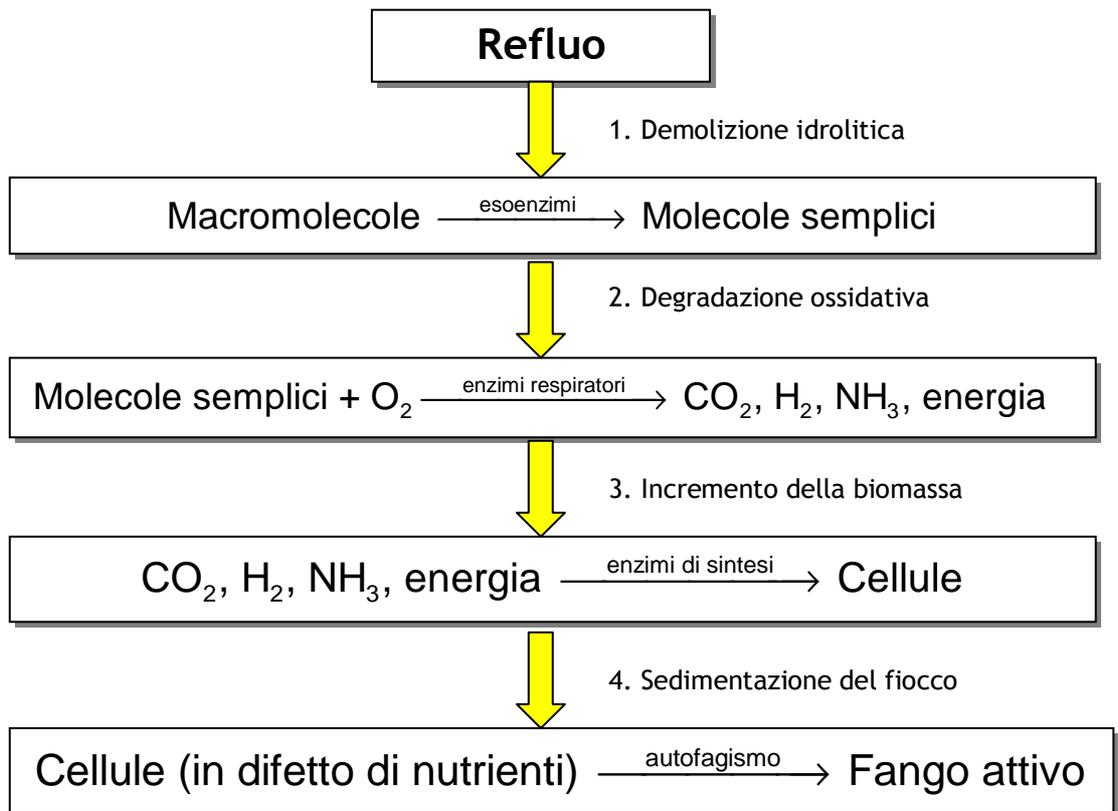
L'aumento di ciliati natanti provoca una flocculazione più consistente, sia per l'aumento della biomassa sia per l'azione aggregante delle ciglia che compattano le micelle sia per la scomparsa dei batteri che ostacolano la flocculazione.

Nella fase successiva ai ciliati natanti subentrano come specie predominanti i ciliati di fondo perché essi sono in grado di aderire al fango e quindi attingere a una più ricca fonte di nutrienti rispetto al refluo sempre più depurato. In questa fase il fango viene detto maturo.

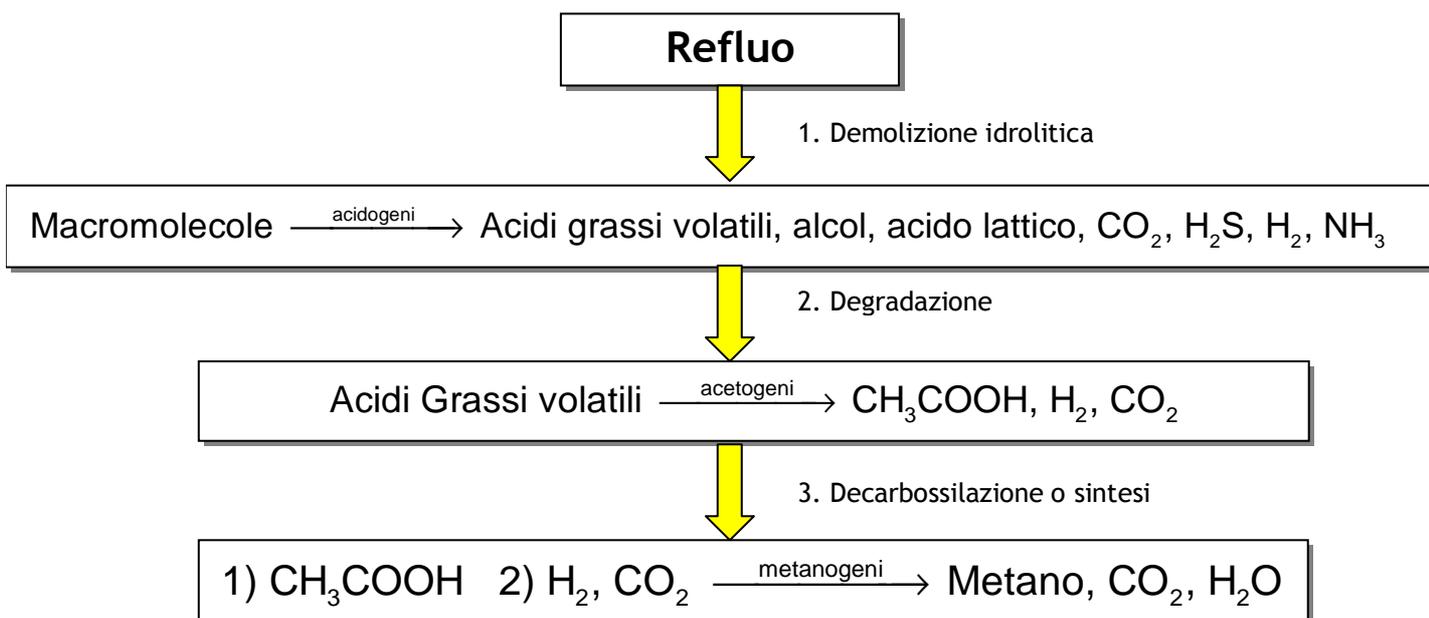
Nell'ultima fase (fango vecchio) i ciliati stessi diventano alimento per metazoi inferiori (rotiferi, in presenza di buona ossigenazione, e successivamente, in carenza di ossigeno, di nematodi).

Questa ultima fase è detta di mineralizzazione, il fango non può più essere riutilizzato e viene inviato allo stoccaggio.

FASI DEL TRATTAMENTO AEROBIO



FASI DEL TRATTAMENTO ANAEROBIO



Trattamenti Finali

Al termine dei trattamenti biologici le acque vengono sottoposte a controlli per verificare che vengano rispettati parametri di legge relativi alla presenza di:

- metalli pesanti (soprattutto per le acque industriali)
- microrganismi patogeni
- composti di azoto e fosforo

Questi ultimi sono sostanze fertilizzanti e la loro concentrazione deve essere limitata per evitare il fenomeno della eutrofizzazione ($[N] < 300 \mu\text{g/l}$; $[P] < 10 \mu\text{g/l}$).

Sterilizzazione

I microrganismi patogeni vengono eliminati mediante sterilizzazione con cloro o (più raramente) di ozono.

Rimozione composti azotati

Fra i composti azotati, prevalgono quelli con azoto ammoniacale, vengono eliminati, solitamente prima della vasca di ossidazione, mediante un processo di nitrificazione/denitrificazione operato da batteri come esposto nello schema sottostante.

Per **Nitrificazione** si intende l'ossidazione biologica dei composti inorganici dell'azoto allo stato ridotto, svolta da batteri autotrofi, in grado cioè di utilizzare per la sintesi cellulare carbonio inorganico (CO_2) e di trarre l'energia necessaria alla crescita e al metabolismo dall'ossidazione dell'ammoniaca e poi dei nitriti.

Nel trattamento delle acque risultano di particolare interesse i batteri del genere *Nitrosomonas*, per l'ossidazione dell'ammoniaca NH_3 a nitriti NO_2^- , e del genere *Nitrobacter* per l'ossidazione dei nitriti NO_2^- a nitrati NO_3^- .

La sezione impiantistica nella quale avviene il processo è in genere una vasca a forma quadrata e divisa in due parti uguali, comunicanti tra loro solo superficialmente, che consentono di dare continuità al trattamento anche qualora vi sia la necessità di svuotare una vasca per interventi di manutenzione.

La vasca è aerata, e opera a elevate età del fango ($> 10-15$ giorni, a seconda della temperatura) per consentire la crescita dei batteri autotrofi nitrificanti.

Il processo di **Denitrificazione** permette la rimozione dei composti dell'azoto presenti in soluzione sotto forma di NO_3^- ad opera di batteri eterotrofi facoltativi che, se posti in condizioni di anossia (cioè in assenza di ossigeno disciolto), sono in grado di ossidare il substrato carbonioso organico, utilizzando l'ossigeno legato ai nitrati NO_3^- invece dell'ossigeno libero O_2 , e liberando azoto gassoso come catabolita.

Il processo di denitrificazione si deve svolgere in condizioni rigorosamente anossiche, almeno nel microambiente circostante i batteri.

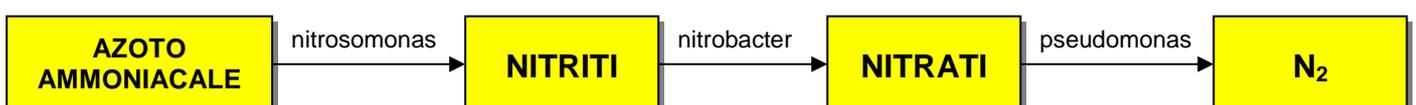
A differenza dei batteri nitrificanti che sono rappresentati principalmente da due soli ceppi batterici, i denitrificanti sono di diversi tipi: *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Archromobacter*, *Bacillus*, *Alcaligenes*; questi tipi di batteri sono in grado di attuare una conversione completa di NO_3^- a N_2 (intermedi di reazione sono i nitriti NO_2^-).

La denitrificazione, insieme alla nitrificazione, consente di ottenere buone rese complessive di rimozione dei composti azotati (l'azoto e il fosforo sono nutrienti che, in quantità eccessive, possono provocare carenze di ossigeno nei corpi idrici superficiali, portando alla cosiddetta eutrofizzazione).

La sezione impiantistica nella quale avvengono i processi è in genere una vasca a forma quadrata e divisa in due parti uguali, comunicanti tra loro solo superficialmente, che consentono di dare continuità al trattamento anche qualora vi sia la necessità di svuotare una vasca per interventi di manutenzione.

La vasca è anossica, quindi priva di ossigeno disciolto e di aerazione, riceve il flusso di liquame nitrificato.

Il processo di nitrificazione avviene nella stessa vasca in cui avviene il processo di ossidazione dei composti organici con i fanghi attivi.



Rimozione dei composti del fosforo

Il processo di **defosfatazione** consiste nella precipitazione di fosfati insolubili (generalmente di calcio). In alternativa si possono adoperare anche qui microrganismi che sintetizzano polifosfati (catene polimeriche insolubili) di varia natura. Tali polimeri vanno ad incrementare la concentrazione di fosforo nel fango attivo in una forma comunque biodegradabile.

L'impianto

Gli impianti di depurazione delle acque sono tutti sostanzialmente simili nella struttura e nelle parti. Naturalmente le differenze esistono, per cui la seguente descrizione fa riferimento ad un impianto reale, quello situato nel Comune di Osnago.

L'impianto è dimensionato per un carico inquinante pari a 36.400 Abitanti Equivalenti. E' in funzione dal 1994 e serve un comprensorio costituito dai comuni di Merate, Osnago, Cernusco, Olgiate Molgora e Calco (in parte).

La raccolta dei liquami avviene tramite una rete di collettori di sviluppo complessivo pari a 9,6 km, realizzati principalmente in vetroresina. Questa rete converge in un unico collettore che convoglia all'impianto le acque nere e le acque di prima pioggia.

Lo scarico delle acque depurate avviene nel torrente Molgora.

La linea delle acque

Il liquame in ingresso passa attraverso una prima **grigliatura grossolana** con spaziatura tra le barre di 70 mm, a pulizia manuale. E' un trattamento meccanico che consente l'eliminazione del materiale sospeso di grossa dimensione (stracci, rami, bottiglie, ecc...).

Successivamente una serie di **pompe sommergibili** solleva il liquame in un canale posto alla massima altezza dell'impianto. Gli elementi per i successivi trattamenti sono posti ad altezze progressivamente inferiori in modo da consentire il deflusso delle acque senza nessun altro tipo di spinta.



Vasca di sollevamento

Dopo il sollevamento il liquame subisce un secondo trattamento meccanico, la **grigliatura fine** (spaziatura 3 mm), a pulizia automatica che consente l'eliminazione di rifiuti solidi e corpi di piccolissima dimensione.

Il materiale di risulta delle fasi di grigliatura (denominato "vaglio"), viene compattato mediante una pressa compattatrice, raccolto in cassonetti e avviato allo smaltimento presso discariche autorizzate, come rifiuto speciale.



Grigliatura fine

Il terzo trattamento meccanico è la **dissabbiatura**. Sono vasche piuttosto lunghe, dove l'acqua scorre lentamente e lascia decantare la sabbia. Le sabbie vengono separate mediante aspirazione dal fondo. Vengono utilizzate pompe ad iniezione d'aria (air-lift). Anche le sabbie vengono conferite in discarica come rifiuto speciale.



Vasca per la dissabbiatura

La fase successiva è la flottazione e sedimentazione ed ha luogo nel **sedimentatore primario**. E' una vasca circolare con fondo conico, dove l'acqua è mantenuta molto calma ed il materiale più pesante si separa dalle acque per gravità. Questo decantatore è dotato di un raschiatore che, ruotando molto lentamente, raccoglie i fanghi (detti "primari") convogliandoli verso il pozzetto di addensamento al centro della vasca da dove vengono aspirati. Questi fanghi vengono detti "primari" ed entrano nella linea fanghi mescolandosi ai fanghi di "supero".

Solidale con il raschiatore ruota una lama che screma la superficie delle acque eliminando eventuali oli e grassi galleggianti (raccolti in un canale scolmatore).

A volte nel sedimentatore primario può essere addizionato del cloruro di alluminio (flocculante) per favorire la precipitazione del materiale in sospensione e dei fosfati.



Sedimentatori primari



Sedimentatore primario(vuoto)

Il **comparto biologico** costituisce il vero cuore dell'impianto di depurazione. In esso si svolge la fase centrale della depurazione biologica a fanghi attivi.

All'interno di questo comparto operano i microrganismi responsabili della depurazione, una massa eterogenea di origine prevalentemente fecale che abita e costituisce il "fiocco di fango attivo". Tra di essi predominano i batteri, in minor quantità sono presenti alghe, funghi. Il resto della microfauna che vive negli impianti di depurazione è costituita prevalentemente da protozoi (flagellati, amebe e ciliati) e da alcuni metazoi (nematodi e rotiferi).

La loro crescita, e di conseguenza l'efficienza della depurazione, è influenzata da diversi fattori (temperatura, pH, ossigeno disciolto, carico organico, sostanze tossiche, ecc.) che favoriscono o sfavoriscono la proliferazione delle varie specie.

Il comparto biologico sulla linea delle acque include la vasca di ossidazione e quella di nitrificazione-denitrificazione, solitamente contigue.

Nella vasca di ossidazione deve essere immesso l'ossigeno necessario alla vita dei microrganismi. Ciò può realizzarsi insufflando aria compressa da fondo tramite candele porose di ceramica oppure mediante agitazione della massa d'acqua con pale rotanti.



Vasca di ossidazione



Agitatore meccanico



Vasca di ossidazione vuota (si notano i diffusori sul fondo)

Dopo i trattamenti della vasca d'ossidazione le acque sono convogliate nel sedimentatore secondario, la cui struttura è simile a quella del sedimentatore primario ad eccezione della barra rotante di superficie. In questa vasca avviene la separazione delle acque ormai depurate dal fiocco.

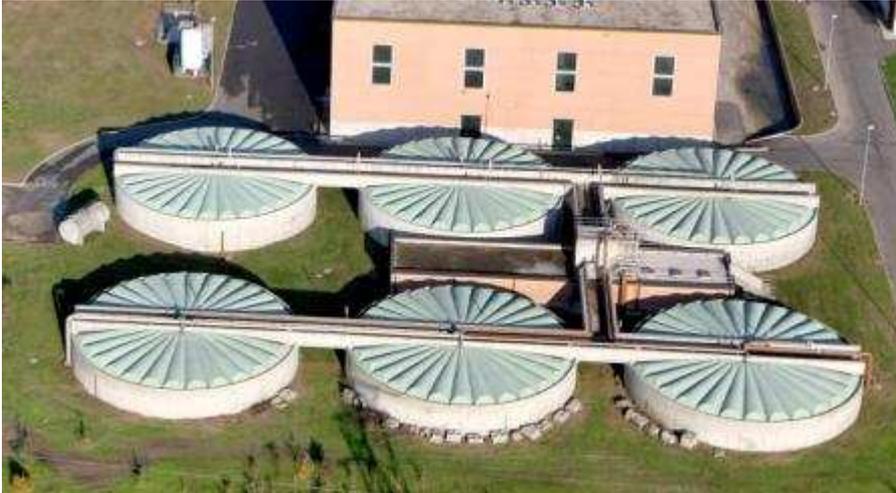
Le acque vengono inviate ai trattamenti finali.

Questi trattamenti consistono essenzialmente nella disinfezione, realizzata in una vasca relativamente lunga tramite l'aggiunta di NaClO, dopo di che le acque possono venire immesse in un corpo idrico.

La linea dei fanghi

Il fiocco raccolto dal fondo della vasca di ossidazione viene suddiviso in fango di "riciclo", la quantità di fango necessaria a mantenere in attività la vasca di ossidazione e che in essa viene riciclata, e fango di "supero" che alimenta la linea fanghi.

Anche se viene denominato “fango” dobbiamo ricordare che in essi il contenuto di acqua varia tra 96 e 99%. Quindi il primo trattamento che il fango subisce avviene in un **pre-ispessitore**, serbatoio in cui per gravità la parte solida si accumula verso il fondo e dall’alto vengono prelevate le acque che vengono rimandate in testa all’impianto.



Pre ispessitori

Il fango ispessito viene inviato al **digestore** dove avviene la fase anaerobica del trattamento biologico. Le grosse molecole organiche vengono degradate quasi completamente e si sviluppa il biogas. Il digestore è un reattore chiuso la cui temperatura è mantenuta a 35°C (i batteri utilizzati sono mesofili) e il cui pH è neutro. La massa viene mantenuta in agitazione. Alla fine si ottiene un fango “digerito” abbastanza stabilizzato, cioè che non va incontro ad ulteriore putrefazione e quindi non presenta inconvenienti igienici.



Digestore

I fanghi vengono inviati ad un **post-ispessitore** cilindrico per eliminare ulteriormente l’acqua (rimandata anche questa in testa all’impianto).

I fanghi ispessiti subiscono poi un **condizionamento**, ovvero un’aggiunta di FeCl_3 , per favorire la coagulazione, e di Ca(OH)_2 , per igienizzazione, prima della **disidratazione**.

I fanghi condizionati vengono trattati in una filtro pressa (macchina dotata di 80 piastre con teli filtranti) che, mediante pressatura meccanica, elimina la gran parte dell’acqua dando ai fanghi una consistenza solida.

I fanghi vengono raccolti in cassoni, mediante nastro trasportatore, ed inviati al recupero in agricoltura (compostaggio).



Filtro pressa

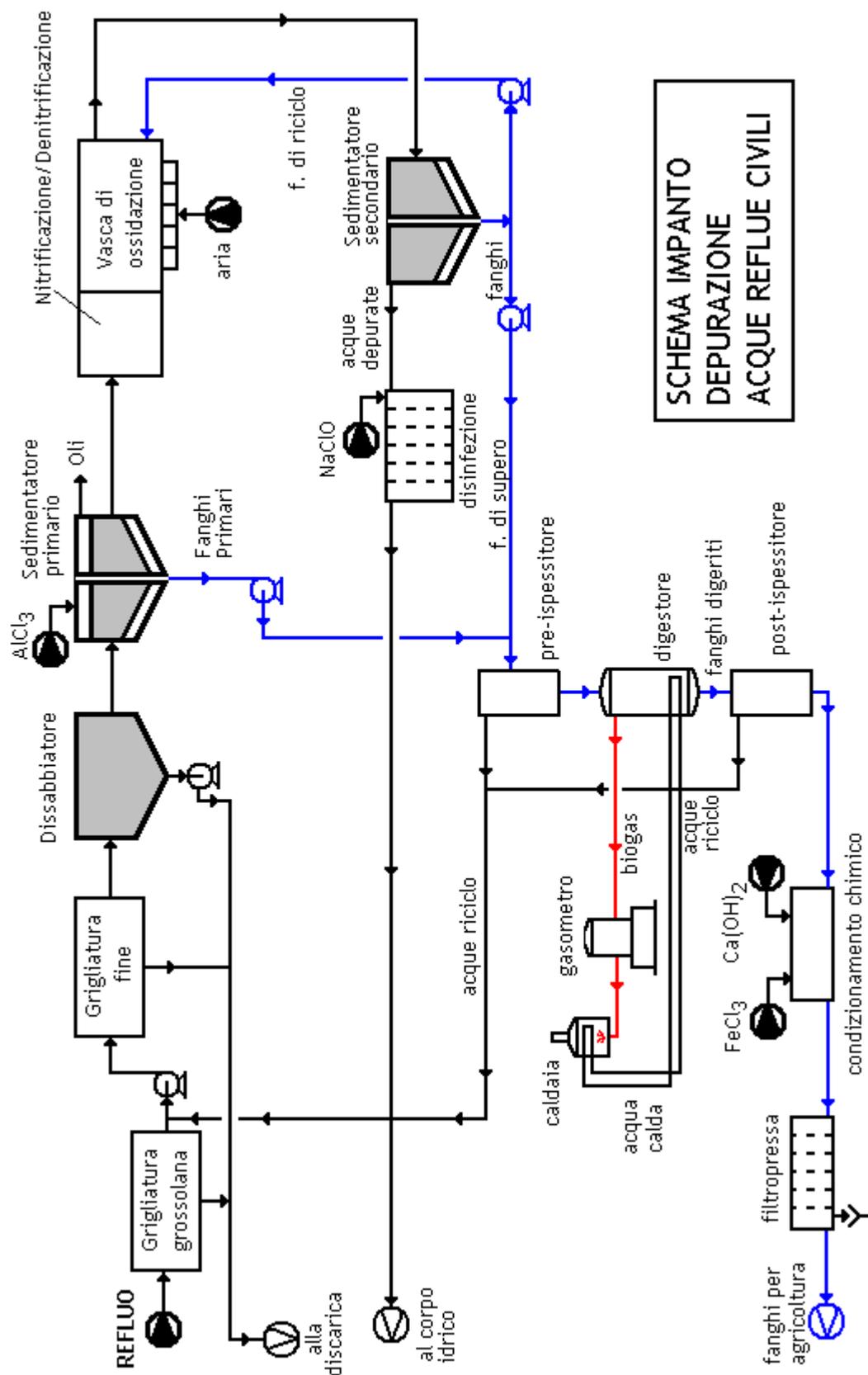
In alternativa alcuni impianti essiccano i fanghi in forni e li utilizzano come combustibile.

La linea del gas

Il biogas prodotto dalla digestione anaerobica dei fanghi è una miscela gassosa costituita prevalentemente da metano (60%), anidride carbonica (30%), idrogeno solforato, azoto e acqua. Il suo potere calorifico è di oltre 5.000 Kcal/mc.

Il biogas prodotto viene accumulato in un gasometro per essere poi utilizzato come combustibile nel funzionamento della caldaia che produce l'acqua calda a 80°C, sfruttata per mantenere la temperatura del digestore a 35°C.

Eventuale esubero della produzione di biogas viene bruciato in torcia.



IL DNA e l'informazione genetica

Per informazione genetica si intende l'insieme delle informazioni necessarie a una cellula per vivere e riprodursi.

Nelle cellule essa è contenuta nelle molecole di Acido Deossi Ribonucleico (DNA).

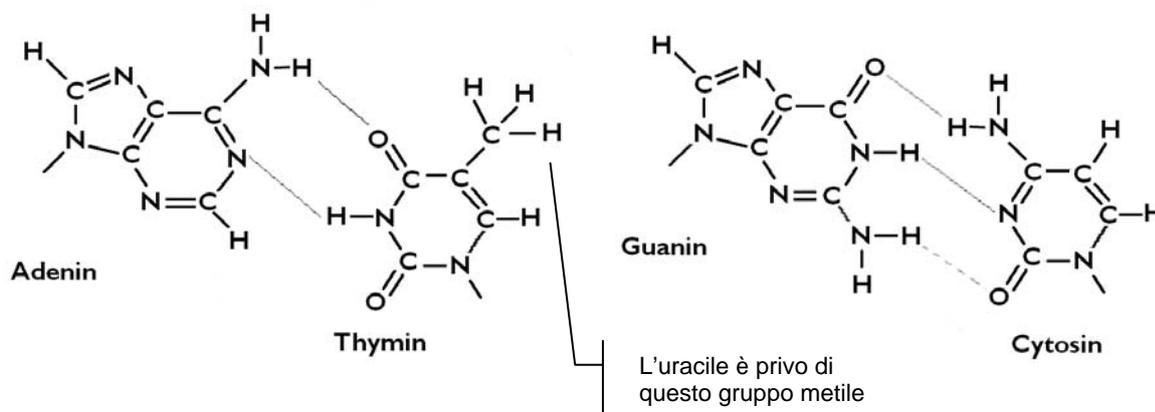
La struttura del DNA è costituita da blocchi che si ripetono. Ognuno di questi blocchi è a sua volta composto da tre costituenti: una base azotata, un pentoso e il gruppo fosfato.

Basi azotate

Le basi azotate presenti nel DNA sono 4: adenina, guanina, timina, citosina.

Le prime due sono basi puriniche, le altre due basi pirimidiniche.

Nel RNA la timina è sostituita dall'uracile, anch'essa una base pirimidinica priva però del metile nella posizione 5.



Accanto a queste 5 basi nel DNA se ne possono trovare molto più raramente altre (5-metil citosina, 5-idrossimetil citosina, 2-metil adenina, 1-metil guanina ecc).

L'atomo di azoto con il legame non specificato nelle figure è legato ad un atomo di H nelle basi libere e al pentoso nei nucleotidi.

Le molecole di DNA sono formate da due lunghe catene (filamenti). Questi filamenti sono legati fra loro grazie ai legami idrogeno che si instaurano fra coppie di basi azotate (tra l'atomo H con carica parziale positiva di una base e il doppietto elettronico libero dell'atomo di O o di N di un'altra). Come si vede dal disegno gli accoppiamenti sono obbligati: A-T (o U) che hanno due punti di interazione e G-C che invece ne hanno tre.

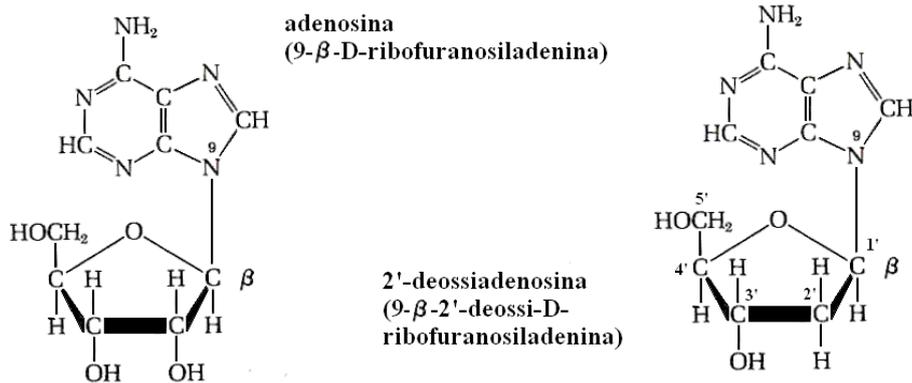
Nucleosidi

Nel RNA il pentoso è il ribosio (o riboso). Nel DNA è il 2-deossiriboso, ovvero un glucide simile al ribosio, ma privo del gruppo ossidrilico nella posizione 2. Entrambi sono presenti negli acidi nucleici con la forma D.

Le molecole formate dal legame fra il pentoso e la base azotate vengono denominate nucleosidi.

Nei nucleosidi il pentoso presenta sempre la forma ciclica a 5 atomi (detta furanosica). La chiusura avviene per azione dell'ossidrilico in 4' sul carbonile in 1'. Il legame che si forma con la base azotata è sempre β (cioè diretto "verso l'alto") e si realizza con eliminazione di una molecola d'acqua (H legato a N nella base, OH in 1' nel pentoso).

[Nella nomenclatura gli anelli delle basi azotate hanno la priorità sull'anello del pentoso. Perciò gli atomi di C delle basi assumono la numerazione 1,2,3 ecc; quelli del pentoso 1', 2', 3' ecc.]



Quelli rappresentati sono i nucleosidi dell'adenina. Ne esistono di analoghi per tutte le altre basi (eccetto ovviamente quello in cui il ribosio è legato alla timina e quello in cui il deossiribosio è legato all'uracile).

Nucleotidi

Quando a nucleoside si lega il gruppo fosfato si ottiene un nucleotide.

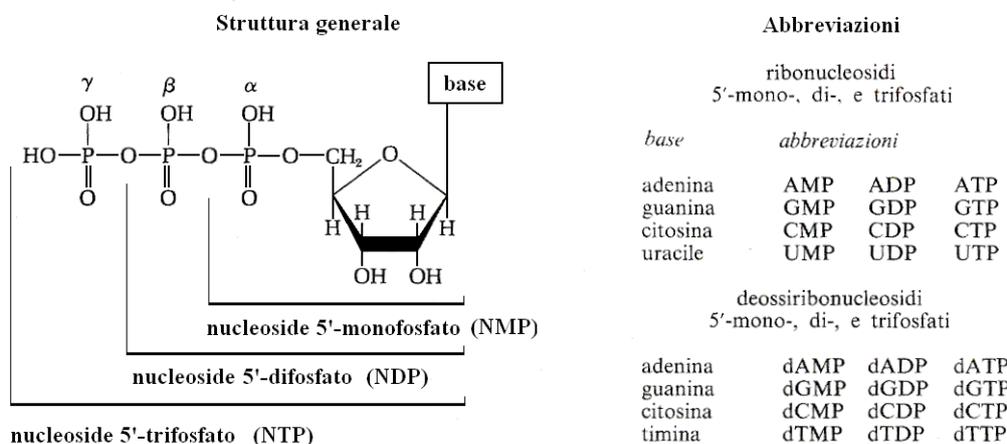
Il gruppo fosfato si lega all'ossidrilico in 5' con l'eliminazione di una molecola d'acqua.

Se si lega un solo gruppo fosfato si parla di nucleotide monofosfato (NMP). Nelle cellule sono però presenti anche i nucleotidi difosfato e trifosfato (NDP e NTP rispettivamente).

In queste molecole i gruppi fosfato sono legati fra loro in un legame "anidridico".

Qui sotto sono riportati la struttura e una tabella riassuntiva dei nucleotidi.

Strutture generali ed abbreviazioni di NMP, NDP, NTP



Il secondo e il terzo gruppo fosforico degli NDP e NTP possono essere idrolizzati selettivamente da enzimi specifici senza rottura di altri legami.

Ricordiamo che questo è il modo che la cellula adotta per accumulare energia (formazione del legame) e per renderla disponibile (rottura legame).

Ricordiamo anche che l'idrolisi di un gruppo fosforico ha un ΔG° di $-7,30$ kcal/mol (misurati a $T=37^\circ\text{C}$ e $\text{pH} = 7,0$).

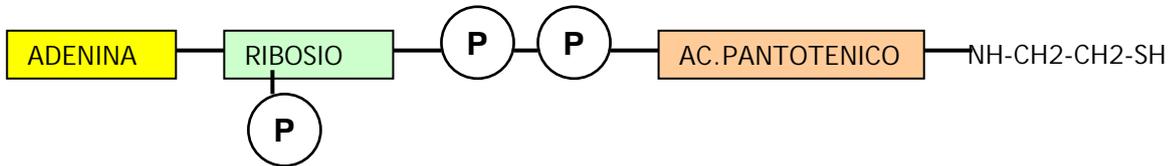
Riassumendo dunque questi nucleotidi svolgono nella cellula due funzioni essenziali:

- Sono i mattoni di costruzione degli acidi nucleici
- Conservano, trasportano e rendono disponibile l'energia

Altri importanti nucleotidi

Nelle cellule sono presenti anche altri nucleotidi che rivestono importanti ruoli nel metabolismo. Questi a volte contengono basi azotate e glucidi diversi da quelli presenti negli acidi nucleici.

In più importante di questi è probabilmente il Coenzima A (vedi glicolisi e ciclo di Krebs) la cui struttura è così schematizzabile [P = gruppo fosforico -PO₃H]



La parte a sinistra è uguale a quella del ADP (con un gruppo fosforico in più legato all'ossidrilile 3'), l'acido pantotenico è una vitamina del gruppo B, il 2-ammino etantiolo fornisce il gruppo -SH fondamentale per il legame con l'acetile proveniente dalla glicolisi.

Nelle cellule sono inoltre presenti importanti **dinucleotidi**. Sono formati dall'unione di due nucleotidi tramite un ponte pirofosforico. I più importanti sono sicuramente i coenzimi ossido-riduttivi della catena respiratoria:

- NAD (nicotinanide adenin dinucleotide)
- FAD (flavin adenin dinucleotide)



Notiamo come nel FAD sia presente un glucide diverso dal ribosio. Il complesso ribitolo-flavina è la vitamina B2. Anche l'acido nicotinico (3-carbossil piridina) è una vitamina essenziale per l'organismo umano.

DNA

Applicando il solito criterio usato per le macromolecole possiamo facilmente capire cosa si intende per oligonucleotidi e polinucleotidi.

I polinucleotidi sono gli acidi Nucleici : DNA e RNA

Il DNA fu isolato (dallo sperma dei pesci) e studiato per la prima volta già nel 1869 dal tedesco Friedrich Mischer. Ma agli inizi degli anni 1950 si riuscì ad identificarne correttamente la struttura (Watson e Crick, 1953).

Tutte le molecole di DNA in tutte le cellule di qualunque tipo sono costituite da sequenze dei mononucleotidi dAMP, dTMP, dGMP e dCMP legate da ponti fosforici 3'-5'.

I DNA isolati da specie diverse variano per la sequenza di queste basi e per la lunghezza dei filamenti cioè per il peso molecolare che è elevatissimo.

Nelle cellule procariote praticamente tutto il DNA (eccettuati i plasmidi) è contenuto in una unica molecola (cromosoma) a doppio filamento il cui PM supera i 2 miliardi.

Le cellule eucariote contengono più cromosomi (23 coppie nelle cellule umane), cioè il DNA è spezzettato in alcune molecole, anch'esse comunque di PM molto elevato e sono a doppio filamento.

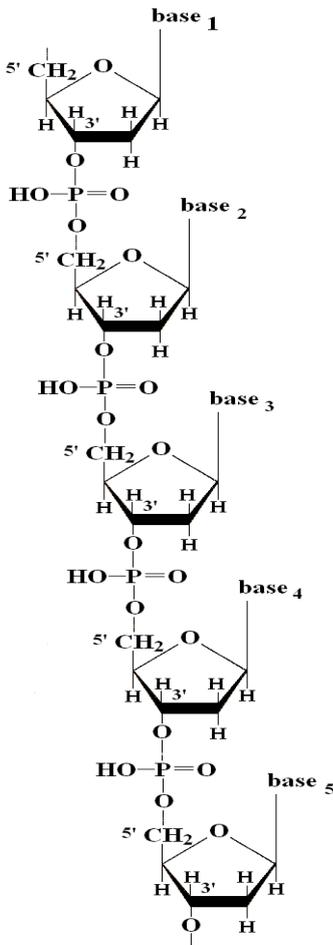
I virus contengono molecole di DNA più semplici, ricche in derivati metilati delle basi.

Nei procarioti il DNA costituisce circa l'1% del peso della cellula, si trova libero nel citoplasma.

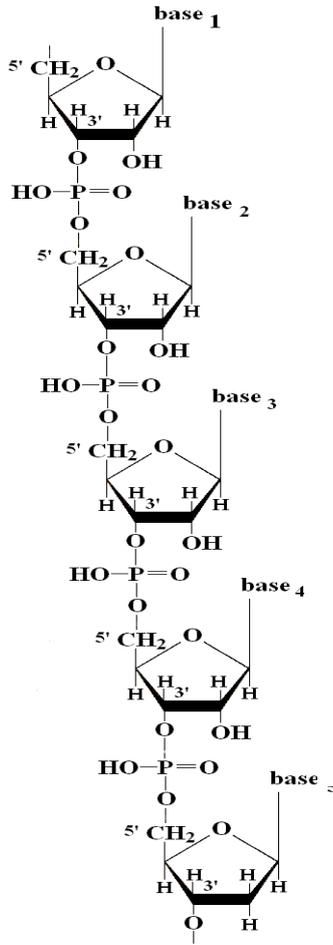
Negli eucarioti il DNA si trova nel nucleo ed è associato a proteine basiche dette istoni.

Gli istoni aiutano il DNA ad avvolgersi e ad occupare meno spazio. Inoltre svolgono un ruolo di soppressione non specifica dell'attività genica.

DNA



RNA



Oltre al DNA nucleare le cellule eucariote contengono quantità molto piccole (0,1-0,2 % del totale) di DNA nei mitocondri. E' differente per la composizione in basi azotate e per il PM.

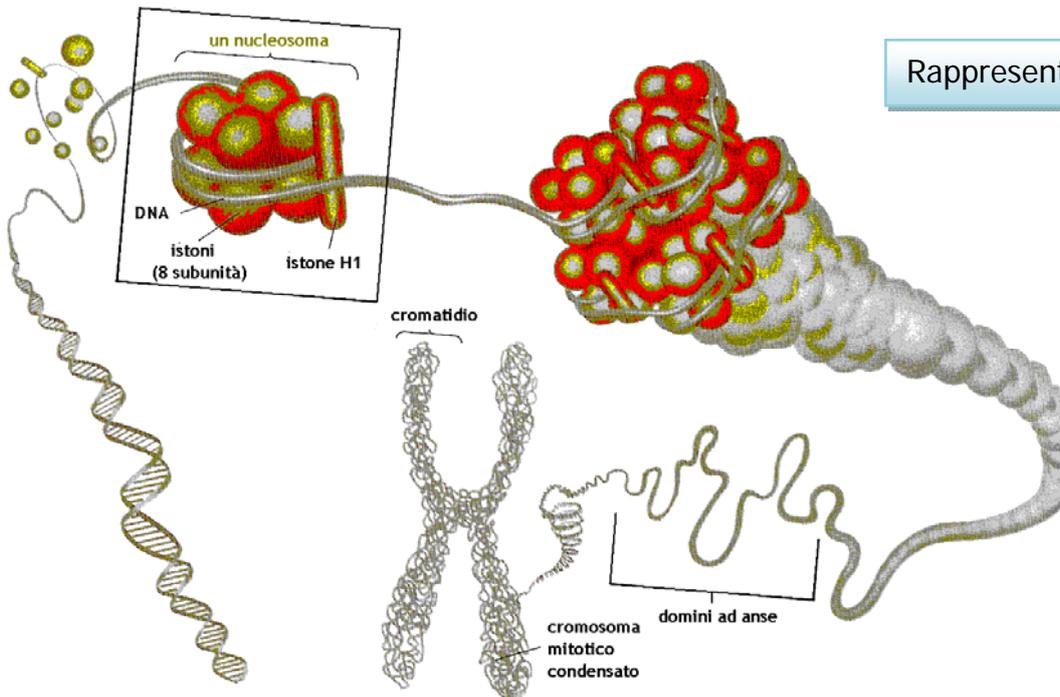
Per rendere l'idea delle dimensioni del DNA immaginiamo di rappresentarlo scrivendo le iniziali delle basi azotate (A-T-G-C) che ne compongono la sequenza.

Per il DNA di un batteriofago (un virus), uno dei più piccoli che si conosca sarebbe necessaria un'intera pagina (circa 5500 basi).

Per "scrivere" il DNA di un batterio ci vorrebbe un volume di 2000 pagine come quella precedente.

Il genoma umano richiederebbe un'enciclopedia di 500 volumi simili, pari a un milione di pagine.

Pochi anni fa è stata completata la decrittazione di tutte queste pagine.



Rappresentazione del DNA

RNA

A differenza del DNA, l'RNA non è presente in una sola forma all'interno della molecola, ma in tre: RNA messaggero (mRNA), ribosomiale (rRNA) e transfer (tRNA). Ognuno ha una composizione in basi e un PM caratteristici.

L' rRNA esiste in tre specie principali, il tRNA in 64 specie, l' mRNA in circa un migliaio di specie.

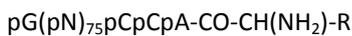
In una cellula eucariote circa il 11% del RNA si trova nel nucleo, oltre il 50% nei ribosomi, circa il 25 % nei mitocondri e il restante 24 % nel nucleo.

L' **RNA messaggero** contiene solo le 4 basi A, G, C, U. E' sintetizzato nel nucleo durante il processo di **trascrizione**. In questa fase i nucleotidi si appaiano con una sequenza di basi complementari del DNA cromosomico e vengono legate dall'enzima RNA-polimerasi per formare un singolo filamento di mRNA. Dopo la trascrizione il mRNA attraversa la membrana cellulare e raggiunge i ribosomi dove serve da stampo per la **sintesi proteica**. Ognuna delle migliaia delle diverse proteine presenti nelle cellule viene codificata da un mRNA specifico o da un segmento di mRNA più lungo.

Gli **RNA transfer** hanno una molecola molto più piccola rispetto agli altri acidi nucleici (PM 23.000-30.000 che corrisponde a 75-90 nucleotidi). Agiscono da trasportatori di specifici amminoacidi durante la sintesi proteica sui ribosomi. Ciascuno dei venti amminoacidi presenti nelle proteine ha almeno un tRNA corrispondente, per la maggior parte ne esistono diversi.

La molecola di tRNA esiste sia nella forma libera che nella forma legata all'amminoacido. In questo caso il gruppo carbossilico dell'amminoacido è esterificato all'ossidrile 2' o 3' dell'ultimo nucleotide del filamento.

Questa estremità termina in tutte le molecole con la sequenza C-C-A. L'altra estremità termina sempre con un gruppo G esterificato dall'acido fosforico, Per cui la sequenza del tRNA si può schematizzare come segue (p = gruppo fosforico)



L' **rRNA** costituisce circa il 65% in peso dei ribosomi. Queste molecole fungono da impalcatura, ad esse si legano le molecole proteiche del ribosoma. Queste ultime svolgono funzioni diverse: tengono unito il ribosoma, legano il mRNA e il tRNA, agiscono da enzimi.

Replicazione del DNA

La capacità di riprodursi è la proprietà basilare di tutti i sistemi viventi.

Questa capacità, a sua volta, fonda sulla possibilità di immagazzinare e trasmettere (duplicare) le informazioni che consentano l'esistenza del sistema vivente stesso.

Il modello del DNA, la doppia elica, proposto da Watson e Crick contiene in sé anche la spiegazione di come tale molecola può duplicarsi.

Gli elementi principali di questo modello sono:

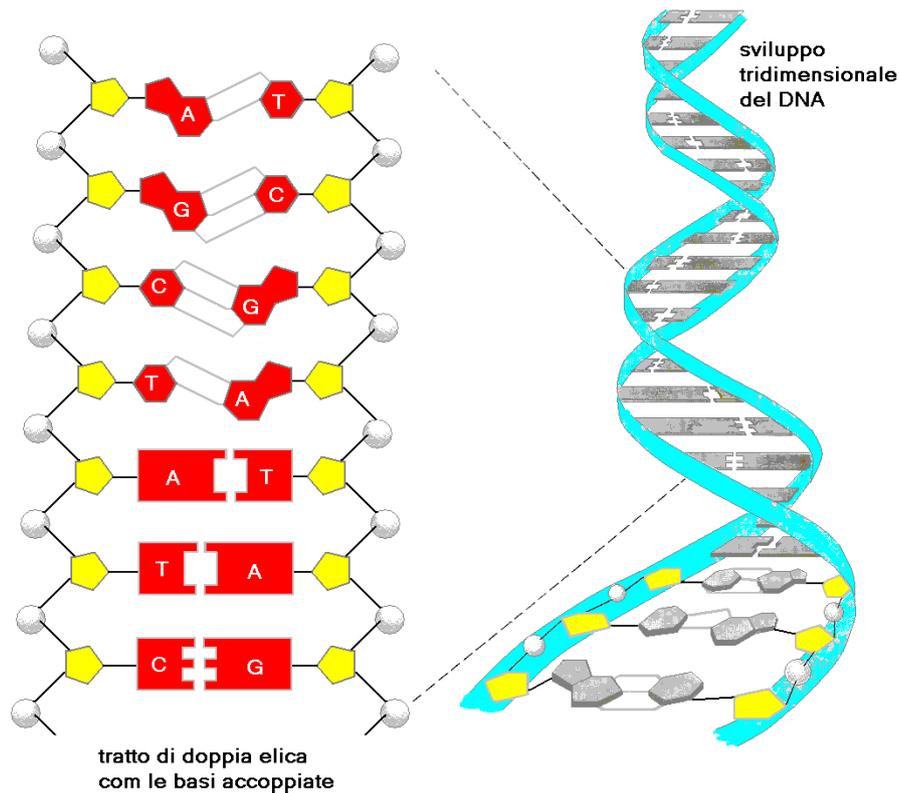
- Una molecola di DNA è costituita da due catene di nucleotidi che si avvolgono una attorno all'altra per formare una doppia elica.

- Le due catene decorrono in versi opposti (3'-->5' una, 5'-->3' l'altra)

- Lo scheletro della catena (zucch.-fosfato-zucch.-fosfato-) è situato all'esterno. Le basi si sporgono verso l'interno conferendo alla molecola l'aspetto di una scala a chiocciola.

- Le catene sono tenute unite dai legami idrogeno fra le basi azotate complementari. Questi legami sono deboli, quindi si possono separare in alcuni momenti della attività cellulare.

L'informazione nel DNA è codificata dall'ordine preciso dei suoi nucleotidi. Questa informazione riguarda la duplicazione del DNA, la produzione del RNA e la sintesi delle proteine

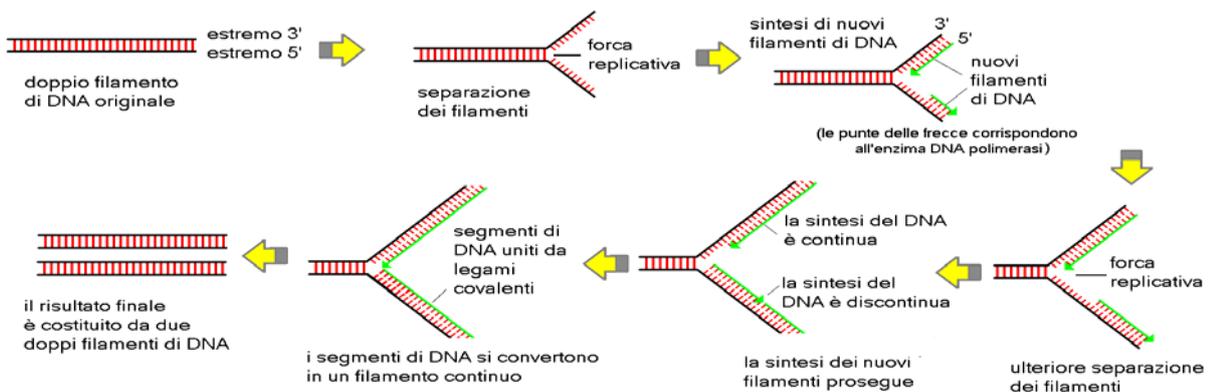


Durante la fase di duplicazione i legami idrogeno che tengono uniti i due filamenti si rompono (in più punti nelle cellule eucariote) e fungono da stampo per la sintesi di due altri filamenti di DNA, ognuno complementare a ciascun filamento originario. I punti in cui i filamenti del Dna si distaccano vengono definiti “forche replicative”.

Il ruolo fondamentale in questa fase viene svolto dall’enzima DNA-polimerasi. Esso si muove lungo ciascun filamento stampo dell’elica aperta, leggendo il filamento stampo e legando covalentemente i nucleotidi complementari all’estremità del nuovo filamento in accrescimento.

Il meccanismo è piuttosto complesso perchè:

- Una molecola di DNA-polimerasi si muove su un filamento in direzione della forza replicativa, costruendo un nuovo filamento per assemblaggio continuo
- Una seconda molecola di DNA-polimerasi contemporaneamente si muove sull’altro filamento in direzione opposta (allontanandosi dalla forza replicativa) costruendo un nuovo filamento per assemblaggio discontinuo (cioè a pezzi che vengono successivamente legati assieme).
- Molte altre proteine intervengono nell’azione: per svolgere l’elica, per tenere separati i filamenti, per legare i frammenti di DNA (generalmente sono raggruppate a formare un unico complesso enzimatico gigante che si muove lungo la molecola di DNA come una locomotiva sui binari).



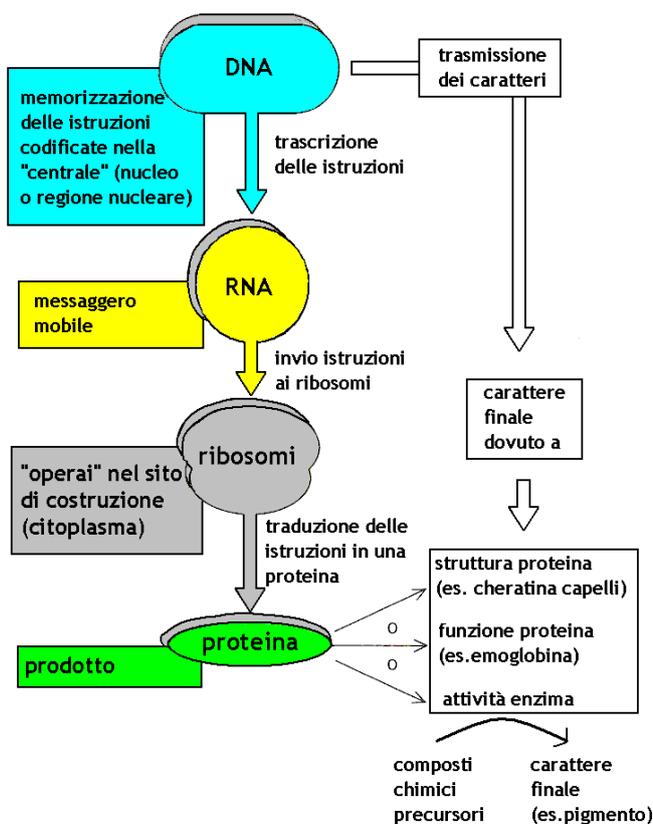
Il meccanismo procede alla velocità stupefacente di 850 nucleotidi al secondo. Ciò nonostante occorrerebbero giorni per replicare il DNA di un organismo superiore. Per questo la duplicazione avviene contemporaneamente in diversi punti lungo il filamento.

Il mantenimento dell'ordine biologico e della stabilità dell'informazione genetica nel passaggio da una generazione alla successiva richiede che il processo di replicazione si svolga con un minimo numero di errori.

È stato misurato che la DNA-polimerasi compie un errore di trascrizione ogni miliardo di nucleotidi che incorpora. Ciò equivale a dire un errore ogni 100 cicli di replicazione. Uno dei motivi di questa straordinaria precisione è che la DNA-polimerasi possiede due siti attivi: uno per la polimerizzazione e l'altro per la "correzione". Questo secondo sito riconosce la presenza di eventuali basi non complementari inserite dal primo sito e le sostituisce. Solo se l'errore sfugge anche al sito di correzione può causare una variazione permanente nel DNA, ovvero una **mutazione**.

Trascrizione del messaggio: sintesi del RNA

FLUSSO DELL'INFORMAZIONE GENETICA



L'RNA costituisce l'anello di congiunzione fra il DNA e le proteine, il mezzo che consente all'informazione contenuta nel gene di trasformarsi in una catena polipeptidica. La molecola trascrive l'informazione contenuta nel DNA su una molecola di RNA che viene poi inviata al sito di costruzione delle proteine, i ribosomi.

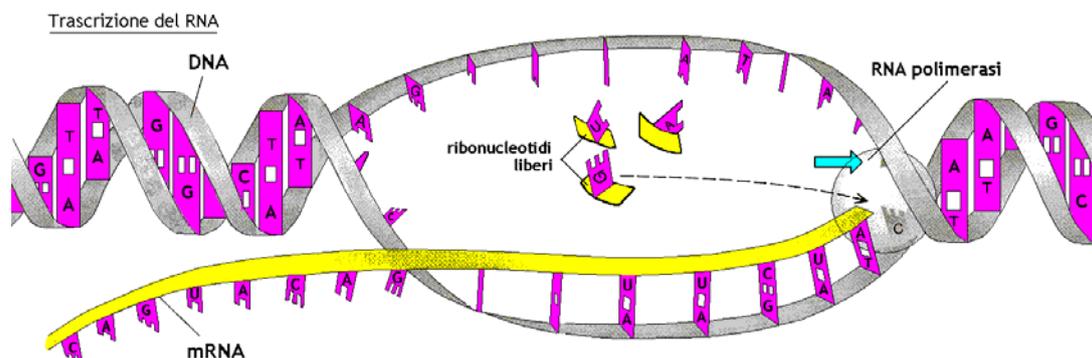
Ricordiamo che a differenza dal DNA

:

- L'RNA contiene **ribosio** invece di deossiribosio. Questo è fondamentale perché così gli enzimi riescono a distinguere tra i due tipi di nucleotidi.
- L'RNA contiene **uracile** in luogo della timina
- Le molecole di RNA sono tipicamente a **filamento singolo**.
- Le molecole di RNA, di qualunque tipo, sono molto più piccole (più corte).

Il meccanismo della sintesi del RNA messaggero assomiglia a quello della duplicazione del DNA. Quando i due filamenti del DNA si separano interviene un enzima diverso, la **RNA-polimerasi**, in grado di distinguere i nucleotidi con ribosio da quelli con deossiribosio. La RNA polimerasi riconosce anche il filamento senso (quello che contiene la sequenza appropriata per la sintesi delle proteine).

In questo modo le informazioni genetiche memorizzate nel DNA passano alla più piccola molecola di RNA messaggero che, una volta completata la sintesi, si stacca dal filamento di DNA, attraversa la membrana nucleare, entra nel citoplasma e va ad interagire con i ribosomi.



Il codice genetico

Per poter ottenere la corretta sintesi di una proteina è necessario legare gli amminoacidi nella esatta sequenza specificata dalla informazione genetica contenuta nel RNA messaggero

E' necessario quindi un **codice** che faccia corrispondere all'informazione espressa in termini di nucleotidi quella espressa in termini di amminoacidi.

Si è iniziato a decrittare questo codice nel 1961 (esperimento di Nurenberg) ed ora esso è noto con certezza.

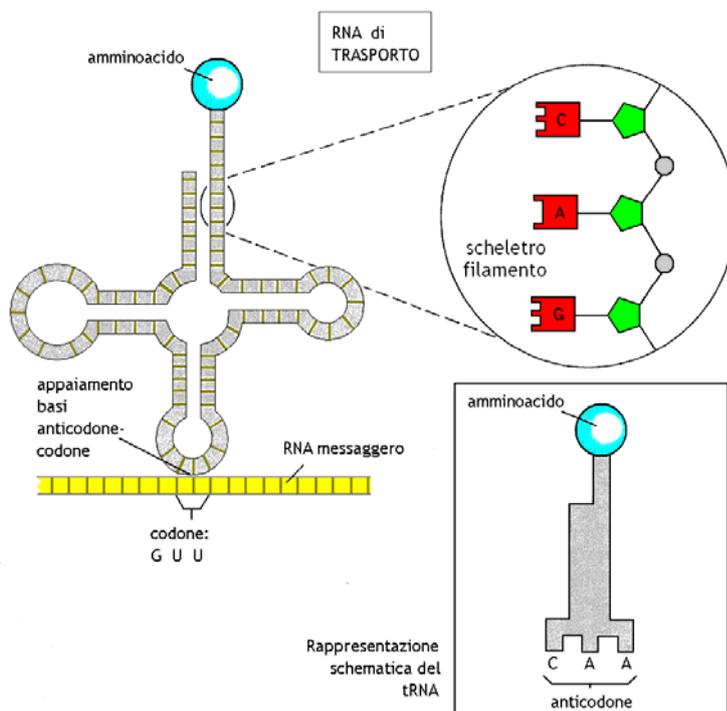
Ad ogni amminoacido corrisponde nel RNA una sequenza di tre nucleotidi detta **codone** o **tripletta**. Essendoci 4 tipi di nucleotidi si possono avere $4 \times 4 \times 4 = 64$ diverse combinazioni di nucleotidi nei codoni.

A 61 di queste combinazioni corrisponde un amminoacido. Gli amminoacidi che ricorrono usualmente nelle proteine sono 20, per cui molti amminoacidi corrisponde più di una tripletta. Nella maggior parte di casi un amminoacido è codificato da 4 triplette in cui i primi due nucleotidi sono gli stessi e il terzo varia. Ad esempio la valina è codificata dalle triplette GUA, GUU, GUC e GUG. Questo sistema limita la possibilità di mutazioni genetiche.

Le tre restanti triplette ($64 - 61 = 3$ e sono UGA, UAA, UAG) codificano il segnale di arresto, cioè costringono i ribosomi ad interrompere la sintesi proteica. Esiste anche un segnale di inizio sintesi (AUG) che corrisponde anche all'amminoacido metionina.

Il codice genetico è universale, cioè una stessa tripletta codifica sempre lo stesso amminoacido in tutti gli esseri viventi, virus compresi. Questa è una prova piuttosto significativa del fatto che tutte le specie viventi che esistono sulla terra si sono evolute da uno stesso progenitore.

RNA Transfer



Gli RNA di trasporto sono piccole molecole capaci di piegarsi in un modo caratteristico. La funzione del tRNA è strettamente correlata alla loro forma tridimensionale.

Un braccio di ogni molecola contiene una sequenza caratteristica di tre nucleotidi che possono accoppiarsi con uno dei codoni del mRNA. Questa tripletta del tRNA è detta **anticodone**.

Dalla parte opposta della molecola c'è il sito che porta l'amminoacido specifico caratteristico dell'anticodone. Gli amminoacidi vengono legati alla molecola di tRNA con legame covalente da specifici enzimi detti **enzimi di caricamento**.

Naturalmente esistono 64 diversi tipi di molecole di tRNA.

Nei ribosomi avviene l'accoppiamento tra i codoni del mRNA e gli anticodoni del tRNA. La corrispondenza è biunivoca: ad ogni codone del mRNA corrisponde uno ed un solo anticodone del tRNA e di conseguenza uno ed un solo amminoacido.

Ad esempio il codone UCU del mRNA si lega solo con l'anticodone AGA del tRNA che porta l'amminoacido serina. In questo modo il tRNA funge da link tra il "linguaggio" dei nucleotidi e quello degli amminoacidi.

Traduzione del messaggio – la sintesi proteica nei ribosomi

I ribosomi sono costituiti da due subunità (una più grande e una più piccola). Le due subunità si assemblano in presenza del RNA messaggero. La molecola di RNA messaggero si lega alla subunità più piccola mediante il codone di inizio (AUG).

In pratica si forma un solco fra le due subunità in cui la molecola del RNA scorre lentamente durante la sintesi proteica.

I ribosomi sono aggregati di molecole di RNA (detto appunto ribosomiale, ne esistono di tre tipi) che costituiscono un'impalcatura a cui si possono agganciare specifiche proteine. Queste ultime svolgono diverse funzioni: strutturali (tengono unito il ribosoma), funzionali (legano mRNA e tRNA) ed enzimatiche (intervengono direttamente nella sintesi proteica).

L'azione enzimatica nella sintesi proteica è sorprendentemente svolta anche da alcune molecole di RNA (dette perciò **ribozimi**). Questa scoperta ha aperto una serie di nuove prospettive per lo studio del RNA (evoluzione, ingegneria genetica).

La subunità più grande del ribosoma presenta due siti a cui si possono legare le molecole di tRNA. In questo modo due molecole di amminoacido si trovano vicine e possono venire legate con il legame peptidico. Successivamente, grazie a mutamenti conformazionali, il ribosoma avanza lungo la molecola di mRNA. In questo modo contemporaneamente più fatti:

- nel ribosoma entra una nuova tripletta del mRNA
- si rompe il legame tra tRNA e l'amminoacido legato alla catena in accrescimento
- entrambe queste molecole vengono espulse dal ribosoma
- l'amminoacido terminale "scala" nel sito adiacente
- si libera un sito che viene occupato da una molecola di tRNA con l'anticodone complementare alla nuova tripletta del mRNA (vedi figura).

Questo processo si ripete ininterrottamente sino all'ingresso nel ribosoma di una tripletta d'arresto. Ad essa non corrisponde alcun amminoacido, per cui le due subunità dei ribosomi si separano e la sintesi si interrompe.

Per ogni legame peptidico che si forma nel corso della sintesi viene idrolizzata una molecola di GTP che fornisce l'energia necessaria al processo di assemblaggio.

La sintesi delle proteine si svolge in un modo molto rapido e la sua efficienza è aumentata dall'azione simultanea di più ribosomi sulla stessa molecola di mRNA. Nella cellula i ribosomi si presentano spesso in catene tenute assieme da una molecola di mRNA. Questi aggregati sono detti polisomi. In questo modo una singola molecola di mRNA può generare diverse decine di catene polipeptidiche tutte uguali fra loro.

Mutazioni Genetiche

Ogni variazione nella sequenza dei nucleotidi sulla molecola del DNA porta a una variazione del contenuto di informazioni trasportato da questa molecola. Se questa alterazione nei nucleotidi ha per conseguenza l'inserimento di un diverso amminoacido nella proteina (ricordiamo che per la ridondanza del codice genetico questo non sempre accade) si parla di **mutazione genetica**.

Molte di queste mutazioni genetiche non hanno effetti sul metabolismo e quindi sulla vita della cellula e dell'organismo che la ospita.

Le mutazioni genetiche sono e sono state alla base dell'evoluzione delle forme di vita sul nostro pianeta. Le mutazioni genetiche possono infatti, tramite il meccanismo della duplicazione del DNA, passare alle generazioni successive.

Molte mutazioni però si rivelano dannose per la cellula e per l'organismo perchè fonte di malattie.

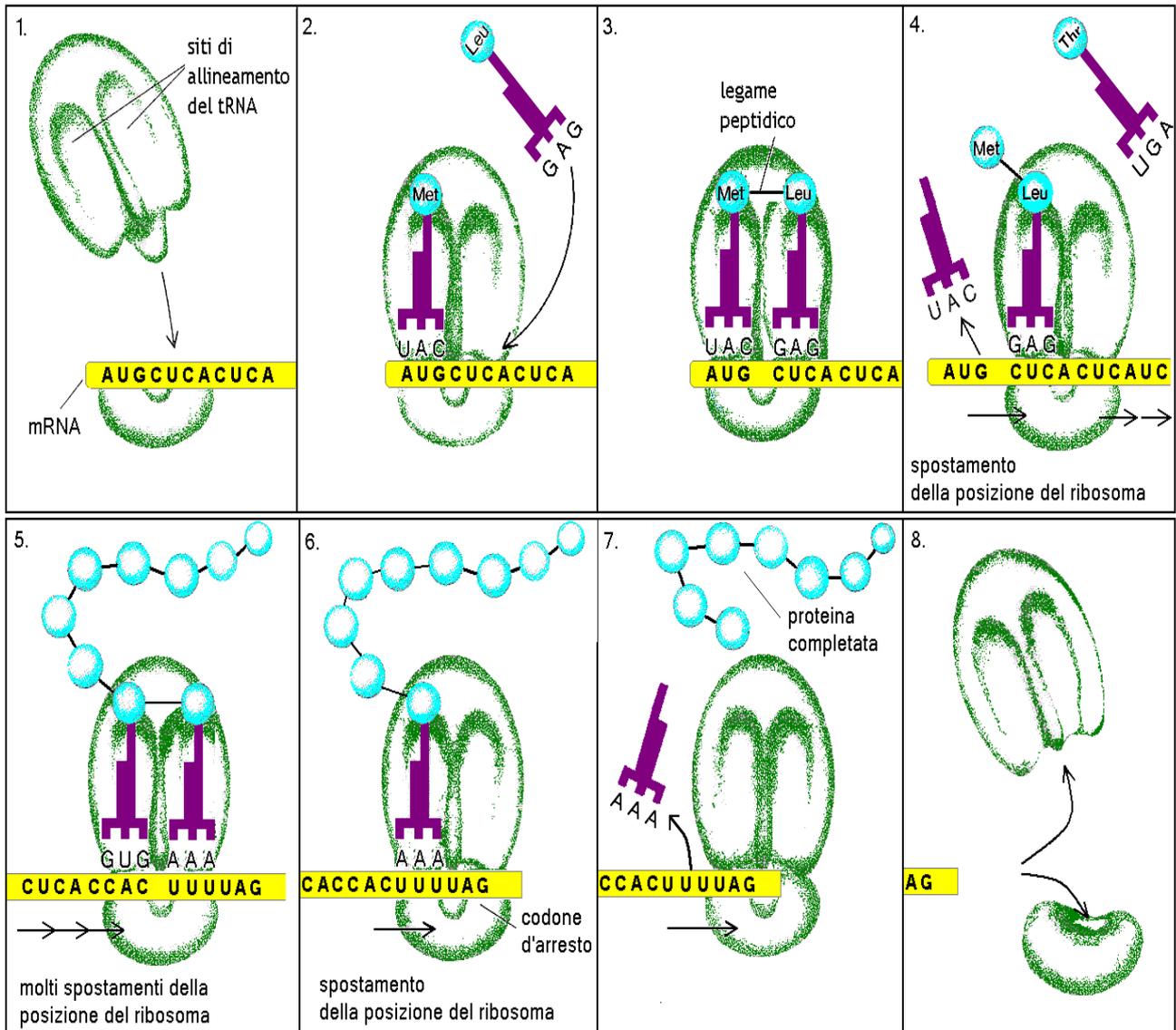
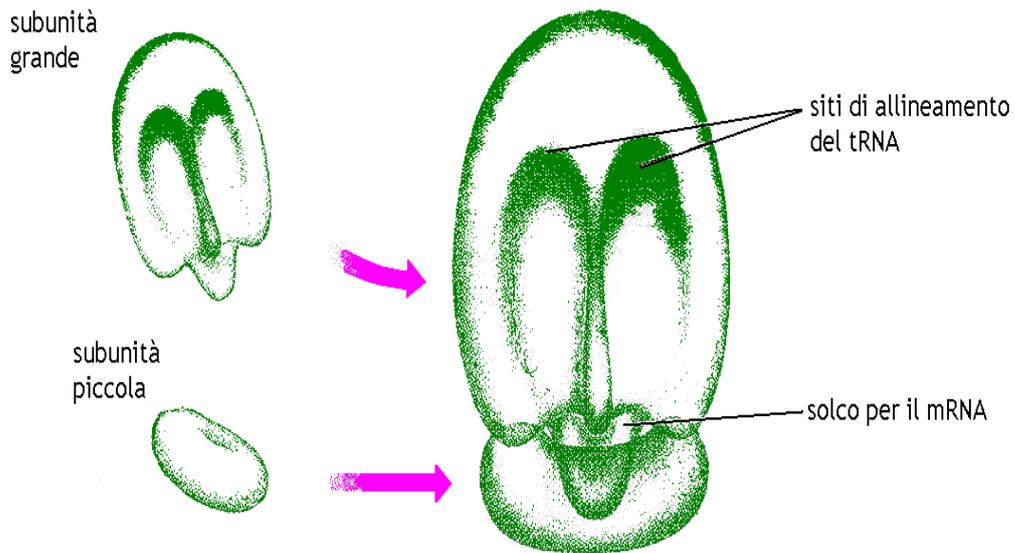
L'anemia falciforme è ad esempio una grave malattia del sangue. Essa è causata da una mutazione genetica che provoca nella molecola dell'emoglobina la sostituzione di una molecola di acido glutammico con una di valina.

Essendo l'acido glutammico polare e la valina apolare, il cambio di amminoacido provoca una modifica nella struttura terziaria della proteina. Essa cioè cambia forma, non è più sferica bensì "falciforme" (da cui il nome della malattia), e non è più in grado di svolgere la sua funzione di trasporto dell'ossigeno. Questa modificazione genetica è originata dalla sostituzione di una molecola di timina con una di adenina nel DNA nella tripletta CTC che si trasforma in CAC. Ciò fa sì che nel mRNA venga trascritto GUG invece di GAG e gli amminoacidi vengano cambiati.

Una mutazione di questo tipo (sostituzione di una base azotata con un'altra) viene detta **mutazione puntiforme**.

Questo tipo di mutazione si può produrre durante la fase di replicazione del DNA, quando viene incorporato un nucleotide sbagliato nella filamento in accrescimento. Può però anche accadere per un danno al DNA in una cellula non in fase di replicazione. La probabilità che ciò accada aumenta notevolmente se il DNA entra in contatto con un **mutagena**, cioè un agente chimico o fisico (vedi figura) in grado di indurre reazioni chimiche sul DNA stesso (vedi figura).

Sintesi proteica nei ribosomi



Una mutazione ancora più grave può avvenire quando uno o più nucleotidi vengono addizionati o eliminati dal filamento di DNA. Queste alterazioni fanno slittare il sistema di lettura delle triplette, per cui tutti i codoni a valle della mutazione risultano alterati e di conseguenza tutto il messaggio viene letto in modo sbagliato. Viene sintetizzata quindi una proteina inutile. Queste mutazioni sono dette “frame shift mutation” cioè circa **mutazioni da spostamento del sistema di lettura**.

Ad esempio un diverso tipo di anemia, la talassemia, è dovuta a una mutazione di questo tipo.

Una sostanza mutagena potenzialmente è anche una sostanza **cancerogena** perchè l’alterazione di determinati geni (oncogeni - “generatori di tumore” – e anti-oncogeni – “soppressori di tumore”) può causare la trasformazione di una cellula normale in una cellula maligna. Queste cellule si moltiplicano senza limitazioni nè controlli finendo per distruggere i tessuti o gli organi di cui fanno parte e sovente propagandosi anche in tessuti diversi.

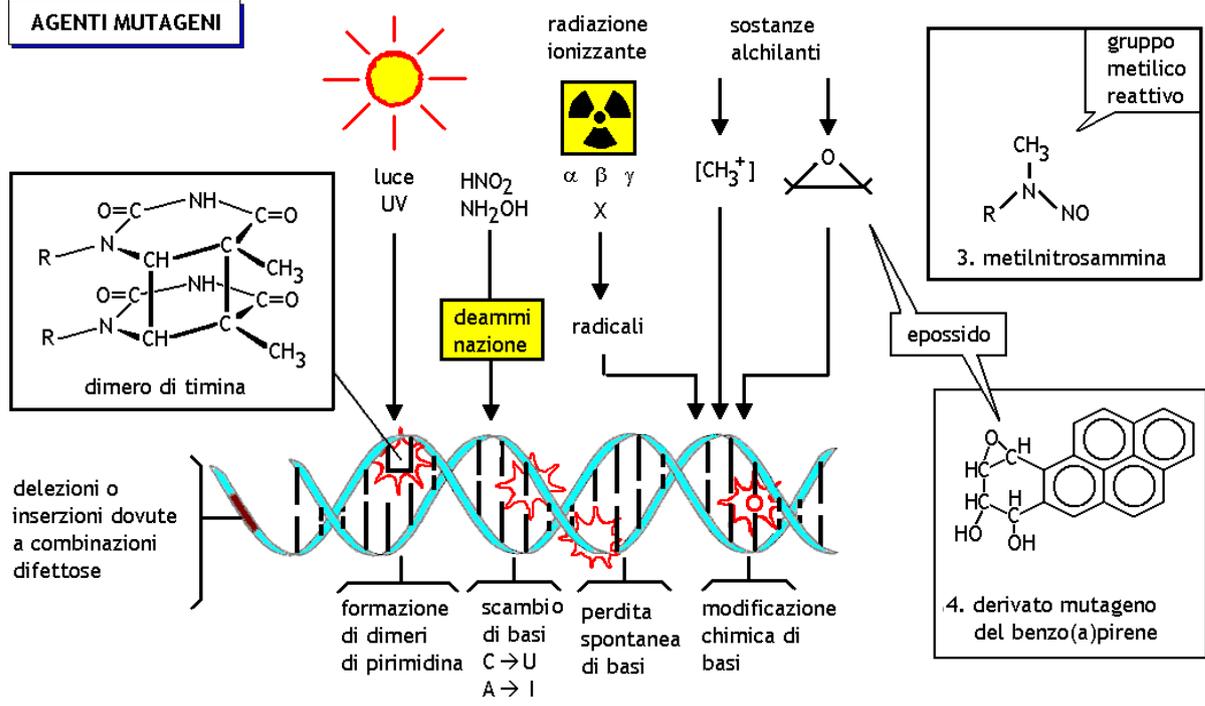
I principali agenti mutageni (vedi figura) sono

- le radiazioni ionizzanti (producono nella cellula radicali liberi)
- la luce ultravioletta (agisce soprattutto sulle cellule della pelle, causa la dimerizzazione della timina)
- l’acido nitroso e l’idrossilammina (deaminano le basi, trasformando la citosina in uracile e l’adeina in inosina)
- sostanze alchilanti (portano gruppi reattivi in grado di legarsi con le basi, ad es. le metilnitroammine sono in grado di cedere il catione metile ai gruppi OH e NH₂. Altri esempi sono i metallo alchili soprattutto quelli di piombo e di mercurio)
- gli epossidi (reagiscono con i gruppi amminici) e loro precursori. (Es. il benzopirene e gli altri IPA che nell’organismo vengono ripetutamente ossidrilati)

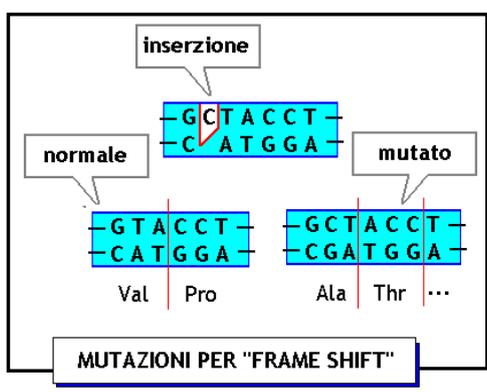
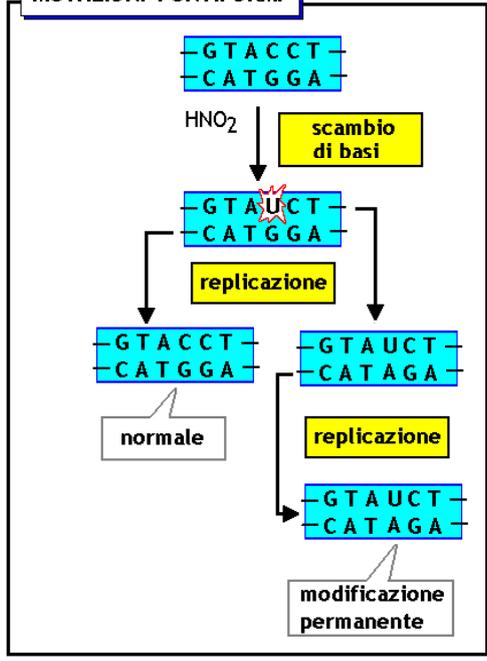
Per rendersi conto dell’ampiezza del problema delle mutazioni basti considerare che in ogni cellula umana ogni giorno vengono perse o mutate parecchie migliaia di basi azotate ogni giorno. Nelle cellule però è anche presente un grande numero e varietà di **enzimi di riparazione** che svolgono la funzione di controllare il DNA. Essi sono in grado di rilevare alterazioni e distorsioni e, generalmente, di correggerle in vari modi (vedi figura):

- Per escissione
una nucleasi rimuove un tratto intero di DNA su entrambi i lati della posizione errata. Sulla base del filamento complementare la DNA polimerasi lo sostituisce. La DNA-ligasi chiude il buco.
- Per fotoriattivazione
Meccanismo atto a rimuovere i dimeri di timina. Una fotoliasi si lega al dimero e grazie alla azione della luce lo scinde in due basi distinte
- Per ricombinazione
Il difetto viene corretto nella fase di replicazione. Il buco viene chiuso dalla polimerasi e dalla ligasi. Il difetto viene poi eliminato per escissione.

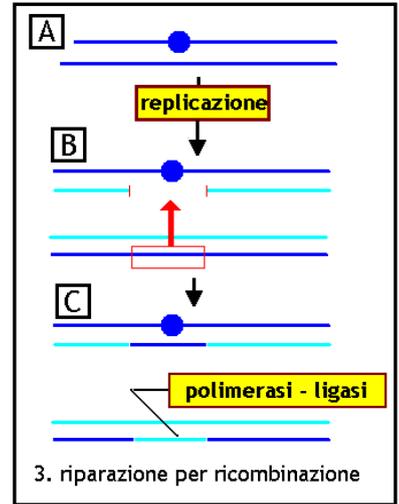
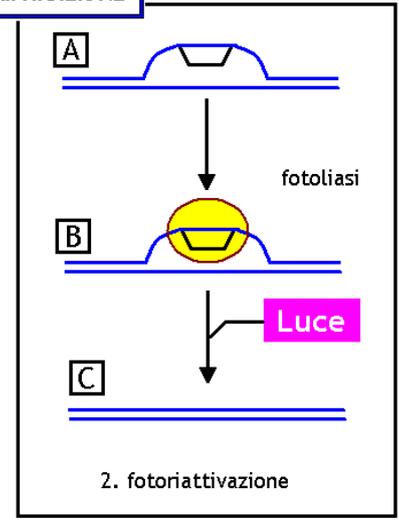
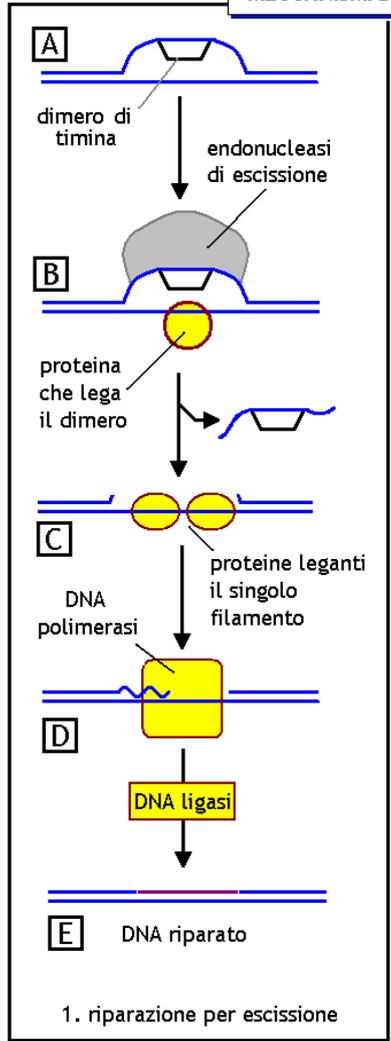
AGENTI MUTAGENI



MUTAZIONI PUNTIFORMI



MECCANISMI DI RIPARAZIONE



Virus

Sebbene l'unità fondamentale della vita sia la cellula esistono organismi in grado di riprodursi ancora più semplici di una cellula: i virus.

I virus sono molto più piccoli dei batteri (20-400 nm); in pratica sono visibili solo al microscopio elettronico. Sono formati solo da due parti:

- **l'acido nucleico** (DNA o RNA, a singolo o a doppio filamento)
- un **rivestimento proteico** che contiene l'acido (capside)

L'acido nucleico conferisce al virus la **capacità di riprodursi**. Se questa capacità sia sufficiente a considerare i virus "esseri viventi" è ancora oggetto di discussione e le opinioni sono diverse.

I virus sono **parassiti obbligati** ovvero richiedono una cellula ospite per svolgere le funzioni che conducono alla produzione di nuovi virus.

Sono incapaci di metabolismo indipendente. E' la cellula ospite che fa pressoché tutto ciò di cui il virus ha bisogno per riprodursi con successo.

Posseggono solo un tipo di acido nucleico: o DNA o RNA, mai entrambi contemporaneamente. (i virus che posseggono RNA sono detti **retrovirus**).

Oltre che proteggere l'acido nucleico il capsido ha la funzione di agganciarsi alla membrana della cellula ospite e di infettarla iniettandovi l'acido nucleico.

Una volta all'interno l'acido nucleico virale può inviare le informazioni alle **polimerasi** della cellula generando parecchie copie di se stesso. Inoltre i geni dell'acido nucleico virale forniscono istruzioni alla cellula per produrre in enorme quantità le proteine del capsido.

In questo modo si possono assemblare numerose copie del virus infettante, a volte anche centinaia. Questa fase è detta di "**eclissi**". Al suo termine generalmente la cellula esplosa e muore. Alcune cellule animali invece sopravvivono continuando a secernere virus maturi attraverso la membrana cellulare intatta. Inoltre alcuni virus inseriscono il proprio acido nucleico nel cromosoma della cellula ospite e rimangono latenti per lunghi periodi di tempo prima di passare al ciclo riproduttivo.

La maggior parte dei virus umani causano infezioni che fanno rapidamente il loro corso e stimolano un'**immunità permanente** nei sopravvissuti. L'immunità è dovuta alla produzione di cellule immunitarie e anticorpi che riconoscono e inibiscono specificamente successive infezioni ad opera degli stessi tipi di virus. Questo è ciò che accade per i virus delle malattie infantili (varicella, morbillo, parotite) che per questo motivo insorgono una sola volta nel corso della vita.

Altre malattie virali però presentano diversi problemi medici. Il raffreddore ad esempio può essere causato da più di 100 diversi ceppi virali. Siccome l'immunità è specifica, l'infezione da parte di un ceppo non induce immunità nei confronti delle infezioni degli altri ceppi.

Similmente il virus dell'influenza causa epidemie ricorrenti a causa della sua tendenza a modificare le proprie proteine antigeniche di superficie.

L' HIV (human immunodeficiency virus), il virus dell'AIDS, infetta e distrugge le cellule del sistema immunitario, abolendo così le difese dell'organismo contro il virus stesso nonché contro molti altri tipi di agenti patogeni (virus e batteri).

Altri virus, come quelli degli herpes, inseriscono il proprio DNA in quello della cellula ospite dove rimane duplicandosi solo quando si duplica la cellula. Solo quando il DNA virale abbandona quello della cellula ospite ed inizia a replicarsi, generalmente durante periodi di stress, ricompaiono i sintomi della malattia. Tra un episodio e l'altro l'ospite appare guarito perché il virus risiede inattivo all'interno dei cromosomi.

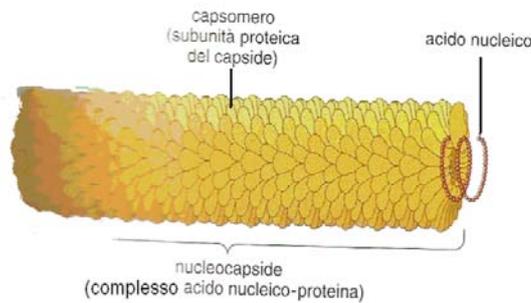
I retrovirus (virus a RNA) invece, una volta penetrati nella cellula producono una molecola di DNA complementare che si integra facilmente nei cromosomi della cellula ospite.

Poiché i virus si collocano fra il vivente e il non-vivente si può essere tentati di considerarli una sorta di "anello mancante", una antica forma di transizione evoluta da composti chimici inanimati e successivamente evolutasi nelle prime cellule. La loro necessità assoluta di una cellula ospite per riprodursi però fa scartare questa ipotesi. Attualmente si ritiene che i virus siano "**geni disertori**". Ovvero segmenti di DNA o RNA che un tempo facevano parte del cromosoma di una cellula e che in qualche modo acquisirono le informazioni per autoreplicarsi e di trasferirsi da una cellula all'altra attraversando la membrana cellulare. In una fase successiva avrebbero evoluto i geni per produrre le proteine di rivestimento.

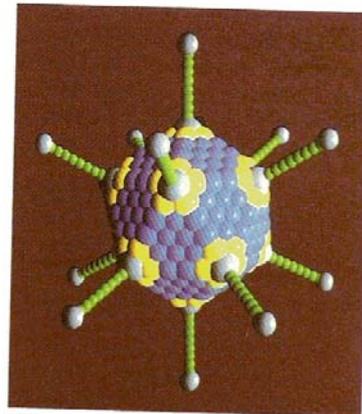
I virus hanno avuto (e hanno) un'importante effetto sull'evoluzione. Da una parte svolgono una "pressione selettiva" (un po' come fanno i predatori) eliminando gli individui e le specie che hanno scarsa resistenza. Ancora più importante però è il ruolo svolto nel trasferimento di geni alle cellule ospiti che spesso in questa maniera acquisiscono caratteri vantaggiosi per la lotta per la sopravvivenza. Un esempio attuale, anche se sfavorevole agli esseri umani, è il trasferimento ai batteri di geni che li rendono resistenti agli antibiotici.

I virus, specie i batteriofagi, per la loro capacità di iniettare l'acido nucleico nelle cellule vengono utilizzati come **vettori nell'ingegneria genetica**.

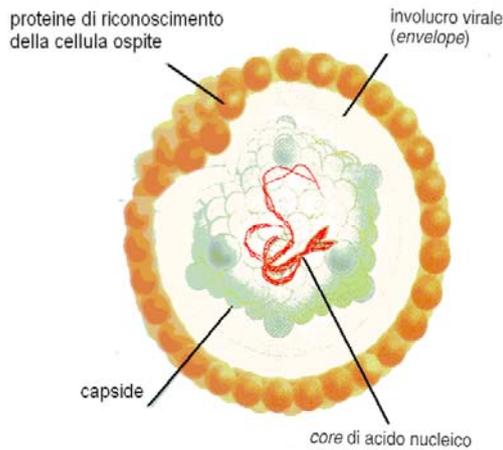
Virus a bastoncino
(proteine attaccate a una spirale compatta di ac. nucleico)



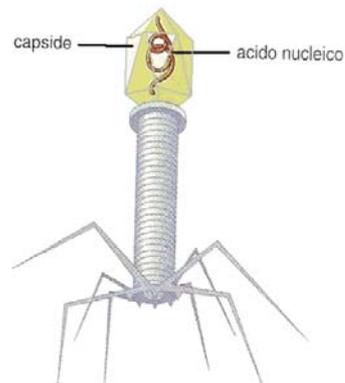
Virus a forma di sfera sfaccettata



(b)



Virus con membrana esterna (envelope) sottratta alla membrana della cellula ospite. Consente al virus di infettare un'altra cellula



(d)

Fago (virus batteriofago, cioè che attacca i batteri). Sono i virus a struttura più complessa

Ingegneria Genetica

Si definisce **gene** un tratto di DNA che contiene tutte le informazioni necessarie alla cellula per sintetizzare una proteina o un oligopeptide. I geni risiedono all'interno del nucleo della cellula, sui cromosomi. Nel loro insieme costituiscono il **genoma** della cellula.

Gli organismi unicellulari più semplici (procarioti) hanno un genoma costituito da circa 5.000 geni, quello di un essere umano da circa 500.000.

L'ingegneria genetica è il processo artificiale condotto in vitro che consente la costruzione di DNA per assemblaggio di frammenti di DNA, o geni, di diversa origine e il suo funzionamento all'interno della cellula.

Il DNA prodotto viene chiamato **DNA ricombinante** o ibrido (DNAr o rDNA).

Lo scopo dell'ingegneria genetica è quindi l'inserimento nel DNA di un organismo di un gene ad esso estraneo, con lo scopo di "migliorare" l'organismo stesso o di costringerlo a produrre il peptide codificato dal gene inserito.

Illustriamo ora uno schema di riferimento di come si opera nel campo dell'ingegneria genetica basandoci sulla produzione dell'insulina. In seguito discuteremo le varianti possibili a questa sequenza

Enzimi di restrizione

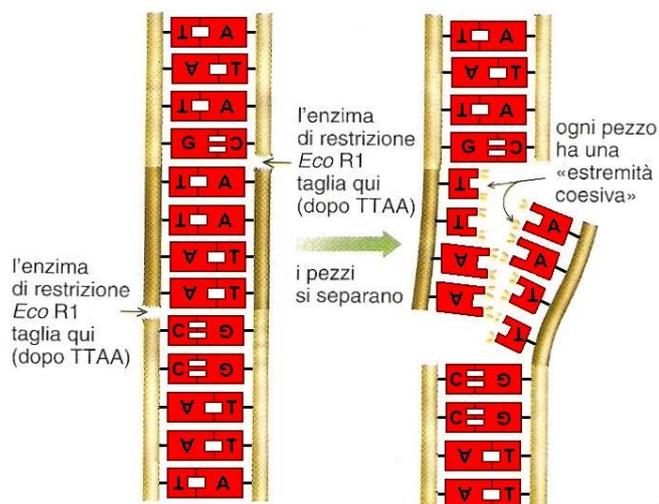
La prima tappa nella costruzione delle molecole di DNA ricombinante è quella di ridurre le grandi molecole di DNA in frammenti più piccoli. Questa azione è svolta dagli **enzimi di restrizione**.

Questi sono enzimi presenti nei batteri che, a differenza degli enzimi eucariotici per la digestione del DNA, sono ad azione specifica massima. Riconoscono cioè specifiche sequenze di DNA (lunghe 4 – 6 nucleotidi) e tagliano il DNA in loro corrispondenza. Il taglio consiste nella rottura del legame fra il deossiribosio di un nucleotide e il fosfato di quello adiacente lungo la catena e di alcuni legami idrogeno fra le basi complementari.

I batteri usano questi enzimi per distruggere ("restringere") il DNA dei virus che li attaccano. Poiché però determinate brevi sequenze di nucleotidi (ad es. TTAA) ricorrono, per pura casualità, frequentemente lungo le molecole di DNA di qualunque origine (virale, batterica, animale, vegetale), tutte le molecole di DNA sono suscettibili all'azione degli enzimi di restrizione.

Attualmente si conoscono alcune centinaia di enzimi di restrizione ognuno caratterizzato da un proprio meccanismo di funzionamento. Le estremità a filamento unico generate dai tagli si dicono coesive perché, attraverso l'appaiamento per complementarità, permettono il legame con altre estremità corrispondenti di DNA ottenute utilizzando l'azione dello stesso enzima.

Gli enzimi di restrizione sono le «forbici» che il biologo molecolare usa per tagliare il DNA. Nel caso illustrato qui, un enzima di restrizione detto *Eco R1* taglia entrambi i filamenti di una doppia elica di DNA in una particolare sequenza del DNA (in questo esempio, dopo ogni sequenza «TTAA»). Questo enzima di restrizione effettua tagli sfasati (*staggered cuts*) che generano frammenti di DNA dotati di «estremità coesive» (*sticky ends*).



DNA-Ligasi

I due filamenti del DNA vengono tagliati dall'enzima di restrizione in siti leggermente sfasati (staggered cut). In questo modo alle estremità dei frammenti di DNA tagliati sono presenti delle corte code a singolo filamento dette "estremità coesive" (sticky ends). Esse possono essere utilizzate per legarsi con una coda complementare su un'altra molecola di DNA per ripristinare una struttura a doppio filamento.

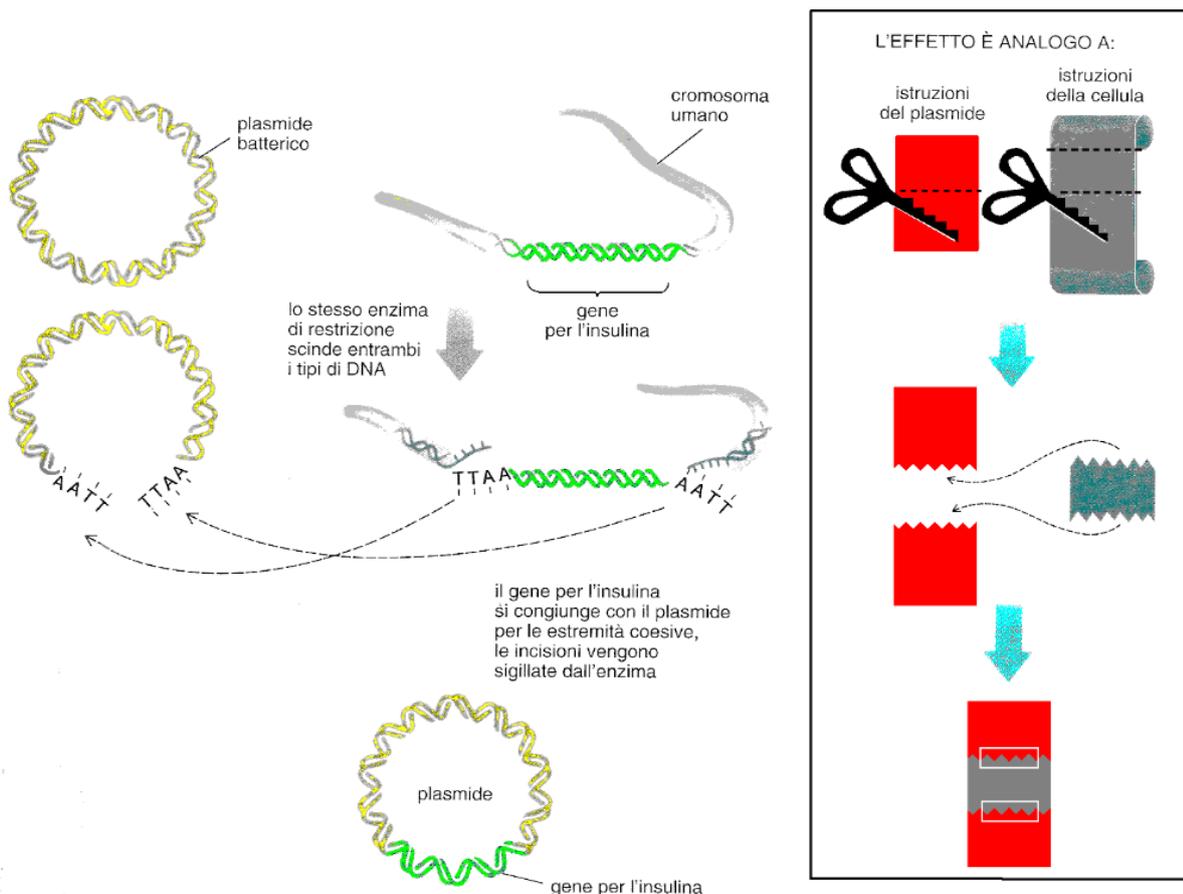
Poiché un particolare enzima di restrizione taglia la molecola di DNA sempre nello stesso sito di una sequenza esso genera le stesse estremità coesive per ogni tipo di organismo cui appartiene il DNA.

Per esempio le estremità coesive di un gene tagliato da un cromosoma umano (ex il gene per l'insulina) possono combaciare perfettamente con le estremità coesive di un **plasmide** batterico (vedi più avanti) a singolo filamento tagliato con lo stesso enzima di restrizione. Quindi, una volta mescolate insieme le due preparazioni di DNA di diversa origine le estremità coesive complementari possono unire il gene umano isolato al DNA del plasmide grazie ai legami idrogeno fra le basi complementari..

Affinché questi frammenti si possano "incollare", cioè legare in modo permanente, è necessaria l'azione degli enzimi **DNA-ligasi** che vanno a formare legami covalenti fra le catene interrotte.

Il risultato è una molecola di DNA ricombinante, nel nostro esempio un plasmide batterico contenente un gene che codifica una proteina umana. Il plasmide di partenza viene definito **vettore** (carrier) in quanto svolge la funzione di trasportare il gene inserito successivamente.

La prima molecola di DNA ricombinante fu sintetizzata nel 1973 (da S.Cohen e H.Boyer). Consisteva in un gene di rana incorporato in un plasmide e segnò l'inizio dell'ingegneria genetica.



Clonazione del DNA

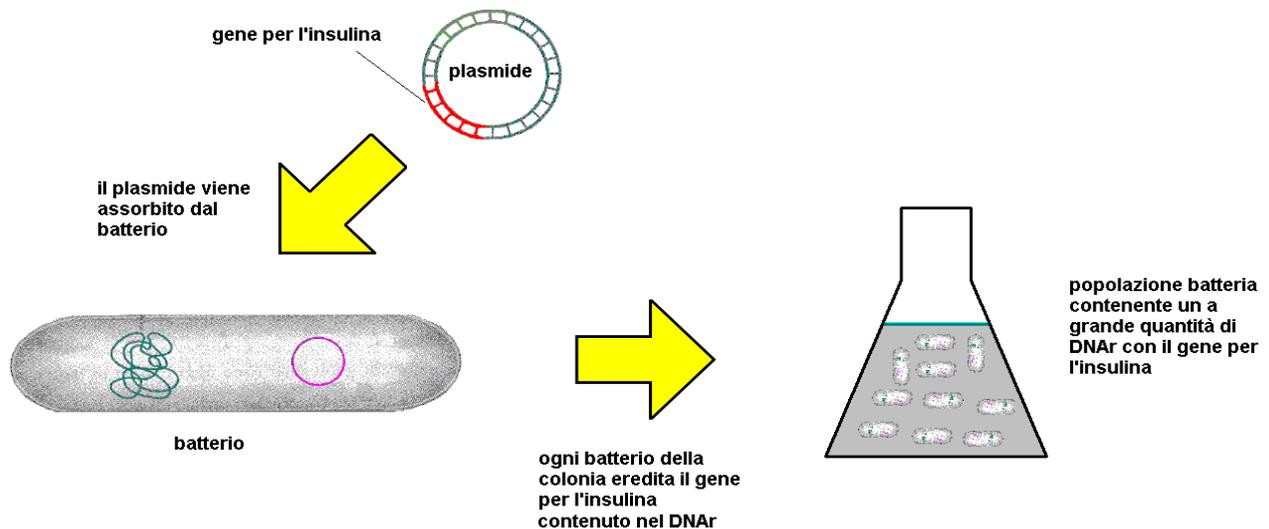
Per poter utilizzare la molecola di DNA ricombinante formata è necessario generare una quantità relativamente grande di sue copie perfettamente identiche (**cloni**). Questa “amplificazione” del DNA si può effettuare con un procedimento detto appunto **clonazione**.

La prima tappa è quella di introdurre la molecola di DNAr in una cellula batterica ospite.

Per i plasmidi ciò è piuttosto facile perchè, come abbiamo detto sopra, sono in grado di attraversare la membrana cellulare batterica. Per questo motivo sono i vettori (carrier) più usati. Basta quindi mescolarli al terreno di coltura della colonia batterica.

Una volta all'interno della cellula ospite il DNAr, così come il DNA proprio della cellula, viene duplicato dagli enzimi **DNA-polimerasi**.

Il tempo di duplicazione del DNAr all'interno della cellula è minore rispetto al tempo necessario alla cellula stessa per dividersi in due. Perciò il numero di molecole di DNAr aumenta con la crescita della colonia batterica.



Arrivati a questo stadio questo stadio del processo è possibile estrarre il DNAr ormai disponibile in grande quantità. Si procede alla rottura della membrana cellulare (tramite tensioattivi o lisozimi) e alla separazione mediante centrifugazione (il DNAr è un po' più pesante dei normali plasmidi), anche se la purezza sarà ben lontana dal 100%.

Il DNAr viene poi ulteriormente seminato in altre colonie di Escherichia Coli in modo da aumentare il numero dei batteri geneticamente modificati. Questi ultimi, una volta separati vengono infine posti in terreni di coltura adatti a favorire la produzione di insulina da parte del DNAr assorbito dai batteri.

Un problema abbastanza grosso sta nel separare, nelle colonie, i batteri geneticamente modificati dagli altri. Questo perchè ovviamente non tutti i batteri inglobano i plasmidi modificati e non tutti i plasmidi presenti nella coltura hanno subito la modificazione. Abbiamo quindi 3 ceppi in ogni colonia:

- Il ceppo contenente il DNAr (plasmide modificato)
- Il ceppo contenente il plasmide non modificato
- Il ceppo originario

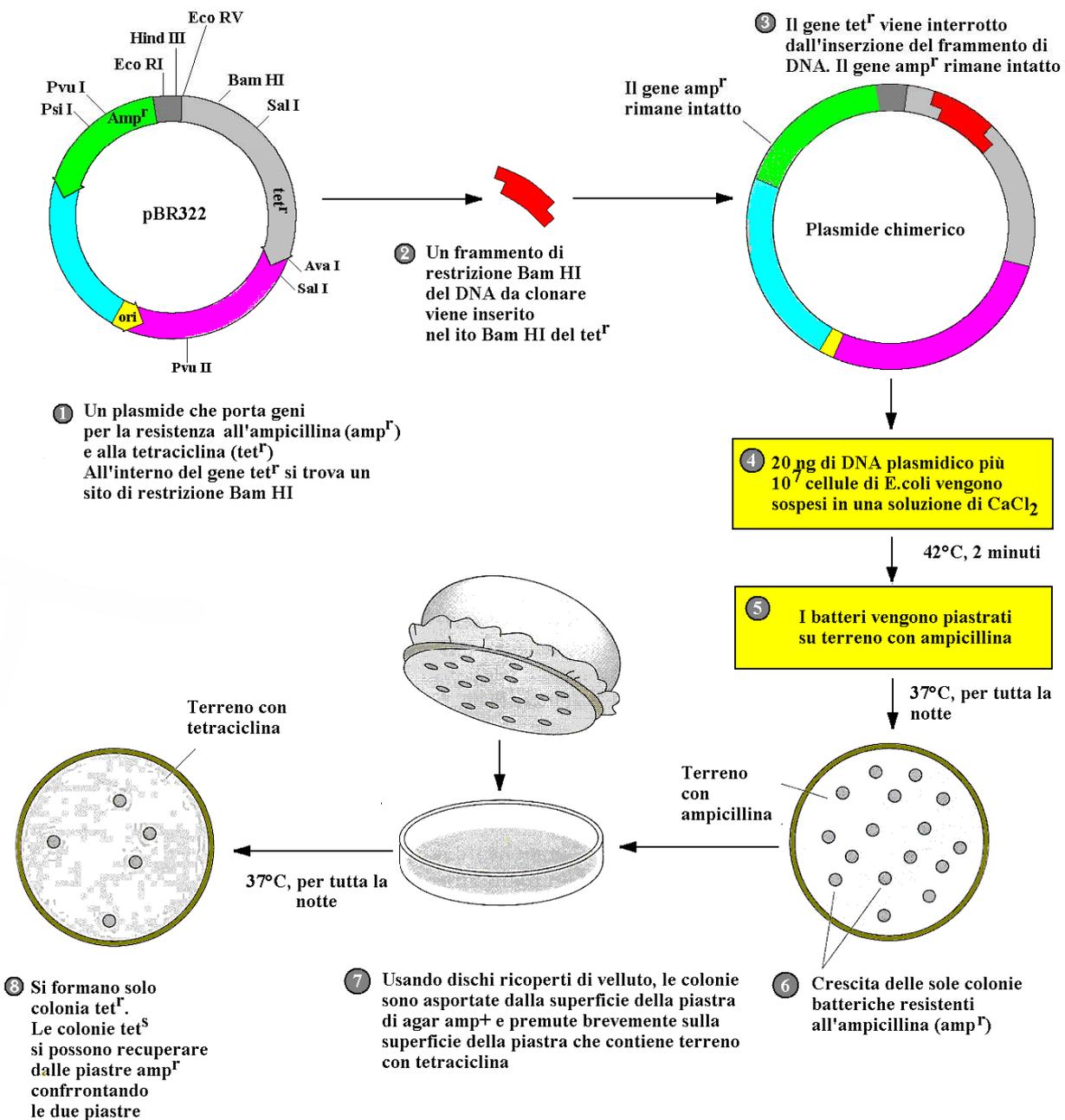
Ci sono diverse tecniche per riconoscere e separare il ceppo con il DNAr.

Si può adoperare il plasmide pBR322. Esso contiene nel suo DNA due geni che gli conferiscono rispettivamente la resistenza all'ampicillina e alla tetraciclina (due **antibiotici**). Usando un enzima di restrizione opportuno si può eliminare il gene della resistenza alla tetraciclina e sostituirlo con quello desiderato. Si usa poi la tecnica del **replica plating**, cioè si effettuano semine in capsule (plates) in modo da avere la stessa “topografia” (stessi ceppi negli stesse zone). Si tratta poi una capsula campione con l'ampicillina che elimina i ceppi non modificati. Successivamente si tratta

con la tetraciclina e si individuano le zone in cui i ceppi muoiono. Quelle corrispondono ai ceppi mutati che stiamo cercando (quelli che sopravvivono corrispondono ai ceppi mutati con il plasmide senza DNAr). Si possono quindi adesso ottenere, dalle altre capsule i ceppi correttamente mutati prelevandole dalle zone individuate.

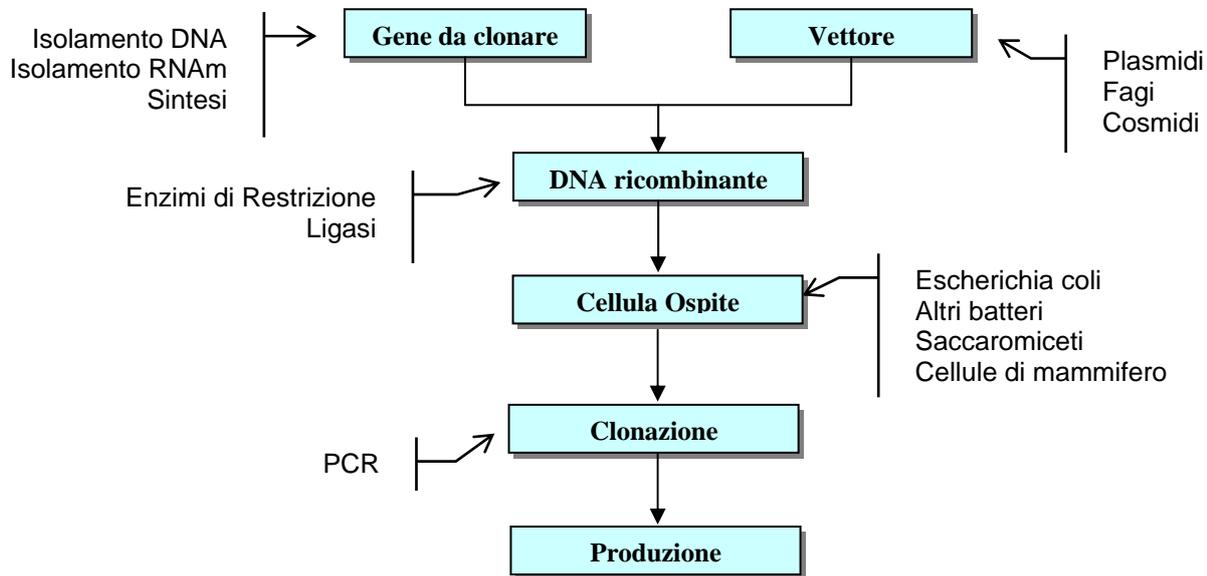
Replica Plates

Un tipico esperimento di trasformazione batterica. In questo caso il vettore di clonaggio è il plasmide pBR322. (1) Il taglio del pBR322 con l'enzima di restrizione *Bam*HI, seguito da (2) appaiamento e saldatura degli inserti generati dal taglio con *Bam*HI di una specie di DNA estraneo (3), crea un plasmide chimerico. (4) Il plasmide chimerico viene quindi usato per trasformare cellule di *E. coli* trattate con Ca^{2+} e sottoposte a shock termico, ed il campione batterico viene seminato su una piastra di Petri. (5) Dopo incubazione della piastra di Petri a 37 °C per tutta la notte, (6) saranno evidenti colonie di batteri *amp*^r. (7) La replica delle piastre di questi batteri su piastre di terreno con tetraciclina (8) rivela quali colonie sono *tet*^r e quali sono sensibili alla tetraciclina (*tet*^s). Solo le colonie *tet*^r possiedono i plasmidi con gli inserti di DNA estraneo.



Schema del processo

Le fasi di questo processo che porta alla produzione dell'insulina con la tecnica del DNA ricombinante sono tipiche di tutti i processi di ingegneria genetica. Naturalmente possono esistere numerose varianti in ogni fase



Diverse fasi di questo processo sono strettamente dipendenti dalle tecniche di separazione delle sostanze desiderate dal resto del materiale organico.

Isolamento del gene tramite elettroforesi

L'enzima necessario per la sintesi del prodotto richiesto, e che dovrà essere poi inserito nel vettore; si può ottenere seguendo tre diverse vie:

- ricerca e isolamento del DNA del gene all'interno della cellula
- ricerca e isolamento del RNA complementare del gene all'interno della cellula
- sintesi del gene per sequenziamento

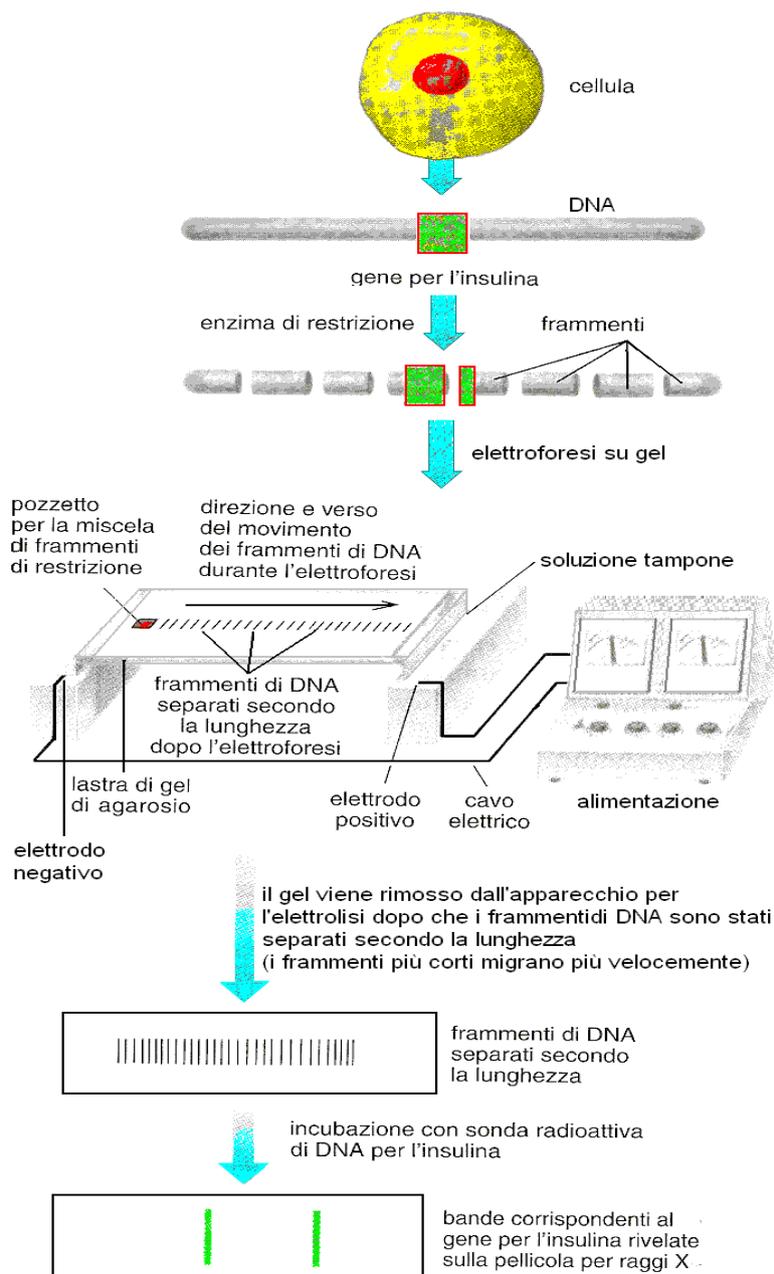
La prima via si percorre utilizzando le cellule specializzate nella produzione di quel particolare tipo di gene. Ad esempio il gene per l'insulina è presente nel genoma di tutte le cellule dell'organismo però l'insulina è prodotta principalmente dal pancreas endocrino. Per cui l'attivazione del gene per la produzione di questo ormone sarà massima nelle cellule del pancreas. Quindi è in quelle cellule che si condurrà la ricerca del gene.

Le molecole di DNA presenti nelle cellule eucariote sono però molto più grandi di quelle delle cellule batteriche. Quindi quando sono trattate con enzimi di restrizione esse generano migliaia di frammenti di DNA di lunghezza diversa che sono detti frammenti di restrizione. La ricerca dei frammenti di DNA specifici è perciò paragonabile alla classica ricerca dell'ago in un pagliaio. E' quindi necessaria una tecnica di separazione molto efficace per poter isolare i frammenti di DNA contenenti il gene desiderato.

Il metodo più usato è l'elettroforesi su gel. I frammenti di restrizione vengono depositati su una matrice di gel poroso che agisce da setaccio molecolare quando viene applicato un campo elettrico.

I frammenti di DNA hanno una carica negativa e vengono attirati verso l'elettrodo positivo, ma i frammenti più piccoli (con massa inferiore) si fanno strada più facilmente attraverso i pori del gel quindi percorrono un tragitto più lungo.

E' a questo punto necessario l'utilizzo di una sonda a DNA per identificare il frammento voluto. In pratica la sonda consiste in una sequenza di nucleotidi complementare a quella del gene ricercato in cui alcuni atomi sono isotopi radioattivi. Una volta che la sonda si è legata ai frammenti di DNA cercati basta rivelare le emissioni radioattive (per esempio con una pellicola per raggi X) per individuare questi ultimi e separarli dagli altri.



Produzione del Gene tramite RNAm e trascrittasi inversa

La tecnica di isolamento del gene dal suo DNA presenta un grosso problema: il DNA è una molecola molto lunga e fragile per cui può subire rotture casuali che non garantiscono l'ottenimento sempre degli stessi frammenti. Ne deriva che il gene oggetto di ricerca potrebbe a volte trovarsi spezzato in più frammenti

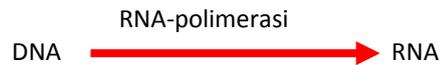
Quindi in questi ultimi anni per ottenere un gene in realtà si preferisce operare non direttamente sul DNA bensì sul RNAm da esso codificato. Le molecole di RNAm sono molto più piccole rispetto a quelle di DNA e quindi più semplici e sicure (= meno soggette a rotture indesiderate) da maneggiare e separare.

Dopo avere frantumato le cellule, le molecole di RNAm, vengono separate dal resto del citoplasma con tecniche varie (centrifugazione, sedimentazione, e poi sottoposte a elettroforesi).

Una volta isolato l'RNAm viene attivato dalla trascrittasi inversa e, rese disponibili le materie prime, procede alla costruzione del gene voluto tramite la DNA-polimerasi

L'enzima **trascrittasi inversa** è stato scoperto grazie allo studio dei retrovirus (virus a RNA).

Normalmente il messaggio genetico è trasmesso dal DNA al RNA, che viene sintetizzato grazie all'azione dell'enzima RNA-polimerasi:



L'azione dei retrovirus invece si basa su un'azione inversa. L'RNA virale porta con sé l'enzima trascrittasi inversa. Una volta avvenuta la penetrazione nella cellula ospite, l'enzima viene attivato permettendo la costruzione di un DNA copia (DNAc) a singolo filamento, complementare al DNA stampo:



Grazia all'azione dell'enzima DNA-polimerasi viene poi costruito il filamento di DNA complementare, dando così origine al DNAc a doppia elica. Parallelamente l'RNA virale viene demolito e il DNAc provvede a fornire tutte le informazioni necessarie alla riproduzione di altre unità di virus.

Riassumendo



PCR (Polymerase Chain Reaction)

La **DNA-polimerasi** è un enzima in grado di produrre copie dei filamenti di DNA .

E' stato isolato da batteri termofili che vivono nelle sorgenti termali ed è stabile sino a 90°.

E' stata messa a punto una tecnica detta **PCR** (Polymerase Chain Reaction) che consente di arrivare a produrre miliardi di copie di uno specifico frammento di DNA nell'arco di una giornata, senza dover ricorrere a vettori e alla clonazione cellulare.

La PCR trova applicazioni anche al di fuori dell'ingegneria genetica (reperti medico - legali, reperti fossili, analisi pre-natali).

E' una tecnica dalle grandi possibilità perchè bastano 50 picogrammi (50×10^{-12} grammi) di Dna per poterla applicare.

Considerato che in una cellula umana sono contenuti circa 6 picogrammi di Dna, basterebbero 8 cellule per consentire un'analisi

E' una tecnica oltremodo vantaggiosa anche perchè non richiede l'isolamento e la purificazione del DNA quindi può essere applicata a miscugli estremamente complessi di materiale biologico (capelli, gocce di sangue o saliva, frammenti di tessuti biologici)

Nella PCR il frammento iniziale di DNA viene posto in miscela con la DNA-polimerasi, la necessaria quantità dei 4 nucleotidi e un oligonucleotide di una decina di unità denominato **primer** .

A temperatura (75°) e pH controllati si può ottenere il distacco dei due filamenti della molecola di DNA.

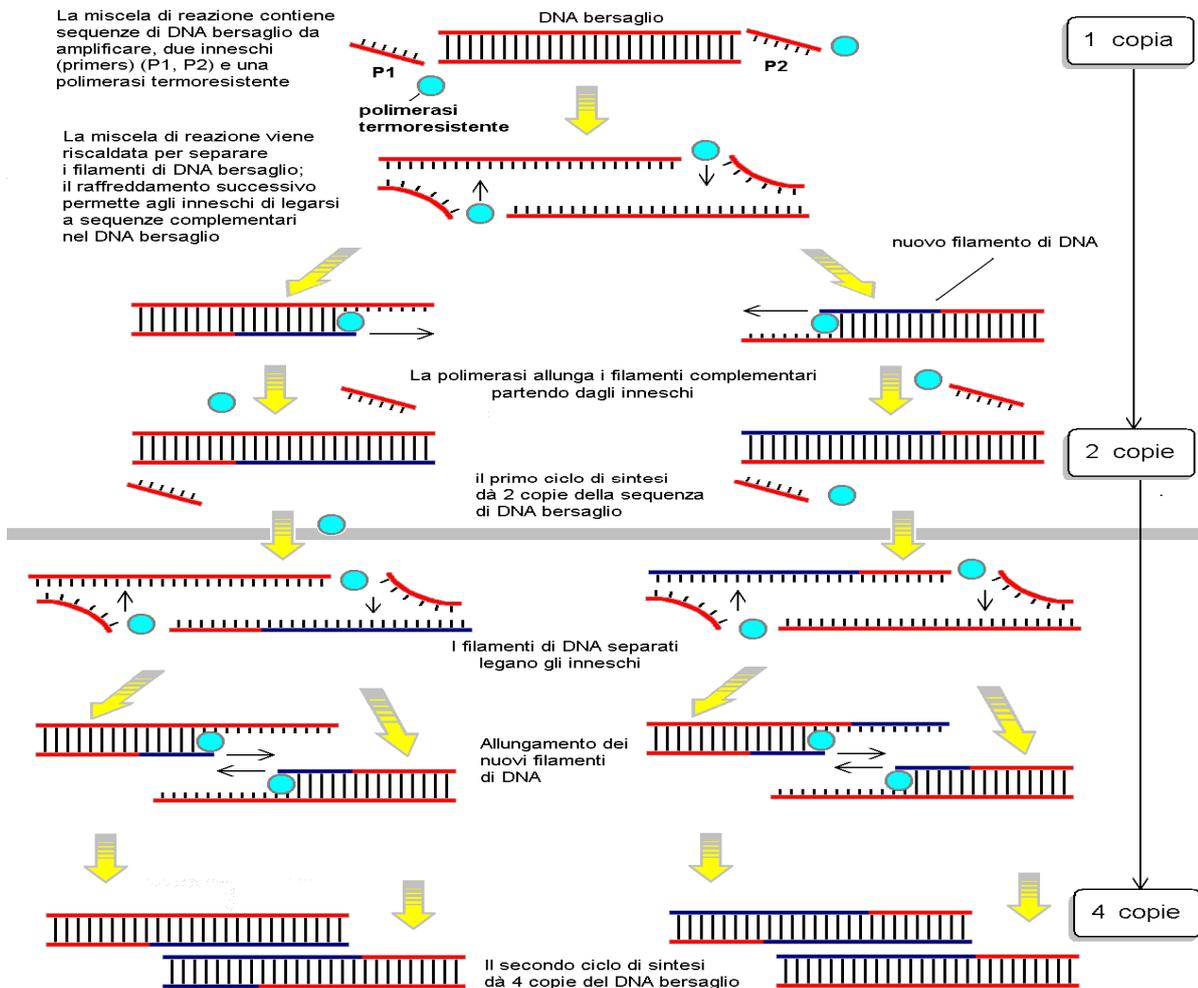
In seguito si opera un raffreddamento in modo che il primer si possa posizionare sulle zone di DNA a lui complementari, su ambedue i filamenti, e funge da innesco per la DNA polimerasi che inizia da quel punto la costruzione di un nuovo filamento complementare. In questo modo si formano 2 copie di DNA esattamente identiche tra loro e all'originale.

Si ripete più volte questo ciclo di riscaldamento-raffreddamento: da 2 copie si passa a 4, poi a 8,16 ecc., fino ad ottenere in poche ore miliardi di copie della regione di DNA in oggetto.

P.C.R.

La miscela di reazione contiene sequenze di DNA bersaglio da amplificare, due inneschi (primers) (P1, P2) e una polimerasi termoresistente

La miscela di reazione viene riscaldata per separare i filamenti di DNA bersaglio; il raffreddamento successivo permette agli inneschi di legarsi a sequenze complementari nel DNA bersaglio



Produzione del gene per sequenziamento

La produzione del gene per via sintetica presuppone la conoscenza esatta del sequenziamento dei nucleotidi che lo costituiscono ed è possibile solo se il gene da costruirsi è formato da poche unità (oligonucleotide).

Le materie prime per la sintesi del gene sono i nucleotidi del DNA e gli enzimi di assemblaggio, inoltre, come per tutte le reazioni biochimiche, c'è la necessità di un'adeguata quantità di ATP quale fonte di energia.

Un esempio classico è dato dalla produzione dell'ormone somatostatina, secreto naturalmente dall'ipofisi. Esso è composto da soli 14 amminoacidi la cui sequenza è nota. Essendo noti anche il codice degli amminoacidi (ovvero le triplette di basi azotate a cui corrispondono nel RNA) e il codone iniziale (ovvero la sequenza di basi azotate che sta all'inizio del gene) è attualmente possibile la sintesi del gene per la somatostatina.

Oggi giorno le operazioni di

- analisi e sequenziamento della proteina del gene da costruire
- correlazione degli amminoacidi della proteina con i nucleotidi corrispondenti secondo il codice genetico
- sintesi del gene

sono completamente automatizzate ed eseguite da cosiddette macchine del gene o sintetizzatori di proteine.

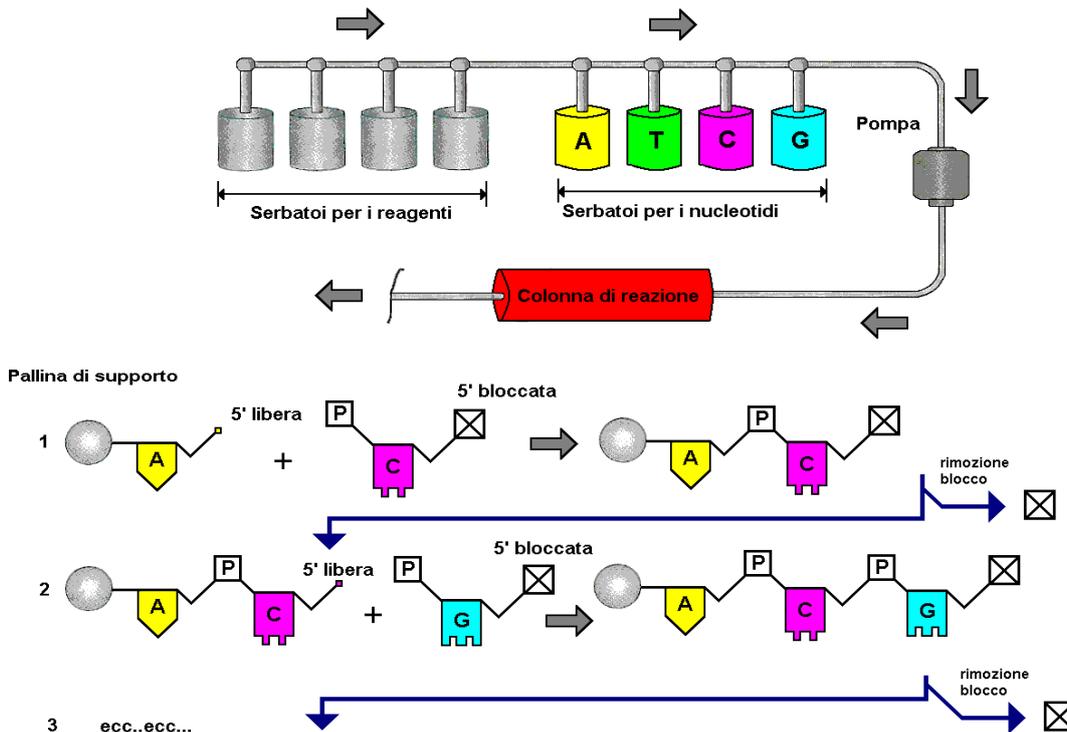
Essi si compongono di:

- serbatoi necessari per i reagenti
- quattro serbatoi contenenti ciascuno un nucleotide (A,T,C e G) chimicamente "bloccati" alla estremità 5'
- Una colonna di sintesi

Schematicamente la macchina funziona così, ad esempio per un gene la cui sequenza inizia con ACGG...:

1. Si riempie la colonna con sfere di materiale adsorbente (vetro, silice) cui è già stata fissata una molecola del primo nucleotide (per noi A)
2. Si immette nella colonna un flusso di molecole del secondo nucleotide (C) con la posizione 5' protetta. C si lega al primo nucleotide A in posizione 3'
3. Si eliminano dalla colonna i nucleotidi C non reagiti
4. Si rimuove chimicamente la protezione di C
5. Si ripetono le operazioni da 2 a 4 successivamente con tutti i nucleotidi della sequenza.

Una volta completato il gene esso viene duplicato mediante l'azione della DNA-polimerasi, come detto sopra.



I vettori per il gene

La capacità del gene di produrre sostanze chimiche utili in campi diversi ha stimolato la ricerca di metodiche atte a favorirne la riproduzione anche in ambienti cellulari più vantaggiosi rispetto a quelli originari (**clonazione**) o a migliorare la produzione sia in quantità sia in qualità.

Il primo passo consiste nell'individuazione di tecniche che permettano l'introduzione del gene-donatore nella cellula ospite adatta. Si è quindi reso indispensabile l'uso di un **vettore**, o **carrier**, adatto allo scopo.

I vettori maggiormente utilizzati sono:

- I plasmidi
- I batteriofagi
- I cosmidi

I **plasmidi** sono porzioni di DNA capaci di esistere e di replicarsi indipendentemente dai cromosomi. Nelle cellule batteriche forniscono le informazioni per alcune attività cellulari. Sono anche in grado di attraversare la membrana cellulare e passare da una cellula ad un'altra

I **batteriofagi** sono virus dei batteri. Sono in grado di iniettare il DNA attraverso la membrana cellulare.

I **cosmidi** sono prodotti artificiali ottenuti per ibridazione tra un plasmide e un DNA virale.

I plasmidi sono di gran lunga preferiti per la versatilità e la relativa semplicità di manipolazione. L'azione dei plasmidi può essere resa più efficace da modifiche artificiali che ne migliorano sia la capacità di inserimento nella cellula sia la velocità di riproduzione.

Si ricorre ai batteriofagi quando il numero di nucleotidi del frammento di DNA varia tra un migliaio a qualche decina di migliaia.

I cosmidi rendono possibile l'inserimento di frammenti anche più lunghi. Deve essere inserito nel rivestimento proteico di un batteriofago per poter penetrare nella cellula ospite.

Le cellule ospiti

La cellula ospite deve:

- riconoscere i segnali di regolazione che permettono l'espressione del gene
- non contenere sostanze capaci di interagire in modo indesiderato con il gene o con il suo prodotto
- resistere alla presenza, anche ad elevate concentrazioni, al proprio metabolismo, cioè la nuova produzione non deve influenzare in tempo utile in modo rilevante la propria attività.

Per la semplicità strutturale, la reperibilità e la relativa facilità di manipolazione e coltivazione le cellule di gran lunga più utilizzate sono quelle del batterio **Escherichia Coli**. Attualmente ad esso sono stati affiancati altri batteri (*Bacillus subtilis* e *Streptomyces*), lieviti (*Saccharomyces cerevisiae*) e cellule di mammifero.

Per facilitare al vettore l'attraversamento della membrana cellulare si possono aggiungere sostanze in grado di conferire ad essa maggiore porosità (come CaCl_2) oppure sottoporre la sospensione cellulare a scariche elettriche periodiche di intensità definita (elettroporazione).

I lieviti sono dotati di un citoplasma ad alta concentrazione quindi per poter sopravvivere in un ambiente ipotonico (cioè a concentrazione minore) hanno sviluppato una **parete cellulare** esterna, rigida ed inestensibile, per proteggere la membrana dall'eccessiva pressione osmotica. Se i lieviti vengono fatti crescere invece in un ambiente isotonico, la costruzione della parete cellulare viene inibita e si formano i **protoplasti** (cellule senza parete). Si può sfruttare questo fatto per introdurre in un ceppo un gene che esso non possiede ma che è presente in un altro ceppo della stessa specie o di una specie affine. Il processo avviene attraverso il mescolamento del materiale genico in seguito alla fusione dei protoplasti e la formazione di una cellula ibrida. Se questa cellula ibrida viene poi reinserita nelle condizioni ambientali naturali, ripristina la propria parete cellulare che ora assume anche la funzione di proteggere e conservare il nuovo genoma.

L'inserimento in una cellula procariota (es. *Esch. Coli*) di un gene naturalmente predisposto a lavorare in una cellula eucariota (es. gene dell'insulina) può provocare l'inattivazione: Ovvero il gene è presente ma non è in grado di funzionare perché la cellula ospite dispone di un diverso sistema di controllo dell'espressione genica (ovvero del meccanismo che consente al gene di produrre la sua proteina). E' quindi quasi sempre necessario inserire nel DNA una sequenza di nucleotidi che attivi e regoli l'espressione del gene in un ambiente diverso dal proprio naturale. In altre parole questa sequenza "convince" il batterio ad attivarsi anche nei confronti di un processo che non gli è proprio.

Per quanto riguarda la resa nel prodotto finale, una produzione normale a DNA si attesta attorno al 20% del contenuto proteico totale, ottimizzarla significa spingerla fino a valori prossimi al 50%. Si tenga presente però che, quando l'espressione del gene introdotto aumenta, quella relativa all'attività biochimica del genoma della cellula ospite viene proporzionalmente limitata. Occorre quindi operare in modo da rendere compatibili e coesistenti la produzione del metabolita voluto e il metabolismo proprio della cellula ospite.

CAMPI DI APPLICAZIONE

Mai in nessun campo di ricerca si sono conseguiti risultati utili in tempi così brevi come in quello dell'ingegneria genetica e delle tecnologie collegate. Ciò nonostante le possibilità di nuovi sviluppi sono ancora oggi enormi.

Le branche interessate attualmente a questi studi sono molto varie: medicina, farmacologia, agricoltura, alimentazione, zootecnica, lotta all'inquinamento e produzione industriale in genere.

E' opportuno ricordare che esiste una distinzione fra l'ingegneria genetica molecolare (che abbiamo trattato sinora) e l'ingegneria genetica cellulare. Quest'ultima ha meno a che spartire con la chimica, agisce a livelli meno microscopici (trapianto nucleare, fusione di embrioni; Sostituzione dei mitocondri; anche la ricerca sulle cellule staminali rientra in

questo ambito) e meno raffinati della prima ed ha portato ai risultati che hanno avuto più larga eco nell'opinione pubblica.

In medicina si sono ottenuti risultati strabilianti con la terapia genica, cioè con la sostituzione di geni "malati" con geni funzionanti correttamente. La prima malattia curata, nel 1990, fu la SCID (Severe combined Immuno deficiency). Importanti applicazioni si hanno anche nel settore diagnostico (sonde a DNA).

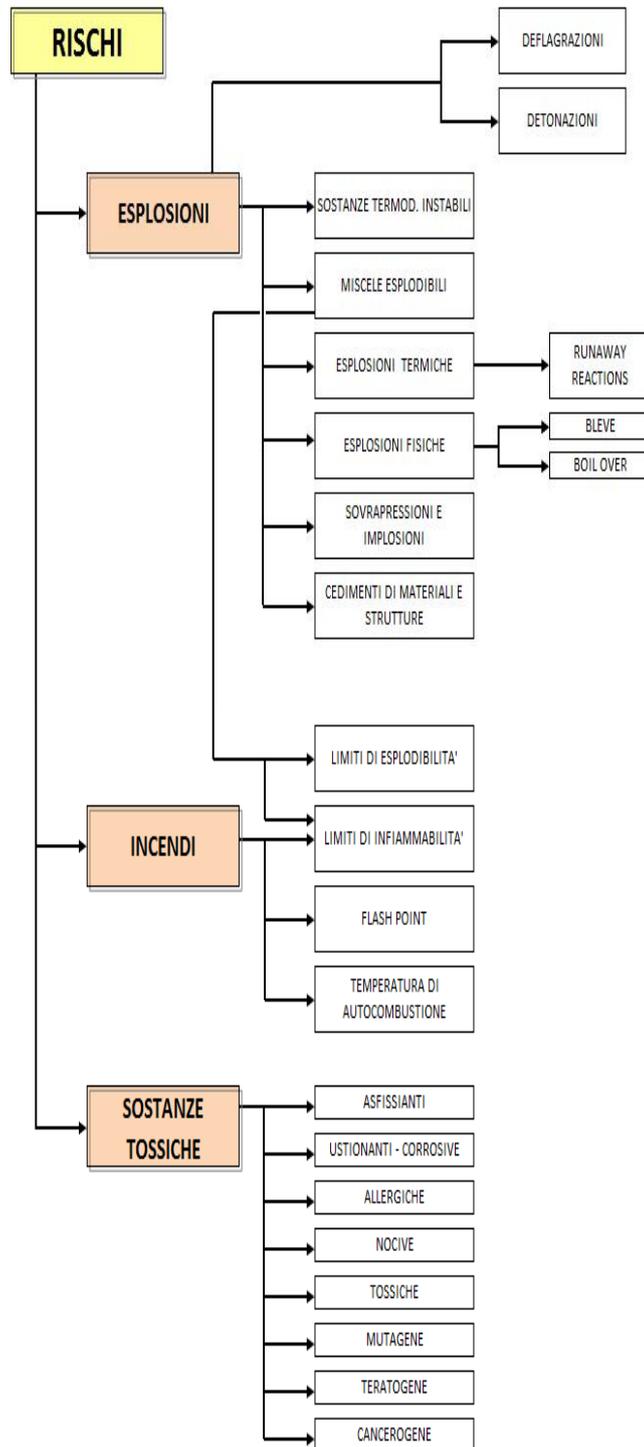
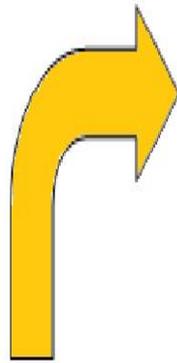
In farmacologia si è potuto migliorare la qualità e le rese di numerosi prodotti (vedi la parte di "Fermentazioni avanzate"): ormoni, proteine del sistema immunitario (interferone), vaccini, anticorpi monoclonali.

In agricoltura e zootecnia si sono avute forse le applicazioni che hanno avuto risonanza maggiore: la patata-bistecca (contiene proteine) il pomodoro che non marcisce (è stato asportato il gene responsabile della putrescenza apicale) le piante di tabacco resistenti al gelo (modificate con un gene di un pesce del Circolo Polare, la "Passera Artica") Il cotone resistente ai parassiti (secerne una tossina, ma questo ha avuto scarsa fortuna, la selezione naturale non perdona).

Per quanto concerne l'ambiente sono stati prodotti microrganismi in grado di convertire i rifiuti di cellulosa in etanolo e metano. Il metano viene anche prodotto da una felce acquatica geneticamente modificata e i batteri metanogeni stessi sono stati modificati per aumentarne la produttività. Inoltre già da tempo sono disponibili batteri "divoratori" di petrolio che vengono utilizzati per disinquinare terreni, ad esempio le coste colpite dalle "maree nere" dei naufragi di petroliere.

Sicurezza

Mira alla riduzione dei



Le misure di sicurezza mirano fondamentalmente a due scopi:

- Alla prevenzione dei pericoli mediante la riduzione dei rischi (prevenzione)
- Al contenimento dei danni quando la situazione pericolosa è in atto (protezione).

Il concetto di rischio ha soppiantato nell'uso il concetto di pericolo in quanto più adatto appunto alle misure di prevenzione.

Per l'uso in sicurezza delle sostanze chimiche è di fondamentale importanza la distinzione fra tossicità e rischio.

L'effetto tossico o esplosivo di una sostanza è determinato dalle proprietà chimiche della sostanza stessa, mentre il rischio è legato alle sue condizioni di utilizzo.

Non è utilizzabile, in questi contesti, il termine di "pericolo" in quanto esso è associato a un concetto di tipo deterministico: il pericolo esiste o non esiste (valore o 1 o 0).

Il termine "rischio" è invece collegato a un concetto probabilistico, esprime cioè la probabilità che un evento dannoso si realizzi. Varia quindi fra 0 e 1, tenendo presente che il "rischio zero" è praticamente irrealizzabile e che il "rischio 1" non ha significato pratico perchè corrisponde alla certezza che l'evento dannoso si verifichi.

SIMBOLI E CLASSI DI PERICOLOSITA'

SIMBOLO PRECAUZIONI	SIGLA		
	E	ESPLOSIVO	Evitare, calore, colpi, frizioni, fuoco, scintille, urti.
	F	INFIAMMABILE	Tenere lontano da fonti di calore, in particolare scintille e fiamme
	F+	ALTAMENTE INFIAMMABILE	
	O	COMBURENTE	Evitare il contatto con sostanze infiammabili. Grave pericolo di combustione, possibili scoppi di incendi, per altro non estinguibili.
	T	TOSSICO	Evitare contatti con il corpo, che possono provocare avvelenamento, azione cancerogena, alterazione genetica e sterilizzazione. Pericolo di sensibilizzazione.
	T+	MOLTO TOSSICO	
	Xn	NOCIVO	Evitare contatti con il corpo e inalazione di vapori. Alcune sostanze hanno effetti cancerogeni, di sterilità e alterazione genetica. Non usare impropriamente
	Xi	IRRITANTE	Evitare il contatto con occhi e pelle. Non inalare vapori.
	C	CORROSIVO	Evitare, con particolari precauzioni, il contatto con occhi, pelle e indumenti. Non inalare vapori.
	N	PERICOLOSO PER L'AMBIENTE	Non disperdere nel suolo, nell'acqua e nell'aria. Eliminare il prodotto negli appositi punti di raccolta.



EMISSIONI
RADIOATTIVE



RISCHIO
BIOLOGICO

Tossicità e Rischio

Come già detto per l'uso in sicurezza delle sostanze chimiche è di fondamentale importanza la distinzione fra tossicità e rischio.

L'effetto tossico di una sostanza è determinato dalle proprietà chimiche della sostanza stessa, mentre il rischio è legato alle sue condizioni di utilizzo.

Non è utilizzabile, in questi contesti, il termine di "pericolo" in quanto esso è associato a un concetto di tipo deterministico: il pericolo esiste o non esiste (valore o 1 o 0).

Il termine "rischio" è invece collegato a un concetto probabilistico, esprime cioè la probabilità che un evento dannoso si realizzi. Varia quindi fra 0 e 1, tenendo presente che il "rischio zero" è praticamente irrealizzabile e che il "rischio 1" non ha significato pratico perchè corrisponde alla certezza che l'evento dannoso si verifichi.

I rischi nell'industria chimica riguardano

- 1) Esplosioni dovute a
 - Sostanze esplosive o termodinamicamente instabili
 - Miscele esplodibili
 - Reazioni esotermiche note ma incontrollate
 - Reazioni esotermiche ignote e incontrollate
 - Sovrapressioni accidentali e implosioni
 - Esplosioni fisiche (boiling over ecc...)
 - Cedimenti di materiali o strutture
- 2) Incendi
- 3) Rilasci di sostanze tossiche
 - Per inalazione
 - Per ingestione
 - Per contatto cutaneo

Nocività delle Sostanze Chimiche

Ai fini della loro nocività nei confronti dell'organismo umano le sostanze chimiche possono essere classificate in:

- Asfissianti
- Ustionanti o corrosive
- Allergiche
- Generalmente nocive
- Generalmente tossiche
- Mutagene
- Teratogene
- Cancerogene

Le sostanze asfissianti semplici sono quei gas la cui concentrazione eccessiva nell'aria provoca l'asfissia (cioè l'impedimento all'ossigeno di essere assorbito dall'emoglobina negli alveoli polmonari) senza altri importanti effetti fisiologici. In questa categoria rientrano fra gli altri l'azoto, l'anidride carbonica, l'idrogeno, i gas nobili e gli idrocarburi leggeri.

Ustioni o corrosioni, soprattutto nei confronti dell'epidermide, sono provocati da sostanze di carattere acido o basico. Ma in questa categoria rientrano anche i composti clorurati in grado di provocare la cloracne, in luogo principale la diossina.

Il fenomeno dell'allergia è invece più complesso. Nella sua accezione più ristretta sta ad indicare una esagerata attività dell'organismo (iperergia) nei confronti di particolari sostanze (allergeni). Questa iperergia si concretizza nell'immissione in circolo di determinati anticorpi. Attualmente però il concetto di allergia si è esteso ad abbracciare anche altre reazioni (dette disreattività) dovute all'ipersensibilità dell'organismo ad un qualunque stimolo chimico, fisico o nervoso. Tra le sostanze allergeniche ricordiamo la polvere, i pollini, alcuni cibi e farmaci. Nelle persone normali queste sostanze vengono neutralizzate dagli anticorpi, negli individui allergici stimolano la secrezione di istamina, sostanza che provoca infiammazioni e gli altri sintomi caratteristici dell'allergia in misura più o meno grave e che in alcuni casi (shock anafilattico) possono portare anche alla morte.

Si definiscono nocive quelle sostanze che possono comportare rischi per la salute, ma di gravità limitata. Le sostanze tossiche invece possono comportare rischi gravi per la salute, che possono interessare organi diversi e portare anche alla morte. Quindi la "tossicità" esprime un danno potenziale superiore alla "nocività".

La tossicità può essere acuta (cioè manifestarsi per un contatto di breve periodo, generalmente, ma non sempre, con quantità elevate di sostanza) o cronica (contatti prolungati o ripetuti anche con quantità ridotte di sostanza). La tossicità acuta per una sostanza è facilmente rilevabile, mentre la tossicità cronica è più problematica da riconoscere perchè non è sempre semplice e certo stabilire il nesso fra l'effetto riscontrato e una sostanza chimica visto che nella vita quotidiana e nell'ambiente di lavoro ognuno viene a contatto con innumerevoli sostanze.

Come già studiato, gli agenti mutageni provocano alterazioni del DNA ereditarie, trasmissibili cioè alle generazioni successive. Anche in questo caso è difficile stabilire con certezza i nessi causa-effetto. Ricordiamo che anche agenti fisici (radiazioni UV e ionizzanti) sono in grado di causare queste mutazioni.

Per sostanze teratogene si intendono quelle che provocano danni specifici all'embrione che portano a malformazioni nel corso dello sviluppo. Ciò può avvenire per esposizione nelle prime settimane di gravidanza a sostanze chimiche (o radiazioni) assunte dalla madre, ma che provocano alterazione al materiale genetico del feto o dell'embrione. Questo fenomeno quindi presenta analogie con la mutazione.

Le sostanze cancerogene trasformano (anche questo già studiato) cellule normali in cellule tumorali, agendo sui geni oncogeni e anti-oncogeni. Ci sono però alcuni tumori che sembra si attivino secondo processi diversi da questi (virus, ereditarietà e anche in assenza di fattori specifici) ed altri di cui non si sa ancora pressoché nulla.

Il periodo di latenza (il tempo tra l'inizio dell'esposizione e la diagnosi del tumore) è in genere molto lungo (10 – 30 anni, con eccezioni di alcuni tumori dell'infanzia e di alcune forme di leucemia). Ciò rende difficile l'individuazione delle sostanze cancerogene. (vedi in fondo a questa parte la classificazione delle sostanze cancerogene).

I tumori si manifestano generalmente in seguito a prolungata esposizione negli anni a concentrazioni relativamente elevate dell'agente cancerogeno. Ci sono alcune eccezioni tra cui il mesotelioma che può insorgere anche a causa di inalazione di piccole quantità di amianto blu (crocidolite).

Fra le sostanze cancerogene si annoverano anche diverse sostanze chimicamente inerti (quali l'amianto appunto e gli IPA) perchè l'azione cancerogena si può manifestare non solo a causa della reattività chimica, ma anche della forma geometrica della molecola (che "inganna" il DNA).

Valutazione di Tossicità e Cancerogenicità

La valutazione dell'impatto sull'organismo umano da parte delle sostanze chimiche è fondamentale per poterle adoperare in condizioni di sicurezza.

Questa valutazione si ottiene seguendo due vie:

- Indagini epidemiologiche
- Indagini sperimentali

Le indagini epidemiologiche consistono nello stabilire correlazioni fra i danni subiti da una popolazione e l'esposizione a una data sostanza.

Le indagini devono tenere conto di molti elementi (es. lunghi tempi di latenza, presenza di co-fattori, abitudini di vita) e vanno effettuate su campioni statisticamente significativi. Si possono quindi attuare solo in particolari condizioni controllate; trovano il loro campo di maggiore applicazione nell'ambito della medicina del lavoro (ricordiamo il caso del vinilcloruro al petrolchimico di Marghera).

Le indagini sperimentali possono invece essere condotte in modo sistematico in laboratorio. Le più diffuse si basano sullo studio degli stati patologici causati dalla somministrazione della sostanza da esaminare, in modi e dosi controllate, ad animali di laboratorio (topi, ratti, cavie, pesci ecc...) o microrganismi (batteri, lieviti). Naturalmente le indagini variano a seconda dell'effetto della sostanza studiata (tossico acuto o cronico, cancerogeno, mutageno ecc...).

Queste indagini forniscono informazioni sulle dosi letali (o cancerogene) per le varie specie animali. I dati sono espressi in mg (o microgrammi) su kg di peso corporeo.

Il dato più comunemente determinato è il DL_{50} , ovvero la dose che, in condizioni sperimentali determinate, provoca la morte del 50% degli animali testati. Esso viene riportato nelle schede di sicurezza dei prodotti messi in commercio.

Un dato simile è il CL_{50} (concentrazione letale) che indica per una sostanza la concentrazione nell'aria che provoca la morte del 50% degli animali che abbiano inalato i vapori della sostanza.

Per le sostanze cancerogene viene determinato il TD_{50} , la dose giornaliera, espressa in mg/kg di peso corporeo, che provoca tumore nel 50% degli animali esaminati al termine di un periodo standard di vita.

Meno diffusi sono i parametri DL_{LO} e CL_{LO} che rappresentano la più bassa dose o concentrazione nell'aria che abbia provocato la morte di esseri umani o animali. (LO sta per "low").

Anche queste indagini sperimentali però pongono una serie di problemi:

- I dati non sono omogenei per i vari animali (vedi tabella esemplificativa sulla diossina qui sotto)
- Non è detto che i dati per gli animali siano perfettamente estrapolabili all'uomo. A maggior ragione il discorso vale per i dati relativi a microrganismi.
- Le procedure sperimentali seguite per la determinazione dei dati non sono omogenee. Non ci sono standard definiti, le procedure variano da un laboratorio ad un altro.
- La durata del test e le dosi somministrate spesso non sono corrispondenti alle situazioni reali,

Tabella dei valori misurati per la diossina (2,3,7,8-TCDD)

Animale	DL_{50} ($\mu\text{g}/\text{kg}$ peso corporeo)
Cavia	1
Ratto	22 – 25
Scimmia	70
Topo	114 – 120
Coniglio	115
Criceto	5000

La durata dei tests è un punto particolarmente controverso, soprattutto per quanto concerne le sostanze cancerogene.

Le indagini sperimentali si possono dividere in tests a breve termine e tests a lungo termine.

In generale una sostanza viene classificata cancerogena quando anche meno del 1% degli animali testati viene colpita da tumore (la percentuale varia da specie a specie). Un test credibile deve quindi basarsi sullo studio di almeno 1000 animali e protrarsi per un periodo di almeno due anni. Questo per ogni sostanza da testare. Ciò porta i costi di questi tests a livelli altissimi.

Per fare un esempio supponiamo di dover studiare una sostanza sospettata di provocare il tumore in una persona su 10.000 (rischio medio-alto). Ammesso che gli esseri umani abbiano la stessa sensibilità a questo tipo di tumore dei ratti, la probabilità di riscontrare questo tumore su un gruppo di 100 animali è molto esigua (0,01%). Una ricerca statisticamente valida dovrebbe coinvolgere almeno 30.000 animali. In pratica si utilizza un numero di animali molto inferiore, aumentando in proporzione le dosi somministrate, fino a raggiungere dosi anche molto elevate.

In questo modo si è ad es. dimostrata la cancerogenicità del cloruro di vinile.

Si sono avuti però anche risultati di difficili da accettare o quanto meno da interpretare correttamente. Ad es. il cloruro di metilene, usato per la produzione del caffè decaffeinato, è risultato cancerogeno dopo tests effettuati somministrando ai ratti tale sostanza in concentrazioni di 4000 ppm. Da qui si è fissato, secondo le normative in uso,

un limite di legge di 5 ppm per il CH_2Cl_2 nel caffè. Questo significa che i ratti sono stati testati in condizioni che per un uomo corrispondono a bere 12 milioni di tazzine di caffè al giorno.

Limiti di Soglia

Per quanto riguarda il rischio legato all'uso delle sostanze chimiche, particolarmente importante diventa, soprattutto in ambito lavorativo, definire le concentrazioni limite delle sostanze tossiche nell'aria oltre le quali possono insorgere malattie o danni all'organismo umano.

Naturalmente questi limiti non sono definibili in senso assoluto perchè la sensibilità verso le sostanze tossiche varia da individuo a individuo. Vengono quindi definiti limiti di soglia al di sotto dei quali si ritiene che tutte le persone non possano subire danni. Questi limiti vengono stabiliti sulla base dell'esperienza in campo lavorativo e dei risultati di ricerche sperimentali sull'uomo e sugli animali.

Questi limiti vengono definiti TLV (Threshold Limit Value) e ne esistono di tre categorie:

TWA (Time Weighted Average), media ponderata nel tempo. Rappresenta la concentrazione media ponderata nel tempo per una giornata di lavoro di 8 ore e per una settimana di 40 ore a cui quasi tutti i soggetti possono essere esposti ripetutamente, giorno dopo giorno, senza subire effetti negativi. Naturalmente questo dato si basa sulla tossicità cronica della sostanza. E' possibile nell'arco della giornata superare il valore del TLV-TWA purchè queste escursioni vengano compensate da periodi equivalenti al di sotto del limite.

STEL (Short Time Exposure Limit). E' la concentrazione a cui quasi tutti i soggetti possono essere esposti continuativamente per un breve periodo, senza che insorgano:

1. irritazioni
2. alterazioni irreversibili dei tessuti
3. narcosi tali da accrescere la probabilità di infortuni.

Il TVL-STEL integra il TVL-TWA quando esistono possibilità di tossicità acuta oltre a quella cronica. Il TVL-STEL viene definito come una esposizione media ponderata su un periodo di 15 minuti, che non deve mai essere superata nell'arco delle 8 ore lavorative. Il valore limite non deve essere raggiunto per più di 4 volte durante la giornata e con intervalli fra due esposizioni successive di almeno 60 minuti.

C (Ceiling). E' la concentrazione che non deve essere mai superata, nemmeno istantaneamente. Per alcune sostanze di tossicità acuta particolarmente rilevante il TLV-C è l'unico parametro che riveste importanza.

Quando nell'ambiente di lavoro sono presenti più sostanze nocive si devono prendere in considerazione gli effetti combinati piuttosto che quelli delle singole sostanze. Gli effetti possono considerarsi additivi per cui la sommatoria $\sum_n(C_n/TLV_n)$ non deve superare l'unità.

Ricordiamo inoltre l'esistenza di un parametro detto ADI (Average daily intake) ovvero dose di assunzione quotidiana che è molto adoperato per monitorare le sostanze tossiche assunte attraverso l'alimentazione.

Classificazione delle sostanze cancerogene

Come si può facilmente capire è molto importante una classificazione delle sostanze in base alla loro capacità di provocare il cancro. Abbiamo già detto come sia difficile stabilire un nesso diretto di causa-effetto fra l'azione di una sostanza chimica e l'insorgenza della malattia. Vengono quindi definite alcune categorie in funzione della certezza con cui questo nesso è stato verificato. Le categorie sono cinque:

Gruppo 1: Cancerogeno certo

Sostanze per cui esistono sufficienti dati epidemiologici che mostrano evidenti prove di una associazione causale fra l'esposizione alla sostanza e il cancro.

Gruppo 2: Probabile cancerogeno

Sostanze per cui è stata accertata la capacità di causare il cancro negli animali, ma di cui non è ancora stata definitivamente dimostrata la stessa capacità verso gli esseri umani a causa di limitati o inadeguati dati epidemiologici

Gruppo 3: Possibile cancerogeno

Esistono dati sperimentali che mostrano limitate prove di cancerogenicità, ma mancano dati relativi agli esseri umani.

Gruppo 4: Non classificabile perchè i dati sono incompleti o ambigui

Sostanze su cui esistono sospetti di cancerogenicità, ma gli studi a cui sono state sottoposte non hanno fornito prove convincenti. Ulteriori studi sono necessari per poter descrivere il loro potenziale di queste sostanze.

Gruppo 5: Probabilmente non cancerogeno

Sostanze che hanno dato esiti negativi in almeno due studi con un numero adeguato di test su animali di differenti specie. Questo però non significa che la sostanza sia non cancerogena in ogni circostanza.

I descrittori di queste categorie hanno subito modifiche nel corso degli anni e variano anche leggermente in funzione delle organizzazioni che si occupano di classificare queste sostanze.

Sigle di Organismi Nazionali ed Internazionali che si occupano di salute ed ambiente

ARPA	Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale (Italia)
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry (USA)
DHHS	Department of Health and Human Services (USA)
ECEH	European Centre of Environmental Health (UE)
EPA	Environmental Protection Agency (USA)
IARC	International Association for Research on Cancer
ICSC	International Chemistry Safety Cards
IPCS	International Programme on Chemical Safety
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health (USA)
WFPHA	World Federation of Public Health Associations
WHO	World Health Organization
ASTM	American Section of the International Association for Testing Materials (USA)

Frasi R

Sono chiamate frasi R (frasi di rischio) alcune frasi convenzionali, oggi abrogate, che descrivevano i rischi per la salute umana, animale ed ambientale connessi alla manipolazione di sostanze chimiche^[1].

Queste frasi erano state codificate dall'Unione europea nella direttiva 88/379/CEE, sostituita dalla direttiva 1999/45/CEE a sua volta modificata dalla direttiva 2001/60/CEE. La normativa prevedeva che ogni confezione di prodotto chimico recasse sulla propria etichetta le frasi R e le frasi S corrispondenti al prodotto chimico ivi contenuto. Ad ogni frase era associato un codice univoco composto dalla lettera R seguita da un numero, e ad ogni codice corrispondevano le diverse traduzioni della frase in ogni lingua ufficiale dell'Unione europea.

In seguito la direttiva 1999/45/CEE è stata abrogata dal Regolamento (CE) n. 1272/2008, che ha sostituito le frasi R con le frasi H.

- R 1: Esplosivo allo stato secco.
- R 2: Rischio di esplosione per urto, sfregamento, fuoco o altre sorgenti d'ignizione.
- R 3: Grande rischio d'esplosione per urto, attrito, in presenza di fuoco o altre fonti d'infiammazione.
- R 4: Forma dei composti metallici esplosivi molto sensibili.
- R 5: Rischio d'esplosione in presenza di calore.
- R 6: Rischio d'esplosione a contatto o meno con l'aria.
- R 7: Può provocare incendio.
- R 8: Favorisce l'infiammazione di sostanze combustibili.
- R 9: Può esplodere componendosi con sostanze combustibili.
- R 10: Infiammabile
- R 11: Facilmente infiammabile.
- R 12: Estremamente infiammabile.
- R 13: Gas liquefatto estremamente infiammabile.
- R 14: Reagisce violentemente a contatto con l'acqua.
- R 15: A contatto con l'acqua sviluppa gas molto infiammabili.
- R 16: Può esplodere componendosi con sostanze comburenti.
- R 17: Infiammabile spontaneamente in presenza di aria.
- R 18: Con l'uso, formazione possibile di miscela vapore / aria infiammabile / esplosivi.
- R 19: Può formare perossidi esplosivi.
- R 20: Nocivo per inalazione.
- R 21: Nocivo a contatto con la pelle.
- R 22: Nocivo in caso di ingestione.
- R 23: Tossico per inalazione.
- R 24: Tossico a contatto con la pelle.
- R 25: Tossico in caso d'ingestione.
- R 26: Molto tossico per inalazione.
- R 27: Molto tossico a contatto con la pelle.
- R 28: Molto tossico in caso d'ingestione.
- R 29: A contatto con l'acqua sviluppa gas tossici.
- R 30: Può diventare molto infiammabile in esercizio.
- R 31: A contatto con un acido sviluppa gas tossico.
- R 32: A contatto con un acido sviluppa gas molto tossico.
- R 33: Pericolo di effetti cumulati.
- R 34: Provoca ustioni.
- R 35: Provoca gravi ustioni.
- R 36: Irritante per gli occhi.
- R 37: Irritante per le vie respiratorie.
- R 38: Irritante per la pelle.
- R 39: Pericolo di effetti irreversibili molto gravi.
- R 40: Possibilità di effetti cancerogeni - Prove insufficienti.
- R 41: Rischio di lesioni oculari gravi.

- R 42: Può causare sensibilizzazione per inalazione.
- R 43: Può causare sensibilizzazione a contatto con la pelle.
- R 44: Rischio d'esplosione se riscaldato in ambiente chiuso.
- R 45: Può provocare il cancro.
- R 46: Può provocare alterazioni genetiche ereditarie.
- R 47: Può procurare malformazioni congenite.
- R 48: Rischio di effetti gravi per la salute in caso di esposizione prolungata.
- R 49: Può provocare il cancro per inalazione.
- R 50: Altamente tossico per gli organismi acquatici.
- R 51: Tossico per gli organismi acquatici.
- R 52: Nocivo per gli organismi acquatici.
- R 53: Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico.
- R 54: Tossico per la flora.
- R 55: Tossico per la fauna.
- R 56: Tossico per gli organismi del terreno.
- R 57: Tossico per le api.
- R 58: Può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente.
- R 59: Pericoloso per lo strato di ozono.
- R 60: Può ridurre la fertilità.
- R 61: Può danneggiare i bambini non ancora nati.
- R 62: Possibile rischio di ridotta fertilità.
- R 63: Possibile rischio di danni ai bambini non ancora nati.
- R 64: Possibile rischio per i bambini allattati al seno.
- R 65: Nocivo: può causare danni ai polmoni in caso di ingestione.
- R 66: L'esposizione ai vapori può provocare secchezza e screpolature alla pelle.
- R 67: L'inalazione dei vapori può provocare sonnolenza e vertigini.
- R 68: Possibilità di effetti irreversibili.

Combinazioni di frasi

- R 14/15: Reagisce violentemente con l'acqua liberando gas infiammabili.
- R 15/29: A contatto con l'acqua libera gas tossici e facilmente infiammabili.
- R 20/21: Nocivo per inalazione e contatto con la pelle.
- R 21/22: Nocivo a contatto con la pelle e per ingestione.
- R 20/22: Nocivo per inalazione e ingestione.
- R 20/21/22: Nocivo per inalazione, ingestione e contatto con la pelle.
- R 23/24: Tossico per inalazione e contatto con la pelle.
- R 24/25: Tossico a contatto con la pelle e per ingestione.
- R 23/25: Tossico per inalazione e ingestione.
- R 23/24/25: Tossico per inalazione, ingestione e contatto con la pelle.
- R 26/27: Altamente tossico per inalazione e contatto con la pelle.
- R 26/28: Molto tossico per inalazione e per ingestione.
- R 27/28: Altamente tossico a contatto con la pelle e per ingestione.
- R 26/27/28: Altamente tossico per ingestione, inalazione e contatto con la pelle.
- R 36/37: Irritante per gli occhi e le vie respiratorie.
- R 37/38: Irritante per le vie respiratorie e la pelle.
- R 36/38: Irritante per gli occhi e la pelle.
- R 36/37/38: Irritante per gli occhi, le vie respiratorie e la pelle.
- R 39/23: Tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione.
- R 39/24: Tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi a contatto con la pelle.
- R 39/25: Tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per ingestione.
- R 39/23/24: Tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione e a contatto con la pelle.
- R 39/23/25: Tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione e ingestione.
- R 39/24/25: Tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi a contatto con la pelle e per ingestione.
- R 39/23/24/25: Tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione, ingestione e contatto con la pelle..
- R 39/26: Molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione.
- R 39/27: Molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi a contatto con la pelle.

R 39/28: Molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per ingestione.
R 39/26/27: Molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione e a contatto con la pelle.
R 39/26/28: Molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione e per ingestione.
R 39/26/27/28: Molto tossico: pericolo di effetti irreversibili molto gravi per inalazione, a contatto con la pelle e per ingestione.
R 42/43: Può provocare sensibilizzazione per inalazione e a contatto con la pelle.
R 48/20: Nocivo: pericolo di gravi danni per la salute in caso di esposizione prolungata per inalazione.
R 48/21: Nocivo: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata a contatto con la pelle.
R 48/22: Nocivo: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per ingestione.
R 48/20/21: Nocivo: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione e a contatto con la pelle.
R 48/20/22: Nocivo: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione e ingestione.
R 48/21/22: Nocivo: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata a contatto con la pelle e per ingestione.
R 48/20/21/22: Nocivo: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione, a contatto con la pelle e per ingestione.
R 48/23: Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione.
R 48/24: Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata a contatto con la pelle.
R 48/25: Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per ingestione.
R 48/23/24: Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione e a contatto con la pelle.
R 48/23/25: Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione e per ingestione.
R 48/24/25: Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata a contatto con la pelle e per ingestione.
R 48/23/24/25: Tossico: pericolo di gravi danni alla salute in caso di esposizione prolungata per inalazione, a contatto con la pelle e per ingestione.
R 50/53: Altamente tossico per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico.
R 51/53: Tossico per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico.
R 52/53: Nocivo per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico.
R 68/20: Nocivo: possibilità di effetti irreversibili per inalazione.
R 68/21: Nocivo: possibilità di effetti irreversibili a contatto con la pelle.
R 68/22: Nocivo: possibilità di effetti irreversibili per ingestione.
R 68/20/21: Nocivo: possibilità di effetti irreversibili per inalazione e a contatto con la pelle.
R 68/20/22: Nocivo: possibilità di effetti irreversibili per inalazione e ingestione.
R 68/21/22: Nocivo: possibilità di effetti irreversibili a contatto con la pelle e per ingestione.
R 68/20/21/22: Nocivo: possibilità di effetti irreversibili per inalazione, a contatto con la pelle e per ingestione

Frasi H

Le frasi H (*Hazard statements*), contenute all'interno del Regolamento (CE) n. 1272/2008, rappresentano indicazioni di pericolo relative a sostanze chimiche. In Italia l'Istituto Superiore di Sanità ha fatto sue queste indicazioni, inserendole in sue pubblicazioni. Le frasi H hanno sostituito le più vecchie frasi R, oggi abrogate.

Esse fanno riferimento a pericoli fisici (H200), per la salute (H300) e per l'ambiente (H400)

Pericoli fisici

H200 – Esplosivo instabile.

H201 – Esplosivo; pericolo di esplosione di massa.

H202 – Esplosivo; grave pericolo di proiezione.

H203 – Esplosivo; pericolo di incendio, di spostamento d'aria o di proiezione.

H204 – Pericolo di incendio o di proiezione.

H205 – Pericolo di esplosione di massa in caso d'incendio.

H220 – Gas altamente infiammabile.

H221 – Gas infiammabile.

H222 – Aerosol altamente infiammabile.

H223 – Aerosol infiammabile.

H224 – Liquido e vapori altamente infiammabili.

H225 – Liquido e vapori facilmente infiammabili.
 H226 – Liquido e vapori infiammabili.
 H227 – Liquido combustibile
 H228 – Solido infiammabile.
 H229 – Recipiente sotto pressione: può esplodere per riscaldamento.
 H230 – Può scoppiare anche in assenza di aria.
 H231 – Può scoppiare anche in assenza di aria, a elevata pressione e/o temperatura
 H240 – Rischio di esplosione per riscaldamento.
 H241 – Rischio d'incendio o di esplosione per riscaldamento.
 H242 – Rischio d'incendio per riscaldamento.
 H250 – Spontaneamente infiammabile all'aria.
 H251 – Autoriscaldante; può infiammarsi.
 H252 – Autoriscaldante in grandi quantità; può infiammarsi.
 H260 – A contatto con l'acqua libera gas infiammabili che possono infiammarsi spontaneamente.
 H261 – A contatto con l'acqua libera gas infiammabili.
 H270 – Può provocare o aggravare un incendio; comburente.
 H271 – Può provocare un incendio o un'esplosione; molto comburente.
 H272 – Può aggravare un incendio; comburente.
 H280 – Contiene gas sotto pressione; può esplodere se riscaldato.
 H281 – Contiene gas refrigerato; può provocare ustioni o lesioni criogeniche.
 H290 – Può essere corrosivo per i metalli.

Pericoli per la salute

H300 – Letale se ingerito.
 H301 – Tossico se ingerito.
 H302 – Nocivo se ingerito.
 H303 – Può essere nocivo in caso di ingestione.
 H304 – Può essere letale in caso di ingestione e di penetrazione nelle vie respiratorie.
 H305 – Può essere nocivo in caso di ingestione e di penetrazione nelle vie respiratorie.
 H310 – Letale per contatto con la pelle.
 H311 – Tossico per contatto con la pelle.
 H312 – Nocivo per contatto con la pelle.
 H313 – Può essere nocivo per contatto con la pelle.
 H314 – Provoca gravi ustioni cutanee e gravi lesioni oculari.
 H315 – Provoca irritazione cutanea.
 H316 – Provoca una lieve irritazione cutanea.
 H317 – Può provocare una reazione allergica cutanea.
 H318 – Provoca gravi lesioni oculari.
 H319 – Provoca grave irritazione oculare.
 H320 – Provoca irritazione oculare.
 H330 – Letale se inalato.
 H331 – Tossico se inalato.
 H332 – Nocivo se inalato.
 H333 – Può essere nocivo se inalato.
 H334 – Può provocare sintomi allergici o asmatici o difficoltà respiratorie se inalato.
 H335 – Può irritare le vie respiratorie.
 H336 – Può provocare sonnolenza o vertigini.
 H340 – Può provocare alterazioni genetiche.
 H341 – Sospettato di provocare alterazioni genetiche.
 H350 – Può provocare il cancro.
 H351 – Sospettato di provocare il cancro.
 H360 – Può nuocere alla fertilità o al feto.
 H361 – Sospettato di nuocere alla fertilità o al feto.
 H362 – Può essere nocivo per i lattanti allattati al seno.
 H370 – Provoca danni agli organi.
 H371 – Può provocare danni agli organi.
 H372 – Provoca danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta.
 H373 – Può provocare danni agli organi in caso di esposizione prolungata o ripetuta.

Pericoli per l'ambiente

H400 – Molto tossico per gli organismi acquatici.
H401 – Tossico per gli organismi acquatici.
H402 – Nocivo per gli organismi acquatici.
H410 – Molto tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata.
H411 – Tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata.
H412 – Nocivo per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata.
H413 – Può essere nocivo per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata.
H420 - Nuoce alla salute pubblica e all'ambiente distruggendo l'ozono dello strato superiore dell'atmosfera.

Frasi S

Sono chiamate frasi S (frasi di sicurezza) alcune frasi convenzionali, oggi abrogate, che descrivevano i consigli di prudenza cui attenersi in caso di manipolazione di sostanze chimiche.

Le frasi S erano state codificate dall'Unione europea nella direttiva 88/379/CEE, che prevedeva che ogni confezione di prodotto chimico recasse sulla propria etichetta le frasi R e le frasi S corrispondenti al prodotto chimico ivi contenuto. Ad ogni frase era associato un codice univoco composto dalla lettera S seguita da un numero.

Nel 2008 è entrato in vigore il Regolamento (CE) n. 1272/2008, che ha sostituito le frasi S con i cosiddetti *consigli P*.

S 1: Conservare sotto chiave.
S 2: Conservare fuori dalla portata dei bambini.
S 3: Conservare in luogo fresco.
S 4: Conservare lontano da qualsiasi locale abitato.
S 5: Conservare in ... (liquido adatto consigliato dal produttore).
S 6: Conservare in ... (gas inerte consigliato dal produttore).
S 7: Conservare il recipiente perfettamente chiuso.
S 8: Conservare il recipiente protetto dall'umidità.
S 9: Conservare il recipiente in un luogo ben ventilato.
S 12: Non chiudere ermeticamente il recipiente.
S 13: Conservare lontano da prodotti alimentari e bevande, compresi quelli per animali.
S 14: Conservare lontano da ... (sostanze incompatibili specificate dal produttore).
S 15: Conservare lontano da fonti di calore.
S 16: Conservare lontano da fiamme e scintille. Non fumare.
S 17: Tenere lontano da sostanze combustibili.
S 18: Manipolare e aprire il recipiente con precauzione.
S 20: Non mangiare e bere durante l'utilizzazione.
S 21: Non fumare durante l'utilizzazione.
S 22: Non respirarne le polveri.
S 23: Non respirarne i gas e i vapori, i fumi, gli aerosol (termini adatti specificati dal produttore).
S 24: Evitare il contatto con la pelle.
S 25: Evitare il contatto con gli occhi.
S 26: In caso di contatto con gli occhi, lavare immediatamente e abbondantemente con acqua e consultare uno specialista.
S 27: Togliere immediatamente qualsiasi indumento insudiciato o spruzzato.
S 28: Dopo contatto con la pelle, lavarsi immediatamente e abbondantemente con ... (prodotto adeguato specificato dal produttore).
S 29: Non gettare i residui nelle condotte fognarie.
S 30: Non versare mai acqua in questo prodotto.
S 33: Evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche.
S 34: Evitare movimento d'urto e di attrito.
S 35: Non gettare il prodotto e il recipiente senza aver preso tutte le precauzioni indispensabili.
S 36: Indossare un indumento di protezione adeguato.
S 37: Indossare guanti adeguati.
S 38: In caso di insufficiente ventilazione, far uso di un apparecchio respiratorio adeguato.
S 39: Far uso di un apparecchio di protezione degli occhi e del viso.
S 40: Per la pulizia del pavimento o di oggetti, insudiciati dal prodotto, utilizzare ... (prodotto specificato dal produttore).
S 41: In caso d'incendio e/o di esplosione non respirare i fumi.

- S 42: In caso di irrigazione liquida o gassosa indossare un apparecchio respiratorio adeguato (indicazioni a cura del produttore).
- S 43: In caso d'incendio utilizzare ... (apparecchi estintori specificati dal produttore. Qualora il rischio aumenti in presenza di acqua, aggiungere: "Non utilizzare mai acqua").
- S 44: In caso di malore consultare un medico (recando possibilmente l'etichetta).
- S 45: In caso di incidente o di malessere, consultare immediatamente un medico (se possibile, mostrare l'etichetta).
- S 46: In caso di ingestione consultare immediatamente il medico e mostrargli il contenitore o l'etichetta.
- S 47: Conservare a temperatura non superiore a ... °C (da specificare a cura del produttore).
- S 48: Mantenere in ambiente umido con ... (prodotto adeguato da specificare a cura del produttore).
- S 49: Conservare unicamente nel recipiente originale.
- S 50: Non mescolare con ... (da specificare a cura del produttore).
- S 51: Utilizzare unicamente in zone perfettamente ventilate.
- S 52: Non utilizzare su grandi superfici in locali abitati.
- S 53: Evitare l'esposizione, procurarsi istruzioni particolari prima dell'utilizzazione.
- S 54: Procurarsi il consenso delle autorità di controllo dell'inquinamento prima di scaricare negli impianti di trattamento delle acque di scarico.
- S 55: Utilizzare le migliori tecniche di trattamento disponibili prima di scaricare nelle fognature o nell'ambiente acquatico.
- S 56: Non scaricare nelle fognature o nell'ambiente; smaltire i residui in un punto di raccolta rifiuti autorizzato.
- S 57: Usare contenitori adeguati per evitare l'inquinamento ambientale.
- S 58: Smaltire come rifiuto pericoloso.
- S 59: Richiedere informazioni al produttore/fornitore per il recupero/riciclaggio.
- S 60: Questo materiale e/o il suo contenitore devono essere smaltiti come rifiuti pericolosi.
- S 61: Non disperdere nell'ambiente. Riferirsi alle istruzioni speciali/schede informative in materia di sicurezza.
- S 62: In caso di ingestione non provocare il vomito: consultare immediatamente un medico.
- S 63: In caso di ingestione per inalazione, allontanare l'infortunato dalla zona contaminata e mantenerlo a riposo.
- S 64: In caso di ingestione, sciacquare la bocca con acqua (solamente se l'infortunato è cosciente).

Elenco dei consigli P

Consigli di prudenza di carattere generale

P101 – In caso di consultazione di un medico, tenere a disposizione il contenitore o l'etichetta del prodotto.

P102 – Tenere fuori dalla portata dei bambini.

P103 – Leggere l'etichetta prima dell'uso.

Consigli di prudenza - Prevenzione

P201 – Procurarsi istruzioni specifiche prima dell'uso.

P202 – Non manipolare prima di avere letto e compreso tutte le avvertenze.

P210 – Tenere lontano da fonti di calore / scintille / fiamme libere / superfici riscaldate. Non fumare.

P211 – Non vaporizzare su una fiamma libera o altra fonte di accensione.

P220 – Tenere/conservare lontano da indumenti / ... / materiali combustibili.

P221 – Prendere ogni precauzione per evitare di miscelare con sostanze combustibili.

P222 – Evitare il contatto con l'aria.

P223 – Evitare qualsiasi contatto con l'acqua: pericolo di reazione violenta e di infiammazione spontanea.

P230 – Mantenere umido con...

P231 – Manipolare in atmosfera di gas inerte.

P232 – Proteggere dall'umidità.

P233 – Tenere il recipiente ben chiuso.

P234 – Conservare soltanto nel contenitore originale.

P235 – Conservare in luogo fresco.

P240 – Mettere a terra / massa il contenitore e il dispositivo ricevente.

P241 – Utilizzare impianti elettrici / di ventilazione / d'illuminazione / ... / a prova di esplosione.

P242 – Utilizzare solo utensili antiscintillamento.

P243 – Prendere precauzioni contro le scariche elettrostatiche.

P244 – Mantenere le valvole di riduzione libere da grasso e olio.

P250 – Evitare le abrasioni / gli urti / ... / gli attriti.

P251 – Recipiente sotto pressione: non perforare né bruciare, neppure dopo l'uso.

P260 – Non respirare la polvere / i fumi / i gas / la nebbia / i vapori / gli aerosol.

P261 – Evitare di respirare la polvere / i fumi / i gas / la nebbia / i vapori / gli aerosol.

P262 – Evitare il contatto con gli occhi, la pelle o gli indumenti.
P263 – Evitare il contatto durante la gravidanza / l'allattamento.
P264 – Lavare accuratamente dopo l'uso.
P270 – Non mangiare, né bere, né fumare durante l'uso.
P271 – Utilizzare soltanto all'aperto o in luogo ben ventilato.
P272 – Gli indumenti da lavoro contaminati non devono essere portati fuori dal luogo di lavoro.
P273 – Non disperdere nell'ambiente.
P280 – Indossare guanti / indumenti protettivi / Proteggere gli occhi / il viso.
P281 – Utilizzare il dispositivo di protezione individuale richiesto.
P282 – Utilizzare guanti termici / schermo facciale / Proteggere gli occhi.
P283 – Indossare indumenti completamente ignifughi o in tessuti ritardanti di fiamma.
P284 – Utilizzare un apparecchio respiratorio.
P285 – In caso di ventilazione insufficiente utilizzare un apparecchio respiratorio.
P231 + P232 – Manipolare in atmosfera di gas inerte. Tenere al riparo dall'umidità.
P235 + P410 – Tenere in luogo fresco. Proteggere dai raggi solari.

Consigli di prudenza - Reazione

P301 – IN CASO DI INGESTIONE:
P302 – IN CASO DI CONTATTO CON LA PELLE:
P303 – IN CASO DI CONTATTO CON LA PELLE (O CON I CAPELLI):
P304 – IN CASO DI INALAZIONE:
P305 – IN CASO DI CONTATTO CON GLI OCCHI:
P306 – IN CASO DI CONTATTO CON GLI INDUMENTI:
P307 – IN CASO DI ESPOSIZIONE:
P308 – IN CASO DI ESPOSIZIONE O DI POSSIBILE ESPOSIZIONE:
P309 – IN CASO DI ESPOSIZIONE O DI MALESSERE:
P310 – Contattare immediatamente un centro antiveleni o un medico.
P311 – Contattare un centro antiveleni o un medico.
P312 – In caso di malessere, contattare un centro antiveleni o un medico.
P313 – Consultare un medico.
P314 – In caso di malessere, consultare un medico.
P315 – Consultare immediatamente un medico.
P320 – Trattamento specifico urgente (vedere... su questa etichetta).
P321 – Trattamento specifico (vedere... su questa etichetta).
P322 – Misure specifiche (vedere... su questa etichetta).
P330 – Sciacquare la bocca.
P331 – NON provocare il vomito.
P332 – IN CASO DI IRRITAZIONE DELLA PELLE:
P333 – IN CASO DI IRRITAZIONE O ERUZIONE DELLA PELLE:
P334 – Immergere in acqua fredda / avvolgere con un bendaggio umido.
P335 – Rimuovere le particelle depositate sulla pelle.
P336 – Sgelare le parti congelate usando acqua tiepida. Non sfregare la parte interessata.
P337 – SE L'IRRITAZIONE DEGLI OCCHI PERSISTE:
P338 – Togliere le eventuali lenti a contatto se è agevole farlo. Continuare a sciacquare.
P340 – Trasportare l'infortunato all'aria aperta e mantenerlo a riposo in posizione che favorisca la respirazione.
P341 – Se la respirazione è difficile, trasportare l'infortunato all'aria aperta e mantenerlo a riposo in posizione che favorisca la respirazione.
P342 – IN CASO DI SINTOMI RESPIRATORI:
P350 – Lavare delicatamente e abbondantemente con acqua e sapone.
P351 – Sciacquare accuratamente per parecchi minuti.
P352 – Lavare abbondantemente con acqua e sapone.
P353 – Sciacquare la pelle / fare una doccia.
P360 – Sciacquare immediatamente e abbondantemente gli indumenti contaminati e la pelle prima di togliersi gli indumenti.
P361 – Togliersi di dosso immediatamente tutti gli indumenti contaminati.
P362 – Togliersi di dosso gli indumenti contaminati e lavarli prima di indossarli nuovamente.
P363 – Lavare gli indumenti contaminati prima di indossarli nuovamente.
P370 – IN CASO DI INCENDIO:
P371 – IN CASO DI INCENDIO GRAVE E DI QUANTITÀ RILEVANTI:

P372 – Rischio di esplosione in caso di incendio.
P373 – NON utilizzare mezzi estinguenti se l'incendio raggiunge materiali esplosivi.
P374 – Utilizzare i mezzi estinguenti con le precauzioni abituali a distanza ragionevole.
P375 – Rischio di esplosione. Utilizzare i mezzi estinguenti a grande distanza.
P376 – Bloccare la perdita se non c'è pericolo.
P377 – In caso d'incendio dovuto a perdita di gas, non estinguere a meno che non sia possibile bloccare la perdita senza pericolo.
P378 – Estinguere con...
P380 – Evacuare la zona.
P381 – Eliminare ogni fonte di accensione se non c'è pericolo.
P390 – Assorbire la fuoriuscita per evitare danni materiali.
P391 – Raccogliere il materiale fuoriuscito.
Consigli di prudenza - Conservazione
P401 – Conservare...
P402 – Conservare in luogo asciutto.
P403 – Conservare in luogo ben ventilato.
P404 – Conservare in un recipiente chiuso.
P405 – Conservare sotto chiave.
P406 – Conservare in recipiente resistente alla corrosione / provvisto di rivestimento interno resistente.
P407 – Mantenere uno spazio libero tra gli scaffali / i pallet.
P410 – Proteggere dai raggi solari.
P411 – Conservare a temperature non superiori a ... °C / ... °F.
P412 – Non esporre a temperature superiori a 50 °C / 122 °F.
P413 – Conservare le rinfuse di peso superiore a ... kg / ... lb a temperature non superiori a ... °C / ... °F.
P420 – Conservare lontano da altri materiali.
P422 – Conservare sotto...
P402 + P404 – Conservare in luogo asciutto e in recipiente chiuso.
P403 + P233 – Tenere il recipiente ben chiuso e in luogo ben ventilato.
P403 + P235 – Conservare in luogo fresco e ben ventilato.
P410 + P403 – Proteggere dai raggi solari. Conservare in luogo ben ventilato.
P410 + P412 – Proteggere dai raggi solari. Non esporre a temperature superiori a 50 °C / 122 °F.
P411 + P235 – Conservare in luogo fresco a temperature non superiori a ... °C / ... °F.

Scheda di Sicurezza

Prodotto :
ACETILENE
Scheda n° : 001
Versione : 5

Pagina :1/5

Data : 17/07/06

Sostituisce la scheda del : 01/12/02

1 IDENTIFICAZIONE DEL PRODOTTO E DELLA SOCIETÀ FORNITRICE

Scheda n°	001
Nome commerciale	Acetilene
Nome chimico della sostanza	Acetilene; etino
Formula chimica	C ₂ H ₂
Utilizzi della sostanza	Fiamma ossiacetilenica per saldatura Processi industriali
Identificazione della società	SIAD S.p.A. Stabilimento produttivo di Osio Sopra S.S. 525 del Brembo, 1 24040 Osio Sopra (BG) Italy
N° di telefono di emergenza	118/ + 39 035-328.111

2 COMPOSIZIONE/INFORMAZIONE SUGLI INGREDIENTI

Sostanza/Preparato	Sostanza
Componenti/Impurezze	Non contiene altri componenti e/o impurezze che influenzano la classificazione del prodotto
Classificazione CE	R5 R6 F+ ; R12
Numero CE	200-816-9
Numero CAS	00074-86-2

3 IDENTIFICAZIONE DEI PERICOLI

Identificazione dei pericoli	Esplosivo a contatto o senza contatto con l'aria Pericolo di esplosione per riscaldamento Estremamente infiammabile Gas disciolto
------------------------------	--

4 INTERVENTI DI PRIMO SOCCORSO

Inalazione	E' consigliato l'intervento di un medico In bassa concentrazione può avere effetto narcotico, in alta concentrazione può causare asfissia I sintomi possono includere perdita di mobilità e/o conoscenza I sintomi possono includere vertigini, mal di testa, nausea e perdita di coordinazione Spostare la vittima in zona non contaminata indossando l'autorespiratore Mantenere il paziente disteso e al caldo Procedere alla respirazione artificiale in caso di arresto della respirazione
Contatto con gli occhi e con la pelle	Nessun provvedimento necessario

Scheda di Sicurezza

Prodotto :
ACETILENE
Scheda n° : 001
Versione : 5

Pagina :2/5

Data : 17/07/06

Sostituisce la scheda del : 01/12/02

Ingestione Nessun provvedimento necessario
Via di esposizione poco probabile

5 MISURE ANTINCENDIO

Indicazioni Se possibile arrestare la fuoriuscita di prodotto
Errorare continuamente con acqua da posizione protetta fino al raffreddamento del contenitore
Non spegnere il gas incendiato se non assolutamente necessario
Può verificarsi una reazione esplosiva
Spegnere le fiamme circostanti

Pericoli specifici L'esposizione alle fiamme può causare la rottura o l'esplosione del recipiente
Infiammabile

Prodotti di combustione pericolosi La combustione incompleta può formare ossido di carbonio

Mezzi di estinzione utilizzabili Si possono usare tutti i mezzi estinguenti conosciuti

Mezzi di protezione speciali Autorespiratore, specie in ambienti ristretti

6 PROVVEDIMENTI IN CASO DI DISPERSIONE ACCIDENTALE

Precauzioni individuali Evacuare l'area
Usare l'autorespiratore per entrare nella zona interessata se non è provato che l'atmosfera sia respirabile
Assicurare una adeguata ventilazione
Eliminare eventuali fonti di ignizione

Precauzioni ambientali Tentare di arrestare la fuoriuscita della sostanza
Ventilare la zona
Se possibile, evitare la liquefazione dell'acetilene gassoso: a temperatura ambiente l'acetilene liquido è più esplosivo di quello gassoso

Metodi di bonifica Ventilare la zona interessata

7 MANIPOLAZIONE E IMMAGAZZINAMENTO

Manipolazione e stoccaggio Assicurarsi che le apparecchiature siano adeguatamente messe a terra
Evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche
Evitare il contatto con rame puro, mercurio, argento e ottone con contenuto di rame maggiore del 70%
Evitare il risucchio di acqua nel contenitore
Eliminare l'aria dal sistema prima di introdurre il gas
Non permettere il riflusso del gas nel contenitore
Utilizzare solo apparecchiature specifiche, adatte per il prodotto, la pressione e la temperatura di impiego
Tenere lontano da eventuali fonti di ignizione
Non immagazzinare con sostanze ossidanti
Far riferimento alle istruzioni del fornitore per la manipolazione del contenitore

Scheda di Sicurezza

Prodotto :
ACETILENE
Scheda n° : 001
Versione : 5

Pagina :3/5

Data : 17/07/06
Sostituisce la scheda del : 01/12/02

Mantenere il contenitore sotto i 50 °C in zona ben ventilata
In caso di dubbi contattare il fornitore del gas

8 CONTROLLO DELL'ESPOSIZIONE/PROTEZIONE INDIVIDUALE

Valore limite di soglia (TLV-TWA)	Nessuno
Valore limite di soglia (TLV-STEL)	Nessuno
Protezione personale	Assicurare una adeguata ventilazione Usare opportune protezioni per le mani, il corpo e la testa Indossare occhiali protettivi durante il taglio o la saldatura Non fumare mentre si manipola il prodotto Può essere utile l'utilizzo di sensori per identificare eventuali fughe di gas

9 PROPRIETÀ FISICHE E CHIMICHE

Peso molecolare (g/mol)	26
Punto di ebollizione	- 83,6 °C
Punto di fusione	- 84 °C
Temperatura critica	35,5 °C
Densità relativa, gas (aria=1)	0,9
Densità relativa, liquido (acqua=1)	Non applicabile
Tensione di vapore a 20 °C	44 bar
Solubilità in acqua (mg/l)	1,03
Aspetto	Gas incolore
Odore	Odore di aglio Poco avvertibile a basse concentrazioni
Temperatura di autoaccensione	325 °C
Limiti di infiammabilità (vol % in aria)	2,5 – 80

10 STABILITÀ E REATTIVITÀ

Stabilità e reattività	Può formare miscele esplosive con l'aria Può decomporsi violentemente ad alta temperatura e/o pressione o in presenza di catalizzatori Forma acetiluri esplosivi con rame, argento, mercurio Non usare leghe contenenti più del 70% di rame Può reagire violentemente con gli ossidanti Disciolto in solvente supportato su massa porosa
------------------------	---

11 INFORMAZIONI TOSSICOLOGICHE

Generali	Nessun effetto tossico conosciuto
----------	-----------------------------------

Scheda di Sicurezza

Prodotto :
ACETILENE
Scheda n° : 001
Versione : 5

Pagina :4/5

Data : 17/07/06

Sostituisce la scheda del : 01/12/02

12 INFORMAZIONE ECOLOGICHE

Generali

Nessun danno ecologico conosciuto

13 CONSIDERAZIONI SULLO SMALTIMENTO

Generali

Il gas dovrebbe essere smaltito in opportuna torcia con dispositivo anti-ritorno di fiamma

Se si sospetta che la materia porosa in cui è disciolto l'acetilene sia costituita da fibre di amianto, consultare il fornitore prima di smaltire il contenitore

14 INFORMAZIONI SUL TRASPORTO

N° ONU	1001
Designazione per il trasporto	Acetilene disciolto
Classe	2
Divisione	2.1
Etichetta	2.1: gas infiammabili
Codice di classificazione ADR/RID	4F
ADR H.I. N°	239
Codice IMDG/EMS	<u>F-D, S-U</u>
Regolamento ICAO/IATA	Trasporto solo su aerei cargo
Altre informazioni per il trasporto	Prima di iniziare il trasporto: <ul style="list-style-type: none">- Accertarsi che il carico sia ben assicurato- Assicurarsi che la valvola della bombola sia chiusa e che non perda- Assicurarsi che il tappo cieco della valvola sia correttamente montato- Assicurarsi che il cappello sia correttamente montato- Assicurare l'osservanza delle vigenti disposizioni

15 INFORMAZIONI SULLE REGOLAMENTAZIONI

Numero indice Allegato I	601-015-00-0
Etichettatura	F+ R: 5 – 6 – 12 S: (2 -) 9 – 16 – 33
Simboli	Si utilizzano i simboli previsti dall'ADR (2.1)
Consigli di prudenza	Conservare fuori dalla portata dei bambini Conservare il recipiente in luogo ben ventilato Conservare lontano da fiamme e scintille – Non fumare Evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche

Scheda di Sicurezza

Prodotto :
ACETILENE
Scheda n° : 001
Versione : 5

Pagina :5/5

Data : 17/07/06

Sostituisce la scheda del : 01/12/02

16 ALTRE INFORMAZIONI

R5: Pericolo di esplosione per riscaldamento

R6: Esplosivo a contatto o senza contatto con l'aria

R12: Estremamente infiammabile

Assicurare l'osservanza di tutti i regolamenti nazionali e regionali

Prima di utilizzare questo prodotto in qualsiasi nuovo processo o esperimento, deve essere condotto uno studio approfondito sulla sicurezza e sulla compatibilità del prodotto stesso con i materiali

Fonte dei dati tossicologici: ACGIH

Le informazioni contenute nel presente documento sono da ritenersi valide al momento della stampa

“Le informazioni di questa SDS sono fornite al fine della protezione della salute e della sicurezza sul posto di lavoro. Non si accettano responsabilità per eventuali danni derivanti da un uso di tali informazioni per fini diversi da quelli citati.”

Fine documento

Numero di pagine : 5

ESPLOSIONI

Per esplosioni si intendono fenomeni caratterizzati da sviluppo e/o espansione di gas o vapori che hanno luogo in un intervallo di tempo molto breve e con caratteristiche tali da generare campi di sovrappressione in grado di provocare danni a persone o cose.

Le esplosioni possono essere causate da::

- Reazioni esotermiche di varia natura
- Rotture di apparecchiature contenenti gas o liquidi sotto pressione
- Rapida ebollizione di un liquido causata da scambio termico o da un brusco abbassamento di pressione
- Sovrappressioni accidentali e implosioni

Il primo punto si riferisce a trasformazioni di natura chimica, gli altri a trasformazioni di natura fisica.

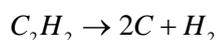
Le reazioni chimiche che conducono a fenomeni esplosivi possono verificarsi in ambienti sia chiusi che aperti e sono principalmente dovute a:

- Sostanze termodinamicamente instabili
- Miscele esplosibili
- Reazioni esotermiche note ma incontrollate
- Reazioni esotermiche ignote e incontrollate

Le reazioni responsabili del fenomeno esplosivo sono principalmente decomposizioni e combustioni, esotermiche e con sviluppo di gas in tempi brevi.

In alcuni importanti casi, però, si hanno esplosioni anche se la reazione non comporta un aumento di moli, ma la reazione è fortemente esotermica.

Esempi sono la decomposizione dell'acetilene ($\Delta n = 0$) e la combustione dell'idrogeno ($\Delta n < 0$!!)



Le reazioni di combustione si propagano sotto forma di onde di combustione. Sono esse che possono dar luogo ai fenomeni esplosivi e possono propagarsi con velocità subsonica (< 331 m/s) o supersonica.

Nel primo caso si parla di DEFLAGRAZIONE, nel secondo di DETONAZIONE.

Le deflagrazioni sono caratterizzate da un fronte di fiamma (zona all'interno della quale avvengono le reazioni di combustione) che si propaga con velocità subsonica separando nettamente la zona dei prodotti combusti da quella delle sostanze non combuste.

Ciò accade a causa delle modalità con cui si realizzano i processi di trasporto di massa e di calore,

Infatti l'onda di espansione comporta una diminuzione sia di pressione che di densità attraverso il fronte dell'onda.

Il calore sviluppato dalla combustione, dal canto suo, viene trasmesso per conduzione ed autosostiene il processo.

Le detonazioni invece sono caratterizzate da un'onda d'urto (cioè l'onda di compressione) che si propaga con velocità supersonica, nell'ordine delle migliaia di m/s.

A causa di questa rapida compressione l'onda d'urto provoca il riscaldamento della miscela gassosa con conseguente autoignizione davanti al fronte di fiamma.

Il fronte di fiamma alle spalle dell'onda d'urto provoca un'espansione da cui il sistema trae l'energia per autosostenere il fenomeno e che causa l'accelerazione della propagazione.

Il fronte di fiamma nelle deflagrazioni è molto frastagliato, irregolare a causa delle turbolenze che si generano. Naturalmente le detonazioni sono molto più devastanti delle deflagrazioni.

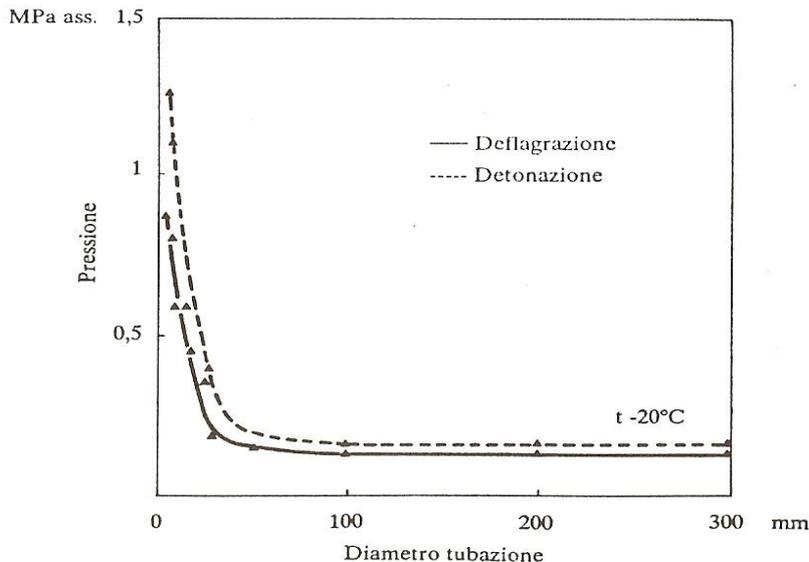
Il fatto che un'esplosione si manifesti con carattere di deflagrazione o detonazione dipende da fattori diversi:

- la natura dei reagenti
- la quantità dei reagenti
- la natura dell'innesco
- la presenza di impurezze

- le condizioni ambientali
- la geometria e le dimensioni del recipiente

L'influenza delle dimensioni del contenitore si comprende facilmente ricordando che le reazioni di combustione procedono con un meccanismo radicalico a catena.

In queste reazioni la velocità complessiva dipende, a parità di altre condizioni, dalla velocità dello stadio di terminazione. All'aumentare di quest'ultima la velocità complessiva della reazione decresce (si disattivano più radicali di quanti se ne attivano). Quindi se il recipiente è piccolo c'è più probabilità che il radicali entri in contatto con le pareti e si disattivi. Per cui in definitiva le esplosioni sono molto più probabili, a parità di condizioni in recipienti grandi che in recipienti piccoli



[Nella figura è riportata la pressione necessaria per la decomposizione esplosiva dell'acetilene puro in funzione del diametro del contenitore. Si può notare come per recipienti piccoli sia necessaria una pressione maggiore e come per un pressione inferiore a 0,1 Mpa l'acetilene non dia luogo a fenomeni di decomposizione esplosiva]

Fig.2.1 - Pressioni limiti di deflagrazione e di detonazione dell'acetilene in tubazione di 30 m di lunghezza, in funzione del diametro della tubazione

SOSTANZE TERMODINAMICAMENTE INSTABILI

Si preferisce attualmente usare questo termine, più preciso rispetto a quello di "esplosivi". Le sostanze termodinamicamente instabili contengono l'ossigeno necessario alla combustione, del tutto o in parte, già all'interno della propria molecola. Ricordiamo però che esistono anche reazioni esplosive non riconducibili alle combustione (es. decomposizione acetilene, vedi sotto)

La stabilità termodinamica delle sostanze dipende dalla loro composizione e più precisamente dalla presenza nella loro molecola di alcuni gruppi funzionali, i più importanti dei quali sono riportati nella seguente tabella

Gruppo Caratteristico	Composti	Gruppo Caratteristico	Composti
$\text{---C}\equiv\text{C---}$	c.acetilenici	C-N_3	Azidi
--O--O--	c.perossidici	--C=N--O--Me	Fulminati
--O--O--O--	Ozonuri	--N--X	N-alocomposti
--C--C--	Epossidi	--N--O--	N-ossigeno composti
--C--NO_2	Nitro-alcani	--O--X	Perclorati, cloriti ecc.
--C--NO	Nitroso-alcani	--C--O--NO_2	Nitrati
$\text{C--N}\equiv\text{N}$	Diazo composti	--C--O--NO	Nitriti

Le sostanze si definiscono termodinamicamente instabili rispetto a una data reazione che non è detto sia sempre di combustione, infatti possiamo avere reazioni di:

- decomposizione
- isomerizzazione
- polimerizzazione

La reazione esplosiva ha luogo quando la variazione di energia libera standard in queste reazioni è minore di zero ($\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$). Il ΔG° però coincide, a meno del segno, con il ΔG° di formazione solo in pochi casi (quando i prodotti di reazione coincidono con gli elementi, ex. Acetilene).

Per la maggior parte dei composti instabili invece si hanno come prodotti molecole piccole anche diverse dagli elementi (C, CO, CO₂, H₂O, N₂, CH₄ ecc.) o polimeri.

Ricordiamo però anche che avere una sostanza termodinamicamente instabile non significa che la sua trasformazione debba necessariamente verificarsi. E' necessario sempre il superamento della energia di attivazione.

A tal scopo è necessaria la presenza di un innesco (urto, scintilla, iniziatore chimico...) e in altri casi temperature elevate (come ad es. per le olefine).

Generalmente per avere una decomposizione violenta è necessario un grande sviluppo di calore durante la reazione, cioè una variazione di entalpia molto negativa ($\Delta H^\circ \ll 0$).

Sono note però importanti eccezioni come ad es. vedi paragrafo su Seveso e la decomposizione del metano (che pur essendo endotermica vede un aumento del numero di moli e quindi in ambienti chiusi genera aumento di pressione).

MISCELE ESPLODIBILI

Si definiscono miscele esplodibili le miscele costituite da almeno un agente ossidante allo stato gassoso (= comburente es. aria, ossigeno, ozono, cloro, fluoro, vapori di acqua ossigenata) e da almeno un combustibile (es. idrogeno, ossido di carbonio, idrocarburi, sostanze organiche, ammoniacca, carbone, polveri metalliche ecc.) che, in presenza di un adeguato innesco o per attivazione termica, danno luogo ad un'esplosione. Il combustibile può essere in forma gassosa, ma anche sotto forma di polveri e nebbie. La differenza con le sostanze termodinamicamente instabili sta dunque nel fatto che le miscele esplodibili necessitano maggiori quantità di ossigeno per reagire.

Le miscele comburente-combustibile si possono infiammare solo se la loro composizione è contenuta entro limiti (limiti di infiammabilità) che variano da miscela a miscela. Quindi per ogni miscela esiste un limite di infiammabilità inferiore e uno superiore. In modo analogo si definiscono i limiti di esplodibilità (che ovviamente cadono all'interno di quelli di infiammabilità).

E' da notare che il decorso esplosivo dipende dalle caratteristiche dell'ambiente in cui si innesca la fiamma: la normale accensione di un becco bunsen dà luogo a una semplice combustione, se invece la stessa fiamma viene accesa all'interno di una miscela esplodibile all'interno della miscela stessa si propagherebbe un'esplosione.

I limiti di infiammabilità ed esplodibilità si esprimono come percentuale in volume della sostanza considerata presente nella miscela. Il limite inferiore è generalmente compreso fra 1 e 5 %, mentre quello superiore varia ampiamente da un composto ad un altro. Le miscele con intervalli più ampi sono ovviamente quelle a rischio più alto (idrogeno, acetilene, ossido di carbonio, ossido di etilene, solfuro di carbonio, acetaldeide). (vedi tabella)

Sostanza	Limite espl, inf. In aria(%V)	Lim. espl, sup. in aria(%V)	Lim. Esp. Sup. In ossigeno
Metano	5,00	15,00	59,2
Acetilene	2,50	80,00	
Ossido di etilene	3,00	80,00	
Idrogeno	4,00	74,20	93,90
Ossido di carbonio	12,50	74,20	93,00
Etilene	2,75	28,60	79,90
Ammoniaca	15,60	27,00	79,00

Le miscele con ossigeno rispetto a quelle con aria non si discostano molto rispetto al limite inferiore, mentre il limite superiore è nettamente più elevato.

La presenza di componenti inerti (es. vapore d'acqua) restringe il campo di esplodibilità (vedi grafico 2). Sia il limite inferiore che quello superiore dipendono dalla temperatura e dalla pressione (vedi grafico 3).

Grafico 2: Limiti di esplodibilità per miscele aria-ammoniaca, secca e umida a pressione atmosferica

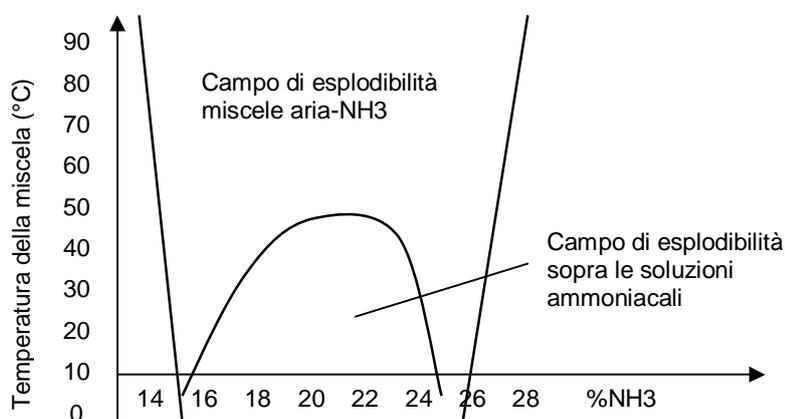
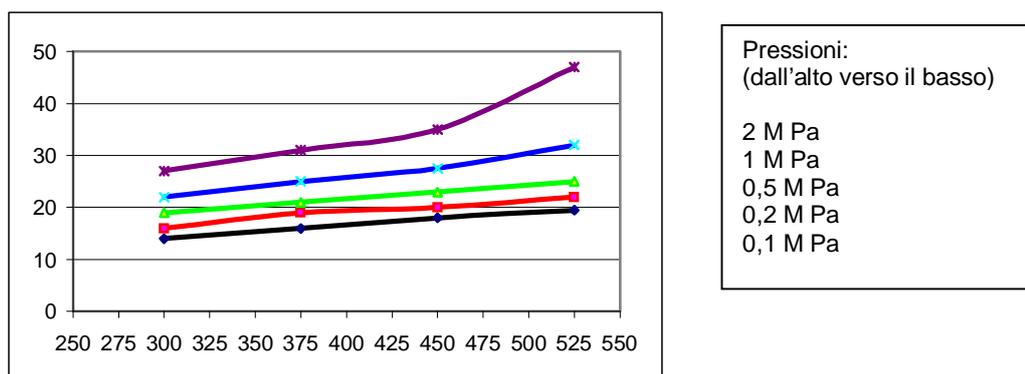


Grafico 3: Limiti superiori di esplodibilità di miscele metano-aria in funzione della temperatura a diverse pressioni



I liquidi emettono vapori i quali, in presenza di aria, possono dar luogo a miscele infiammabili. Ai fini della sicurezza è importante conoscere la temperatura più bassa alla quale, in condizioni definite da norme, le miscele-aria vapore che così si formano vengono infiammate sotto l'azione di un adeguato innesco. Tale temperatura viene definita punto di infiammabilità o flash point, e viene determinata sperimentalmente.

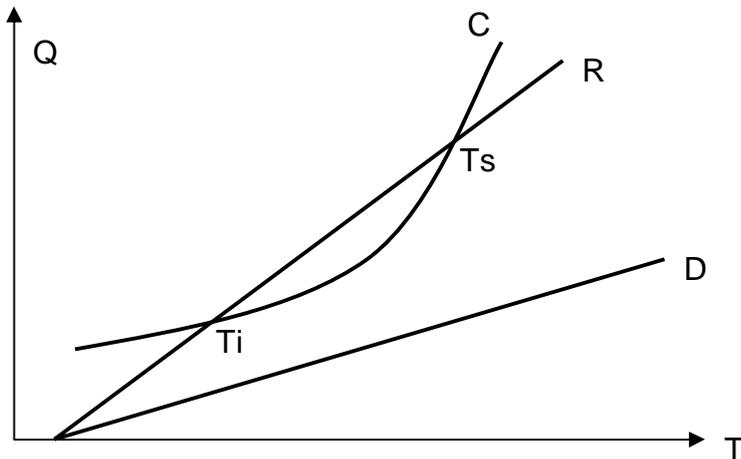
La temperatura di autoaccensione è la temperatura minima alla quale la miscela combustibile-comburente si accende in modo spontaneo, in assenza cioè di innesco. Naturalmente è superiore al flash point e il suo valore varia molto in funzione delle condizioni operative (soprattutto della pressione).

ESPLOSIONI TERMICHE

Ogni sistema chimico interessato da fenomeni esotermici accompagnati dallo sviluppo di gas o vapori, o dalla semplice dilatazione di un fluido, può dar luogo a scoppi ed esplosioni, anche se la velocità della reazione chimica e la sua esotermicità sono modesti. A tal fine non è necessario che siano presenti sostanze termodinamicamente instabili.

E' sufficiente che all'aumentare della temperatura la velocità della reazione (che aumenta in modo esponenziale in funzione di T – eq. di Arrhenius) raggiunga un valore tale da liberare, in tempi brevi, una quantità di calore superiore a quella che può essere smaltita dal sistema (che ricordiamo aumenta linearmente $Q = U A \Delta T$ con U coefficiente dello scambiatore e A area dello scambiatore).

In tal caso si verifica un fenomeno chiamato esplosione termica o runaway reaction (reazione incontrollabile, che "scappa via"). Si è calcolato che situazioni rischio potenziale possono sussistere a partire da un calore di 150 J/g.



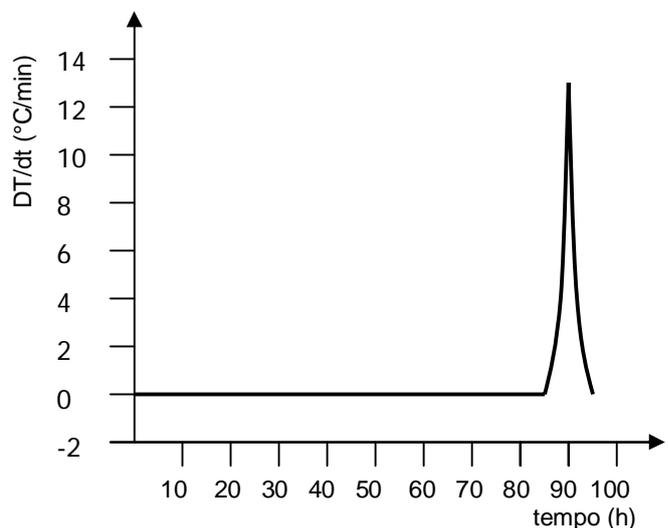
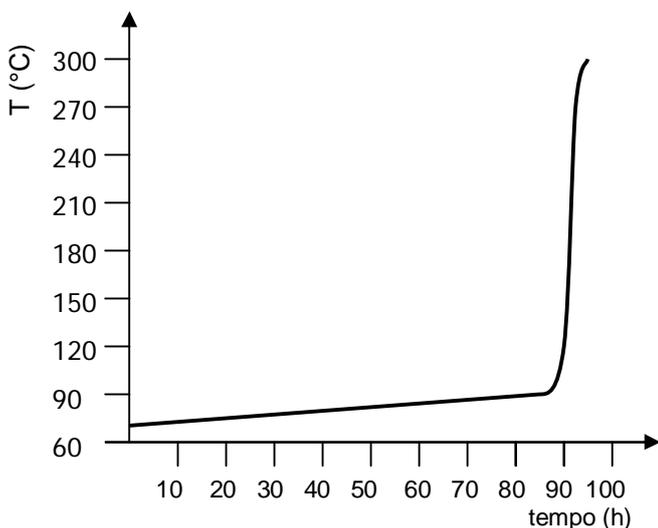
Osservando il grafico si nota che la retta R (calore asportato) incontra la retta C (calore prodotto) in due punti che corrispondono alle temperature T_s e T_i di equilibrio. Solo la temperatura inferiore T_i corrisponde alla stabilità. Infatti per piccoli aumenti o diminuzioni di temperatura il sistema ritorna a T_i [perchè nel primo caso $Q(R) > Q(C)$ quindi T scende, mentre nel secondo $Q(R) < Q(C)$ quindi T aumenta. Invece una piccola perturbazione attorno a T_s o riporta il sistema a T_i oppure (per $T > T_i$) la temperatura continua a salire e il sistema esplose.

Le situazioni che si possono verificare in pratica sono svariate e dipendono da diversi fattori tra i quali:

- dati termodinamici (entalpia di reazione) e cinetici (ordine di reazione e costante di velocità) che determinano l'andamento della curva C
- Caratteristiche del processo e del reattore (se continuo o discontinuo, aperto o chiuso, con agitazione o meno)
- Mezzi utilizzati per lo scambio termico e caratteristiche di quest'ultimo

I sistemi discontinui chiusi, in cui il calore cioè è allontanato per semplice conduzione attraverso le pareti del reattore, sono quelli a maggior rischio. Infatti un loro non adeguato controllo termico può portare ad incrementi di temperatura eccessivi che generalmente possono provocare aumento di pressione per sviluppo di gas o vapori (dal solvente o dal reagente). In essi possono avere luogo fenomeni che, per tempi relativamente lunghi, si sviluppano con lentezza per poi accelerare rapidissimamente, raggiungendo in breve tempo temperature alte e dando luogo a violente esplosioni (vedi grafici sottostanti e le parti su Seveso e Bhopal).

Agli effetti delle conseguenze che possono avere le esplosioni termiche, è evidente che questi sono legati alla quantità di energia che si sviluppa e perciò alla massa del materiale presente. Per questa ragione, anche se in generale queste esplosioni hanno caratteristiche di deflagrazione, esse sovente hanno effetti paragonabili alle detonazioni.



ESPLOSIONI FISICHE

Le esplosioni fisiche si verificano quando quantità rilevanti di liquido vaporizzano istantaneamente per ebollizione, con un brusco e cospicuo aumento di volume.

Il fenomeno è conosciuto come BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapour Explosion).

Si può manifestare per cause diverse:

- rilascio istantaneo di un gas liquefatto compresso
- rilascio istantaneo di un gas liquefatto a bassa temperatura
- fuoriuscita istantanea di un liquido sotto pressione
- vaporizzazione di una elevata quantità di liquido per contatto istantaneo con una elevata massa di materiale caldo

L'esplosione presuppone che il liquido venga a trovarsi bruscamente a una pressione inferiore alla sua tensione di vapore propria della temperatura a cui si trova.

Esempi significativi di BLEVE si hanno per rotture di bombole o tubazioni che contengono gas liquefatti sotto pressione o a bassa T come GPL, metano, ammoniaca, cloro e anche CO₂.

Un effetto analogo si può avere per la rottura di un disco di sicurezza sovradimensionato messo a protezione di un serbatoio contenente un liquido in equilibrio con il proprio vapore.

Nell'eventualità di contatto di un liquido con superfici surriscaldate si possono avere casi diversi:

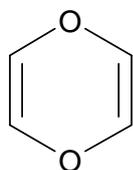
- sviluppo di vapore sotto il livello del liquido (genera proiezione del liquido con onde d'urto in grado di provocare danni a notevole distanza) [Vapour Explosion]
- sviluppo di incendio e anche esplosione se il liquido è infiammabile.
- Sviluppo di una "fireball" (palla di fuoco) se si tratta di gas liquefatto
- Incendi galleggianti ("pool fire") con GPL a contatto con acqua

Un fenomeno paragonabile ai precedenti è il boil over. Si verifica per la presenza di acqua in serbatoi contenenti idrocarburi pesanti (oli combustibili, bitumi) a una temperatura superiore ai 100°C. In questi casi si forma vapore d'acqua sotto la superficie dell'olio che genera una schiuma che può condurre alla rottura violenta del serbatoio e al suo incendio. Effetto simile si ha immettendo idrocarburi leggeri in serbatoi contenenti acqua.

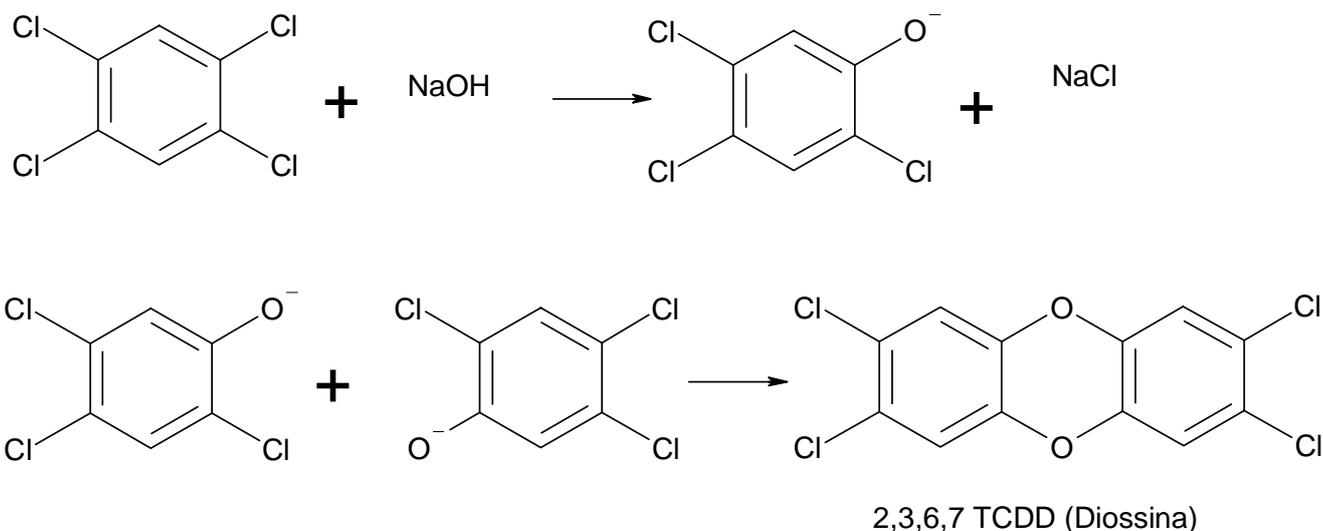
ICMESA di SEVESO (10-07-76)

REAZIONI

L'ICMESA di Seveso (che in realtà si trovava nel comune di Meda) di proprietà della multinazionale svizzera Givaudan produceva 2,4,5 triclorofenolo. Questa sostanza serve come intermedio in alcuni processi che portano alla produzione di farmaci (Valium) o diserbanti (2,4 D = acido 2,4 dicloro fenossico e 2,4,5 T = acido 2,4,5 tricloro fenossico, la cui miscela costituiva il cosiddetto "Agent Orange" usato come defoliante dagli americani nella guerra del Vietnam). Il 2,4,5, si ottiene trattando il tetra cloro benzene con NaOH (sostituzione elettrofila). Sfortunatamente in questa trasformazione è inevitabile la reazione collaterale che porta alla formazione di 2,3,6,7 tetra cloro dibenzo diossina (TCDD). La velocità di questa reazione aumenta in modo considerevole all'aumento della concentrazione degli ioni fenossido (è di secondo ordine) e della temperatura. In realtà in nome diossina correttamente si dovrebbe riferire all'anello a 6 contenete due atomi di O, attualmente però con diossina si intende il 2,3,6,7 TCDD.



Diossina (propriamente detta)



ESPLOSIONE

La dinamica di quell'evento può essere così ricostruita.

In quella occasione il reattore (discontinuo, ad agitazione; 10.000 litri di capacità e 2 metri di diametro) conteneva 3000 kg di miscela di reazione, metà della quale costituita da glicol etilenico, utilizzato come mezzo di reazione.

Le operazioni erano state sospese a reazione di idrolisi ultimata. Sospese pure erano state l'agitazione e l'erogazione del vapore che alimentava un serpentino esterno al reattore. Il vapore d'acqua ad alta pressione surriscaldato a 300°C veniva alimentato nel serpentino e condensava alla propria temperatura di condensazione (190°) quando raggiungeva il livello del liquido nel reattore.

Al momento della sospensione delle operazioni la temperatura del contenuto del reattore e quella della parete interna di quest'ultimo a contatto del liquido erano uniformi e uguali a circa 160°, inferiore a quella di ebollizione del glicol etilenico (197,2 °C). In tali condizioni nessuna reazione anomala è possibile. Alcuni minuti dopo l'arresto, la modesta quantità di calore accumulata nella parete calda non bagnata del reattore (sufficiente a riscaldare l'intero contenuto del reattore di soli 2-3°C) si trasferiva per conduzione ed irraggiamento in uno strato superficiale del liquido di alcuni cm di spessore e ne portava la temperatura a 180°C

A questo punto si innescavano lenti e deboli fenomeni esotermici (precedentemente non noti ed evidenziati successivamente mediante analisi termica) che dopo circa 7 ore, portavano la temperatura dello stato superiore del liquido a 230°C per uno spessore di 10-15 cm. Si innescava così una reazione esotermica più violenta che provocava la rapida evaporazione del glicol etilenico e la rottura del disco di sicurezza, quantunque il reattore fosse collegato all'atmosfera da una tubazione aperta. Anche il resto del contenuto del reattore, rimasto sino ad allora a 160 °C, sotto lo strato di 15 cm si riscaldava rapidamente, diventando sede della stessa violenta reazione.

A seguito dell'innalzamento di temperatura la formazione di diossina interessava tutto il volume del liquido e costituiva la premessa per la sua fuoriuscita in quantità rilevante (diverse centinaia di grammi).

CONSEGUENZE

Dopo 4 giorni dall'incidente inizia la moria degli animali, muoiono galline, uccelli, conigli. Le foglie degli alberi ingialliscono e cadono, e gli alberi in breve tempo muoiono come tutte le altre piante. Nell'area interessata vivono circa 100.000 persone. Dopo pochi giorni si verificano i primi casi d'intossicazione nella popolazione. Il giorno 15 il sindaco emana un'ordinanza di emergenza: divieto di toccare la terra, gli ortaggi, l'erba e di consumare frutta e verdure, animali da cortile, di esporsi all'aria aperta. Si consiglia un'accurata igiene della persona e dell'abbigliamento. Ci sono i primi ricoveri in ospedale e gli operai dell'ICMESA si rifiutano di continuare a lavorare. Soltanto il 17 luglio appaiono i primi articoli sul "Giorno" e sul "Corriere della Sera". L'accaduto diviene di dominio pubblico. Il 18 luglio parte un'indagine dei carabinieri del comune di Meda ed il pretore decreta la chiusura dello stabilimento. Si procede all'arresto del direttore e del vicedirettore della fabbrica per disastro colposo.

Ancora il 23 luglio dalla prefettura non viene ancora presa nessuna decisione su come far fronte all'emergenza. I casi d'intossicazione aumentano, i più colpiti sono i bambini. Si dà nome ad una malattia finora quasi sconosciuta: la Cloracne. La cloracne è il sintomo più impressionante dell'esposizione alla diossina, colpisce la pelle, soprattutto del volto e dei genitali esterni, se l'esposizione è prolungata si diffonde in tutto il corpo. Si presenta con comparsa di macchie rosse che evolvono in bubboni pustolosi giallastri di difficile guarigione, e la pelle cade a brandelli. Può essere compromessa seriamente la funzionalità epatica. L'inalazione del composto crea problemi respiratori.

Il 23 luglio dopo 13 giorni dall'incidente la verifica incrociata delle analisi effettuate dalle strutture sanitarie italiane e dei Laboratori Givaudan dell'ICMESA confermano una presenza notevole di TCDD nella zona maggiormente colpita dalla nube tossica. Il 10 agosto una commissione tecnico-scientifica stila una mappatura della zona contaminata. Si decide di evacuare l'area circostante l'impianto per circa 15 ettari, e le famiglie residenti nelle zone più colpite sono invitate ad abbandonare le proprie abitazioni. Reticolati sono posti per delimitare le zone pericolose.

La commissione classifica il terreno contaminato in 3 zone a seconda della quantità della diossina presente sul terreno: "zona A" molto inquinata, "zona B" poco inquinata, "zona C" di rispetto. Continuano i casi d'intossicazione e aumentano i ricoveri ospedalieri tra la popolazione di Seveso, Meda, Desio e Cesano Maderno. Tra la popolazione colpita ci sono parecchie donne incinte e si diffonde la preoccupazione per gli effetti della contaminazione sui futuri nascituri. Ma gran parte degli "esperti" tendono a tranquillizzare tutti sminuendo gli effetti della diossina. L'esercito per controllare la zona inquinata ed impedirne l'accesso. Sale la tensione e il malcontento verso le istituzioni che sembrano non voler prendere provvedimenti adeguati.

Si chiede la bonifica dell'area come era stato promesso e si suggerisce l'asportazione del terreno inquinato e la collocazione in siti adeguati. Tutti i materiali contaminati asportati vengono depositate in due discariche speciali. In esse finiscono le macerie dello stabilimento ICMESA, tutti i terreni oggetto della scarifica e i materiali usati per la bonifica del territorio di Seveso per un volume di circa 280.000 m.

La diossina penetra nell'organismo attraverso la respirazione, per contatto con l'assunzione di cibo, soprattutto carne, pesce e latticini. Nei casi di esposizione a concentrazioni e poiché si deposita nei grassi, è soggetta ad accumulo biologico. Nei topi da laboratorio provoca tumori, disturbi al sistema nervoso, anomalie genetiche. Ancora non è stato accertato quali possano essere gli effetti a lungo termine sull'uomo. Gli abitanti di Seveso e zone limitrofe sono ancora oggi soggetti da laboratorio per lo studio degli effetti della diossina. La diossina non uccise nessun essere umano al momento, ma distrusse l'equilibrio eco-biologico di una vasta area di territorio e decretò la morte civile di un'intera popolazione. Si sospetta che a 30 anni di distanza il terreno sia ancora intriso di diossina nonostante lo stabilimento chimico sia stato interrato ed al suo posto ci sia ora il " Bosco delle Querce" impiantato in seguito nella zona, con flora e fauna importata a segnare con un itinerario della memoria un evento da non dimenticare.

In seguito all'incidente di Seveso ed altri dovuti all'incuria dell'uomo in proposito di sistemi di sicurezza di impianti chimici e consimili, la Comunità Europea emanò nel 1982 la direttiva n° 82/501 relativa ai rischi di incidenti rilevanti connessi con determinate attività industriali. La direttiva prevedeva determinati obblighi amministrativi e sostanziali riguardo all'atteggiamento da seguire nella gestione dell'esercizio di attività ritenute pericolose sulla base della tipologia di pericolosità dei materiali, e del quantitativo detenuto. La direttiva viene recepita dall'Italia 6 anni più tardi con il DPR 175/88."

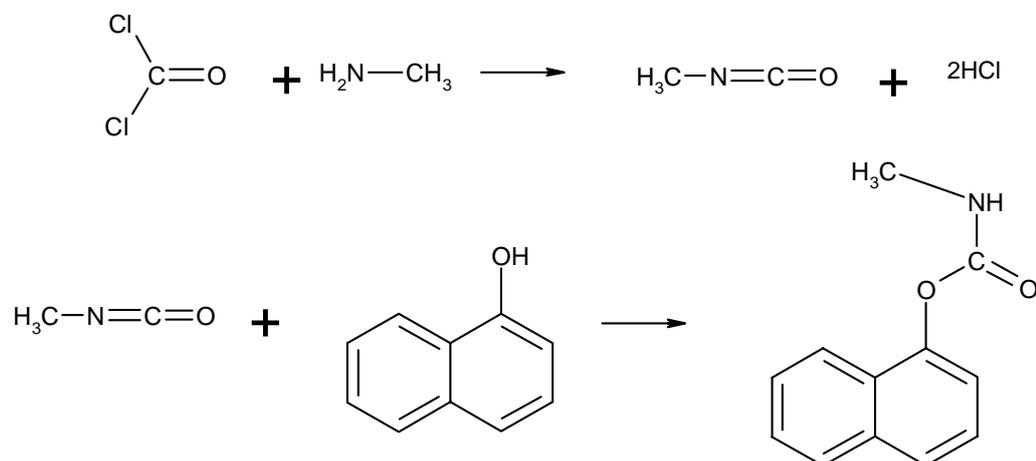
Bhopal

L'incidente ebbe luogo nella notte fra il 2 e il 3 dicembre 1984 nel cuore della città di Bhopal, capitale dello stato indiano del Madhya Pradesh. Da un impianto per la produzione di pesticidi di proprietà della società americana Union Carbide furono rilasciate circa 40 tonnellate di metil isocianato (MIC) che uccise un numero imprecisato di persone (si stima circa 30.000). Bhopal è ancora oggi considerato il peggior disastro industriale nella storia dell'umanità.

Più di 120.000 persone continuano a soffrire gli effetti del disastro: difficoltà respiratorie, tumori, cecità, complicazioni ginecologiche, malformazioni dei neonati e altri problemi a questi correlati.

La maggior parte dei decessi fu causata da edema polmonare, ma furono riscontrate anche numerose altre cause di morte. Si ipotizza infatti che liberandosi nell'atmosfera il MIC abbia dato luogo a diverse reazioni, alcune delle quali hanno prodotto fosgene e acido cianidrico, gas velenosi che hanno giocato un ruolo importante nell'amplificare la portata del disastro.

La Union Carbide utilizzava l'impianto (aperto nel 1980) per produrre il pesticida Sevin, nome commerciale del carbarile. Il processo in uso a Bhopal prevedeva la reazione del fosgene con la metilammina per formare il MIC. Questo veniva poi fatto reagire con il 1-naftolo per l'ottenimento del prodotto finale



Il metilisocianato è un liquido incolore, molto volatile (T ebollizione 39°C), dall'odore pungente, simile a quello del cavolo bollito. Allo stato gassoso ha una densità doppia di quella dell'aria e quindi non si disperde nell'atmosfera, ma si propaga a livello del suolo. Ha un flash point molto basso (-7°C).

È un composto instabile. Allo stato puro tende a polimerizzare se riscaldato o in presenza di catalizzatori metallici con una reazione esotermica. A contatto con l'acqua si decompone violentemente formando diossido di carbonio e N,N'-dimetilurea (CH₃-NH-CO-NH-CH₃) liberando calore pari a 18,52 Kcal/mol ovvero 325 cal/g. È evidente da questo ultimo dato che è sufficiente il contatto con piccole quantità di acqua per generare un calore sufficiente a far evaporare grandi quantità di MIC.

Per quanto esposto si comprende che severe misure di sicurezza debbano essere prese nella conservazione del MIC: contenitori di acciaio inossidabile o vetro, assolutamente water-proof, temperature inferiori allo zero (-40° consigliato).

Il MIC è una sostanza classificata estremamente tossica (T+), causa danni per inalazione, ingestione e contatto in quantità inferiori a 0,4 ppm. I danni includono: tosse, dolori pettorali, difficoltà respiratorie, irritazione agli occhi, al naso, alla gola e alla pelle. Livelli di esposizione maggiori (sopra 21 ppm) possono avere come esito edema polmonare, enfisema, emorragie e morte.

Esistevano, ed esistono, altri impianti nel mondo che utilizzano il MIC. Tutti quanti però ne producono la quantità strettamente necessaria all'utilizzo immediato, evitandone accuratamente lo stoccaggio se non di quantità modeste (in bidoni sigillati di 200 litri). L'impianto di Bhopal invece prevedeva lo stoccaggio di fino a centoventi tonnellate di MIC suddivise in tre vasche interrato, in quanto si prefiggeva di raggiungere una produzione di 30.000 ton/anno di Sevin.

L'impianto si rivelò immediatamente sovradimensionato. Il mercato indiano non poteva affatto assorbire la quantità di pesticida stimata. Già nella fase di esecuzione del progetto vennero operati tagli sulle spese di impianto, concentrate soprattutto nel settore delle apparecchiature di sicurezza.

Nei primi anni ottanta inoltre, la domanda di Sevin ebbe un brusco crollo a causa della concorrenza e di un succedersi di annate di notevole siccità. La fabbrica cominciò a lavorare in perdita e dovette ridurre la produzione. Il MIC non riusciva più ad essere utilizzato completamente e si accumulava nei tre serbatoi di raccolta. Una serie di misure di contenimento di costi venne attuata a partire dal 1982. Queste, come d'uso nella logica puramente commerciale, interessarono tagli al personale e alle misure di sicurezza.

Nel processo successivo ai fatti emerse che:

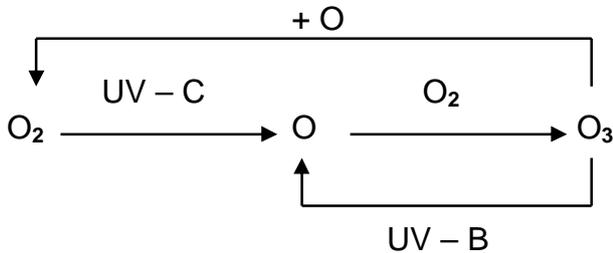
- L'impianto di Bhopal (a differenza dei suoi omologhi negli USA) non era stato attrezzato per fronteggiare incidenti. Non esistevano piani per le emergenze e le autorità locali non erano informate sul tipo di sostanze tossiche lavorate nè sulla loro quantità. Per cui al momento dell'incidente non si sapeva neppure in cosa consistesse il pericolo che si doveva affrontare.
- L'allarme dei serbatoi del MIC non era stato utilizzato da 4 anni.
- La torre di combustione di sicurezza e lo scrubber (torre di lavaggio dei gas) erano fuori servizio da 5 mesi. Lo scrubber avrebbe dovuto lavare le eventuali fuoriuscite accidentali di gas con una soluzione di NaOH per riportare la concentrazione di MIC entro i livelli di sicurezza. Si scoprì in ogni caso che lo scrubber era dimensionato per gestire un pressione di gas pari solo a un quarto di quella che si sviluppò la notte dell'incidente. Anche la torre di combustione era stata sotto dimensionata nella stessa misura.
- Per risparmiare sui costi dell'energia, il sistema di refrigerazione, progettato per impedire l'evaporazione del MIC, non era operativo. La temperatura nei serbatoi di MIC era 20°C invece dei 4,5 previsti. Una parte del liquido refrigerante era inoltre stato asportato per essere utilizzato altrove.
- Il generatore di vapore per la pulizia delle tubature era fuori servizio per motivi sconosciuti.
- Non erano state installate le condotte di raccolta che avrebbero dovuto impedire alle acque di lavaggio delle tubazioni di infiltrarsi nel serbatoio. La loro installazione era stata cancellata dal progetto.
- Il serbatoio del MIC aveva manifestato un malfunzionamento già da una settimana. Erano stati adoperati altri serbatoi in quella settimana, invece di riparare il guasto. Il serbatoio malfunzionante era stato lasciato a "bollire" per una settimana intera. La pressione e la temperatura raggiunta si pensa abbiano avuto un ruolo fondamentale nella runaway reaction
- Le valvole installate nella fabbrica erano in ghisa, nonostante il fatto che questo materiale si corroda in presenza di acidi. La notte del disastro una di queste valvole non tenne la pressione e permise all'acqua di entrare nei serbatoi del MIC. La tubazione non fu sostituita perchè si pensò che sarebbe stato necessario troppo tempo e i costi sarebbero stati eccessivi.
- La Union Carbide era stata avvertita da esperti americani che ispezionarono l'impianto nel 1981 della possibilità di runaway reactions nel serbatoio del MIC. Inoltre le autorità locali in diverse occasioni lamentarono problemi con le emissioni della fabbrica. Nessuno di questi avvertimenti fu preso in considerazione.

2 dicembre 1984, la fabbrica è ormai in disuso: manca un dipendente specializzato che possa svolgere l'unica attività ancora da svolgere, ossia l'eliminazione delle impurità dalle tubature delle tre vasche contenenti MIC per mezzo dell'acqua. Rimangono 63 tonnellate di isocianato di metile nelle vasche, ma neanche uno degli impianti è operativo; delle tre vasche, solo una, con 42 tonnellate, è quasi piena. Anche la sera del 2 dicembre bisogna lavare i tubi. Il personale non specializzato di turno esegue gli ordini scritti sin dove possibile. Le istruzioni dicono: isolare le sezioni dei tubi, immettere acqua e lavare. Ma quella sera una delle saracinesche si è talmente incrostata che l'acqua non passa in nessun modo e la sua pressione aumenta. Tre ore sono passate dall'apertura dell'acqua e dal cambio di turno. A causa del degrado dell'impianto, le tubature non bene isolate causano la fuoriuscita dell'acqua, che scorre verso la cisterna piena di MIC. È mezzanotte e cinque minuti quando alcuni operai di guardia sentono nell'aria odore di cavolo lesso, il tipico odore dell'isocianato di metile allo stato gassoso. L'acqua è arrivata nella vasca provocando la reazione del MIC. Una parte del MIC si decompone sviluppando la quantità di calore sufficiente a vaporizzare le 42 tonnellate di MIC. La pressione è sbalzata di colpo a 4 bar. Il gas viaggia verso la torre di decontaminazione, dove dovrebbe trovare la fiamma del bruciatore pronta a incenerirlo. Ma la fiamma è spenta e il gas trova, come ostacolo, solo valvole chiuse. Quando le valvole saltano a causa della forte pressione, un geyser altissimo sprizza sopra l'impianto. Il sovrintendente di turno, pur non potendo bloccare l'eruzione della vasca, impedisce che la contaminazione si propaghi alle restanti 21 tonnellate di MIC delle altre vasche. Ma il vento non risparmia la catastrofe: la nuvola dovuta all'esplosione del MIC, si dirige verso le

bidonville dei quartieri poveri che si trovano nella Spianata Nera dove sorge la fabbrica e successivamente verso la città, abbattendosi senza rumore su centinaia di migliaia di persone. Nelle strade le persone muoiono, tra spasmi, con polmoni e occhi in fiamme. Gli ospedali sono colmi di migliaia di agonizzanti che, diventati ciechi, soffocano e vomitano. I medici non sanno cosa fare. I tecnici della Carbide non hanno dato informazioni sulla composizione della nube tossica, non sono autorizzati, dicono, e quindi non è facile trovare un antidoto. Impossibile stabilire con esattezza il numero dei morti, furono sterminate intere famiglie, moltissimi senz'altro. I musulmani vennero sepolti in fosse comuni, gli indù bruciati a centinaia. Persero la vita all'incirca 8.000 persone solo nella prima notte, tra 20 e 30.000 morirono nei mesi successivi.

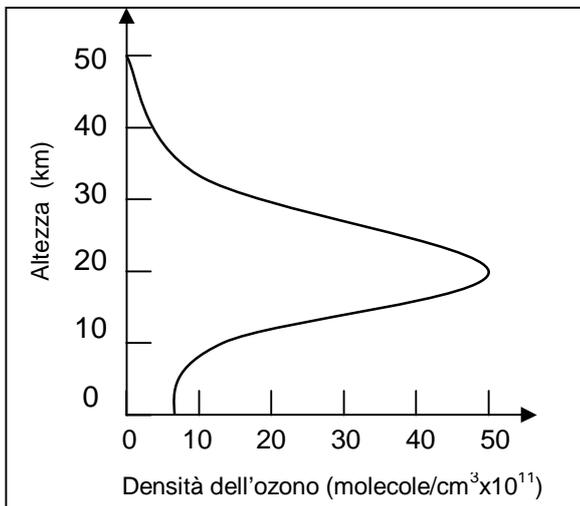
Ozono

L'ozono della stratosfera viene continuamente formato, decomposto e riformato durante le ore diurne attraverso una serie di reazioni che procedono simultaneamente



UV - A	400 - 320 nm
UV - B	320 - 280 nm
UV - C	280 - 10 nm

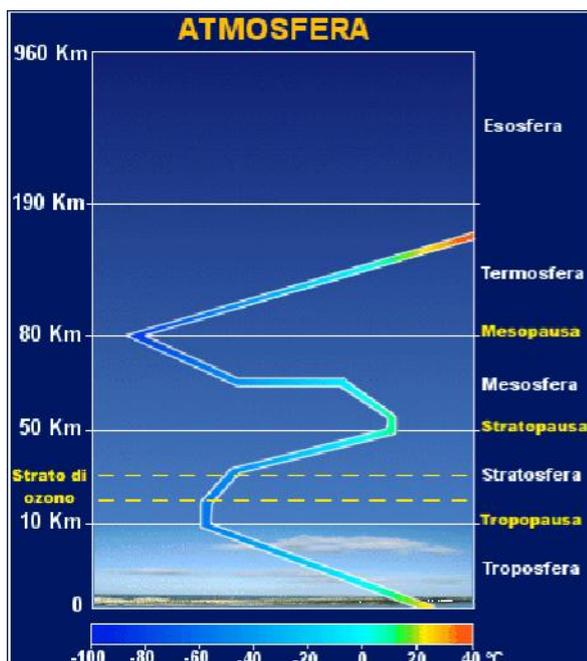
L'ozono viene prodotto nella stratosfera dalle radiazioni UV - C della luce solare, capaci di dissociare le molecole di O₂ in atomi di ossigeno (radicali doppi). Questi ultimi urtando altre molecole di ossigeno formano l'ozono O₃. L'ozono gassoso filtra i raggi UV - B presenti nella luce solare e viene decomposto di nuovo in una molecola O₂ e un atomo O.



L'ozono non si forma al di sotto della stratosfera per la mancanza di raggi UV - C necessari alla formazione degli atomi O, dato che questa componente della luce solare viene assorbita completamente dal ciclo descritto.

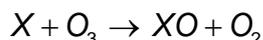
Al di sopra della stratosfera predominano gli atomi O che possono collidere fra loro per riformare O₂ o con molecole di O₃ per formare 2 molecole di O₂.

La fascia dell'ozono quindi ha uno spessore molto ridotto, come si vede anche dal grafico qui accanto. Questo grafico inoltre mette in evidenza come l'ozono non sia, anche nella fascia di maggior densità, molto abbondante. Non raggiunge mai le 10 ppm e non è mai il gas predominante. Se tutto l'ozono fosse concentrato al livello del terreno e alla pressione atmosferica, lo strato avrebbe lo spessore di soli 0,3 mm.

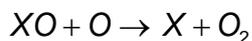


L'assorbimento delle radiazioni UV dovuta al ciclo dell'ozono provoca un aumento dell'energia delle molecole dei gas presenti in questa fascia dell'atmosfera. Per cui la stratosfera è caratterizzata da un piccolo gradiente termico verticale positivo, cioè in essa la temperatura aumenta leggermente con la quota, contrariamente a quanto avviene nello strato sottostante (troposfera) e sovrastante (mesosfera).

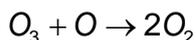
Nei primi anni 60 si comprese l'esistenza di altri meccanismi che, oltre i processi sopra descritti, portano alla distruzione dell'ozono stratosferico. In particolare esistono altre specie, atomiche e molecolari, indicate in genere con X, che reagiscono con l'ozono sottraendo un atomo di ossigeno



Successivamente queste molecole XO reagiscono con l'ossigeno atomico rigenerando X



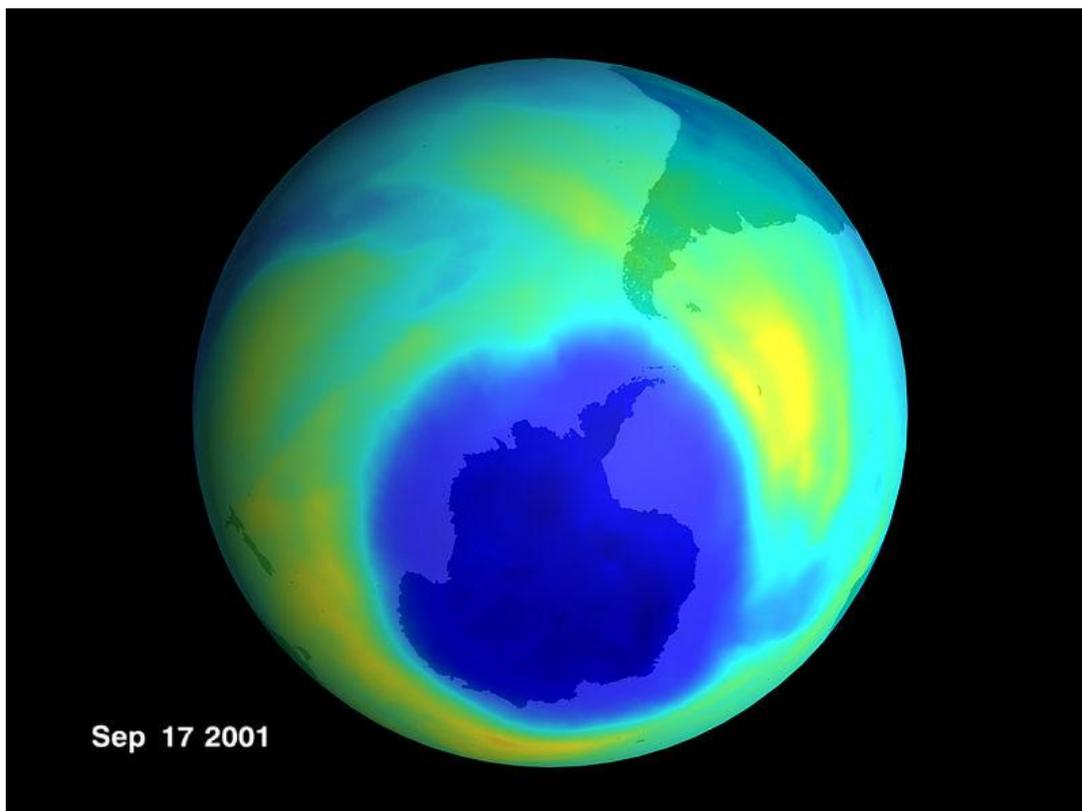
Il risultato complessivo di queste due reazioni è quindi



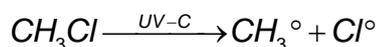
Quindi le specie chimiche del tipo di X si possono considerare catalizzatori per la distruzione dell'ozono. Ogni molecola o atomo X è in grado di distruggere migliaia di molecole di ozono prima di subire una trasformazione che la inattivi.

Chimicamente tutte le specie X sono radicali liberi. Alcune di esse sono presenti naturalmente nell'atmosfera (come ad esempio NO[•]), ma nel corso del XX secolo le attività umane hanno immesso nell'atmosfera una grande quantità di gas, principalmente cloro, in grado di comportarsi analogamente nei confronti dell'ozono.

Ciò porta ad una alterazione del cosiddetto stato stazionario. Lo stato stazionario si ha quando la velocità di formazione di un composto è uguale alla sua velocità di distruzione. La concentrazione del composto rimane dunque costante. Se però la velocità di distruzione risulta momentaneamente superiore a quella di formazione, la concentrazione diminuisce. Questo accade periodicamente per l'ozono: ad esempio in Antartide in primavera il buco nell'ozono si allarga a causa della maggiore irradiazione UV - B.



Il cloro è sempre stato presente nell'atmosfera. Ad esempio il clorometano (CH₃Cl) si forma negli oceani per interazione fra NaCl e il materiale organico in decomposizione. Il clorometano può raggiungere la stratosfera dove viene decomposto dai raggi UV-C nei radicali cloro e metile



Il radicale Cl[•] è il principale fra i catalizzatori X indicati in precedenza.

Clorofluorocarburi

Il recente aumento di cloro nella stratosfera è imputabile all'utilizzo dei clorofluorocarburi, CFC.

La loro attuale concentrazione atmosferica supera 5 ppb, pari a circa 9 volte il valore degli anni 60 (0,6 ppb). Nel corso degli anni 80, prima delle limitazioni, venivano immessi nell'atmosfera circa 1 tonnellate di CFC all'anno.

Questi composti non sono né tossici né infiammabili e sono chimicamente inerti. Per questo e per le loro temperature di condensazione venivano ampiamente usati nell'industria del freddo (frigoriferi, condizionatori, congelatori), nelle bombolette spray e nella produzione di polimeri espansi.

I CFC sono anche conosciuti con il nome commerciale di Freon.

Ad esempio il CFC 12 (di cloro-difluoro metano), temperatura di ebollizione -30° T ambiente a partire dal 1930 ha sostituito negli impianti di refrigerazione l'ammoniaca e il biossido di zolfo, gas tossici. Si è calcolato che, prima di introdurre sistemi di recupero, ogni condizionatore rilasciava nell'atmosfera perdite di CFC 12 di 0,5 kg all'anno. Dopo la seconda guerra mondiale si scoprì che questo gas, insieme al CFC 11, si poteva adoperare per produrre bolle entro schiume di resina, soprattutto poliuretaniche. Si sviluppò così il suo utilizzo la produzione di isolanti termici e imballaggi. Tutti questi materiali contengono all'interno delle loro bolle CFC 12 che si libera nell'aria sia nella fase di produzione sia in quella di distruzione del materiale. Grazie alla sua facilità di evaporazione i CFC 12 e 11 sono stati ampiamente usati come propellente per le bombolette spray. Alla fine degli anni '80 questo utilizzo costituiva il 20% dell'utilizzo totale.

Altro CFC usato diffusamente è il CFC 113 usato per ripulire le schede dei circuiti integrati dai residui di lavorazione (uso di $2\text{Kg}/\text{m}^2$!!).

I tre CFC sopra citati sono indicati come CFC forti, in quanto non esiste nell'atmosfera per essi alcun "pozzo", cioè una sequenza naturale di reazioni chimiche che possa portare alla loro distruzione. Essi possono dunque raggiungere tranquillamente la stratosfera, incontrare i raggi UV-C e generare radicali Cl° .

Tutti i CFC non contenenti idrogeno e il CCl_4 non hanno sistemi di smaltimento nella troposfera:

- non sono solubili in acqua per cui non sono allontanati dalla pioggia
- non sono attaccati dai radicali ossidrilici
- non reagiscono con gli altri composti gassosi presenti nell'atmosfera
- non sono decomposti fotochimicamente né dalla luce visibile né dagli UV-A

Le semivite dei gas in questione sono dunque molto lunghe. I CFC rimangono nell'atmosfera da 50 a 500 anni a seconda del prodotto.

Ciò significa che, se non si blocca la loro emissione, la loro concentrazione è destinata ad aumentare costantemente.

Le formule chimiche dei CFC sono ricavabili dal numero di codice che segue la sigla. Basta aggiungere 90 a questo numero. Si ottiene un numero di tre cifre di cui la prima indica il numero di atomi C, la seconda quello di atomi H e l'ultimo quello di atomi F. Il numero degli atomi di cloro si ricava per differenza. Ad esempio il CFC 11 corrisponde al triclorofluorometano (CFCl_3). Infatti $11 + 90 = 101$, da cui $\text{C} = 1$, $\text{H} = 0$, $\text{F} = 1$ e $\text{Cl} = 3$ ($4 - 0 - 1 = 3$).

Composti sostitutivi dei CFC

I composti proposti per sostituire i CFC contengono tutti almeno un atomo H legato al carbonio.

Queste molecole possono essere eliminate dall'atmosfera grazie all'attacco dei radicali ossidrilici:



I prodotti attualmente adottati sono gli HCFC idroclorofluorocarburi, ad esempio il CFC-22 cioè CHF_2Cl utilizzato in frigoriferi, condizionatori e congelatori.

Rispetto al CFC 11 il CHF₂Cl:

- viene distrutto più rapidamente (solo il 5% raggiunge lo strato di ozono rispetto al CFC11)
- libera però cloro più rapidamente (nei suoi primi 15 anni di vita ha un potenziale di distruzione dell'O₃ superiore del 15% rispetto a CFC 11)
- ha una semivita molto più breve, quindi il suo impatto sulla distruzione di O₃ a lungo termine è praticamente nullo.

Nella produzione di resine espanse i CFC sono sostituiti dal HCFC 123 (C₂HF₃Cl₂) dall'impatto ancora minore. Sono anche usati composti con il gruppo metilico, ma questi hanno la controindicazione di essere facilmente infiammabili.

Gli HCFC sono molto meno dannosi per lo strato di ozono. L'idea è comunque di utilizzare questi prodotti in via provvisoria in attesa che lo sviluppo della ricerca renda disponibili molecole di impatto ancora minore.

L'affidarsi definitivamente agli HCFC infatti comporterebbe comunque, nel lungo periodo, un aumento della quantità di cloro nell'atmosfera, visto la prevedibile espansione dell'utilizzo su scala mondiale (rapido sviluppo dei paesi emergenti, aumento della popolazione). Ciò, oltre ai danni per l'ozono, contribuirebbe considerevolmente al riscaldamento globale, visto il loro elevato GWP.

Ci sono anche utilizzi di composti HFC, idrofluorocarburi del tutto privi di cloro, come l'HFC 134-a (CH₂F-CF₃). Essi permangono nell'atmosfera per decenni prima di essere distrutti dal OH[•] formando HF, che avendo un legame molto forte non produce radicali F[•] e quindi non attacca l'ozono.

Si propone di usare anche il bromometano, che pur avendo un effetto sull'ozono paragonabile a quello dei CFC ha una vita media nell'atmosfera di solo 2 anni.

[Una quota di responsabilità nella distruzione di O₃ è da attribuire anche ai composti contenenti Br (il 5 % del totale). Essi erano usati negli estintori (halon: CF₃Br e CF₂BrCl) e in agricoltura per la fumigazione (CH₃Br).]

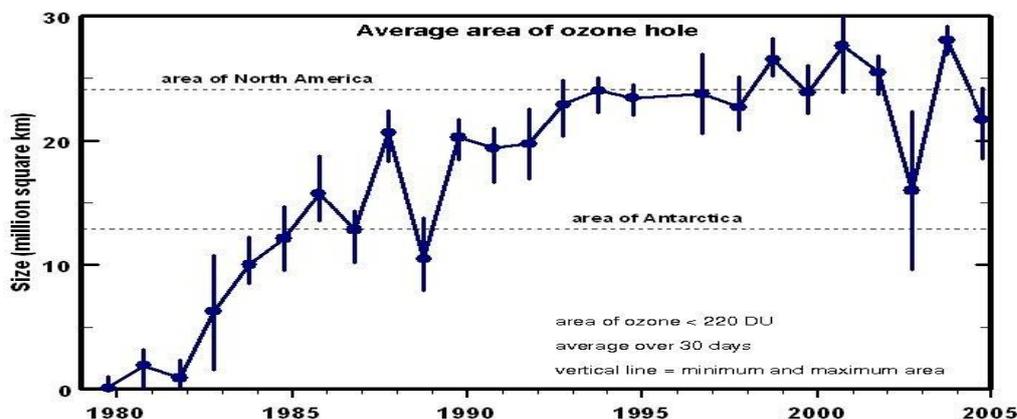
Contrariamente a quanto avvenuto per tutti gli altri problemi di inquinamento globale, gli accordi internazionali sui rimedi al buco nell'ozono sono stati trovati e resi operativi in tempi brevi. Il protocollo di Montreal, sottoscritto nel 1987, ha obbligato le nazioni a cessare la produzione di CFC, halon e CCl₄ entro il 1995. Oggi la produzione di CFC è nulla e le emissioni sono quindi quasi nulle (a parte i vecchi impianti frigoriferi ed antiincendio ancora in esercizio), mentre la produzione di HCFC dovrà cessare entro il 2040.

Grazie a questi accordi internazionali il livello di CFC in atmosfera nell'ultimo decennio (1995-2005) è aumentato "solo" del 10%. Ora sta iniziando il suo declino, che sarà molto lungo. Occorreranno dai 30 ai 50 anni per ottenere una consistente riduzione del buco dell'ozono sopra l'Antartide

Il "buco nell'ozono" sta quindi, seppur più lentamente, continuando ad aumentare data la stabilità della molecola di cloro e probabilmente a causa del massiccio uso del bromuro di metile come pesticida "fumigante" in agricoltura.

Va peraltro osservato come anche l'idrogeno sia fortemente sospettato di interagire con l'ozono nella stratosfera.

L'idrogeno è uno dei gas meno densi, assieme all'elio, e raggiunge quindi più rapidamente dei CFC e degli HCFC gli strati più alti dell'atmosfera. Attualmente, la produzione mondiale di idrogeno è pari a 50 milioni di tonnellate all'anno e qualora l'idrogeno venisse proposto come vettore energetico e combustibile per il futuro la sua produzione dovrebbe salire di almeno un fattore 100 (5 miliardi di tonnellate all'anno); secondo varie stime dall'1% al 7-8% dell'idrogeno prodotto viene disperso nell'ambiente in conseguenza di perdite varie (trasporto, stoccaggio, utilizzo).



Nel 1991 la concentrazione di cloro nell'atmosfera era di 3,4 ppb, attualmente ha un valore di circa 5 ppb. Si stima che il buco nell'ozono sull'Antartide continuerà ad apparire sinchè la concentrazione non scenderà a 2 ppb, il che è previsto per 2075. Se tutto va bene,

Conseguenze biologiche

La riduzione della concentrazione di ozono nella stratosfera permette ad una maggiore quantità di radiazioni UV-B di raggiungere la superficie terrestre. Ciò può causare alterazioni nelle reazioni biochimiche di diverse specie viventi.

L'esposizione della pelle dell'uomo a queste radiazioni provoca l'abbronzatura e le scottature. Una esposizione eccessiva può provocare il cancro alla pelle. Le molecole di DNA assorbono attorno a 300 nm e queste molecole sono molto fragili. Ovviamente le cellule della pelle sono le più esposte e quindi le più soggette ad alterazioni. Queste radiazioni sono particolarmente pericolose per individui di pelle pallida. Ricerche epidemiologiche hanno dimostrato chiaramente una correlazione fra l'aumento di questi tumori e l'intensità delle radiazioni UV. I tumori alla pelle (ad eccezione del melanoma maligno) fortunatamente hanno una crescita piuttosto lenta e possono essere curati.

Altri problemi sono causati dall'interferenza delle radiazioni UV-B con la fotosintesi clorofilliana. Si pensa che le piante possano reagire a questo aumento di radiazioni riducendo la quantità di foglie, semi e frutti. Ciò potrebbe essere estremamente pericoloso per le forme di vita più piccole come il fitoplancton, che sta alla base della catena alimentare.

Anche la recente riduzione della popolazione mondiale di rospi ed anfibi è stata messa in relazione con l'aumento dei livelli di radiazione UV

Piogge acide

Le piogge acide sono precipitazioni contaminate dalla presenza di composti a reazione acida che si sono formati nell'atmosfera come conseguenza di processi di combustione.

Questi composti tendono a depositarsi al suolo mediante la deposizione umida come la pioggia, la neve o la nebbia. I principali componenti acidi presenti nelle piogge sono gli ossidi di zolfo (SO_x) e gli ossidi d'azoto (NO_x). La loro presenza in atmosfera è in parte naturale. Le attività umane hanno però aumentato la loro quantità nell'atmosfera, dando quindi luogo alla loro ricaduta al suolo tramite le "piogge acide".

Cause delle Piogge Acide

La pioggia è di natura leggermente acida, a causa dell'anidride carbonica disciolta in acqua (che proviene dalla respirazione e dalle combustioni) e per la presenza di una piccola quantità di cloro (proveniente dal sale marino). Questo porta a un valore del pH della pioggia intorno a 5 e, in qualche parte del mondo, esso può scendere a 4 (questo è tipico delle zone intorno ai vulcani, in cui le emissioni di anidride solforosa e solfuro di idrogeno portano alla formazione di acido solforico nella pioggia).

Prima della Rivoluzione Industriale, il valore tipico del pH della pioggia era tra 5 e 6, per cui il termine pioggia acida è utilizzato per le piogge con un pH inferiore a 5.

Attualmente però il consumo di combustibili fossili fa sì che centrali termoelettriche, scarichi delle auto, impianti di riscaldamento riversino nell'atmosfera milioni di tonnellate di anidride solforosa e di ossidi di azoto. Queste sostanze, reagendo con il vapore acqueo presente nell'atmosfera, formano acido solforico e acido nitrico (o nitroso). Le particelle di queste sostanze ricadono al suolo tramite la pioggia abbassandone notevolmente il pH

La ricaduta delle particelle degli ossidi in realtà può avvenire in due modi:

ricaduta "umida" (le piogge, la neve ecc.);

ricaduta "secca" (deposizione al suolo);

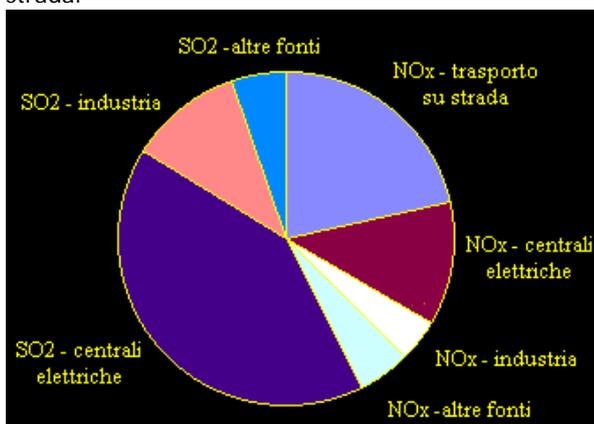
Nei casi di ricaduta "secca" la forma acida tende a formarsi solo successivamente alla deposizione sul terreno. Quando invece la ricaduta avviene in modo "umido" tendono a formarsi acidi prima ancora che l'acqua si depositi sul terreno.

Le sostanze a base di zolfo rilasciate nell'atmosfera tendono a ricadere al suolo mediante la pioggia provocando concentrazioni nelle zone a maggiore precipitazione piovosa. La restante parte dei composti a base di zolfo si depositano vicino ai luoghi di emissione mediante le deposizioni secche entro pochi giorni.

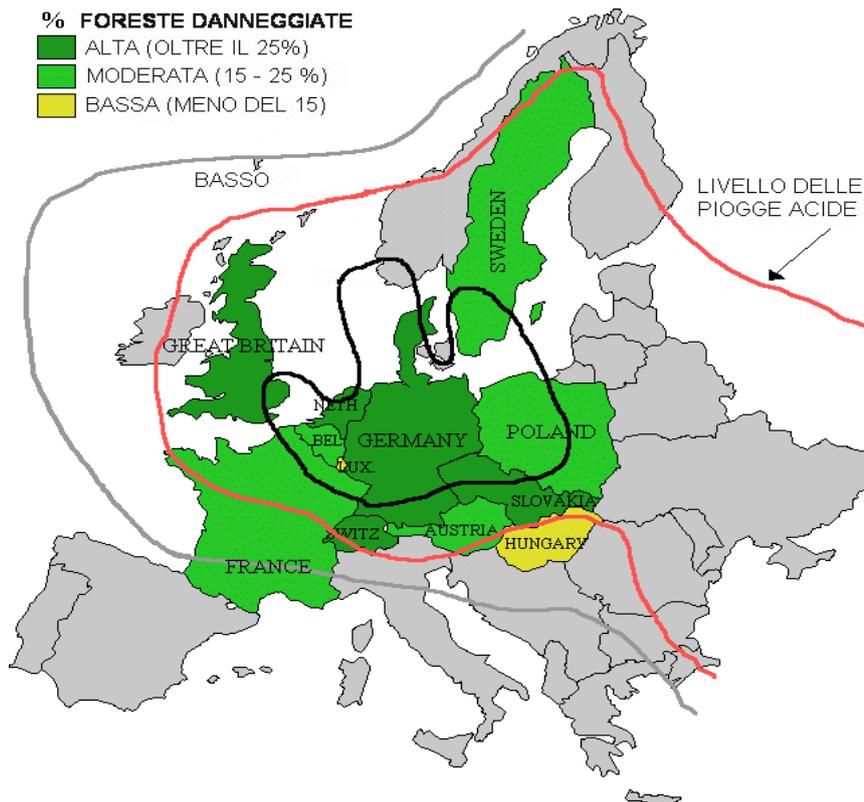
Le sostanze a base di azoto restano invece per molto tempo nell'atmosfera. La ricaduta al suolo quindi non coincide con il luogo di origine delle emissioni inquinanti, assumendo quindi una caratteristica transnazionale. Il ruolo dei venti diventa quindi fondamentale per comprendere i flussi acidi dall'origine alla precipitazione.

Circa il 70% della pioggia acida è provocato dall'anidride solforosa (SO₂) il rimanente 30% proviene da vari ossidi di azoto (principalmente NO₂ e NO₃, indicati insieme con il simbolo NO_x).

Il grafico presentato è relativo alla Scandinavia - le percentuali per il nord Europa sono molto simili. I gas sono prodotti quasi esclusivamente dalla combustione di carburanti fossili, principalmente nelle centrali elettriche e nel trasporto su strada:



Il grafico presentato è relativo alla Scandinavia - le percentuali per il nord Europa sono molto simili. I gas sono prodotti quasi esclusivamente dalla combustione di carburanti fossili, principalmente nelle centrali elettriche e nel trasporto su strada.



Questa cartina mostra l'estensione del problema limitatamente al Nord e Centro dell'Europa (1980).

In Francia e in Inghilterra i venti provengono per la maggior parte dall'Oceano Atlantico e quindi non trasportano inquinanti. Questo significa che l'anidride solforosa presente nell'atmosfera è quasi tutta prodotta lì.

Altri paesi sono meno fortunati, soprattutto quelli dell'Europa Centrale, che hanno in più il problema degli scarsi controlli ambientali nella maggioranza dei paesi dell'Est Europeo loro vicini.

Effetti sulle acque superficiali

Le piogge acide colpiscono le acque superficiali determinando un'alterazione chimica delle acque di falda, dei laghi, dei fiumi e delle acque marine lungo le coste. I bacini imbriferi, nei quali si raccoglie la pioggia, presentano una certa capacità neutralizzante l'acidità, dovuta alle caratteristiche geologiche del suolo, variabile a seconda del tipo di substrato roccioso del bacino e dell'acidità più o meno elevata delle piogge. Ne deriva che un corpo idrico con un'elevata alcalinità (contenuto di ioni in grado di neutralizzare l'acidità) è meno sensibile all'azione delle piogge acide, ma l'effetto tampone può ridursi nel tempo perdendo così la sua efficacia.

Le acque di bacini con fondali costituiti da rocce siliciche, quali graniti e gneiss sono le più vulnerabili al processo di acidificazione, in quanto rocce acide. L'acqua con un pH inferiore alla media provoca gravi danni agli ecosistemi idrici; viene così modificato l'habitat acquatico idoneo a diverse piante e specie animali, dando luogo pertanto a comunità biologiche anomale.

Man mano che il valore del pH si abbassa, viene prima inibito lo sviluppo degli embrioni di rana e delle uova di salamandra, poi scompaiono piccoli crostacei, molluschi e gli anfibi stessi. Al di sotto di un pH di 5,5-5 si ha la scomparsa dei salmonidi, fino a giungere alla scomparsa totale della fauna ittica per la presenza di metalli tossici come mercurio e alluminio, che vengono liberati dal terreno a causa dell'acidità delle precipitazioni. L'acidificazione delle acque provoca anche la riduzione della diversificazione della fauna acquatica perché i suoi effetti possono essere trasmessi lungo la catena alimentare dai cambiamenti della popolazione: si ha perciò una semplificazione nella struttura dell'intero ecosistema. Nelle acque acide si osserva inoltre la riduzione della microflora: ciò consente alla luce di penetrare nell'acqua a maggior profondità; pertanto i laghi acidi sono generalmente cristallini e di colore bluastrò. Spesso le macrofite (piante acquatiche più grandi) diminuiscono, cedendo il posto al muschio SPHAGNUM e alle alghe filamentose, che colonizzano i letti dei laghi acidi formando talora coltri impenetrabili.

Effetti sulla vegetazione

Il problema del deperimento forestale emerse per la prima volta agli inizi degli anni Settanta nella Germania occidentale.

La situazione andò aggravandosi negli anni Ottanta quando danni ambientali vennero riscontrati anche in Scandinavia e Gran Bretagna.

Per quanto riguarda l'Italia, secondo un'indagine condotta nel 1988, il 10% del patrimonio boschivo di tutta la penisola risulta colpito dagli effetti delle piogge acide. Questi effetti consistono in un generale indebolimento delle piante (rese più vulnerabili dall'aggressione di parassiti o dagli effetti di condizioni climatiche avverse) e la conseguenza è il rapido declino di alcune foreste. Le piante colpite presentano modificazioni nella chioma (rallentato accrescimento; ingiallimento e precoce caduta delle foglie; ramificazione alterata e meno attiva) e un apparato radicale che risulta meno sviluppato. Il meccanismo di aggressione delle piogge acide è duplice:

-*diretto*, attraverso il fogliame (esposto direttamente alle precipitazioni, alle nebbie e alla caduta "a secco" di agenti inquinanti);

-*indiretto*, attraverso la modificazione nella composizione chimica del terreno (l'acidificazione infatti compromette la disponibilità di sostanze nutritive nel suolo).

L'aggressione diretta provoca danni sulle strutture di protezione superficiale delle foglie; l'aggressione indiretta provoca invece, attraverso l'acidificazione del suolo, danni all'apparato radicale, rallentamento della crescita e addirittura morte precoce della pianta.

Il terreno tuttavia può manifestare una "difesa" di fronte a questo attacco mediante l'effetto tampone, che permette di tollerare livelli di acidità notevoli nelle piogge, mantenendo costante il proprio pH. La capacità tamponante dipende dalla natura dei terreni; tuttavia anche in quelli meno sensibili all'acidificazione (che derivano da rocce sedimentarie contenenti carbonati), l'effetto tampone, a lungo andare, può venire meno.

L'aumento dell'acidità del suolo è responsabile anche di alcuni effetti biologici quali: -l'alterazione dei complessi equilibri chimico-fisici del suolo e la conseguente diminuzione di componenti essenziali per la vita delle piante (come ioni calcio, magnesio, potassio e sodio);

-il rilascio di ioni metallici che vanno a danneggiare i sottili peli radicali della pianta. Inoltre vengono gravemente compromesse le popolazioni di batteri azotofissatori (capaci di arricchire il terreno di azoto, catturandolo direttamente dall'atmosfera) e dei microrganismi responsabili della decomposizione di sostanze organiche: ciò può quindi ridurre ulteriormente l'apporto nutritivo alla pianta. Conseguenze visibili di tutto questo sono l'ingiallimento del fogliame (dovuto ad una carenza di magnesio, componente essenziale della clorofilla) e un rallentato accrescimento della pianta a causa della difficoltà di fornire nutrimento alle parti alte della stessa.

Effetti sulla salute umana

L'inquinamento atmosferico può compromettere la salute umana direttamente e indirettamente.

1) Gli effetti diretti sono quelli che comportano danni al corpo umano derivanti dall'esposizione alle sostanze inquinanti. Le piogge acide di per sé (deposizioni umide) non hanno effetti diretti sulla salute umana diversamente dagli inquinanti acidi allo stato gassoso o di aerosol (deposizioni a secco).

I danni maggiori sono provocati dall' SO_2 che causa un restringimento temporaneo dei bronchi: la respirazione diventa difficoltosa e aumenta l'irritazione agli occhi; tali disturbi colpiscono soprattutto gli anziani, gli affetti da malattie cardiache e i soggetti con problemi polmonari preesistenti.

La maggior parte degli effetti succitati non è comunque letale e causa solo problemi passeggeri alle persone esposte temporaneamente a livelli atmosferici elevati di SO_2 , mentre può provocare gravi effetti nel caso di esposizioni prolungate. In base a studi epidemiologici si è inoltre rilevato che anche il biossido di azoto (NO_2) è molto nocivo, in quanto può compromettere seriamente la funzionalità polmonare. Emerge dunque che le deposizioni a secco di acidi (SO_2 e NO_x) possono causare, se inalate, danni diretti all'organismo umano, soprattutto disturbi bronchiali e polmonari.

2) Due sono le principali vie indirette attraverso le quali le piogge acide possono compromettere la salute umana: l'acqua potabile e i cibi. In entrambi i casi entrano in gioco i metalli pesanti quali rame, zinco, mercurio, cadmio, alluminio e manganese, che vengono liberati quando terreni e sedimenti diventano acidi. Questi agenti

mobilizzati si disciolgono nell'umidità del suolo e possono quindi contaminare l'acqua potabile filtrando dal terreno nei bacini di raccolta o corrodendo i serbatoi e i sistemi di distribuzione.

I metalli pesanti possono anche essere assorbiti dalle piante e, in una seconda fase, concentrarsi nei ruminanti che di tali piante si cibano ed infine, risalendo lungo la catena alimentare, arrivare all'uomo.

Anche nei pesci provenienti da laghi acidificati si è spesso riscontrata una concentrazione rilevante di tali sostanze.

L'organismo umano non è in grado di eliminare tali agenti tossici, che quindi vengono accumulati anche in alte concentrazioni, potenzialmente molto nocive. Le ricerche sulle conseguenze che l'assunzione di acqua con elevati livelli di metalli pesanti può provocare sulla salute umana sono ancora in corso.



Effetti sulle costruzioni

L'azione delle piogge acide è ben visibile anche sul patrimonio monumentale (edifici storici, manufatti in pietra calcarea, statue in metallo, etc.). Numerosi reperti fotografici testimoniano come molte opere d'arte, dopo aver resistito per secoli senza subire danni notevoli, sono andate incontro, negli ultimi decenni, a un rapidissimo deterioramento.

Le piogge acide agiscono sui materiali esposti all'aperto con un duplice meccanismo:

-un'azione chimica di corrosione;

-un'azione meccanica di rimozione del materiale stesso, reso precedentemente friabile e solubile.

L'acqua, condensando sulle pareti dei manufatti, fa da veicolo per gli agenti inquinanti solidi, liquidi e gassosi che penetrano nelle porosità. La condensazione è facilitata sulle superfici fredde, quali sono quelle di statue o di palazzi disabitati. Infine l'umidità facilita la fissazione diretta dei gas con molecole polari. È forse questo il meccanismo che sottrae la maggior parte di SO₂ all'atmosfera, depositandola sui monumenti. I monumenti in pietra calcarea sono i più colpiti, perché l'acido solforico (H₂SO₄), contenuto nelle deposizioni acide, corrode il carbonato di calcio (CaCO₃) di cui sono costituiti e lo trasforma in solfato di calcio (CaSO₄), più solubile che viene facilmente dilavato dalle acque piovane; così la nuova superficie risulta esposta ad ulteriori aggressioni e viene letteralmente consumata.

I materiali lapidei vanno incontro a vere e proprie malattie, tra cui le principali sono l'esfoliazione, l'alveolizzazione e la disgregazione sabbiosa.

Nell'esfoliazione lo strato superficiale (da 0,1 a qualche mm) si solleva e si stacca dagli strati sottostanti, formando lamelle a placche. Al di sotto di queste si forma un strato polveroso o gessoso che viene trascinato via, in parte, quando la placca si stacca. L'alveolizzazione si manifesta con il distacco sabbioso del materiale, con velocità diverse da zona a zona: sulla pietra appaiono degli "alveoli" allineati.

Nella disgregazione sabbiosa, invece, l'erosione avviene in modo uniforme su tutta la superficie.

Anche i metalli vengono sensibilmente corrosi dall'acidità delle piogge, e in particolare dall'acido solforico. Sul rame e quindi anche sul bronzo, che è una lega di rame e stagno, le precipitazioni acide determinano la formazione di una tipica patina verdastria, dovuta a sali di rame.

Gli ioni nitrato NO₃⁻ contenuti nelle piogge acide, oltre a concorrere alla corrosione dei metalli, penetrano nelle porosità dei mattoni e dei laterizi, determinandone lo sgretolamento progressivo.

Per la conservazione dei monumenti, se non è possibile un loro riparo in ambienti coperti, si ricorre oggi a tecniche ancora sperimentali, consistenti nel rivestire le superfici con prodotti che, oltre ad essere ovviamente incolori, chimicamente inerti ed insolubili, devono essere anche permeabili al vapore acqueo (per consentire all'umidità

presente sulle superfici di sfuggire liberamente). Inoltre il trattamento dev'essere reversibile, per garantire la possibilità di un intervento in caso di necessità. Per ora i soli prodotti con queste proprietà sono i perfluoropolietteri.

Possibili rimedi

Il vero rimedio consiste nella prevenzione e quindi nella riduzione delle emissioni di anidridi di zolfo e di azoto. Smettere di bruciare combustibili fossili per i trasporti e per la produzione di energia nelle centrali elettriche significherebbe eliminare il problema alla radice. Comunque è importante sottolineare che le tecnologie innovative offrono la possibilità di ridurre il contenuto di zolfo e azoto:

a) *prima della combustione* (con riduzione del contenuto di zolfo); in questo caso si parla di tecnica di desolfurazione dei combustibili, che può essere attuata sia sul carbone sia sul petrolio. In questo modo l'emissione nell'aria di SO₂ da tutte le centrali termoelettriche potrebbe diminuire del 30 - 40 %.

b) *durante la combustione* (con riduzione del contenuto di azoto); si considera il fatto che l'azoto proviene dall'aria introdotta durante la combustione e che la formazione degli ossidi (NO_x) dipende dalla temperatura della caldaia. Dunque un metodo è quello di rendere minima la quantità di aria presente nell'impianto e di ridurre la temperatura massima raggiunta durante i processi di combustione.

c) *dopo la combustione* (con riduzione del contenuto di zolfo e azoto). In questo caso si prevede la desolfurazione dei prodotti gassosi della combustione e la riduzione dei livelli di NO_x.

L'operazione sugli ossidi di azoto è molto più difficoltosa di quella attuata per la riduzione di SO₂, anche perché gli NO_x sono molto stabili (non reagiscono velocemente con gli assorbenti). La migliore soluzione consisterebbe nella eliminazione delle vecchie centrali termoelettriche con la conseguente ristrutturazione degli impianti, adattandoli a nuovi cicli produttivi (in modo da poter ridurre le emissioni di biossido di zolfo dell'80% e degli ossidi di azoto del 50%).

Un ulteriore problema (non legato alle emissioni delle centrali) è la massiccia emissione di ossidi di azoto prodotta dai veicoli. Fra i rimedi emerge quello che prevede la modifica dei motori o dei tubi di scarico, installando dei dispositivi adeguati come le marmitte catalitiche etc.

Un'altra possibilità riguarderebbe la pianificazione della circolazione dei mezzi di trasporto rendendo ad esempio il traffico più scorrevole nelle aree maggiormente congestionate. Inoltre, poiché le emissioni di NO_x aumentano bruscamente con l'aumento della velocità dei veicoli, sarebbe necessario intervenire con leggi adeguate sui limiti di velocità (leggi in parte già approvate in Italia).

L'obiettivo primario è quello di *sensibilizzare l'opinione pubblica* al problema, convincendo tutti a servirsi dei mezzi pubblici, soprattutto nelle ore di punta. Tra l'altro questo tipo di piano per la gestione del traffico presenta ulteriori vantaggi, quali la riduzione del sovraffollamento e dei rumori nei centri urbani nonché la diminuzione degli incidenti.

Poiché la pioggia acida è un problema globale, e i vari stati raramente subiscono per intero gli effetti dell'inquinamento che essi stessi producono, si è giunti ad accordi internazionali per cercare di arginare il problema. Nel 1979, 34 Stati Europei (compresi molti paesi dell'Est Europeo) e del Nord America adottarono la Convenzione e Risoluzione sull'Inquinamento Atmosferico a Lungo Termine, che li impegnava a ridurre le emissioni inquinanti usando le migliori tecnologie disponibili ed economicamente realizzabili. Tuttavia, in quella convenzione non si fissavano obiettivi specifici. Nel 1983, in seguito a molte pressioni dalla Germania Occidentale e dalla Scandinavia, 21 paesi europei assunsero l'impegno di ridurre le loro emissioni di SO₂ del 30% dai livelli del 1980 entro il 1993 e 12 di queste nazioni raggiunsero l'obiettivo anticipatamente entro il 1988.

Tuttavia, la più importante normativa fu la Direttiva Europea sui grossi impianti di combustione del 1988, che stabiliva che le emissioni totali di SO₂ nella Comunità Europea dovevano essere ridotte del 58% entro il 2003 e le emissioni di NO_x e particolato del 40% entro il 1998; ogni stato membro ha fissato i suoi obiettivi per i livelli intermedi all'interno di questi obiettivi generali.

La negoziazione di questi accordi ha richiesto tempi lunghi, ma dimostra che è possibile concordare misure per controllare l'inquinamento e che la riduzione delle piogge acide è realmente possibile.

Ad esempio, dopo che nel 1952 a causa dello smog a Londra morirono oltre 4.000 persone, il governo britannico varò nuove leggi per il controllo delle emissioni inquinanti.

In particolare le centrali termoelettriche furono obbligate a costruire delle ciminiere molto più alte per disperdere fumi e gas prodotti dalla combustione del petrolio e del carbone. In seguito a questo intervento, molte città inglesi ebbero finalmente un'aria più pulita. Peccato che a pagarne le spese furono gli abitanti delle circostanti regioni su cui l'inquinamento inglese, trasportato dai venti, ricadeva sotto forma di pioggia, nebbia o neve.

Emissioni di SO₂ e NO_x in Italia

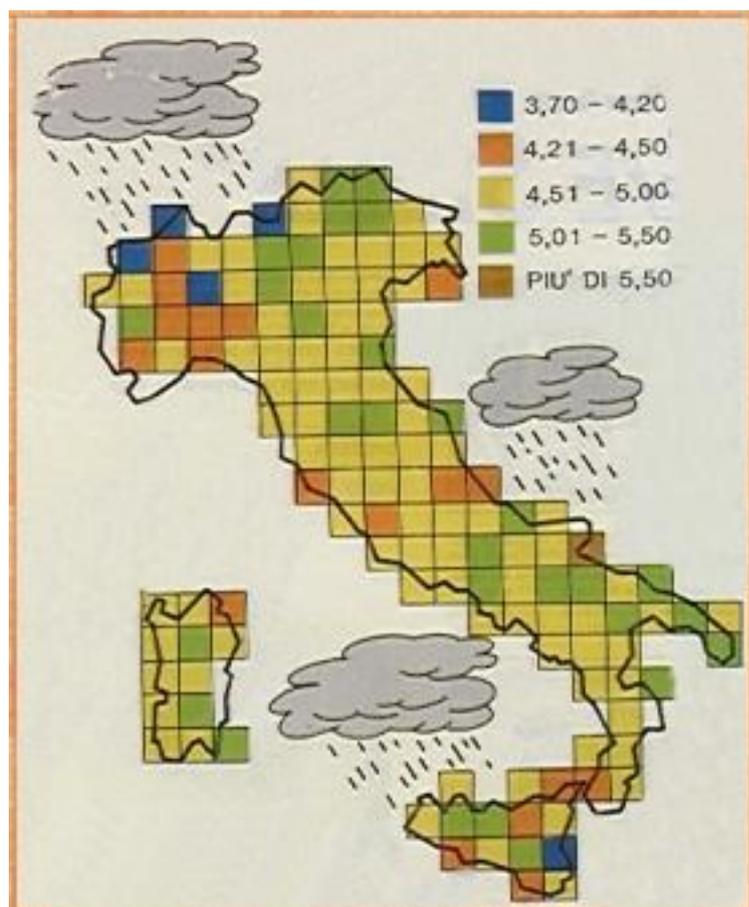
Alcune ricerche hanno preso in esame la produzione di inquinanti gassosi nel nostro Paese. Secondo tali stime oltre il 50% delle emissioni di SO₂ e di NO_x del territorio nazionale sono imputabili all'Italia settentrionale. In quest'area il traffico veicolare è responsabile del 30% delle emissioni di SO₂, mentre il resto va attribuito a centrali termoelettriche e ad impianti industriali.

Per l'NO_x, invece, il maggior contributo (60%) è dato dai gas di scarico dei veicoli a motore.

Confrontando i dati del 1980 con quelli del 1986 si osserva un calo delle emissioni totali di SO₂, (per la graduale sostituzione del gasolio con metano, nonché per l'utilizzo di combustibili a minor contenuto di zolfo), mentre in sostanziale stabilità sono quelle di NO_x.

Sorgenti	SO ₂ - 1980	SO ₂ - 1986	NO _x - 1980	NO _x - 1986
Centrali termoelettriche	1300	1000	350	400
trasporti	170	100	760	810
Industrie	1300	800	300	220
Settore domestico-commerciale	600	150	90	70
Totale	3370	2050	1500	1500

Emissioni in Italia di SO₂ e NO_x da combustione, suddivise per settori (migliaia di tonnellate)



pH delle precipitazioni in Italia
(2006)

Lo smog fotochimico

Lo smog fotochimico è un particolare inquinamento dell'aria che si produce nelle giornate caratterizzate da condizioni meteorologiche di stabilità e di forte insolazione. Gli ossidi di azoto (NOx) e i composti organici volatili (VOC), emessi nell'atmosfera da molti processi naturali od antropogenici, vanno incontro ad un complesso sistema di reazioni fotochimiche indotte dalla luce ultravioletta presente nei raggi del sole; il tutto porta alla formazione di ozono (O₃), perossiacetil nitrato (PAN), perossibenzoil nitrato (PBN), aldeidi e centinaia di altre sostanze.

Tali inquinanti secondari vengono indicati col nome collettivo di smog fotochimico perché sono generati da reazioni chimiche catalizzate dalla luce e costituiscono la componente principale dell'inquinamento che affligge molte città ed aree industrializzate.

Questo particolare smog si può facilmente individuare per il suo caratteristico colore che va dal giallo-arancio al marroncino, colorazione dovuta alla presenza nell'aria di grandi quantità di ossidi di azoto.

I composti che costituiscono lo *smog fotochimico* sono sostanze tossiche per gli esseri umani, per gli animali ed anche per i vegetali; inoltre sono in grado di degradare molti materiali grazie al loro forte potere ossidante.

Classificazione dello smog

il termine smog nasce da due parole inglesi *smoke* (fumo) e *fog* (nebbia) durante la rivoluzione industriale nelle grandi città come Londra dove il particolato prodotto dalla combustione del carbone e la nebbia si combinavano in un aerosol.

Lo smog può essere distinto in due tipi principalmente:

- Lo smog tipo Londra, ossia quello causato da una forte industrializzazione e da gas di scarico di industrie chimiche
- Lo smog tipo Los Angeles, ossia quello causato da un forte traffico, principalmente concentrato nelle metropoli

Lo Smog tipo Londra è costituito da un miscuglio di gas carbonici e solforosi e di goccioline di nebbia acida formatasi intorno a particelle solide disperse nell'atmosfera (particolato) che fungono da nuclei di condensazione (nebbia nera). E' caratterizzato dalla presenza dell'anidride solforosa e di fumo della combustione incompleta del carbone e da condizioni atmosferiche di nebbia e freddo.

In ragione della sua natura chimica, questa situazione prende il nome di " inquinamento di tipo riducente ".

Con il passaggio a combustibili diversi dal carbone (idrocarburi) questo tipo di smog è attualmente scomparso dai paesi occidentali mentre è diventato un problema enorme in Cina e India che utilizzano ancora il carbone come principale fonte energetica.

In Cina le centrali a carbone coprono il 67% del fabbisogno energetico e si stima che circa 750.000 decessi all'anno siano riconducibili a questa forma di inquinamento.

Lo Smog tipo Los Angeles (o fotochimico) è caratterizzato dalla presenza di idrocarburi, ossidi di azoto e ossidanti fotochimici; proviene dai gas di scarico delle automobili e si presenta soprattutto in aree dove la luce solare intensa innesca reazioni fotochimiche nelle masse di aria inquinata che vengono intrappolate dallo strato di inversione termica.

In ragione della sua natura, questa situazione è denominata inquinamento di tipo ossidante o inquinamento atmosferico fotochimico.

Reazioni fotoossidative

I composti volatili che entrano in troposfera da fonti geologiche, antropiche e biologiche contengono elementi in forma ridotta rispetto agli stati di ossidazione termodinamicamente favoriti, ed è per questo che avvengono reazioni spontanee di ossidazione.

Nell'atmosfera terrestre esistono infatti tantissime sostanze ossidanti; la più abbondante è senza dubbio l'ozono O₃ seguito da sostanze in piccola concentrazione, ma più reattive, come i radicali °OH e HO₂°, come l'ossigeno atomico °O° e l'ossigeno molecolare O₂. Nelle ore notturne è attivo anche il radicale °NO₃.

Le radiazioni solari nell'avvicinarsi alla superficie terrestre perdono via via le componenti a più alta energia che vengono assorbite dalle molecole presenti nei vari strati dell'atmosfera (vedi parte su ozono e CFC)

I processi di fotolisi, cui queste radiazioni danno luogo, saranno quindi in funzione della quota.

Così ad esempio, il protossido di azoto N₂O si fotolizzerà ad azoto molecolare e ossigeno atomico soltanto ad alta quota nella stratosfera perché sono necessarie radiazioni ad alta energia (di lunghezza d'onda inferiore a 180 nm).

Nei processi fotodissociativi si rompe un legame della molecola, perciò la grandezza determinante da prendere in considerazione è l'energia di legame.

Se il fotone incidente possiede una energia maggiore di quella necessaria alla rottura del legame, questo eccesso di energia viene assorbito dai frammenti prodotti.

Può succedere quindi che i frammenti prodotti si trovino in uno stato elettronicamente eccitato (e non nello stato fondamentale) e che siano quindi particolarmente reattivi..

Nello specifico per quanto riguarda i grandi fenomeni atmosferici, le radiazioni luminose che entrano nell'atmosfera generano fotoradicali, i quali interagiscono con il sistema NO_x –VOC – ARIA.

Gli ossidi di azoto vengono emessi principalmente nel corso dei processi di combustione, con le emissioni degli autoveicoli che utilizzano i combustibili fossili (sia benzina che gasolio), con la combustione di legna e gas in stufe e cucine e con l'incenerimento dei rifiuti. Una parte significativa di NO_x deriva anche dagli incendi boschivi, dall'azione dei fulmini e dai vari processi microbiologici

I VOC costituiscono un gruppo di composti organici che evaporano rapidamente all'aria alle normali condizioni di pressione e temperatura. Questo gruppo comprende sostanze come il benzene, l'etanolo ed il tricloroetano e miscele come la benzina e la trementina. La loro presenza nell'aria è dovuta principalmente alla combustione incompleta dei combustibili fossili, all'evaporazione di solventi e di carburanti ed alla combustione del materiale vegetale. I VOC vengono anche prodotti in seguito alla volatilizzazione di composti organici naturali come i terpeni (gli eucaliptus, ad esempio, ne rilasciano una quantità significativa).

In ogni caso, le emissioni naturali di VOC e di NO_x sono in genere diffuse in zone estese, tanto che i danni provocati da questi inquinanti risultano secondari. Al contrario le emissioni prodotte dall'uomo sono concentrate in aree ben definite.

Principali reazioni di formazione dei radicali

Generalmente i gas presenti nell'atmosfera non reagiscono direttamente con l'ossigeno biatomico, invece le loro reazioni iniziano con l'attacco del radicale ossidrilico °OH, nonostante la contrazione di questa specie chimica nell'aria sia estremamente ridotta.

Nell'aria non inquinata il radicale ossidrilico viene prodotto dall'interazione tra il vapore acqueo e gli atomi di ossigeno eccitati prodotti dalla decomposizione fotochimica delle tracce di ozono presenti nella troposfera

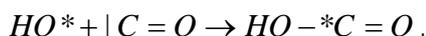


Il radicale ossidrile è reattivo nei confronti di un'ampia varietà di molecole, soprattutto quelle contenenti legami multipli (compresi CO e SO₂), ma anche CH₄, H₂S e NH₃ reagiscono con esso.

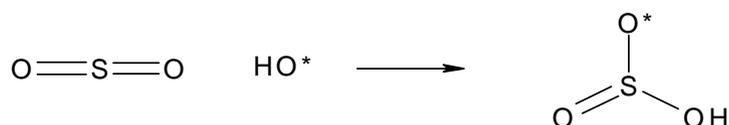
Esso è determinante anche per lo smaltimento di numerosi gas tossici ed inquinanti presenti nell'atmosfera, specialmente gli idrocarburi incombusti emessi dai veicoli.

Il radicale HO* può a ragione essere considerato "lo spazzino dell'atmosfera", le reazioni cui esso dà origine rappresentano la combustione a bassa temperatura senza fiamma dei gas ridotti nelle zone basse dell'atmosfera. Correlato al radicale ossidrile è il radicale idroperossido H-O-O* che svolge praticamente le stesse funzioni nell'atmosfera.

I radicali HO* di solito reagiscono con le molecole insature addizionandosi alla molecola in corrispondenza del legame multiplo. L'addizione dell'ossidrile non si verifica a livello dell'atomo di ossigeno perchè si produrrebbe un legame O-O molto debole ($G_{\text{reagenti}} < G_{\text{prodotti}}$, cioè $\Delta G > 0$ reazione non spontanea). Quindi il gruppo Carbonile C=O non è reattivo nei confronti di HO*. La CO₂ ad esempio non reagisce, reagisce invece il monossido di carbonio CO perchè il carbonio ha un doppio elettronico libero

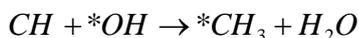


Si spiega allo stesso modo quindi perchè non reagiscono molecole completamente ossidate come SO₃ e N₂O₅ (si formerebbero legami instabili), mentre reagisce SO₂ (doppio elettronico libero)



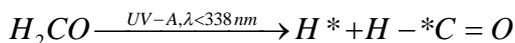
L'azoto molecolare N₂ invece non reagisce a causa della stabilità della sua molecola (triplo legame)

Nel caso di molecole sature contenenti un atomo di idrogeno, il radicale ossidrile reagisce con quest'ultimo formando una molecola d'acqua e un nuovo radicale libero reattivo

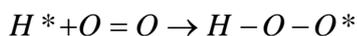


Per quanto riguarda le reazioni delle sostanze inquinanti di origine antropica dobbiamo tenere presente che le radiazioni UV-A e visibili della luce solare posseggono sufficiente energia per rompere i legami molecolari e generare radicali liberi.

Ad esempio la formaldeide reagisce in questo modo

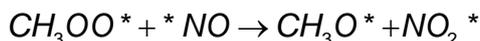
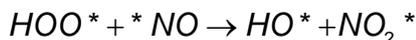


Questi radicali, così come quelli originati dalle reazioni con l'ossidrile, danno luogo a una reazione di addizione con l'ossigeno atmosferico generando perossiradicali

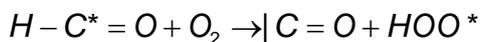
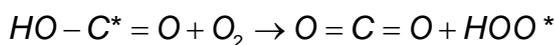
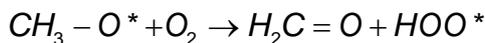


I perossiradicali sono meno reattivi della maggior parte degli altri radicali. Essi non sottraggono facilmente l'atomo di idrogeno perchè con questa reazione si formerebbero i corrispondenti perossidi, molecole molto instabili, e la reazione è trascurabile.

Il più comune di questi radicali nella troposfera è di reagire con il monossido di azoto, (anch'esso un radicale, ricordiamolo, avendo l'atomo N tre elettroni negli orbitali p) cedendo ad esso un atomo di ossigeno e dando luogo al diossido di azoto



I radicali che non contengono il legame perossidico O-O invece reagiscono in genere con l'ossigeno atmosferico cedendo ad esso un atomo H. Questo risultato si ha quando l'atomo di ossigeno del radicale è in grado di formare un doppio o un triplo legame.



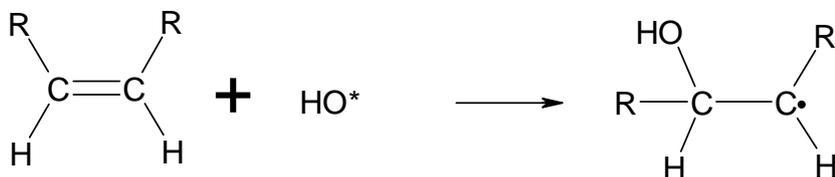
Se non è presente un atomo di idrogeno in \square all'atomo che porta l'elettrone spaiato, la molecola O_2 tende ad aggiungersi alla molecola con cui si urta. Ad esempio:



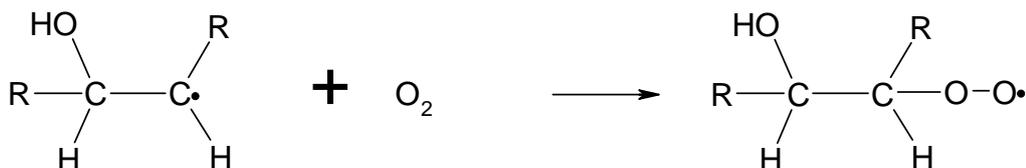
Ossidazione degli idrocarburi nello smog fotochimico

Gli idrocarburi, insieme ad altri VOC, sono principalmente immessi nella troposfera dal traffico veicolare. Essi danno luogo ad una vasta gamma di reazioni che coinvolgono i radicali discussi nel precedente paragrafo. Prendiamo come esempio di studio un alchene di generica formula R-CH=CH-R (gli alcheni sono gli HC più reattivi) con R che può essere sia una catena alchilica sia un atomo H.

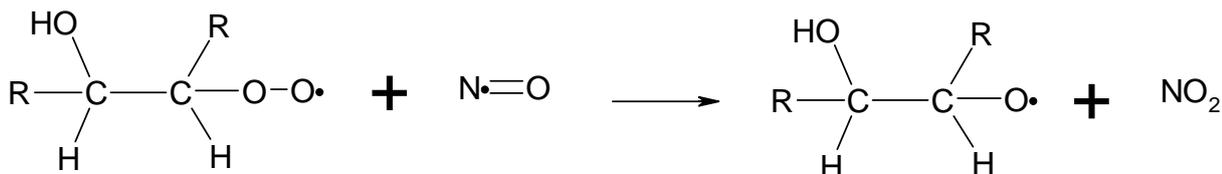
Anche queste molecole iniziano il loro processo ossidativo nella troposfera reagendo con il radicale ossidrile, che si aggiunge al doppio legame



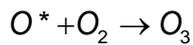
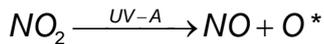
Questo radicale carbonioso, come detto in precedenza, tende ad aggiungere una molecola di ossigeno:



Questo radicale perossido reagisce con NO ossidandolo a NO_2 :



Il diossido d'azoto (prodotta da questa come da altre reazioni viste in precedenza) reagisce con le radiazioni UV-A decomponendosi fotochimicamente in una reazione che rigenera NO e produce un atomo di O che reagisce rapidamente con O_2 formando ozono



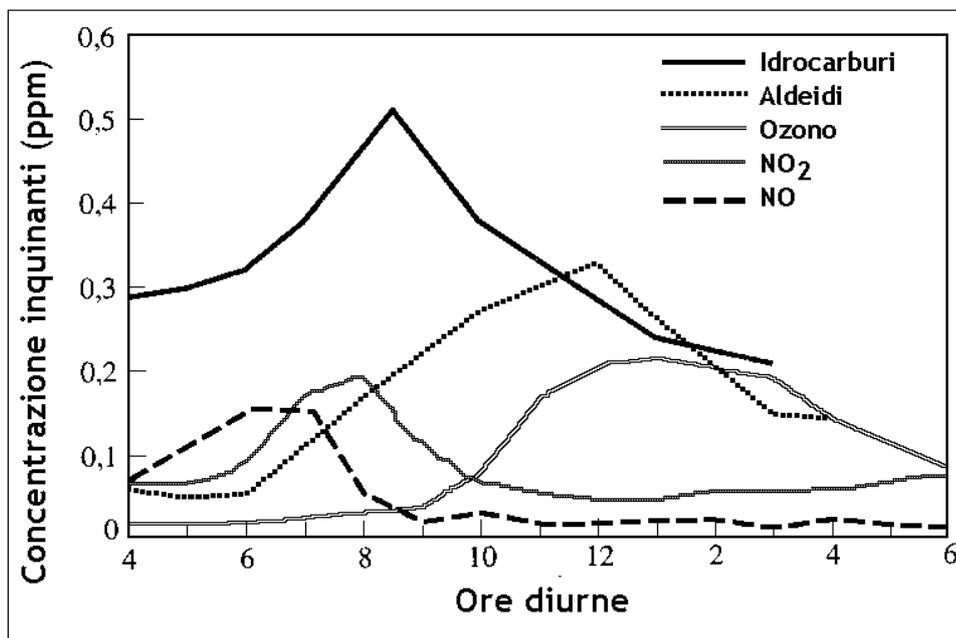
Il diossido di azoto è la sola fonte significativa di ossigeno atomico nella troposfera da cui può formarsi l'ozono. La reazione di formazione dell' "ozono urbano" non avviene con velocità significativa fino a quando la maggior parte del NO non è stata trasformata in NO₂, poichè NO e O₃ si distruggono vicendevolmente, quando sono presenti in concentrazioni significative, secondo la reazione :



In questo modo la concentrazione dell' "ozono urbano" non aumenta mai in modo considerevole perchè le ultime tre reazioni scritte costituiscono un ciclo nullo. L'aumento di ozono caratteristico dello smog fotochimico si verifica solo dopo che la maggior parte del NO è stata ossidata a NO₂ per reazioni con i perossiradicali liberi generati dai composti inquinanti secondo alcune delle reazioni scritte sopra e altre ancora.

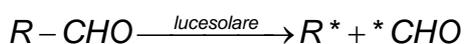
Il radicale carbonioso scritto sopra invece si evolve in più passaggi sino a dare due aldeidi RCH=O.

Come si vede dal grafico sottostante (che mostra la variazione degli inquinanti nello smog fotochimico di Los Angeles nell'arco della giornata) gli idrocarburi raggiungono la concentrazione massima nelle prime ore della giornata a causa dell'elevato traffico veicolare. Entro mezzogiorno la maggior parte di essi è già stata trasformata in aldeidi. Entro la metà del pomeriggio la maggior parte di queste aldeidi è scomparsa. Notiamo anche come il picco di NO sia nelle prime ore (anch'esso è emesso nei gas di combustione dei motori a scoppio), quello di NO₂ sia di poco successivo (è prodotto da NO) e quello dell'ozono sia nel pomeriggio (periodo in cui gli inquinanti carboniosi hanno ormai decomposto l' NO₂)



Variazioni diurne delle concentrazioni medie dei gas a Los Angeles (1974)

Le aldeidi si decompongono sotto l'azione della luce solare generando due radicali dalla rottura del legame C-C



L'atmosfera di una città inquinata da smog fotochimico è quindi, specialmente nelle ore centrali della giornata quando l'insolazione è maggiore, ricca di radicali liberi, specie chimiche estremamente reattive e pericolose per la salute.

Il destino dei radicali

Con l'inoltrarsi della giornata si instaurano fasi più avanzate dello smog fotochimico in cui non possiamo più considerare trascurabili le reazioni fra due radicali vista l'aumento delle loro concentrazioni:

2 radicali → molecola non eccitata



Quando le concentrazioni dei radicali sono elevate tali reazioni avvengono con velocità elevata avendo una cinetica del secondo ordine: $v = k[X^*][Y^*]$

Un importante esempio è la reazione fra il radicale ossidrile e il diossido d'azoto a dare acido nitrico, che rappresenta il principale pozzo di *OH nell'atmosfera:



L'acido nitrico permane alcuni giorni nell'atmosfera per poi ricadere a terra sciolto nell'acqua e decomporre fotochimicamente nei radicali di partenza.

Analoga è la reazione dell'ossidrile con NO che dà luogo all'acido nitroso, composto instabile alla luce. Quindi HONO si accumula durante la notte per decomporre al sorgere del sole. Questo provoca l'aumento mattutino della concentrazione di *OH che dà inizio alla serie di reazioni tipiche dello smog fotochimico che abbiamo visto sopra.



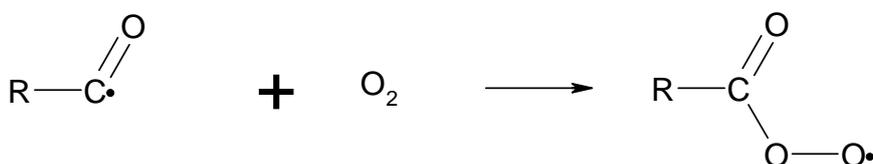
Un'altra specie importante che compare nelle fasi tarde della giornata è il radicale nitrato *NO_3 . Anch'esso è fotochimicamente instabile e si decompone nei radicali di partenza durante il giorno. Durante la notte invece sostituisce l' *OH come iniziatore della catena ossidativa degli idrocarburi



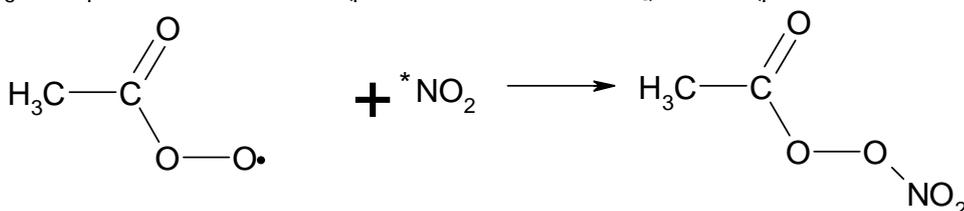
Il radicale nitrato inoltre può combinarsi con NO_2 e dare origine al pentossido di diazoto che nell'acqua a sua volta dà luogo a due molecole di acido nitrico



L'ossidazione del radicale $R^*C=O$, ottenuto in seguito alla sottrazione da parte del *OH di un atomo di idrogeno alle aldeidi nei modi visti in precedenza, è attuata da parte dell'ossigeno molecolare e formando un radicale perossiacido



Nel pomeriggio quando la concentrazione di NO è bassa e quella di NO_2 alta questo radicale si lega con *NO_2 dando origine a nitrati perossiacili, mai rilevati nell'atmosfera prima dello studio dello smog fotochimico. I composti di questo genere più comuni sono il PAN (perossiacetilnitrato $R = CH_3$) e il PBN (perossibenzoilnitrato $R = C_6H_5$)



A causa della sua via di formazione esclusivamente fotochimica, è possibile osservare concentrazioni atmosferiche elevate di PAN se e solo se sono attivi ed intensi in atmosfera i processi ossidativi. Per questa ragione il PAN viene considerato come un efficace indicatore di attività fotochimica. Il suo ridotto tempo di vita medio lo rende inoltre un utile indicatore di fenomeni di trasporto a breve distanza.

Naturalmente le reazioni scritte in questi paragrafi non sono che una parte di quelle che avvengono nell'atmosfera interessata da smog fotochimico. Ad esse dobbiamo aggiungere tutte le reazioni dei composti dello zolfo, degli altri idrocarburi (soprattutto del metano) e delle sostanze provenienti dall'inquinamento indoor (composti organici ossigenati e alogenati).

Condizioni ambientali

Lo smog fotochimico è apparso per la prima volta a Los Angeles negli anni '50, quando il fenomeno del traffico cominciò a crescere esponenzialmente: questa città fu la prima a costruire le grandi autostrade urbane e a sviluppare la propria politica dei trasporti più sul parco macchine privato che non sui trasporti pubblici.

Al giorno d'oggi fenomeni di smog fotochimico avvengono in molte altre città, fra cui Mexico City, San Paolo, Santiago del Cile, Tokyo, Sydney, Milano, Atene e Bangkok; tutte metropoli localizzate in zone che presentano spesso un grande inquinamento da traffico veicolare, alte intensità luminose, elevate temperature e scarsa ventilazione (le condizioni ottimali per la formazione dello smog fotochimico).

Lo smog risulta più diffuso nelle aree a grande densità abitativa proprio perché in queste zone risultano maggiori le emissioni che liberano nell'aria gli idrocarburi incombusti e gli ossidi di azoto, composti che ne rappresentano i precursori.

Il fenomeno può essere più frequente nelle città alle basse latitudini, caratterizzate da un clima particolarmente caldo; le città più a nord sono invece più soggette allo smog solo nei mesi estivi.

Le grandi città localizzate nelle valli sono più a rischio perché in queste zone le masse d'aria possono rimanere stagnanti anche per lungo tempo.

I venti possono trasportare lo smog in aree lontane e rimpiazzare le masse d'aria inquinata con aria pulita (in questo caso il problema permane perché va a colpire non solo ambienti urbani e suburbani, ma anche aree rurali distanti che ricevono l'aria contaminata).

Le precipitazioni atmosferiche possono, invece, diminuire l'inquinamento per il dilavamento degli inquinanti per azione delle gocce di pioggia o dei fiocchi di neve. In questo caso però aumenta il fenomeno delle piogge acide (vedi paragrafo dedicato)

Le inversioni di temperatura svolgono un ruolo fondamentale nell'accentuare i fenomeni di inquinamento da smog fotochimico. Di solito durante il giorno l'aria vicino alla superficie si riscalda e mentre si riscalda sale trasportando gli inquinanti a maggiori altezze e diluendoli nella stratosfera. Nel caso in cui sia invece presente una inversione di temperatura (ovvero gli strati atmosferici più alti si scaldano di più rispetto a quelli più bassi così che l'aria non riesce a salire) gli inquinanti restano intrappolati vicino alla superficie del suolo. Le inversioni di temperatura causano quindi una riduzione nel rimescolamento delle masse d'aria e impediscono così la dispersione degli inquinanti anche per diverse settimane (caso tipico di Milano e zone circostanti).

Effetti sulla Salute

Episodi acuti di inquinamento atmosferico elevato possono rendersi responsabili di decessi e malattie. Ad ammalarsi e morire, in genere, sono soprattutto gli anziani, soprattutto se questi sono affetti da disturbi cardiaci o respiratori o da

entrambi i tipi. Nel 1952 a Londra si verificarono 4 giornate di smog eccezionale: per le sue conseguenze morirono circa 4000 persone.

Si può dire che l'inquinamento atmosferico di tipo riducente comporta danni alla salute che si manifestano nel breve termine.

Sembra invece meno certo il nesso tra l'inquinamento di tipo ossidante fotochimico e episodi acuti di compromissione della salute; si sono riscontrate tuttavia correlazioni statisticamente significative tra concentrazioni di ossidanti nell'aria e ricoveri ospedalieri per manifestazioni allergiche, infiammazioni a carico degli occhi, infezioni delle vie aeree superiori, influenza e bronchiti.

Un'esposizione allo smog a bassi livelli di concentrazione provoca solo un'irritazione agli occhi, al naso, alla gola ed una fastidiosa lacrimazione.

Un'esposizione acuta può però peggiorare questi sintomi e condurre a

- asma, bronchiti, tosse e senso di oppressione al petto;
- aumento della suscettibilità alle infezioni respiratorie;
- diminuzione della funzionalità polmonare;
- aumento del rischio di contrarre un cancro ai polmoni;
- fibrosi (che comportano una perdita nell'elasticità polmonare e nella funzionalità dei tessuti);
- invecchiamento precoce dei polmoni ed il rischio di una diminuzione permanente nella capacità polmonare;
- danneggiamento del tessuto polmonare;
- continuo ed assillante mal di testa.

I soggetti più a rischio sono i bambini, gli anziani e le persone che hanno malattie polmonari. I bambini tendono a stare più tempo all'aperto, specialmente in presenza di condizioni atmosferiche favorevoli (cielo limpido e temperature elevate), condizioni per le quali la concentrazione dello smog risulta più elevata; i loro corpi sono ancora in via di sviluppo e così sono più soggetti ai danni causati dallo smog.

Anche le persone che effettuano attività sportiva all'aperto sono a rischio, in quanto inalano maggiori quantità di aria e, di conseguenza, anche di inquinanti, fra i quali soprattutto l'ozono e PAN

Smog e piogge acide

Con il termine "piogge acide" (vedi capitolo dedicato) si intende generalmente il processo di ricaduta dall'atmosfera di particelle, gas e precipitazioni acide.

Le piogge acide sono causate essenzialmente dagli ossidi di zolfo (SO_x) e, in parte minore, dagli ossidi d'azoto (NO_x). Se questa deposizione acida avviene sotto forma di precipitazioni (piogge, neve, nebbie, rugiade, ecc.) si parla di deposizione umida. Se non entrano in contatto con delle goccioline d'acqua, questi gas e soprattutto i particolati acidi che da loro si formano pervengono al suolo tramite deposizione secca. Questa deposizione può avvenire secondo meccanismi differenti dettati principalmente dalle dimensioni delle particelle (per impatto e gravità), dallo stato d'aria a contatto con la superficie ricevente e dalla struttura chimica e fisica della superficie stessa. In ogni caso i depositi secchi di SO_x e di NO_x conducono rapidamente alla formazione dei relativi acidi al suolo.

Nel caso in cui questi gas entrino in contatto con l'acqua atmosferica allora si originano degli acidi prima della deposizione. In presenza di acqua gli ossidi di zolfo originano l'acido solforico, mentre gli ossidi di azoto si trasformano in acido nitrico.

L'azione di questi acidi provoca l'acidificazione di laghi e corsi d'acqua, danneggia la vegetazione (soprattutto ad alte quote) e molti suoli forestali. Oltre a questo, le piogge acide accelerano il decadimento dei materiali da costruzione e delle vernici; compromettono poi la bellezza ed il decoro degli edifici, delle statue e delle sculture patrimonio culturale di ogni nazione. Da notare che, prima di raggiungere il suolo, i gas SO_x e NO_x e i loro derivati, solfati e nitrati, contribuiscono ad un peggioramento della visibilità ed possono provocare danni anche gravi alla salute.

Altri effetti sull'ambiente

Gli effetti ambientali dello smog fotochimico sono particolarmente evidenti sui vegetali. Lo smog diffuso su grande scala comporta infatti una diminuzione della produttività agricola, una resa minore dei raccolti ed una diminuzione nella qualità dei prodotti. Le sostanze più imputate sono l'ozono e soprattutto il perossiacetil nitrato (PAN).

Le foglie, avendo un rapporto superficie/volume molto elevato, assorbono attraverso gli stomi quantità relativamente alte di inquinanti che determinano danni ingenti soprattutto in loco.

Le sostanze presenti nello smog fotochimico possono ridurre o addirittura bloccare la fotosintesi, diminuire la velocità di crescita ed anche limitare la riproduzione.

Da notare che i danni si manifestano anche a concentrazioni minori di quelle dannose per l'uomo; tanto per fare un esempio, una concentrazione pari a 0,1 ppm di ozono può ridurre la fotosintesi del 50%.

Le piante diventano poi più suscettibili all'attacco di insetti e parassiti vari, più sensibili alla mancanza dei nutrienti e meno resistenti alle avverse condizioni climatiche.

L'azione dello smog fotochimico può anche verificarsi senza che si possano notare dei danni visibili, al termine del periodo di crescita si nota comunque un calo nella biomassa della pianta.

L'ozono, il principale inquinante secondario, può danneggiare diversi composti, può causare il deterioramento delle gomme e delle plastiche, una riduzione nella resistenza dei composti tessili ed il danneggiamento delle vernici.

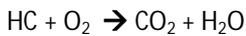
L'ozono può anche danneggiare opere d'arte e libri, per cui vari musei e librerie hanno da tempo dovuto prendere delle precauzioni per minimizzarne gli effetti.

Tutte le altre sostanze presenti nello smog fotochimico hanno degli effetti più o meno pronunciati a carico dell'ambiente, ma la loro presenza è solitamente di importanza secondaria, anche se non si possono escludere vari effetti sinergici. Per questa loro minore importanza, quando si parla di smog fotochimico si fa spesso riferimento alla sola presenza dell'ozono, trascurando così erroneamente l'esistenza di centinaia di altri composti potenzialmente dannosi.

Ricordiamo in fine che lo smog contribuisce ad aumentare l'effetto serra. Diversi gas in esso contenuto hanno un indice GWP.

Marmitte Catalitiche

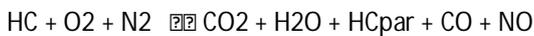
Se nel motore a scoppio la combustione della benzina (idrocarburo HC) avvenisse in modo ideale, produrrebbe solo anidride carbonica (CO₂) e acqua (H₂O) secondo la reazione:



La combustione reale che però avviene nei cilindri del motore, è ben diversa e produce anche molecole inquinanti e velenose. Due sono i problemi relativi alla combustione:

La combustione avviene in modo esplosivo è quindi è troppo rapida e non può completarsi. Nei gas di scarico, accanto ad H₂O e CO₂, ci sono anche i prodotti della combustione incompleta: monossido di carbonio (CO) e idrocarburi parzialmente ossidati (HCpar).

Alle alte temperature e pressioni della camera di scoppio (2400 °C, 10 atm), l'ossigeno oltre a bruciare la benzina può bruciare anche l'azoto N₂ dell'aria formando piccole quantità di ossido di azoto NO. Questa reazione avviene in misura ancora di più nei motori diesel dove si raggiungono temperature e pressioni maggiori.



HCpar, NO e CO sono i principali inquinanti prodotti dai motori a scoppio e che, come abbiamo visto, hanno un peso molto rilevante nei processi chimici che avvengono nello smog fotochimico.

Per ridurre le emissioni di questi gas è stata introdotta la marmitta catalitica, un piccolo reattore chimico incorporato nel sistema di scarico dell'automobile e posto tra il motore e la marmitta tradizionale.

Contiene una struttura di ceramica o metallica dotata di centinaia di CPSI (channels per square inch o canali per pollice quadro) che permettono il passaggio del gas di scarico attraverso gli interstizi. Su di esso viene depositato uno strato aggrappante e poi viene depositato per impregnazione e successiva cottura in forno un catalizzatore metallico (Platino, Palladio, Iridio, Rodio), in quantità ben determinate.

Le prime marmitte catalitiche erano di tipo ossidante, cioè cercavano di completare la reazione di combustione che avviene in modo incompleto nella camera di scoppio. Per questo utilizzavano il palladio Pd come catalizzatore della reazione tra idrocarburi e ossigeno. La riduzione dell'energia di attivazione consentiva alla reazione di avvenire già a 300 °C, una temperatura molto più bassa di quella che si realizza in una fiamma o nei cilindri del motore. In questa marmitta i composti parzialmente ossidati, HCpar e CO, possono completare la reazione di combustione reagendo con l'ossigeno O₂ rimasto nei gas di scarico. Si formano CO₂ e H₂O, i prodotti della combustione completa.

I motori equipaggiati con marmitta catalitica ossidante, però, non si possono definire puliti perché la marmitta catalitica ossidante non è in grado di abbattere l'ossido di azoto. Per eliminare l'ossido di azoto NO non bisogna ossidare (aggiungere ossigeno), ma bisogna piuttosto ridurre, cioè togliere ossigeno. Una marmitta catalitica efficiente deve quindi ossidare HCpar e CO e inoltre ridurre NO.

Le moderne marmitte catalitiche sono dette a tre vie perché riescono ad eliminare tutti e tre gli inquinanti dai fumi di scarico: HCpar, CO e NO. Sono realizzate unendo nella stessa struttura due catalizzatori uno riducente e l'altro ossidante.

Il catalizzatore riducente è a base di rodio Rh e favorisce la decomposizione dell'ossido di azoto NO in N₂ e O₂ secondo la reazione: $2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$

La reazione avviene spontaneamente ($\Delta G < 0$) a temperature comprese tra 300 e 900 °C

A valle di quello riducente, si pone il catalizzatore ossidante che utilizza l'ossigeno, ancora presente nei gas di scarico, per completare la combustione dei composti non completamente ossidati, HCpar e CO come già visto.

In questo modo si sono eliminati dai gas di scarico i tre principali inquinanti.

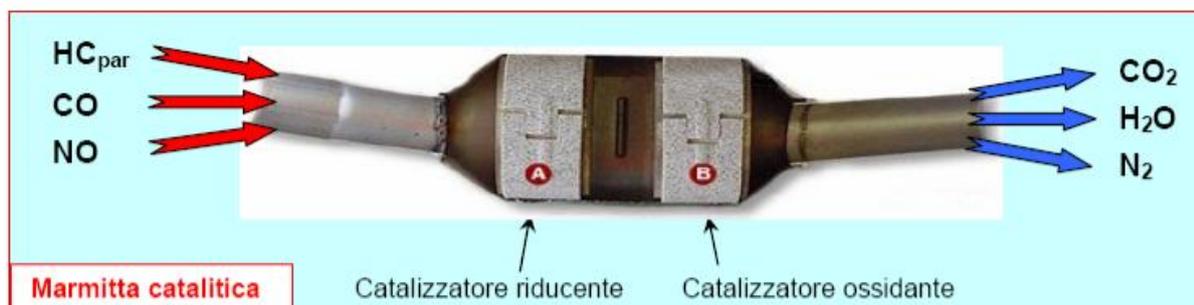
Il rapporto stechiometrico aria/benzina per ottenere una combustione completa è 14,7/1.

Una carburazione più magra (con meno benzina) non è accettabile perché comporta una certa perdita di potenza del motore.

Una carburazione più grassa non è accettabile perché mancherebbe l'ossigeno O₂ necessario al catalizzatore ossidante per abbattere HCpar e CO.

Appare evidente, quindi, che, per avere la massima efficienza del motore e della marmitta catalitica, è indispensabile che la carburazione sia esattamente stechiometrica. In queste condizioni la marmitta catalitica abbatte il 90% degli inquinanti.

Dato però che la carburazione può essere influenzata dalla pressione atmosferica e dall'umidità dell'aria, per mantenerla ideale bisogna continuamente correggerla. Per questo si utilizza l'iniezione elettronica cioè una centralina elettronica che regola la quantità di aria e carburante immessa nei cilindri in base al segnale fornito dalla sonda lambda (vedi dopo), un sensore del livello di O₂ nei gas di scarico, situato in entrata al convertitore catalitico.



La marmitta catalitica è un reattore chimico piuttosto delicato che non sopporta grandi sbalzi termici né la presenza di alcuni veleni dei catalizzatori come piombo Pb e zolfo S e che, per funzionare correttamente, richiede una temperatura di esercizio compresa tra 300°C e 900°C.

Per questo, quando il motore parte a freddo, la marmitta catalitica non entra in funzione immediatamente, ma è inefficiente per qualche minuto fino a quando la sua temperatura non raggiunge i 300 °C. Questo è chiamato tempo di light-off o di accensione della marmitta.

La sonda lambda



La sonda Lambda è in grado di rilevare la concentrazione di ossigeno all'interno dei gas di scarico; precisamente il valore di lambda, appunto, che sta ad indicare l'esatto rapporto tra l'aria e la benzina, dove:

- *Valore 1*, quando la combustione è stechiometrica
- *< di 1*, quando c'è un eccesso di benzina
- *> di 1*, quando c'è un eccesso d'aria

La sonda trasmette poi come segnale elettrico alla centralina che regola l'immissione di carburante e aria all'interno della camera di combustione.

L'uscita della sonda è del tipo bistadio (on/off) dato che il passaggio da una situazione a l'altra avviene in un arco molto ristretto, per poi rimanere costante a valori più distanti da quello ottimale.

Le sonde si differenziano in base al tipo di ceramica utilizzata:

Sonda lambda al diossido di zirconio

La superficie esterna dell'elemento in diossido di zirconio è a diretto contatto con i gas di scarico, mentre la superficie interna lo è con l'atmosfera. Entrambe le superfici sono rivestite di un sottile strato di platino. L'ossigeno in forma ionica attraversa lo strato ceramico e carica elettricamente lo strato di platino che quindi si comporta come un elettrodo: il segnale elettrico che viene generato è raccolto dal cavo di connessione in uscita dal sensore.

L'elemento in biossido di zirconio diventa permeabile agli ioni di ossigeno alla temperatura di circa 300°C. Quando la concentrazione dell'ossigeno è diversa sulle due superfici del sensore, si genera una tensione grazie alle particolari proprietà fisiche del biossido di zirconio. Con una miscela povera la tensione del segnale è bassa mentre con una miscela ricca è alta.

Il tipico cambiamento dell'intensità del segnale avviene quando il rapporto aria-benzina è di 14,7 a 1 (14,7 parti di aria verso 1 parte di benzina, il rapporto stechiometrico) e viene chiamato *Lambda 1* da qui il nome di *sonda lambda*.

Il sistema di controllo della miscela aria-benzina viene pilotato dalla sonda lambda che inizia ad operare sopra i 300°C. L'elemento sensibile richiede un certo tempo di riscaldamento e per questo motivo la maggior parte delle sonde lambda hanno al loro interno un riscaldatore in ceramica che riduce sensibilmente il tempo di attivazione.

Sonda lambda al diossido di titanio

L'elemento in diossido di titanio non produce una differenza di potenziale come quello allo zirconio, ma è la resistenza elettrica a variare in rapporto alla concentrazione di ossigeno. A *Lambda 1* (rapporto stechiometrico) si verifica una significativa variazione della resistenza.

Applicando un opportuno valore di tensione alla sonda al titanio si può misurare un amperaggio in uscita che è in relazione con la concentrazione di ossigeno nei gas di scarico. A differenza del tipo allo zirconio, quello al titanio non richiede aria di riferimento e quindi le dimensioni dell'elemento sensibile sono più piccole.

Doppia sonda lambda

L'utilizzo di una doppia sonda lambda, permette d'avere un quadro più preciso sul funzionamento del motore e una sua correzione più veloce, questo sistema è stato introdotto con la direttiva 98/69 CEE a partire dalle omologazioni del 01/01/2000 per il controllo dell'efficacia del catalizzatore dove una sonda è a monte e la seconda è a valle rispetto al catalizzatore.

Infatti la sonda lambda invia un segnale a doppio stadio (presenza o assenza d'ossigeno), con l'uso di una sola sonda, la centralina deve perennemente lavorare sulla correzione dei valori d'iniezione e d'accensione. L'uso di due sonde permette d'avere una campionatura più veritiera e di aumentare la durata del sistema, dato che i sensori con l'invecchiamento tendono a variare la loro sensibilità. Si riesce così avere un funzionamento più costante del motore, con una correzione più precisa, riducendo anche il numero di correzioni da parte della centralina, con oscillazioni più precise della stechiometria e della tensione delle sonde.

Inoltre il catalizzatore si degrada con l'utilizzo, fino a diventare inutilizzabile e la seconda sonda riesce a percepire questo degradamento con la tensione fornita, dove nel caso questa sia più fioca rispetto alla prima il catalizzatore è funzionante, nel caso siano uguali non si ha più il funzionamento del catalizzatore dato che non riesce più a incentivare le reazioni chimiche, nel caso si presenti quest'ultima condizione il guidatore è avvisato tramite una spia luminosa.

Particolato

Il particolato aerodisperso (PM = particulate matter) è costituito da un insieme di particelle molto piccole di liquidi, solidi e aerosol presenti nell'atmosfera.

Le particelle vengono classificate secondo il loro diametro aerodinamico: il PM10 include tutte le particelle di dimensioni sino a 10 micrometri, il PM2,5 comprende invece le particelle più fini, con diametro sino a 2,5 micrometri.

Si parla di particolato "primario" quando le particelle sono emesse direttamente nell'atmosfera, provenendo da fonti come veicoli, impianti industriali, cantieri, combustioni di legna.

Le particelle "secondarie" invece hanno origine da processi di trasformazione chimica e di condensazione delle sostanze gassose primarie e sono costituite principalmente da solfati e nitrati, derivati dalle reazioni di SO₂ e NOX con l'ammoniaca.

La composizione chimica delle particelle è estremamente variabile, dipende dal luogo, dal periodo dell'anno e dal clima. Il particolato più "grosso" è generalmente primario, quello più fine secondario.

Le fonti del particolato possono essere naturali o antropiche.

Quello di origine naturale proviene dalle sabbie, dalle polveri delle eruzioni vulcaniche, dall'erosione, dai pollini, dalle spore ecc.

Quello antropico proviene dalla combustione e dai processi industriali. Il particolato proveniente dalla combustione (qualsiasi tipo di combustione: motori di veicoli, sigarette, candele, riscaldamento, caminetti ecc.) è generalmente di diametro inferiore al micrometro e quindi più pericoloso.

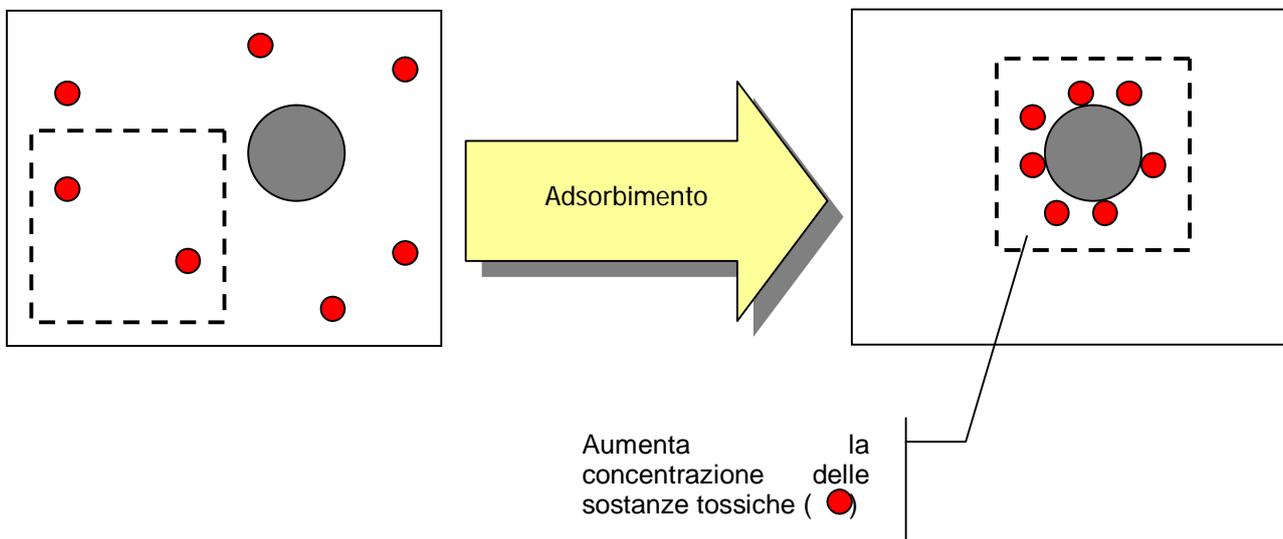
Il particolato influisce sulla salute quando viene inalato. Più piccolo il diametro della particella più in profondità essa può penetrare nell'apparato respiratorio. Il particolato fine può giungere sino agli alveoli polmonari e rilasciare quindi sostanze tossiche nel sangue.

Il particolato provoca quindi irritazioni delle vie respiratorie (bronchite cronica, riduzione della funzione polmonare, ostruzione degli alveoli), disturbi circolatori e alterazioni del sistema immunitario (es. trasportando agenti allergenici).

Il particolato in sè può anche essere considerato di solito inerte chimicamente, ma esso, nell'atmosfera, svolge la funzione di "spugna" adsorbendo sulla propria superficie sostanze tossiche di diversa natura.

Queste sostanze quindi "usano" il particolato come veicolo per raggiungere le vie respiratorie.

Inoltre l'adsorbimento fa sì che la concentrazione di queste sostanze sul particolato sia molto più elevata che nell'aria: sostanze aventi concentrazioni atmosferiche di qualche ppm o ppb possono agire come se fossero presenti in concentrazioni superiori di qualche ordine di grandezza in presenza di particolato



Limiti di emissione per i motori di autoveicoli

A partire dal 1990 l'Unione Europea ha emanato una serie di direttive tese a limitare l'emissione di inquinanti da parte degli autoveicoli.

I fabbricanti di autoveicoli sono obbligati a mettere sul mercato solamente motori che rispettano i limiti di emissione in vigore.

Nel corso degli anni i limiti sono diventati sempre più restrittivi riducendo nettamente, almeno per le vetture di nuova immatricolazione, le emissioni inquinanti, come si può vedere dalla sottostante tabella.

Limite di emissioni in Europa

Direttive	Auto a benzina			Auto a gasolio		
	Anno	CO	HC+NOx	CO	HC+NOx	Particolato
-	1983*	100	100	100	100	-
-	1990*	36	34	36	34	100
Euro 1	1993	13	17	13	17	52
Euro 2	1996	11	9	5	16	37
Euro 3	2000	10	5	3	13	23
Euro 4	2005	5	2	2,5	7	11
Euro 5	2009 (sett.)	5	1	2,5	5	2
Euro 6	2014 (sett.)	5	1	2,5	4	2

Nella tabella riportiamo tutte le direttive europee che hanno interessato le emissioni inquinanti divise per nome e anno di introduzione. Sono dati relativi alle autovetture, ci sono valori diversi per autocarri ecc.

La seconda colonna si riferisce all'anno da cui la normativa è diventata obbligatoria per tutte le vetture di prima immatricolazione.

I Dati sono calcolati fatto 100 il valore previsto nel 1983 per CO e HC+NOx (= Idrocarburi incombusti e ossidi di azoto) e fatto 100 il valore del 1990 per il particolato

La Norma Euro 5, la cui entrata in vigore è stata anticipata al settembre 2009 prevede i seguenti valori assoluti:

Veicoli diesel:

CO	500 mg/km;
particolato	5 mg/km
NOx	180 mg/km
HC + NOx	230 mg/km.

Veicoli a benzina, a gas naturale o a GPL:

CO	1 000 mg/km;
HC (non CH ₄)	68 mg/km;
HC totali	100 mg/km;
NOx	60 mg/km
particolato *	5 mg/kg

(*unicamente per i veicoli a benzina a iniezione diretta che funzionano a miscela magra, limite non previsto dalla norma Euro 4).

Filtro anti particolato

Il filtro attivo antiparticolato (in francese "filtre à particules", FAP) è un dispositivo adottato per abbattere le emissioni inquinanti da polveri sottili dei motori diesel.

Questa tecnologia è stata adottata da Peugeot già nel 2000. Oggi molte amministrazioni locali concedono deroghe al blocco del traffico alle automobili dotate di filtri come il FAP che garantiscano un abbattimento del PM10.

Il sistema FAP aggrega il particolato dei gas di scarico in agglomerati di particelle miscelando al gasolio una sostanza chimica detta "cerina" (ossido di cerio) che possiede questa caratteristica. Tali agglomerati essendo più grossi del particolato originario, diventano "imprigionabili" dal filtro e non si disperdono in atmosfera. Il processo è controllato in modo automatico dal sistema FAP.

Fisicamente la cerina è collocata in uno speciale serbatoio di 5 litri, presente fin dall'uscita dalla fabbrica. Ogni modello ha una sua autonomia di cerina compresa generalmente fra i 70.000 e gli 80.000 chilometri, oltre la quale si deve riempire nuovamente il serbatoio durante le normali operazioni di manutenzione in officina.

Gli agglomerati catturati dal filtro alveolato tendono ovviamente ad intasarlo ma, grazie alla cerina, hanno un flash point minore rispetto all'originario particolato (~450 C°). Periodicamente il filtro viene quindi "ripulito" bruciando gli agglomerati catturati: questo viene fatto mediante una post-iniezione di gasolio e quindi rendendo più caldi i gas di scarico che a loro volta, nel filtro, scaldano gli agglomerati bruciandoli.

Il sistema automatico del FAP decide il momento opportuno per la rigenerazione del filtro (prevalentemente durante i percorsi extraurbani ogni 300-400 chilometri) valutando il salto di pressione che il motore deve vincere a cavallo del filtro che tende ad aumentare con l'intasarsi del dispositivo stesso.

Nel gergo automobilistico, vengono definiti filtri antiparticolato anche soluzioni diverse dal FAP Peugeot-Citroen. Tali soluzioni alternative, definite genericamente dall'acronimo DPF, funzionano in modo analogo al FAP. La differenza sostanziale è data dall'assenza di additivi, pertanto, i DPF non hanno la necessità di rabboccare la cerina, ma d'altra parte, l'assenza di additivi comporta la necessità di eseguire la fase di rigenerazione a temperature più alte rispetto ai FAP.

In base agli studi sperimentali, il FAP ha dimostrato a oggi una notevole efficacia nella cattura del particolato emesso dai motori diesel. In particolare, secondo le misurazioni effettuate dall'Istituto Sperimentale per i Combustibili, le polveri vengono abbattute di 7 volte in massa e di 10000 volte in numero. L'efficacia di cattura del filtro è stata verificata fino a particelle delle dimensioni di 10 nanometri (quindi anche per parte delle cosiddette nanoparticelle).

Questi studi vengono da altri contestati in quanto le misurazioni non sono state effettuate su tempi abbastanza lunghi e quindi non comprendono la fase di rigenerazione del filtro, che è la più critica.

A tal proposito, alcuni studi dell'Agip hanno dimostrato una maggiore produzione di nanopolvere da parte di questo dispositivo durante le fasi di rigenerazione, anche se su livelli non superiori a quelli che si registrano sui veicoli non dotati di FAP. Secondo lo studio dell'Agip le nanoparticelle prodotte dai motori diesel sarebbero prevalentemente volatili (cioè non comprese nel particolato comunemente inteso) e costituite soprattutto di acido solforico e composti organici pesanti, oltre che in gran parte da residui carboniosi.

Queste controversie nel 2011 hanno costretto la Codacons a portare in tribunale la regione Lombardia per 2 delibere che favorirebbero il loro uso, questo perché tali dispositivi porterebbero ad un incremento dei PM2,5

Effetto Serra

Assorbimento ed emissione della radiazione solare

Quasi tutta l'energia che l'uomo ha a disposizione deriva, direttamente o indirettamente dal Sole; la quantità di calore proveniente da altri corpi celesti, dall'interno della Terra e da processi di ossidazione in superficie è trascurabile al confronto con quella trasmessa dai raggi solari. Come un'immensa fornace atomica, il Sole emette continuamente una radiazione intensissima, valutabile in $5,2 \times 10^{24}$ kilocalorie/minuto.

Di questa radiazione solare inviata nello spazio, la Terra, inclusa la sua atmosfera, riceve soltanto una porzione estremamente modesta, pari a quasi mezzo miliardesimo del totale. Ciò equivale a dire che al limite superiore dell'atmosfera su ogni centimetro quadrato di superficie, orientata perpendicolarmente alla radiazione, arrivano circa 2 calorie al minuto, ossia - per usare il termine generalmente adottato dalla scienza meteorologica moderna - circa 2 langley al minuto (1 langley = 1 cal/cm^2): questa quantità è detta costante solare, anche se in realtà essa presenta delle lievi oscillazioni intorno al suo valore medio, legate alla variazione della distanza Terra-Sole ed al numero delle macchie solari.

L'energia solare ci giunge sotto forma di radiazione ossia di onde elettromagnetiche; la quasi totalità di queste radiazioni ha lunghezze d'onda relativamente piccole, comprese fra 170 e 4000 nm nelle regioni dello spettro UV-Visibile e Infrarosso.

La Terra, compresa l'atmosfera, naturalmente, come un qualunque corpo, emette l'energia assorbita.

Vediamo di capire quanta dell'energia assorbita viene emessa e dispersa nello spazio.

La differenza fra la radiazione solare che entra e la radiazione terrestre che esce forma il bilancio termico (o meglio bilancio radiativo) del nostro pianeta.

La riflessione dell'energia avviene in tempi e modi diversi.

Un grande quantità di energia viene riflessa immediatamente nello spazio. Il rapporto tra l'energia riflessa immediatamente (senza quindi variazioni della frequenza della radiazione) e l'energia totale in arrivo viene definita potere riflettente o albedo e per il sistema Terra-atmosfera si può valutare intorno al 35%.

Le nubi, il pulviscolo e le particelle di vapore sono senz'altro responsabili delle perdite più elevate (complessivamente il 31%). In particolare le nubi si comportano come eccellenti riflettori e, quando il cielo è coperto, riescono a riflettere sino all'80% delle radiazioni incidenti.

A questo va aggiunto un ulteriore 4 % circa, a causa della riflessione media dovuta al globo terracqueo (oceani, laghi, nevi e ghiacciai, rocce, vegetazione ecc.)

Della radiazione solare che giunge al limite dell'atmosfera quindi soltanto il 47 % riesce ad interagire con la superficie terrestre, questa quantità costituisce la radiazione globale effettiva.

Anche la radiazione globale effettiva (come il 18% di radiazione assorbita dalla atmosfera) viene emessa dalla materia che la assorbe, ma avvengono fenomeni più articolati che vanno oltre la semplice riflessione.

Nel corso di Chimica Fisica abbiamo studiato come e perchè questo accade.

L'interazione radiazione-materia può avvenire solo quando viene soddisfatta la condizione di risonanza $\Delta E = h\nu$ (eq. di Planck) ovvero quando la frequenza della radiazione incidente corrisponde esattamente alla differenza fra due livelli energetici della molecola (o atomo) colpito dal fotone.

Ricordiamo anche che le energie interessate dalla frazione dello spettro elettromagnetico che stiamo considerando sono quelle delle transizioni elettroniche esterne (per UV-Visibile) e delle transizioni vibrazionali (IR). Le transizioni vibrazionali hanno ΔE più piccoli (di circa 100 volte) rispetto a quelle elettroniche.

[Ricordiamoci inoltre che esiste anche la possibilità di avere transizioni rotazionali (frequenza delle radiazioni più bassa, nel campo delle microonde) e variazioni dell'energia cinetica traslazionale (non quantizzata).]

Essendo i livelli vibrazionali più ravvicinati rispetto a quelli elettronici insieme ai fenomeni di fluorescenza (e fosforescenza) possono aver luogo fenomeni di rilassamento termico, ovvero il passaggio di una molecola da uno stato elettronico eccitato a quello elettronico fondamentale attraverso i livelli energetici vibrazionali. (vedere curve di Morse e diagrammi di Jablonski).

Ovvero l'energia assorbita in forma radiante "luminosa" (UV-Visibile, frequenze elevate) può essere emessa, totalmente o in parte, in forma "termica"

Questo emissione termica cioè con un aumento dell'energia cinetica può avvenire con un trasferimento energetico per urto oppure tramite l'emissione di una radiazione corrispondente ad un ΔE vibrazionale (IR, frequente più basse, lunghezze d'onda maggiori).

Il primo modo di rilassamento termico è preponderante. Si può valutare che, della radiazione globale effettiva il 23% circa sia utilizzato per l'evaporazione dell'acqua e passi nell'atmosfera come calore latente, che viene liberato quando ha luogo la condensazione del vapore acqueo. Il 10 % è utilizzato nei moti convettivi e turbolenti dell'aria.

Quindi solo il 14%, la cosiddetta «radiazione notturna», viene emesso verso lo spazio in forma radiante a bassa frequenza. Questa radiazione notturna in buona parte riesce ad attraversare l'atmosfera. Non tutta però.

Bilancio Energetico

Ricordiamo che la radiazione incidente su un corpo può essere assorbita, riflessa e trasmessa.

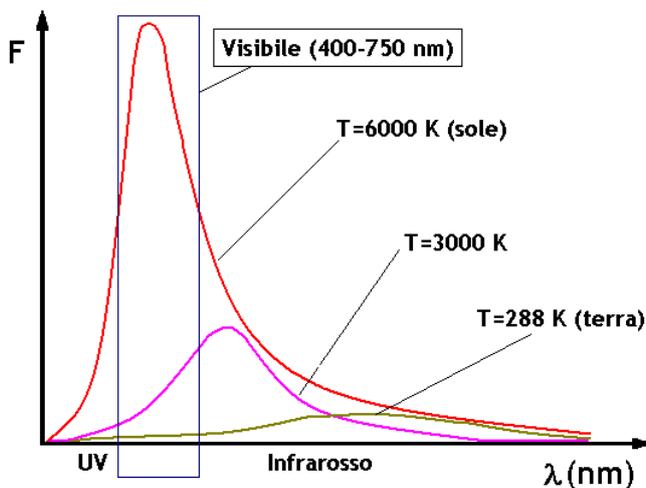
Si definisce Corpo Nero un oggetto ideale che assorbe tutta l'energia incidente su di esso.

Secondo la Legge di Stefan-Boltzmann (che abbiamo studiato in quarta), definendo F il flusso della potenza radiante (Energia/tempo x superficie [W m⁻²]) emessa da un corpo, per unità di superficie si ha che questo flusso è proporzionale alla quarta potenza della temperatura del corpo.

$$F = \sigma_B \cdot T^4 \quad \text{con } \sigma_B \text{ costante di Stefan-Boltzmann pari a circa } 5,7 \cdot 10^{-8} \text{ [W m}^{-2} \text{ K}^{-4}]$$

Utilizzando la legge di Planck (che non abbiamo studiato) è possibile tracciare lo spettro della potenza radiante (ovvero il grafico della potenza radiante in funzione della lunghezza d'onda della radiazione) emessa da un corpo nero (spettro di emissione). Questo spettro dipende dalla T del corpo nero, ovvero $F(\lambda) = f(T)$

$$F_\lambda = \frac{8\pi hc^2 \lambda^{-5}}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1} \quad \text{con: } h = \text{cost. di Planck, } k = \text{cost. di Boltzmann, } c = \text{velocità della luce}$$



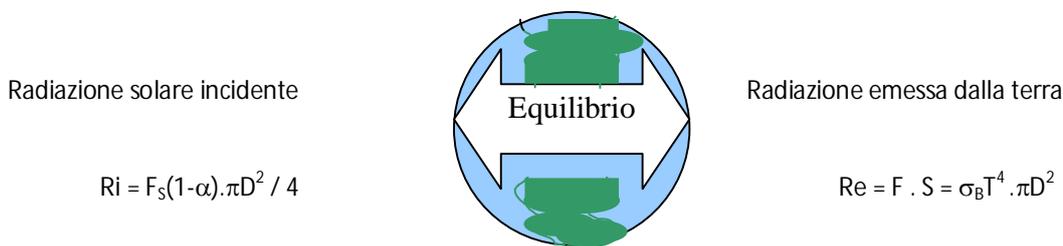
Come si può rilevare dal grafico, lo spettro di emissione di un corpo nero si sposta verso lunghezze d'onda più elevate (ovvero frequenze più basse) con la diminuzione della sua T. Sappiamo infatti che $\Delta E = h\nu$ e che $T = f(E)$.

Quindi la gran parte della radiazione proveniente dal sole, principalmente UV-Visibile (curva a 6000 K), viene "degradata" sulla terra a radiazione infrarossa (curva a 288 K)

Facendo qualche calcolo, applicando la legge di Wien ($\lambda_{\max} = 2900 / T$, si ricava dalla legge di Planck) possiamo calcolare la lunghezza d'onda corrispondente al massimo del flusso di energia a una data temperatura. Otteniamo:

Sole (T 6000 K) : $\lambda_{\max} = 500 \text{ nm}$ (visibile) Terra (T 300 K) : $\lambda_{\max} = 10.000 \text{ nm}$ (IR)

Calcoliamo ora il Bilancio energetico della terra (atmosfera compresa)



F_s = radiazione incidente perpendicolare all'involucro esterno dell'atmosfera (costante solare) = 1400 W m^{-2}

α = albedo (frazione radiazione incidente retrodiffusa o riflessa nello spazio) = 0,34

σ_B = costante di Stefan-Boltzmann = $5,7 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$

D = diametro terrestre S = superficie terrestre

T = temperatura di equilibrio del sistema terra-sole.

La radiazione incidente interessa la sezione del pianeta esposta al sole ($\pi D^2/4$), mentre la radiazione emessa si origina da tutta la superficie terrestre (πD^2)

Supponendo che tutta la radiazione emessa dalla superficie terrestre venga dispersa nello spazio (ovvero che l'atmosfera sia perfettamente trasparente a queste radiazioni) possiamo ricavare la temperatura teorica della superficie terrestre.

$$T = 252 \text{ K} = -21 \text{ }^\circ\text{C}$$

In realtà la temperatura superficiale terrestre mediata su tutte le latitudini, su tutte le ore del giorno, su tutto l'anno è più elevata, circa 288 K ovvero 15°C

L'atmosfera terrestre quindi assorbe, potremmo dire "trattiene", una frazione β della radiazione emessa dalla Superficie. Per cui dovremmo scrivere:

$$Re = \sigma_B T^4 \pi D^2 (1 - \beta)$$

Per una T media di 27°C (ricordiamo che la Terra non è un corpo "grigio" per cui è necessario inserire un fattore di correzione nell'equazione di Stefan-Boltzmann, eguagliando Re ed Ri si ottiene per β un valore di circa 0,5.

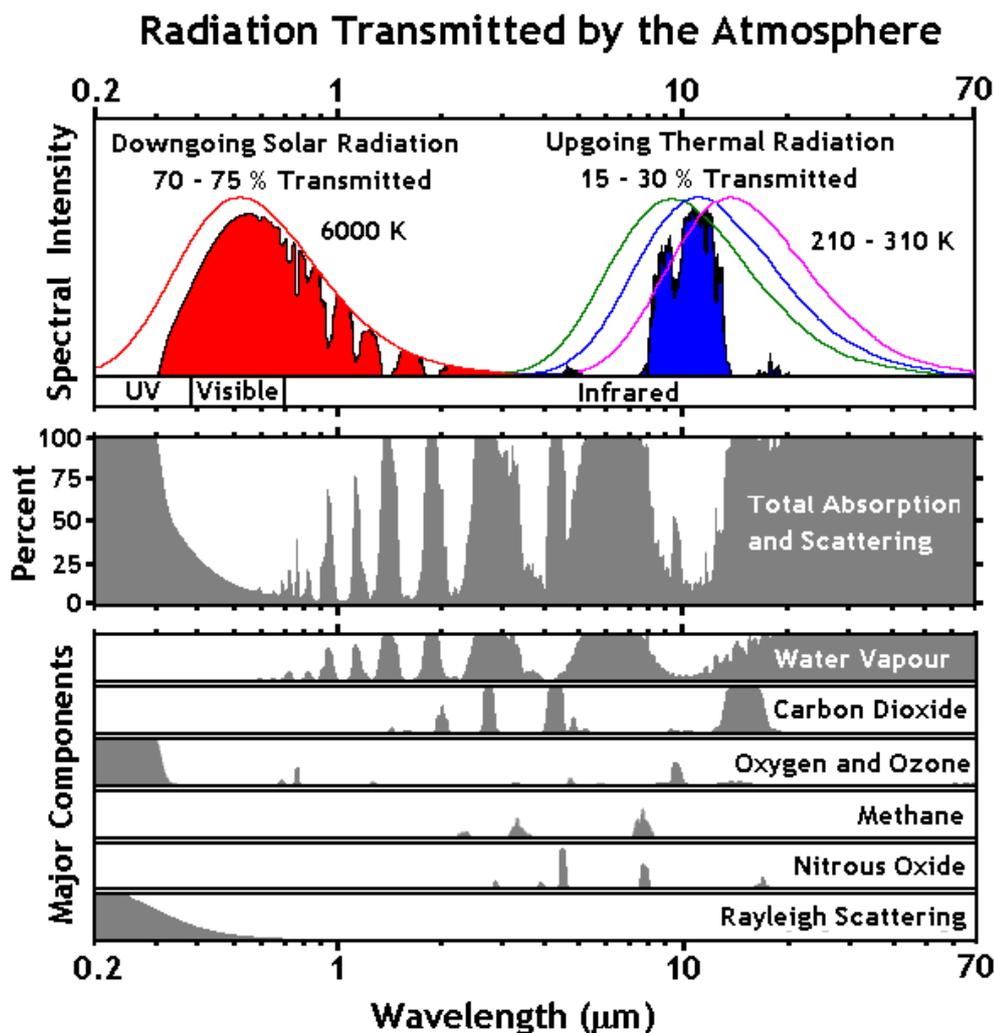
Green house gasses (Gas Serra)

Quanto esposto sopra accade poichè i gas presenti nell'atmosfera sono in grado di interagire con le radiazioni emesse dalla superficie dato che le lunghezze d'onda dell'IR corrispondono ai ΔE tipici dei livelli vibrazionali delle molecole. I gas che a causa dei loro legami sono in grado di interagire con le radiazioni IR emesse dalla terra si definiscono GHG "green house gasses" (gas serra).

Lo spettro sottostante mostra la percentuale di radiazione assorbita dall'atmosfera per ogni lunghezza d'onda e come è suddivisa fra i principali gas responsabili.

Ricordiamo che i gradi di libertà vibrazionali (ovvero i "movimenti" secondo cui una molecola può vibrare) aumentano in funzione del numero n di atomi in esse contenuti ($3n - 5$ per le molecole lineari e $3n - 6$ per le molecole non lineari).

Ricordiamo anche che per avere l'interazione radiazione - materia, oltre alla condizione di risonanza, è necessaria una variazione del momento di dipolo della molecola. Per questo l'assorbimento di O_2 e N_2 (molecole simmetriche) sono trascurabili, mentre l'assorbimento della CO_2 è dovuto solo allo stretching asimmetrico e al bending.



Sappiamo che l'assorbanza su una certa lunghezza d'onda di una sostanza dipende dalla concentrazione della sostanza stessa secondo la legge di Lambert Beer che possiamo anche scrivere in questo modo:

$$A = 1 - e^{-kc}$$

Per cui la dipendenza di A dalla concentrazione è lineare per c basse (come ad esempio quelle dei CFC) ed esponenziale per c elevate (ad esempio quelle della CO₂)

Global Warming Potential

Il Global warming potential (GWP) è una misura di quanto un gas contribuisce al riscaldamento globale. E' una scala relativa che compara una data massa del gas in questione con una pari massa di anidride carbonica (il cui GWP è per convenzione posto uguale a 1).

Il GWP è calcolato su uno specifico intervallo di tempo il cui valore deve essere specificato insieme al GWP altrimenti il dato perde di significato.

Il protocollo di Kyoto (vedi poi) ha sottoposto a restrizioni le emissioni di quei gas che hanno un GWP molto elevato oppure le cui concentrazioni nell'atmosfera stanno aumentando rapidamente.

Il GWP di un dato gas dipende sostanzialmente da tre fattori:

- L'assorbimento del gas nella regione infrarossa dello spettro
- Le lunghezze d'onda in cui avviene l'assorbimento
- La vita media del gas nell'atmosfera

L' assorbimento dipende dal coefficiente di estinzione molare cioè in definitiva dai legami presenti nella molecola.

La vita media atmosferica dei un gas rappresenta l'approssimativo ammontare di tempo che ci vorrebbe perché l'incremento della concentrazione atmosferica di un inquinante scompaia e si ritorni ad un livello naturale. La concentrazione del gas può diminuire o perché l'inquinante è stato convertito in un'altra sostanza chimica, oppure perché è stato catturato da un deposito naturale (solubilità, fotosintesi, condensazione).

Questo tempo dipende dalle quantità dell'inquinante immesse nell'atmosfera, dai depositi e dalla reattività chimica della sostanza.

La vita media dei gas serra può variare da 12 anni (metano e HCFC-22), a 50 anni (CFC-11), a circa un secolo (CO₂), a 120 anni (N₂O) ed anche a migliaia di anni (50000 per il CF₄).

La lunghezza d'onda dell'assorbimento è pure estremamente importante.

Per comprenderlo consideriamo il caso di un gas A che assorbe alla stessa frequenza in cui si ha già un assorbimento consistente di un gas B: l'impatto di A sull'effetto serra sarebbe minimo. Estremizzando: se il gas B assorbisse da solo il 100% della radiazione IR alla frequenza data, l'impatto del gas A sarebbe nullo.

Molto più alto sarebbe invece il GWP di A se assorbisse in una zona dello spettro ("finestra") in cui non c'è assorbimento da parte di altri gas.

La finestra più importante è quella fra i picchi del vapore acqueo a 6500 nm e 20.000 nm. Questa finestra è in buona parte colmata dal picco di assorbimento di bending della CO₂, che ha il suo massimo a 15.000 nm. Ricordiamo che i picchi di assorbimento IR sono piuttosto larghi a causa dei sotto livelli rotazionali. Le cosiddette "spalle" del picco della CO₂ si estendono sino a 12.000 e 18.000 nm, quella superiore del picco dell'acqua arriva oltre gli 8000 nm.

I GWP sono calcolati per tre differenti orizzonti temporali: 20, 100 e 500 anni.

Come si può osservare nella tabella sottostante più l'orizzonte temporale è lontano e minore è l'impatto che alcune sostanze hanno in quanto nel tempo si immagina una loro reazione con altri componenti l'atmosfera che causa una degradazione e un minore effetto.

Composto chimico	Conc. (ppm) 1998	Formula	Vita media (anni)	Global Warming Potential		
				20 anni	20 anni	100 anni
Anidride carbonica	365 (*)	CO ₂	Varia	1	1	1
Monossido di carbonio	0	CO	0	2	2	2
Protossido di azoto	0,3	N ₂ O	114	289	298	153
Metano	1,8	CH ₄	12-15	72	25	7,6
CFC - 12	268.10 ⁻⁶	CF ₂ Cl ₂	100	11.000	10.900	5.200
HCFC - 22	69.10 ⁻⁶	CHF ₂ Cl	12	5.160	1.810	549
Tetrafluorometano	101.10 ⁻⁶	CF ₄	50.000	5.200	7.390	11.200
Esafluoruro di zolfo		SF ₆	3.200	16.300	22.800	32.600
Trifluoruro di azoto		NF ₃	740	12.300	17.200	20.700
(*) concentrazione CO ₂ 2007	387					

Si può notare come il protossido di azoto abbia un effetto molto più elevato rispetto alla CO₂, ma tale composto è prodotto in quantità minime rispetto al biossido di carbonio (ricordiamo che il GWP è definito per unità di massa, bisogna quindi moltiplicare per la massa presente nell'atmosfera per valutare il contributo effettivo di un gas all'effetto serra globale).

Anche il metano ha un potenziale 25 volte superiore a quello della CO₂, ma si deve sempre considerare che il metano è normalmente immesso in atmosfera in piccole quantità.

I cloro-fluoro carburi, oltre ad essere responsabili del buco nell'ozono (vedi capitolo apposito), hanno anche elevati GWP. Il CFC-12 ha un GWP di 8500, mentre il CFC-11 ha un GWP di 5000.

Vari HCFC e HFC, i composti usati attualmente dopo il bando dei CFC, hanno un GWP variabile fra 93 e 12100.

Un gas serra estremamente potente è l'esafluoruro di zolfo. Ha un GWP pari a 23900, il che vuol dire che una tonnellata di SF₆ provoca un aumento dell'effetto serra pari a quello causato da 23900 tonnellate di CO₂.

Molto elevato è anche il GWP del trifluoruro d'azoto (NF₃), un gas adoperato nell'industria microelettronica, ma la sua concentrazione nell'atmosfera talmente bassa che non viene mai incluso nei trattati internazionali di limitazione delle emissioni come il protocollo di Kyoto (vedi più avanti)

Molecole biatomiche eteronucleari, come CO e HCl, assorbono anch'esse nell'infrarosso. Ma queste molecole hanno un brevissimo tempo di permanenza nell'atmosfera a causa della loro elevata reattività e solubilità e conseguentemente non contribuiscono in modo significativo all'effetto serra e non vengono inclusi nelle discussioni.

Anche l'ozono è un importante GHG. Il suo ruolo nell'atmosfera è però piuttosto complesso e non si limita all'effetto serra (vedi capitoli su smog fotochimico e buco nell'ozono)

In conclusione, i gas serra più abbondanti sulla terra sono (in ordine decrescente):

- Vapore acqueo

- Diossido di carbonio
- Metano
- Protossido d'azoto
- Ozono
- CFCs

Per quanto riguarda il contributo all'effetto serra globale, la classifica è la seguente:

- Vapore acqueo, che contribuisce per il 36–70%
- Diossido di carbonio, 9–26%
- Metano, 4–9%
- Ozono, 3–7%

Non è possibile stabilire che un certo gas si responsabile di un esatta percentuale dell'effetto serra, perchè le azioni dei vari gas non sono additive. Il valore più elevato dell'intervallo riportato si riferisce all'azione del gas da solo, il più basso per azioni sovrapposte a quelle di altri gas.

E' necessario inoltre sottolineare come il GWP delle sostanze vari in funzione del periodo di tempo su cui esso viene calcolato.

Un gas che viene rapidamente rimosso dall'atmosfera avrà inizialmente un elevato valore di GWP ma sul lungo periodo la sua importanza come gas serra diverrà sempre meno sensibile.

Così il metano ha un potenziale di 25 su 100 anni ma di 72 su 20 anni. L'esfluoruro di zolfo ha un potenziale di 22.888 su 100 anni, mentre quello su 20 è minore (16.300).

Il valore del GWP dipende da come la concentrazione del gas nell'atmosfera diminuisce col tempo. Ciò non è sempre noto con sicurezza, quindi i valori riportati nelle tabelle non vanno considerati esatti e possono variare con il tempo.

Anthropogenic global warming (AGW)

A causa dell'accumulo di energia vibrazionale sinora descritto, i gas presenti nell'atmosfera emettono radiazioni infrarosse in tutte le direzioni, compreso verso il basso, cioè verso la Terra.

In questo modo i GHG intrappolano il calore all'interno del sistema troposfera-superficie terrestre.

Questo fenomeno prende il nome di effetto serra, sebbene il suo meccanismo sia fondamentalmente diverso da ciò che accade in una serra vera e propria.

Quest'ultima infatti basa il suo funzionamento sull'isolamento dell'aria al proprio interno in modo che il calore non venga perso per convezione e conduzione.

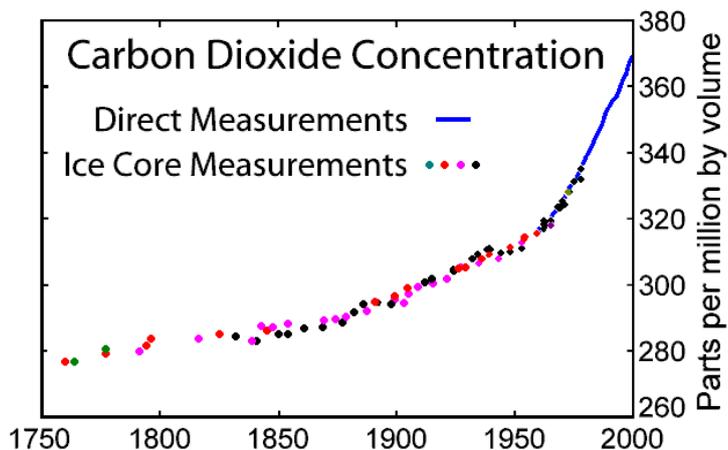
L'effetto serra fu scoperto da Joseph Fourier nel 1824 e gli studi furono portati avanti sperimentalmente da John Tyndall nel 1858 e da Svante Arrhenius nel 1896.

L'effetto serra è sempre esistito nell'atmosfera terrestre, con variazioni dovute alla diversa composizione dell'atmosfera stessa nel corso delle ere geologiche, ed ha reso possibili le condizioni per lo sviluppo della vita sulla terra e nei mari.

Quello che preoccupa attualmente è il rapido incremento dell'effetto serra e la sua conseguenza, il cosiddetto Anthropogenic global warming (AGW), un riscaldamento degli strati più bassi dell'atmosfera evidenziato dall'anomalo andamento delle temperature medie globali negli ultimi decenni.

A questo riscaldamento di origine antropica, oltre all'immissione di gas serra nell'atmosfera, contribuisce in maniera sensibile anche il mutamento nell'utilizzo del terreno (diminuzione delle aree forestali ed agricole a vantaggio dell'urbanizzazione e dell'industrializzazione).

Tranne gli alogenocarburi che sono completamente sintetici, la maggior parte dei gas serra vengono immessi nell'atmosfera sia da sorgenti naturali che da sorgenti antropiche.



L'analisi delle calotte polari (nel ghiaccio restano intrappolate bolle d'aria) forniscono dati sulla composizione dell'atmosfera negli ultimi 800.000 anni. Non si notano particolari variazioni della concentrazione di CO₂ e CH₄. Durante l'età pre-industriale la concentrazione di questi gas è dunque rimasta approssimativamente costante.

Accanto agli altri cambiamenti ambientali, a partire dal 1750 circa le attività umane hanno fatto aumentare la concentrazione atmosferica del diossido di carbonio e degli altri GHG.

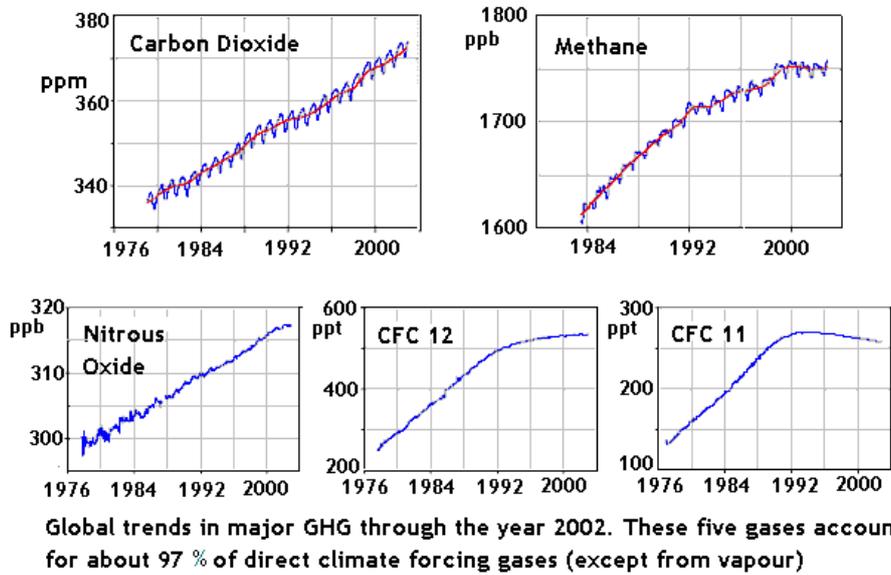
Attualmente queste concentrazioni sono circa 100 ppm più elevate rispetto ai livelli pre-industrializzazione.

Nello specifico le sorgenti di CO₂ sono 20 volte maggiori per cui i pozzi naturali (come la fotosintesi ad opera delle piante e del plancton e l'assorbimento da parte delle rocce) non sono più in grado di mantenere l'equilibrio. Per cui dopo essere rimasta per millenni compresa tra 260 e 280 ppm, la concentrazione dell'anidride carbonica nell'aria sta rapidamente aumentando.

Il primo aumento di 50 ppm ha richiesto circa 200 anni, dall'inizio della rivoluzione industriale al 1973. Per il secondo aumento di 50 ppm ci sono voluti invece solo 33 anni (dal 1973 al 2006).

Gli altri gas serra prodotti dalle attività umane mostrano un simile andamento per quanto riguarda sia la concentrazione che la velocità di accrescimento.

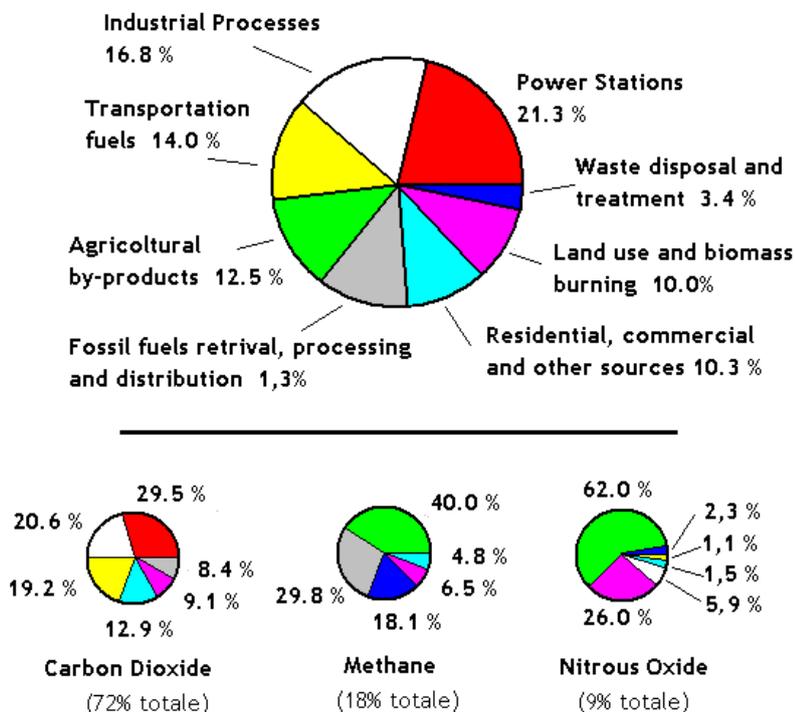
Gas	Preindustrial Level	Current Level	Increase since 1750
Carbon dioxide	280 ppm	387ppm	104 ppm
Methane	700 ppb	1745 ppb	1045 ppb
Nitrous oxide	270 ppb	314 ppb	44 ppb
CFC-12	0	533 ppt	533 ppt



Stato attuale della immissione dei gas serra

Dal sottostanti grafici possiamo comprendere quali sono le principali sogenti di gas serra al momento attuale (2008)

Annual Greenhouse Gas Emissions by Sector



La brusca accelerazione nelle emissioni di CO₂ a partire dal 2000 (più del 3% annuo ovvero più di 2 ppm annui) è attribuibile all'impennata del precedentemente declinante trend della "carbon intensity" (massa CO₂ emessa/massa di prodotto).

Benchè ancora i 3/4 delle emissioni di CO₂ sia ancora responsabilità dei paesi sviluppati, la Cina è stata responsabile della maggior crescita di emissioni in questo periodo.

Anche il calo di emissioni nei paesi dell'ex URSS dovuto al rimpiazzo di impianti obsoleti è cessato, a causa del completamento della sostituzione) per dar luogo ad un'inversione di tendenza causata dallo sviluppo economico.

L'emissione diretta delle industrie sta declinando a causa di un miglioramento costante nell'efficienza energetica della produzione e ad una maggior penetrazione dell'utilizzo di energia elettrica. Nell'Unione Europea i livelli sono circa stabili dal 1994.

In Asia i livelli atmosferici di CO₂ continuano ad aumentare a causa della continua espansione industriale che sta avendo luogo in questa parte del mondo, specialmente in Cina e India.

Si stima che al termine del periodo 2000-2010 la Cina avrà aumentato le sue emissioni di CO₂ di 600 megaton (il valore probabilmente sarà inferiore a causa dell'attuale crisi economica mondiale), in gran parte a causa della rapida costruzione di antiche centrali elettriche a carbone nelle province interne.

Si parla ormai di una "Asian brown cloud".

Gli USA hanno emesso nel 2005 il 16,3% in più di gas serra rispetto al 1990.

Nel 2006 il più grande produttore di CO₂, con 6200 megatonnes, è stata la Cina seguita immediatamente dagli USA con 5800 megatonnes. Se però si calcolano le emissioni pro capite, quelle degli Stati Uniti (che sono l'unico importante stato a non aver sottoscritto il protocollo di Kyoto) sono ancora 5 volte superiori a quelle cinesi.

Ruolo del vapore acqueo

Il GWP non viene di solito calcolato per il vapore d'acqua, nonostante esso abbia una grande influenza sull'assorbimento della radiazione IR, poichè non è possibile determinare la sua concentrazione del vapore nell'atmosfera in quanto essa dipende fortemente dalla temperatura dell'aria.

Il vapore d'acqua contribuisce con la maggior percentuale all'effetto serra, tra il 36% e il 66% per il vapore da solo e tra il 66% e il 85% quando si formano le nuvole.

La concentrazione atmosferica del vapore varia nelle diverse aree del pianeta, ma non è direttamente influenzata dalle attività umane tranne che su scala locale (es. irrigazione dei campi)

L'equazione di Clausius Clapeyron chiarisce che l'aria può contenere una maggiore quantità di vapore per unità di volume con l'aumento della temperatura.

Quindi ogni fenomeno di riscaldamento associato all'aumento degli altri gas serra provocherà anche l'aumento della concentrazione del vapore acqueo che aumenterà ulteriormente la temperatura. Si viene cioè a determinare un fenomeno di "feedback positivo".

Poiché il vapore acqueo, come detto, è il maggior responsabile dell'effetto serra è evidente che questo feedback è estremamente importante.

Il rischio di avere un effetto "runaway" sul riscaldamento globale è scongiurato dall'instaurarsi anche di "feedback negativi" (cioè quelli in cui l'aumento della concentrazione di GHG porta a una diminuzione di temperatura). Il principale di questi feedback negativi è l'aumento di irraggiamento di calore che si ha aumentando la Temperatura del corpo emittente. Di nuovo ricordiamo della legge di Stefan Boltzmann: l'irraggiamento aumenta con la quarta potenza di T.

Altre importanti considerazioni coinvolgono il fatto che la concentrazione di vapore acqueo nell'atmosfera terrestre varia considerevolmente nel tempo e nello spazio e che è l'unico fra i GHG ad essere presente anche nello stato solido e liquido, con frequenti passaggi di stato.

Tali considerazioni coinvolgono le nuvole, le correnti atmosferiche (dovute alle diverse densità o temperature di zone atmosferiche), assorbimento e il rilascio di energia cinetica molecolare quando l'acqua evapora o condensa e i fenomeni correlati alla pressione parziale del vapore.

Per esempio il rilascio del calore latente della pioggia nella ICTZ (*) guida la circolazione delle correnti atmosferiche, le nuvole variano i livelli di albedo e gli oceani forniscono con l'evaporazione il "raffreddamento" che abbassa l'effetto serra.

(*) ITCZ = Intertropical Convergence Zone

E' una cintura di bassa pressione che cinge la terra attorno all'equatore. E' formata dalle correnti umide ascensionali a sud e a nord dell'equatore. Queste regioni intertropicali hanno più di 200 giorni di pioggia all'anno.

Cambiamenti globali – impatti potenziali

Il riscaldamento globale antropogenico dovuto agli elevati livelli di GHG nell'atmosfera ha un sensibile impatto su molti sistemi fisici e biologici terrestri.

I cambiamenti in diversi fattori climatici avranno (e hanno) pesanti conseguenze su importanti settori delle attività umane (risorse idriche, industria, alimentazione, salute).

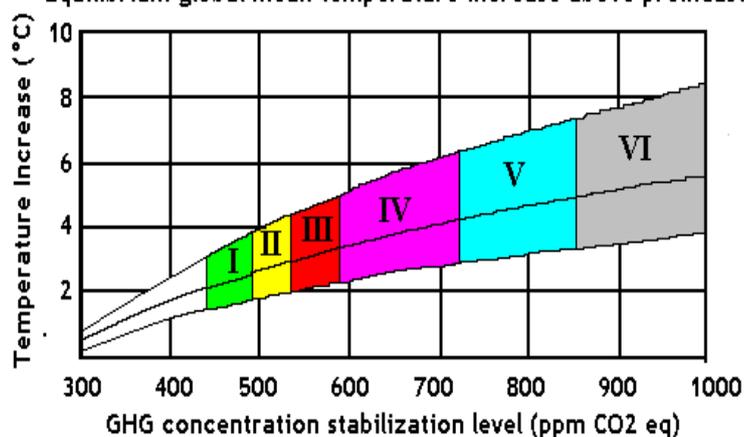
Come abbiamo già accennato parlando del vapore acqueo la questione è molto articolata e difficili sono le previsioni per il futuro del pianeta.

Si riscontrano in particolare:

- Difficoltà nell'elaborazione di credibili modelli di simulazione degli effetti su clima globale
- Incertezze relative alle fonti ed all'eliminazione dei gas
- Difficoltà nella simulazione dei "feedback" (amplificazione o smorzamento effetti)
- Dipendenza delle emissioni dalle fluttuazioni dell'economia mondiale
- Effettiva efficacia degli interventi di mitigazione

Si possono disegnare diversi scenari per le future variazioni di temperatura sul pianeta.

Equilibrium global mean temperature increase above preindustrial



Previsioni della variazione di temperatura globale in funzione dei futuri livelli di GHG presenti nell'atmosfera. Le zone da I (minimi) a VI (massimi) si riferiscono a diversi scenari di evoluzione per il controllo delle emissioni. La linea centrale rappresenta la temperatura media delle previsioni, quella superiore la massima, l'inferiore la minima

Le discussioni quindi sulla questione sono ancora ampie e ben lontane dal concludersi. Riportiamo qui di seguito solo schematicamente alcuni punti centrali del problema (senza addentrarci nelle questioni economiche e sociali).

Effetti diretti del riscaldamento

- Innalzamento livello dei mari
- Scioglimento ghiacciai
- Espansione termica
- Mutamenti climatici
- Diminuzione tempi di ritorno eventi estremi
- Modifiche cicli idrologici
- Sconvolgimento assetti risorse idriche
- Alterazione ecosistemi
 - naturali
 - artificiali

Feedbacks

- Incremento T → incremento vapor d'acqua → incremento T (H₂O gas serra)
- Scioglimento ghiacci e neve → minor riflettività superficie → riduzione albedo → incremento T
- Incremento T → diminuzione solubilità CO₂ oceani → aumento concentrazione CO₂ atmosferica → incremento T
- Incremento T → aumento fotosintesi oceanica → diminuzione CO₂
- Incremento T → aumento fotosintesi vegetale → diminuzione CO₂
- Aumento T → riduzione umidità terreno → riduzione attività biologica → aumento CO₂

Interventi di mitigazione

Naturalmente c'è la possibilità (anche se non sempre la volontà) di arginare questo riscaldamento antropico. Elenchiamo alcuni settori in cui esistono possibilità di intervento

- Riduzione delle emissioni nella produzione di energia elettrica
 - risparmio energetico
 - efficienza di produzione energia
 - energie rinnovabili
 - energia da biomasse
 - energia nucleare (?)
 - variazioni del mix di combustibili
- Interventi sulle attività di combustione
 - Riduzione perdite durante estrazione e trasporto combustibile
 - 80-90% riduzione perdite metano da estrazione carbone con tecnologie innovative
 - 80% riduzione perdite metano da reti distribuzione
 - Recupero gas di coda (CH₄) da estrazione petrolio con produzione elettricità in loco e/o produzione gas liquefatto (autotrazione)
 - Incremento efficienza di conversione energia (cicli combinati, cogenerazione: - efficienza media dal 30% al 45%-50% - incentivazione fiscale tecnologie di produzione energia più efficienti)
 - Variazione mix combustibili (carbone gas naturale = -40-50% emissioni)
 - Energie rinnovabili (eolica, solare, idroelettrico su piccola scala)
 - Energia da biomasse
- Interventi su Attività industriali
 - Riduzione intensità energetica (Energia/Massa Prodotto)
 - Adozione tecnologie e/o processi innovativi ad elevata efficienza riducendo i costi 25% emissioni rispetto al 1990 in paesi industrializzati
- Riscaldamento civile
 - Adozione tecnologie ad elevata efficienza di conversione

Risparmio energetico convenienza economica periodi di "payback" inferiori a 4-5 anni
Riduzione consumi (isolamento termico, criteri costruttivi più efficienti)

- Riduzione delle emissioni nel settore trasporti
 - Nuove tecnologie per ridurre consumi
 - Materiali leggeri
 - Miglioramento organi trasmissione
 - Miglioramento tecnologie motoristiche
 - Variazione combustibile [gas liquefatti (GPL), etanolo, metanolo (biomasse)]
 - Variazione tipologia apparato propulsivo (trazione elettrica)
 - Miglioramenti programmi ispezione e manutenzione,
 - Ottimizzare gestione traffico, incentivazione trasporto pubblico
 - Adozione di sistemi "intelligenti" computerizzati)

- Interventi di mitigazione "CO₂ sequestration"
 - Impianti alimentati mediante combustibili fossili che generano vettori energetici puliti (idrogeno, elettricità e calore) e, invece di rilasciare in atmosfera la CO₂ generata, la rendono disponibile come flusso a sé stante, pronto per lo stoccaggio di lungo periodo
 - Stoccaggio CO₂ in oceani, terreni acquiferi, pozzi esausti

- Settore agricoltura
 - Ridurre deforestazione
 - Controllare espansione agricoltura ed allevamenti bestiame
 - Migliorare produttività agricola esistente
 - Riduzione richieste legname
 - Incrementare riforestazione
 - Variazione mangimi bestiame (riduzione CH₄)
 - Miglioramento irrigazione ed applicazione fertilizzanti in risaie
 - Tecniche innovative di fertilizzazione
 - Incremento assimilazione azoto riduzione emissioni N₂O

Protocollo di Kyoto

The Kyoto Protocol is an international environmental treaty produced at the United Nations Conference on Environment and Development (UNCED), informally known as the Earth Summit, held in Rio de Janeiro, Brazil, from 3–14 June 1992.

The treaty is intended to achieve "stabilization of greenhouse gas concentrations in the atmosphere at a level that would prevent dangerous anthropogenic interference with the climate system".

The Kyoto Protocol establishes legally binding commitments for the reduction of four greenhouse gases (carbon dioxide, methane, nitrous oxide, sulphur hexafluoride), and two groups of gases (hydrofluorocarbons and perfluorocarbons) produced by industrialized nations, as well as general commitments for all member countries.

According to article 25 of the protocol, it enters into force "on the ninetieth day after the date on which not less than 55 Parties to the Convention, accounting in total for at least 55% of the total carbon dioxide emissions for 1990, have deposited their instruments of ratification, acceptance, approval or accession."

The ratification by Russia on 18 November 2004 satisfied those clauses and brought the treaty into force, effective since 16 February 2005. As of 2008, 183 parties have ratified the protocol, which was initially adopted for use on 11 December 1997 in Kyoto, Japan.

U.S.A. is the only big country not to have ratified the protocol yet.

Under Kyoto protocol, industrialized countries agreed to reduce their collective GHG emissions by 5.2% compared to the year 1990. National limitations range from 8% reductions for the European Union and some others to 7% for the United States, 6% for Japan, and 0% for Russia.

Note that, compared to the emissions levels that would be expected by 2010 without the Protocol, this limitation represents a 29% cut.

Kyoto is a 'cap and trade' system. The protocol imposes national caps on the emissions of countries but includes defined "flexible mechanisms" such as Emissions Trading, the Clean Development Mechanism and Joint Implementation to allow economies to meet their greenhouse gas emission limitations by purchasing GHG emission reductions credits from elsewhere, through financial exchanges and projects that reduce emissions in different countries.

In practice this means that non-developed economies have no GHG emission restrictions, but have financial incentives to develop GHG emission reduction projects to receive "carbon credits".

Developed nations with efficient, low GHG-emitting industries, and high prevailing environmental standards to purchase these carbon credits on the world market instead of reducing greenhouse gas emissions domestically.

The United Nations Framework Convention on Climate Change agreed to a set of a "common but differentiated responsibilities." The parties agreed that the largest share of historical and current global emissions of greenhouse gases has originated in developed countries;

Per capita emissions in developing countries are still relatively low, and the share of global emissions originating in developing countries will grow to meet their social and development needs.

In other words, China, India, and other developing countries were not included in any numerical limitation of the Kyoto Protocol because they were not the main contributors to the greenhouse gas emissions during the pre-treaty industrialization period. However, even without the commitment to reduce emissions according to the Kyoto target, developing countries do share the common responsibility by minimizing the impacts of their development..

The European Union produces around 22% of global greenhouse gas emissions, and has agreed to a cut, on average, by 8% from 1990 emission levels.

The EU has consistently been one of the major nominal supporters of the Kyoto Protocol, negotiating hard to get wavering countries on board.

Quotas were introduced in six key industries: energy, steel, cement, glass, brick making, and paper/cardboard.

There are also fines for member nations that fail to meet their obligations, starting at €40/ton of carbon dioxide in 2005, and rising to €100/ton in 2008.

Current EU projections suggest that by 2008 the EU will be at 4.7% below 1990 levels.

On 10 January 2007, the European Commission announced plans for a European Union energy policy that have been called "20-20-20". All the member nations are required, by 2020, to spare 20 of energy, to produce 20% of energy using renewable sources and to cut 20% of their CO2 emissions.

Increase in greenhouse gas emission since 1990

Country	Burden sharing of Kyoto target	Projections for 2010	Gap
Austria	-13,0 %	+14,8 %	27,8 %
Belgium	- 7,5 %	+1,2 %	8,7 %
Denmark	- 21,0 %	+4,2 %	25,2 %
France	0.0 %	+6.4 %	6,4 %
Germany	-21,0 %	- 19,8 %	1,2 %

Greece (*)	+25,0 %	+34,7 %	9,7 %
Italy	- 6,5 %	+ 13,9 %	20,4 %
United Kingdom	+15,0 %	+51,3 %	35,3 %
Sweden	+ 4,0 %	-1,0 %	- 5,0%
United Kingdom	- 12,5 %	- 18,8 %	- 6,3 %
EU-15	- 0.4 %	+ 7,6 %	7,4 %

(*) Greece was excluded from the Kyoto Protocol on Earth Day (22 April 2008) due to unfulfilled commitment of creating the adequate mechanisms of monitoring and reporting emissions, which is the minimum obligation, and delivering false reports by having no other data to report.

Below is a table of the changes in CO₂ emission of some countries

Country	Change in greenhouse gas Emissions (1992-2007)
India	+103%
China	+150%
United States	+20%
Russian Federation	-20%
Japan	+11%
Worldwide Total	+38%

Comparing total greenhouse gas emissions in 2004 to 1990 levels, the U.S. emissions were up by 15.8%, with irregular fluctuations from one year to another but a general trend to increase.

At the same time, the EU group of 23 (EU-23) Nations had reduced their emissions by 5%.

In addition, the EU-15 group of nations reduced their emissions by 0.8% between 1990 and 2004, while emission rose 2.5% from 1999 to 2004.

As of year-end 2006, the United Kingdom and Sweden were the only EU countries on pace to meet their Kyoto emissions commitments by 2010.

While UN statistics indicate that, as a group, the 36 Kyoto signatory countries can meet the 5% reduction target by 2012, most of the progress in greenhouse gas reduction has come from the stark decline in Eastern European countries' emissions after the fall of communism in the 1990s.

Kyoto is a first step. The protocol left several issues open to be decided later by the so called Conferences of Parties (COP). The last one (COP13) was held in Bali in December 2007.

In the non-binding 'Washington Declaration' agreed on 16 February 2007, Heads of governments of G13 agreed in principle on the outline of a successor to the Kyoto Protocol.

They envisage a global cap-and-trade system that would apply to both industrialized nations and developing countries, and hoped that this would be in place by 2009.

There is an argument that the use of per capita emissions as a basis in the following Kyoto-type treaties can reduce the sense of inequality among developed and developing countries alike, as it can reveal inactivities and responsibilities among countries.

On 7 June 2007, leaders at the 33rd G8 summit agreed that the G8 nations would 'aim to at least halve global CO₂ emissions by 2050'. The details enabling this to be achieved would be negotiated by environment ministers within the United Nations Framework Convention on Climate Change in a process that would also include the major emerging economies.

The 2008 Conference was held in December 2008 in Poznań, Poland and the 2009 Conference is scheduled to be held in December 2009 in Copenhagen, Denmark.

Ma....

15 ottobre 2008, Poznan (articolo da "La Repubblica")

L' Italia chiederà oggi, durante il vertice europeo, una maggiore flessibilità sui tempi di applicazione delle misure del pacchetto contro il cambiamento climatico. Ma la commissione Ue ha già fatto sapere di non volerla concedere, il presidente José Manuel Durao Barroso ha dichiarato ieri: «Sugli obiettivi non è possibile nessuna flessibilità. Usiamo tutta la flessibilità possibile per applicarli, ma quegli obiettivi vanno rispettati». I target approvati all' unanimità dai 27 prevedono, entro il 2020, una riduzione del 20% di emissioni di gas-serra rispetto ai livelli del 1990, un aumento del 20% della produzione di elettricità da fonti rinnovabili e un incremento del 20% dell' efficienza energetica.

Barroso ha dichiarato che «La crisi finanziaria non ha ridotto la minaccia del cambiamento climatico la lotta al surriscaldamento non è un lusso e neppure un digestivo che si può scegliere di prendere oppure no. Salvare il Pianeta non è un optional».

Invece proprio su questo punto in Italia c'è pieno accordo tra governo e il mondo imprenditoriale.

Confindustria ha inviato una nota al governo in cui afferma che «il solo sistema industriale italiano sarebbe chiamato a pagare una nuova tassa superiore ai 20 miliardi di euro all' anno. Occorre scongiurare rischi forti di delocalizzazione e di cancellazione di centinaia di migliaia di posti di lavoro». Di qui la richiesta al presidente del Consiglio di «un decisivo intervento sul pacchetto sull' energia e sui cambiamenti climatici» per sospenderlo fino al superamento dello stato di crisi dell' economia. In particolare preoccupano Confindustria le scelte sul settore auto «che penalizzano soprattutto i produttori di autovetture di piccole e medie dimensioni. Se attuate, arrecherebbero un danno rilevante soprattutto all' industria italiana».

Consumi di energia elettrica in Italia nel 2005 per settori:



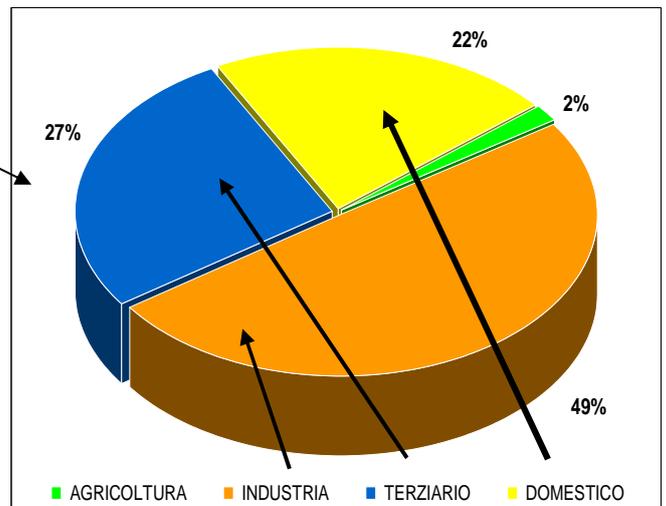
Lavastoviglie da 1.5 kW: 900 kWh/a
450 kg CO2 anno



Ferro da stiro 300 kWh/a
150 kg CO2 anno

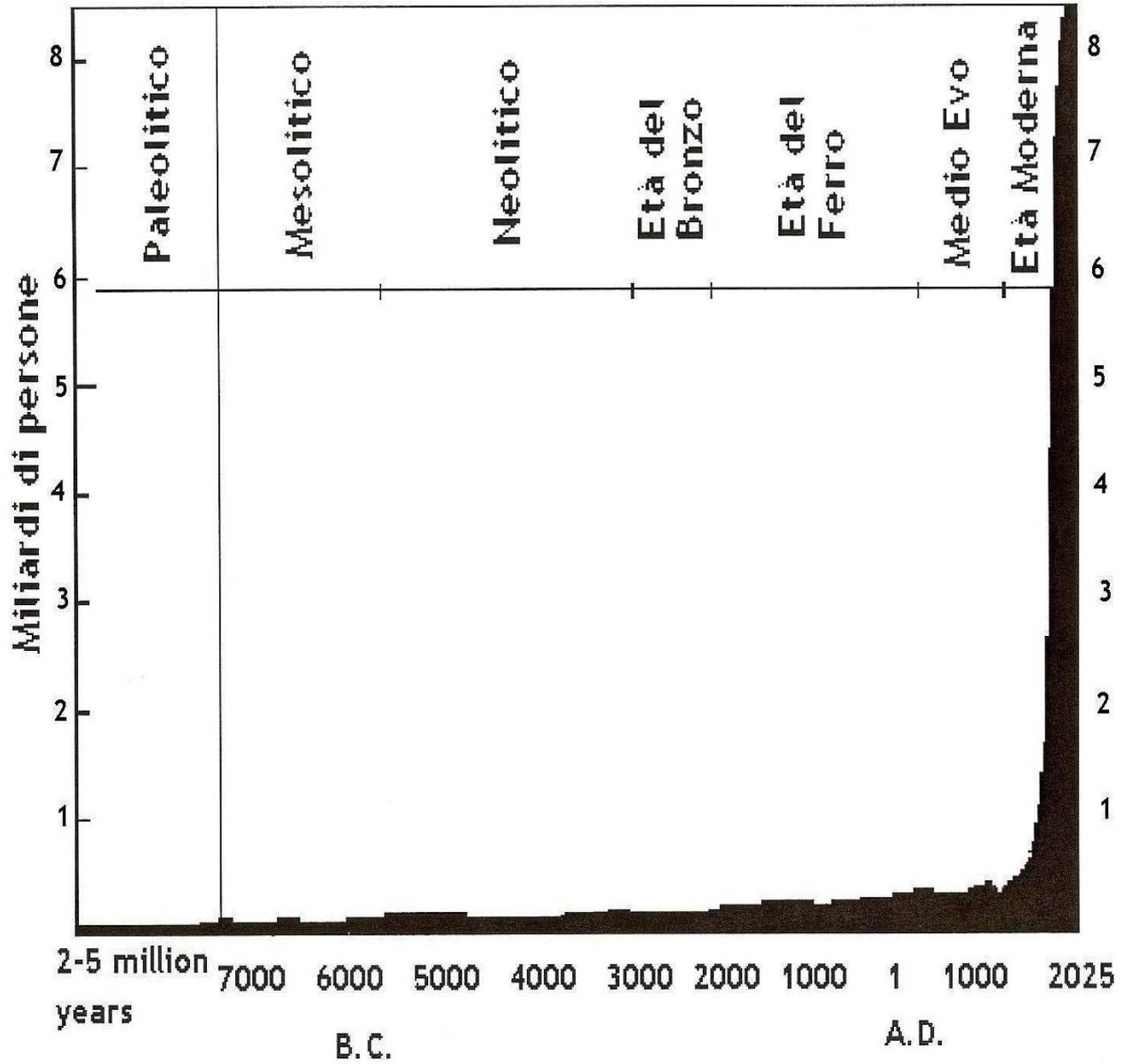


Frigido da 300 W: 1'000 kWh/a
500 kg CO2 anno



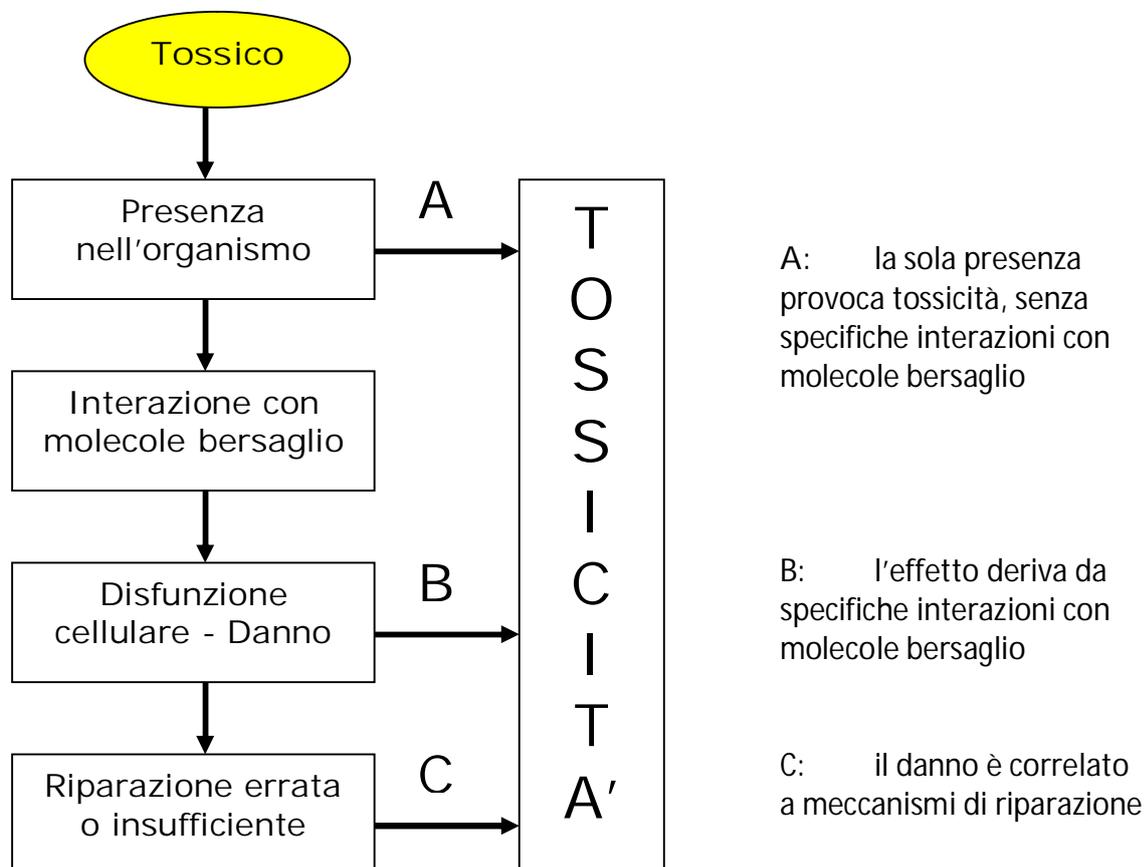
Stand-by e trasformatori
consumo: 420 kWh/anno
Produzione CO2: 120 kg/a

World population growth through history



Azione Tossica delle Sostanze

L'azione che le sostanze tossiche (xenobiotici) svolgono provocando danni alla cellula si può ricondurre a una ristretta tipologia di meccanismi



Presenza nell'organismo (meccanismo A)

Il meccanismo A è solitamente legato all'attivazione di reazioni enzimatiche da parte della sostanza tossica. Queste reazioni possono portare a:

- **Formazione di Elettrofilii**
(Sono prodotti spesso in reazioni catalizzate da monoossigenasi (es. P450) o in reazioni di ossidazione e riduzione di metalli. Gli elettrofilii, essendo molecole povere di elettroni, tendono a combinarsi con macromolecole nucleofile (es. DNA, emoglobina – molecole ricche di N amminico).
- **Formazione di Nucleofili**
(Sono prodotti più raramente. Esempi possono essere molecole ricche di elettroni come ad es. il CO formato nel processo di dealogenazione ossidativa del dicloro metano oppure il CN⁻ formato dai batteri intestinali).
- **Formazione di Radicali**
(Sono molecole o frammenti di esse con uno o più elettroni spaiati nell'orbitale esterno. Instabili ed altamente reattivi, tendono a reagire con altre molecole per accoppiare l'elettrone spaiato e raggiungere la stabilità. I radicali possono essere formati tramite meccanismi diversi [vedi sotto]).
- **Formazione di Sostanze Red-ox attive**
(Es. i nitriti formati dai nitrati nell'intestino ad opera di batteri - portano alla formazione di metemoglobina (emoglobina ossidata) oppure il Cr(VI), che può essere ridotto a Cr(V) da Acido ascorbico e flavine NADPH-dipendenti con conseguente formazione di OH^{*}).

I radicali liberi possono essere generati dagli xenobiotici con meccanismi diversi:

a) Per accettazione di elettroni da una riduttasi (es. l'erbicida Paraquat – PQ⁺⁺)

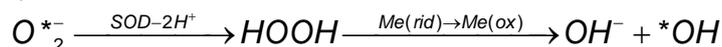


b) Per dealogenazione riduttiva (es. tetracloruro di carbonio)



c) Composti nucleofili come fenoli, idrochinoni, idrazine, tioli possono cedere elettroni in reazioni catalizzate dalle perossidasi, generando radicali

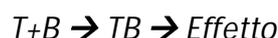
d) Durante la reazione di Fenton catalizzata da metalli di transizione come: Fe(II), Cu(II), Cr(V), Ni(II), Mn(II)



Interazione con molecola bersaglio (meccanismo B)

La tossicità è determinata dall'interazione dello xenobiotico con una molecola bersaglio, segue una reazione che determina alterazioni della molecola bersaglio.

Queste alterazioni causano poi disfunzioni a diversi livelli (molecola, organulo cellulare, cellula, tessuto, organo, organismo)



Le interazioni con le molecole bersaglio possono essere di tipi diversi:

1 - Formazione di Legami Non covalenti:

Legami dipolari, ponti idrogeno o legami ionici.

Questi legami possono generalmente essere reversibili e avvengono con recettori di membrana o intracellulari per sostanze endogene (ormoni, neurotrasmettitori). Esempio particolare il legame delle TCDD, IPA ecc col il recettore citosolico AhR

2 – Formazione di Legami Covalenti:

Sono dati dall'interazione di sostanze elettrofile e cationi radicalici con macromolecole nucleofile (proteine, acidi nucleici); di radicali neutri come OH^{*} e Cl₃COO^{*} con atomi di C dei lipidi e delle basi del DNA; di Nucleofili come CN⁻, CO, H₂S con le emoproteine.

Generalmente queste interazioni sono irreversibili.

La formazione di un legame covalente con macromolecole dipende dalla reattività dei metaboliti elettrofilici ma anche dalla loro lipofilità o idrofilicità. Si legano a gruppi solfidrici o amminici delle proteine e a gruppi con N e O degli acidi nucleici.

Esempi di alcuni legami covalenti di xenobiotici attivati da biotrasformazioni sono:

- Gli epossidi di etilene alogenati (es. cloruro di vinile) ai gruppi SH di proteine e a guanina, adenina e citosina del DNA.
- L'ossido di etilene ai gruppi istidinici delle proteine (emoglobina) e al DNA.
- I metaboliti chinonici del benzene ai gruppi SH delle proteine in addizione 1,4.
- Le ammine aromatiche al residuo cisteinico di sieroproteine e al C8 della guanina nel DNA.
- Il radicale triclorometilico degli idrocarburi tetraclorurati al P450

3 - Estrazione di H:

Esempi

- I radicali neutri estraggono H da tioli (R-SH) producendo radicali R-S^{*} che possono essere ossidati a R-SOH o a disolfuri (RS-SR);
- L'OH^{*} rimuove H da i gruppi -CH₂ di aminoacidi e proteine trasformandoli in gruppi carbonilici che possono interagire con le ammine (alterazione per cross-linking di DNA e proteine);
- Estrazione di H da acidi grassi (perossidazione lipidica)

4 - Trasferimento di e⁻:

Esempio

Nitriti, fenoli, idrossilammina ossidano Fe(II) a Fe(III) nell'emoglobina

5 - Reazioni enzimatiche:

Tossine di origine animale, vegetale, micotica o batterica possono produrre reazioni enzimatiche specifiche come

- Frammentazione dei ribosomi;
- Frammentazione di proteine strutturali;
- Attivazione di G-proteine;
- Fosforilazione o defosforilazione di proteine e altre macromolecole.

Le molecole bersaglio

All'interno della cellula i bersagli delle sostanze tossiche possono essere di due tipi

• bersagli cellulari :

- nucleo
- mitocondri
- membrana

• bersagli molecolari

- proteine
- coenzimi
- acidi nucleici
- lipidi

Tutte le molecole endogene potenzialmente possono essere il bersaglio, però generalmente lo sono macromolecole come proteine e acidi nucleici .

L'interazione diretta con ATP e cofattori è rara. Per essere bersaglio di xenobiotici la molecola endogena deve:

- Possedere reattività e conformazione sterica che consentano l'interazione;
- Essere in un sito accessibile;
- Avere una funzione critica.

Gli effetti sulla molecola bersaglio comprendono:

- Distruzione o frammentazione della molecola
 - Formazione di radicali liberi
 - Perossidazione
 - Idrolisi
- Disfunzione
 - Attivazione della molecola bersaglio mimando il ligando endogeno (es. gli xenormoni);
 - Inibizione della funzione (es. chiusura / apertura di canali ionici ad opera di insetticidi clororganici)
 - Inibizione enzimatica (es. insetticidi organo fosforici)
 - Formazione di addotti che distorcono la struttura della molecola bersaglio
 - Alterazione dello stato di polimerizzazione di proteine citoscheletriche
 - Blocco del trasporto di elettroni nella catena ossidativa mitocondriale
- Formazione di neoantigeni
 - alterazioni proteiche spesso indotte da nucleofili (ammine aromatiche, idrazine, tioli) possono evocare risposte immunitarie.

Gli effetti sulle cellule bersaglio

Naturalmente l'effetto sulle cellule dell'interazione fra la molecola tossica e il bersaglio dipende dal ruolo svolto da quest'ultimo all'interno della cellula. Si possono avere

- Alterazione dell'attività di cellule eccitabili (nervose, muscolari, cardiache) attraverso alterazioni di
 - Funzionalità del recettore
 - Propagazione del segnale

- Processi di terminazione del segnale
- Concentrazione del Neurotrasmettitore(NT)

Esempi comuni di sostanze in grado di provocare questi effetti sono: veleni di serpenti, insetticidi organoclorurati e fosforici

- Interferenza con acidi nucleici attraverso:
 - intercalazione o alchilazione con omologhi delle basi e conseguente interferenza nella duplicazione dei DNA
 - interferenza con la trascrizione (es. antibiotici)
 - misreading ovvero interferenza nella lettura dell'informazione contenuta nell'RNAm (es. streptomicina)
 - interferenza nella sintesi degli acidi nucleici
 - interferenza nella sintesi delle proteine

Le sostanze che agiscono con gli acidi nucleici sono quasi sempre mutagene e possono portare anche a carcinogenesi, teratogenesi e immunosoppressione

- Alterazioni della permeabilità di membrana
 - blocco o apertura dei canali ionici generalmente operata da tossine animali e vegetali (es piretro)
 - perossidazione dei lipidi di membrana provocata da sostanze che promuovono la formazione di radicali liberi (es. paraquat)

- Alterazione della sintesi di ATP

Gli xenobiotici che alterano la sintesi di ATP possono agire in diversi modi:

- Inibitori della disponibilità di H per la catena ossidativa mitocondriale (es: gli inibitori della glicolisi o gli inibitori dell'ossidazione di acidi grassi o del piruvato)
- Inibitori di trasporto di elettroni nella catena ossidativa mitocondriale (es: bloccanti del complesso I, III, o IV come CN)
- Sostanze che riducono la disponibilità del O₂ (CO, nitriti)
- Inibitori della fosforilazione dell'ADP (es DDT)

- Interferenza con processi biochimici essenziali

Tali processi includono

- Inibizione enzimatica.

L'inibizione enzimatica irreversibile generalmente avviene per legame covalente (es. il legame dei metalli con i gruppi --SH). L'inibizione enzimatica reversibile è operata da sostanze chimicamente simili al substrato naturale (NB: ricordare quanto studiato sulla cinetica enzimatica).

Es. di sintesi letale: nel ciclo di Krebs l'acido fluoroacetico si sostituisce all'acido acetico, dando origine all'acido fluorocitrico che blocca l'enzima aconitasi responsabile della conversione dell'ac. citrico in isocitrico.

- Sequestro di metalli essenziali

Può avvenire tramite la loro sostituzione con Pb, Hg, Cd, oppure con l'alterazione del loro stato ossidativo. Anche i chelanti possono essere tossici per sequestro di metalli essenziali. In molti sistemi enzimatici i metalli agiscono da cofattori (es. il Fe è essenziale per i citocromi), il loro sequestro inibisce l'azione degli enzimi.

- Alterazione della sintesi proteica a livello ribosomiale

Alcuni amminoacidi possono essere sostituiti con loro analoghi. Ciò può provocare un'alterazione della struttura terziaria della proteina. Alcuni fungicidi e antibiotici sono in grado di rendere possibile questa azione.

- Inibizione del trasporto di elettroni lungo la catena ossidativa mitocondriale (cianuro, fungicidi)
- Disaccoppiamento delle fosforilazione ossidativa (DNP)
- Alterazione dell'omeostasi calcica.

Basse concentrazioni di Ca⁺⁺ intracellulari sono mantenute da meccanismi attivi che pompano il Ca⁺⁺ fuori dalla cellula. Alcuni tossici possono aumentare il calcio intracellulare ad es. aprendo pori nella membrana cellulare (es. Metilmercurio)

- Blocco delle proteine respiratorie

CN⁻, CO si legano al Fe dell'emoglobina formando complessi stabili che impediscono il trasporto delle molecole di ossigeno.

- Alterazione di sistemi complessi

Ad es. il Sistema Immunitario, la liberazione di istamina (allergie), i processi riproduttivi, i sistemi ormonali

- CARCINOGENESI CHIMICA [vedi il paragrafo specifico in fondo a questo capitolo]

Tossicità da fallimento di meccanismi riparativi (Meccanismo C)

Nelle cellule esistono meccanismi di riparazione che operano a diversi livelli.

Esistono vie metaboliche che eliminano nucleofili, elettrofili, radicali liberi e le tossine proteiche prima che facciano danni.

Esistono anche meccanismi che ripristinano la struttura originale di proteine, lipidi, e acidi nucleici, eliminando legami impropri.

Ricordiamo anche che molti tessuti sono in grado di ripararsi tramite l'eliminazione di cellule alterate (apoptosi = morte programmata della cellula), basti pensare alla cute.

Spesso però questi meccanismi non riescono a proteggere contro il danno, ciò accade quando:

- 1) Il danno supera le capacità di riparazione.
Ad es. le proteine tioliche (R-SH) vengono ossidate più rapidamente (R-S-S-R) di quanto possano essere ridotte dai meccanismi riparativi
- 2) Vengono consumati gli enzimi e i cofattori coinvolti nella riparazione
Ad es. riparare la perossidazione lipidica esaurisce l'alfa-tocoferolo
- 3) La riparazione stessa induce tossicità
Ad es. l'eccessivo consumo di NADH nella riparazione delle proteine tioliche può compromettere la fosforilazione ossidativa e portare a una carenza di ATP

Carcinogenesi Chimica

Viene definita "carcinogeno chimico" una sostanza che induce neoplasia (ovvero una crescita aberrante di nuove cellule).

Tale induzione può considerarsi accertata quando:

1. Si verifica un aumento di incidenza di tumori endemici
2. Si verifica una comparsa precoce di tali tumori
3. Si verifica la comparsa di tumori normalmente non presenti nella specie
4. Si verifica la comparsa di più tipi di tumori nello stesso individuo

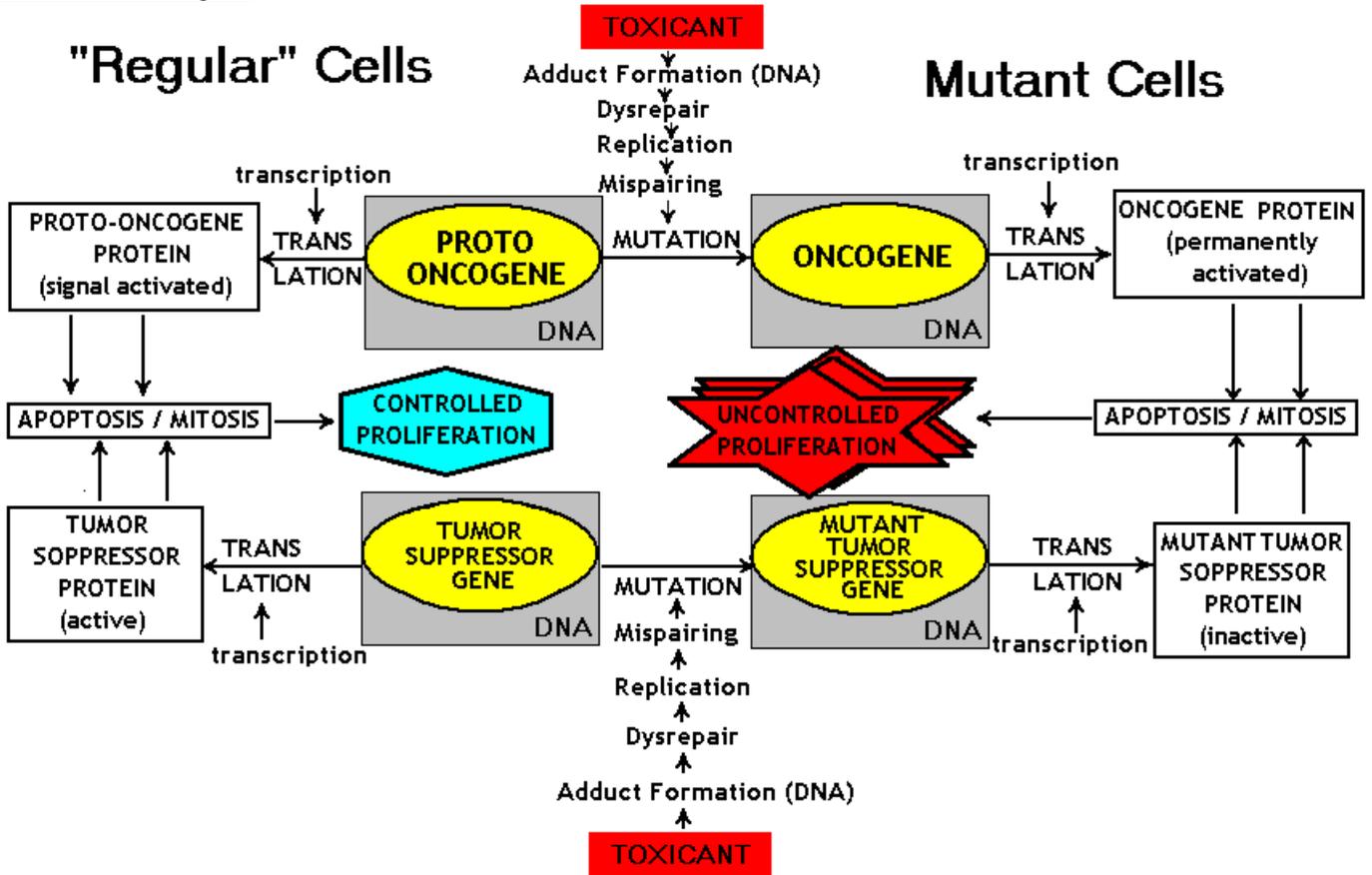
L'effetto carcinogenico presenta delle notevoli peculiarità rispetto agli altri effetti tossici

- È cellularmente ereditabile
- È cumulativo e dilazionato nel tempo
- L'assunzione di una grande dose di carcinogeno in una sola esposizione è spesso meno efficace rispetto all'assunzione della stessa dose frazionata in più esposizioni dilazionate nel tempo
- Il meccanismo d'azione è centrato sulle alterazioni genetiche
- In molti casi non è identificabile la soglia di non effetto

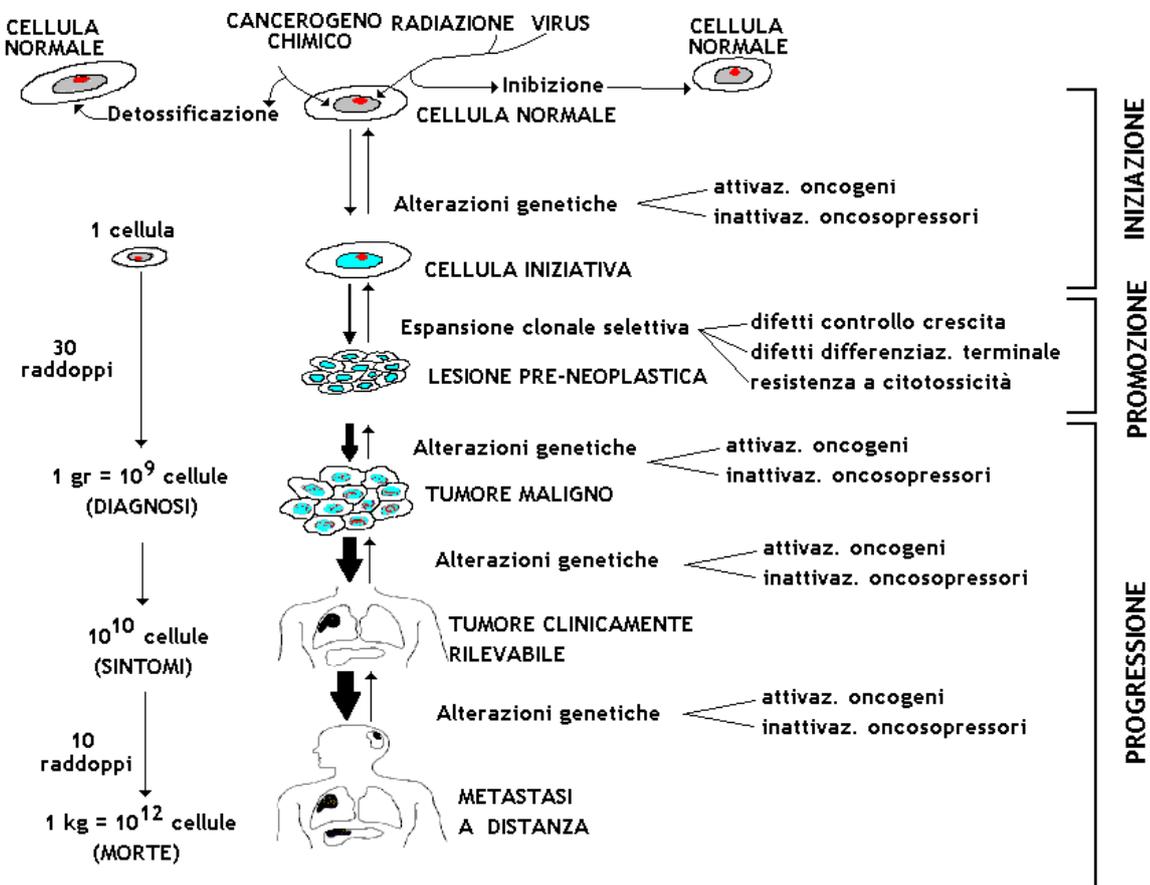
I carcinogeni chimici si classificano in relazione al loro meccanismo d'azione negli stadi di sviluppo della carcinogenesi

- Agente iniziatore: carcinogeno incompleto capace solo di iniziare cellule normali
- Agente promotore: capace di causare l'espansione di cloni di cellule iniziate
- Agente progressore: capace di trasformare cellule iniziate o quelle nello stadio di promozione in cellule potenzialmente maligne
- Carcinogeno completo: agente capace di indurre cancro partendo da cellule normali, che possiede contemporaneamente proprietà di agente iniziatore, promotore e progressore

Azione del carcinogeno



Evoluzione del tumore



ROS (Reacting Oxygen Species)

I ROS sono le specie radicaliche (o generatrici di radicali) a maggior diffusione nell'organismo.

Questi possono formarsi spontaneamente:

- per reazione diretta dell'ossigeno molecolare con cationi (generalmente ferro, ma anche zinco e rame) non chelati presenti nel circolo sanguigno, nell'interstizio cellulare o nei fluidi intracellulari.
- enzimaticamente, mediante l' NADPH ossidasi, per poi andare incontro ad una serie di reazioni biochimiche.

I principali ROS sono

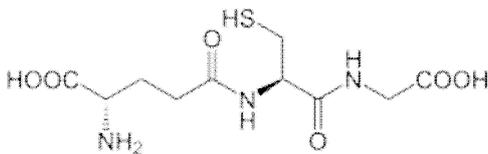
- anione superossido $[O_2^-]$
- radicale idroperossido $[*O-OH]$
- acqua ossigenata $[HO-OH]$
- radicale ossidrilico $[*OH]$

Essi sono causa di danni cellulari di varia natura, ad esempio sui globuli rossi arrivano a causare emolisi (ovvero rottura delle cellule) agendo principalmente sugli acidi grassi che formano i lipidi di membrana. Dall'azione degradante dei radicali liberi possono essere colpite anche le proteine cellulari, dando origine ad aminoacidi modificati (diidrossifenilalanina, ditirosina...), come anche gli acidi nucleici - soprattutto nei mitocondri -, formando basi azotate alternative (8-ossiguanina, 5-idrossimetiluracile...).

Fortunatamente esistono delle barriere contro il danno ossidativo: sono i sistemi scavenger (lett. spazzino) che consistono in una serie di enzimi atti all'arresto della cascata di reazioni dei radicali:

- la superossido dismutasi (SOD), che converte il superossido in perossido di idrogeno;
- la catalasi, che demolisce l'acqua ossigenata in acqua ed ossigeno molecolare;
- la glutazione perossidasi, che spazza via i perossidi a spese del glutazione.

Antiossidanti



Il glutatione o GSH è un tripeptide da cisteina, glicina e acido glutammico.

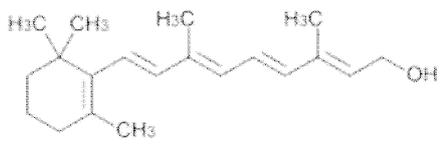
È un forte antiossidante, uno dei più importanti tra quelli che l'organismo è in grado di produrre. Agisce formando, per ossidazione, un dimero con ponte disolfuro (GSSG).

Rilevante è la sua azione sia contro i radicali liberi sia contro molecole come perossido di idrogeno, nitriti, nitrati, benzoati e altre. Svolge un'importante azione nei globuli rossi, proteggendo tali cellule da pericoli ossidativi che causerebbero l'emolisi.

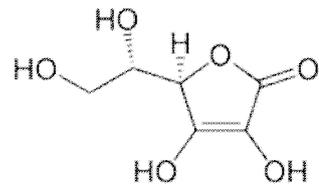
Essenziale per il suo funzionamento è il NADPH. Tale molecola è un derivato della vitamina PP (acido nicotinico) e funziona da cofattore ossido-riduttivo dell'enzima glutazione reduttasi (o GSR). L'enzima rigenera il glutatione ossidato (o GSSG) attraverso gli elettroni ceduti dal NADPH, che vengono trasferiti sul GSSG riducendo questo a glutatione ridotto (o GSH).

Il glutatione trova anche impiego come tampone nei casi di avvelenamento da metalli pesanti (come mercurio, cadmio, piombo, ecc.), dato che con questi ioni tossici forma dei solfuri facilmente eliminabili dall'organismo.

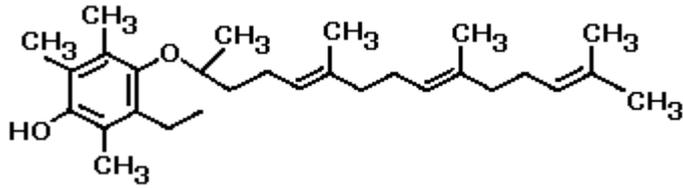
Tra gli altri più efficaci composti organici anti-ossidanti presenti nel corpo umano vanno considerate alcune vitamine: la vitamina A (retinolo, prodotto di scissione del β -carotene), la vitamina C (acido ascorbico) e la vitamina E (α - o γ -tocoferolo)



retinolo (vitamina A)



acido ascorbico (vitamina C)



α -tocoferolo (vitamina E)

Inquinamento Indoor

Si definisce inquinamento indoor "la presenza nell'aria di ambienti confinati di contaminanti fisici, chimici e biologici non presenti naturalmente nell'aria esterna di sistemi ecologici di elevata qualità" (Ministero dell'Ambiente Italiano, 1991).

Negli ultimi trenta anni è stata prestata particolare attenzione alla riduzione dell'inquinamento outdoor, ma solo recentemente la comunità scientifica internazionale si è occupata della contaminazione dell'aria negli ambienti chiusi. Se consideriamo che l'uomo trascorre la quasi totalità del proprio tempo (90%) all'interno di edifici, possiamo capire che l'attenzione all'inquinamento indoor è di primaria importanza.

La composizione dell'atmosfera all'interno degli edifici è fondamentalmente la stessa che troviamo all'esterno ma cambiano le quantità e i tipi di contaminanti; agli inquinanti provenienti dall'esterno va aggiunta tutta una serie di agenti inquinanti le cui fonti sono all'interno degli edifici.

La causa del inquinamento indoor sono le sorgenti che rilasciano nell'aria vapori o particelle. Un'inadeguata ventilazione può incrementare i livelli degli inquinanti indoor, sia perchè causa il ristagno degli inquinanti all'interno, sia perchè non consente la loro diluizione con l'aria proveniente dall'esterno. Elevati livelli di temperatura e umidità pure possono aumentare la concentrazione degli inquinanti.

Le fonti principali di contaminanti indoor sono:

- I materiali da costruzione
- Gli impianti di riscaldamento, condizionamento e cottura dei cibi etc. (i condizionatori infatti sono al primo posto per inquinamento da microrganismi, funghi e batteri)
- Gli arredi (collanti del legno compensato o pressato)
- I rivestimenti (da pitture murali, vernici, pavimenti vengono liberati solventi e collanti)
- Prodotti per la manutenzione e la pulizia (detersivi, insetticidi, deodoranti etc.)
- L'utilizzo degli spazi ed il tipo di attività che vi si svolge (presenza di stampanti, fotocopiatrici).

La stragrande maggioranza di queste sostanze chimiche appartengono alla consistente categoria dei composti organici volatili (VOC), i quali liberano facilmente, a temperatura ambiente, vapori, che accumulandosi diventano tossici e quasi tutti irritanti.

A questo elenco, come già detto, vanno aggiunti i contaminanti provenienti dall'esterno, Inoltre la tossicità di un singolo inquinante viene spesso potenziata dall'associazione con altre sostanze; tra queste particolarmente efficaci sono le polveri, il fumo di sigaretta e i vapori generati dalla cottura dei cibi.

Il rischio per la salute dipende dalla *concentrazione* (quantità per m³) e dall'*esposizione* (tempo di permanenza nell'ambiente).

Lo studio degli effetti dell'inquinamento dell'aria sulla salute umana è particolarmente complesso in quanto i sintomi non sono specifici e possono esserci più inquinanti responsabili dello stesso disturbo, subentrano inoltre gli effetti dovuti allo stress e al discomfort climatico. Bisogna considerare poi che gli individui possono reagire in modo diverso alle stesse condizioni.

I principali effetti osservati sono:

- Respiratori
- Irritazioni di cute e mucose
- Effetti sul sistema nervoso
- Cardiovascolari
- Effetti al sistema gastrointestinale
- Effetti al sistema riproduttivo
- Infezioni ed intossicazioni

Individuare delle soglie di allarme è estremamente difficile ed irrealistico in quanto l'esposizione agli inquinanti non è mai singola, la pericolosità cambia a seconda del tempo di esposizione e della combinazione con altri inquinanti presenti contemporaneamente

Radon

Il radon è un gas nobile radioattivo, che è presente in natura in quanto prodotto del decadimento del radio, che può essere presente nelle formazioni rocciose sottostanti gli edifici o negli stessi materiali di costruzione.

Il radon è probabilmente la sostanza più pericolosa per quanto concerne l'inquinamento indoor in Europa e Nord America, probabilmente ad esso si possono far risalire le cause di decine di migliaia di morti per cancro ai polmoni ogni anno.

Il radon è un gas molto pesante (massa atomica 222 UMA) e tende quindi ad accumularsi a livello del suolo. Il Radon subisce un decadimento alfa con tempo di dimezzamento di 3,2 giorni, ciò implica che, una volta rimossa la sorgente di inquinamento, il rischio diminuisce in poco tempo.

Esistono semplici test per la rilevazione del radon ma non vengono mai eseguiti di routine.

Bisogna anche dire che una esposizione controllata al radon viene usata da tempo come cura dei sintomi dell'artrite e non si sono verificati casi di danni collaterali.

V.O.C. - Volatile organic compounds

Sono composti organici che evaporano con facilità a temperatura ambiente (hanno elevata tensione di vapore).

Comprendono un gran numero di sostanze eterogenee come

- idrocarburi alifatici (dal n-esano, al n-esadecano e i metilesani),
- i terpeni (oligomeri dell'isoprene)
- gli idrocarburi aromatici, (benzene e derivati, toluene, o-xilene, stirene anche se attualmente questi composti vengono considerati a parte),
- gli idrocarburi clorurati (cloroformio, diclorometano, clorobenzeni),
- gli alcoli (etanolo, propanolo, butanolo e derivati),
- i composti ossigenati (esteri, chetoni, aldeidi (formaldeide soprattutto)).

Nell'aria degli ambienti confinati sono stati identificati più di 900 differenti VOCs; in un singolo ambiente confinato non industriale si possono trovare anche più di 50 composti organici

Il termine composti organici volatili è spesso usato in contesti legali o in regolamenti e in tali casi la definizione è materia di legge.

Queste definizioni possono essere contraddittorie fra loro e contenere lacune. La definizione dell'EPA pone l'accento sulla partecipazione alle reazioni fotochimiche, l'Unione Europea definisce VOC quei composti organici con temperatura di ebollizione inferiore a 250°C alla pressione di un'atmosfera. La definizione di VOC tende quindi ad essere più una questione politica che chimica.

I VOC possono trovarsi sia indoor che outdoor, ma rilevazioni dell'EPA hanno mostrato come la concentrazione dei VOCs indoor sia da 2 a 5 volte maggiore rispetto a quella nell'atmosfera outdoor ed alcune volte anche di gran lunga ancora superiore.

Durante alcune attività indoor i livelli di VOC raggiungono 1000 volte i livelli esterni.

In realtà se le sorgenti sono solo indoor, i VOC all'esterno possono non raggiungere i valori di soglia degli strumenti di misurazione tranne che in prossimità dell'edificio da cui si originano.

Il più comune VOC è il metano che talvolta viene escluso dalle analisi degli altri VOC usando il termine VOC non metanici (NMVOC o NMHC "non methane hydrocarbons").

Una gran parte di VOC inoltre proviene dalla lavorazione e dallo stoccaggio del petrolio e della benzina.

Altra sorgente di VOC possono essere i "brownland sites" ovvero i terreni di fabbriche dismesse.

I VOC sono principalmente composti sintetici molto comuni che includono diluenti per vernici, solventi, smacchiatori, vapori di combustibili, ma ci sono anche importanti VOC di origine biologica (terpeni e isopreni).

Per quanto riguarda l'inquinamento indoor il VOC più presente e preoccupante è la formaldeide. Evapora dal legno, dai laminati plastici, dalla carta da parati. Evapora anche da vernici, prodotti per pulizia, sigillanti e intonaci.

L'IARC sin dal 2004 ha inserito la formaldeide nell'elenco delle sostanze considerate con certezza cancerogene per la specie umana.

Il WHO ha indicato, come limite massimo di concentrazione accettabile di formaldeide in casa, 100 microgrammi / metrocubo (pari a 0,1 ppm).

Va considerato che le concentrazioni di formaldeide presenti normalmente all'interno degli edifici sono generalmente più basse, mentre vanno accuratamente valutati i rischi per gli addetti alle lavorazioni industriali che impiegano formaldeide.

Da segnalare anche che molti VOC sono in grado di reagire, in presenza di luce, con gli ossidi d'azoto e generare ozono (vedi capitolo sullo smog fotochimico).

Naturalmente non tutti i composti organici sono volatili. Le materie plastiche e altri composti di alto peso molecolare non hanno significativa tensione di vapore a temperature ordinarie.

Amianto

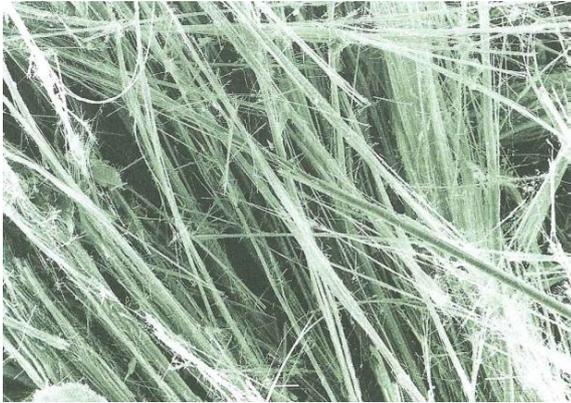
Amianto (o asbesto) è un termine generico che racchiude un gruppo di silicati a struttura fibrosa. I minerali di amianto si possono dividere in due gruppi:

- Le fibre ANFIBOLICHE che sono di struttura lineare
- Le fibre SERPENTINE che invece presentano una struttura stratificata.

Le fibre anfiboliche sono le più pericolose perchè possono penetrare sino agli alveoli polmonari. Tra esse la crocidolite ("amianto blu") è quella con le catene più corte e quindi la più pericolosa in assoluto.

Le fibre serpentine sono un po' meno pericolose perchè possono essere intercettate dai bronchi e dai bronchioli.

La maggioranza dell'amianto presente sulla crosta terrestre (rappresenta circa il 90% del totale) è un serpentino, il crisotilo (o "amianto bianco").



Ingrandimento fibre amianto (le fibre sono 1300 volte più sottili di un capello umano)

In natura l'amianto si trova unito ad altre rocce da cui deve essere separato dopo l'estrazione dalle miniere. Ciò avviene per frantumazione.

L'amianto, grazie alla sua composizione chimica e alla sua struttura, presenta ottime caratteristiche chimiche e meccaniche (resistenza agli agenti chimici e biologici, non infiammabilità, flessibilità, resistenza al calore) per cui è stato ampiamente impiegato nel corso dei decenni passati nell'edilizia, nell'industria, nei prodotti di uso domestico e nei trasporti.

Utilizzi

La legge 257 del 27.03.92 ne proibisce l'uso a causa della sua elevata nocività.

Rimangono però presenti su tutto il territorio numerosi manufatti a base di amianto o che lo contengono internamente.

Nell'edilizia ha avuto i seguenti impieghi:

- Tetti e coperture, sotto forma di lastre o pannelli, tubazioni, serbatoi, canne fumarie. Spesso è stato usato mescolato al cemento (Eternit).
- Materiale spruzzato per il rivestimento di travature e strutture metalliche
- Intonaco
- Pannelli per controsoffittature
- Pavimenti (mescolato con resine - Vinilamianto) e sottofondo per pavimenti

Nei prodotti di uso domestico è stato utilizzato:

- In alcuni elettrodomestici (asciugacapelli, forni, stufe, ferri da stiro)
- Nei guanti da forno
- Nei teli da stiro
- Nei caminetti e nelle protezioni degli impianti di riscaldamento
- Negli sportelli delle caldaie
- In alcuni prodotti ignifughi (teli, tende)

Nell'industria è stato usato:

- Come isolante termico nei cicli industriali a alte e basse temperature

- Per manufatti resistenti al fuoco
- Come materiale fonoassorbente

Nei mezzi di trasporto è stato impiegato:

- Nella coibentazione di treni, navi e autobus
- Nei freni e nelle frizioni
- Negli schermi parafiamma
- Nelle guarnizioni

Effetti sulla salute

L'azione dell'amianto è dovuta alla sua natura fibrosa.

Le particelle fibrose che si liberano nell'aria sono talmente sottili che, inalate, possono raggiungere gli alveoli polmonari. Inoltre possono rimanere sospese nell'aria per molto tempo.

La maggiore pericolosità dunque è legata ai materiali friabili, che si possono ridurre in polvere con la semplice azione manuale e liberare fibre.

Lo stesso risultato può essere ottenuto da vibrazioni, correnti d'aria, infiltrazioni d'acqua.

L'amianto compatto invece non tende a liberare fibre. Ciò accade solo se viene segato, abraso o deteriorato.

L'esposizione alle fibre di amianto è associata a malattie dell'apparato respiratorio (asbestosi, carcinoma polmonare) e delle membrane sierose, principalmente la pleura e il peritoneo (mesoteliomi).

Queste patologie si manifestano in genere molti anni dopo l'esposizione: da 10-15 per l'asbestosi fino anche a 20-40 per i carcinomi e il mesotelioma.

L'asbestosi è una patologia cronica, consiste in una fibrosi con ispessimento ed indurimento del tessuto polmonare con conseguente difficile scambio di ossigeno tra aria inspirata e sangue. Si manifesta per esposizioni medio-alte ed è quindi una malattia tipicamente professionale.

Il carcinoma polmonare si verifica anche per esposizione a dosi basse. Questa malattia è originata anche altre cause: fumo di sigarette, cromo, nichel, IPA. Molto forti sono le sinergie.

Il mesotelioma è un tumore raro, fortemente associato all'amianto anche per esposizioni basse.

Secondo la classificazione IARC (Agenzia internazionale per la ricerca sul cancro) l'amianto è classificato A1, sostanza cancerogena riconosciuta per l'uomo.

Come spesso accade però il meccanismo con cui l'amianto interferisce nella replicazione cellulare è oscuro.

Certa invece la non esistenza di valori di soglia per la manifestazione di effetti neoplastici.

La soglia di rischio è TLV = 0,1 fibre/cc come TWA (IPCS 1999)

Interventi di Rimozione

La valutazione della effettiva presenza di fibre di amianto nell'ambiente è effettuabile solo mediante la tecnica della dispersione cromatica in microscopia ottica (viene osservata la variazione degli indici di rifrazione di un solido rispetto a un liquido).

Per cui prima di tutto è necessario controllare lo stato di conservazione delle strutture in amianto o dei manufatti che lo contengono.

Qualora si riscontri che i materiali siano friabili o deteriorati è necessario richiedere un intervento di bonifica.

Il D.M. 06.09.94 prevede tre tecniche: la rimozione, l'incapsulamento, il confinamento.

La rimozione è il procedimento più diffuso perchè elimina ogni potenziale fonte di esposizione.

L'incapsulamento consiste nel trattare l'amianto con prodotti che inglobano le fibre e ricoprono la superficie esposta con una pellicola protettiva.

Il confinamento consiste nell'istallazione di una barriera a tenuta che separi l'amianto dalle aree occupate dell'edificio.

La bonifica deve essere eseguita da una ditta autorizzata secondo procedure stabilite per legge.

Il materiale rimosso deve essere depositato in discariche speciali insieme alle tute e ai filtri utilizzati nell'operazione.

Oxidant mechanisms in asbestos-related diseases

Asbestos fibres induce free radical generation by at least two mechanisms.

First, the iron content of asbestos, particularly amphibole asbestos fibres, is high. It has been shown in several studies that the generation of free radicals induced by asbestos fibres in intact cells and cell-free systems can be prevented by the iron chelator desferrioxamine.

In addition, the inhibition of asbestos-induced cytotoxicity, lipid peroxidation, and DNA breakage by desferrioxamine gives further evidence about the importance of iron.

Another mechanism of ROS generation by asbestos fibres involves mediation by phagocytic cells, including alveolar macrophages and neutrophils.

Fibrous asbestiform particles can cause generation of superoxide from alveolar macrophages. Incomplete or "frustrated" phagocytosis of long fibres has been suggested to cause an oxidative burst from phagocytosing cells, but additional mechanisms must be involved, because short, completely ingested fibres are also capable of inducing ROS production.

Indirect evidence about the association of oxidant mechanisms with asbestos-related cytotoxicity is provided by studies on cell cultures or experimental animals showing antioxidant enzyme, particularly MnSOD, induction by asbestos exposure.

Asbestos fibres are cytotoxic and genotoxic, and these effects may be partly mediated by ROS. Superoxide dismutase and catalase protect alveolar macrophages from crocidolite-induced toxicity, and transfection of the MnSOD gene into hamster tracheal epithelial cells renders the cells more resistant to asbestos-mediated cytotoxicity.

It has been shown recently that asbestos exposure induces accumulation of oxidised guanine bases in the culture medium of human mesothelial cells, reflecting oxidative DNA and RNA damage in response to asbestos fibres.

Il processo Eternit di Casale Monferrato

Eternit è un marchio registrato di fibrocemento ed il nome della ditta che lo produce.

Utilizzato in edilizia come materiale da copertura nella forma in lastra piana o ondulata, oppure come coibentazione di tubature.

La commercializzazione in Italia di tale prodotto è cessata tra il 1992 e il 1994.

Nel 1901 l'austriaco Ludwig Hatschek brevettò il cemento-amianto, un materiale che per la sua elevata resistenza viene battezzato Eternit (dal latino *aeternitas*, eternità). Un anno dopo Alois Steinmann acquistò la licenza per la produzione e aprì nel 1903 a Niederurnen la Schweizerische Eternitwerke AG.

In breve l'Eternit diventa popolarissimo e nel 1911 la produzione di lastre e tegole sfrutta appieno la capacità produttiva della fabbrica.

Nel 1915 vengono messe in commercio le famose fioriere in Eternit. Nel 1928 inizia la produzione di tubi in fibrocemento, che fino agli anni settanta rappresenteranno lo standard nella costruzione di acquedotti. Nel 1933 fanno la loro comparsa le lastre ondulate, usate per tetti e capannoni.

A partire dal 1984 le fibre di amianto vengono via via sostituite da altre fibre non cancerogene fin quando, nel 1994 l'ultimo tubo contenente asbesto lascia la fabbrica.

Benché sin dal 1962 fosse noto in tutto il mondo che la polvere di amianto, generata dall'usura dei tetti e usata come materiale di fondo per i selciati, provoca una grave forma di cancro, il mesotelioma pleurico (oltre che alla classica asbestosi), a Casale Monferrato (Alessandria), Cavagnolo (Torino), Broni (Pavia) e Bari la Eternit e la Fibronit continuarono a produrre manufatti sino al 1986 (1992 per Broni), tentando di mantenere i propri operai in uno stato di totale ignoranza circa i danni (soprattutto a lungo termine) che le fibre di amianto provocano, al fine di prolungare l'attività dello stabilimento e quindi accrescere i profitti.

In particolare a Casale Monferrato i morti e i contaminati da amianto sono e saranno migliaia (si stima 1.800 morti ed il numero degli ammalati continua a crescere ancor oggi: nel periodo 2009-2011 nella città ci sono stati 128 nuovi casi di persone ammalate), anche perché lo stabilimento disperdeva con dei potenti aeratori la polvere di amianto in tutta la città, causando la contaminazione anche di persone non legate alle attività produttive dell'Eternit.

Siccome la malattia ha un periodo di incubazione di circa 30 anni, si trovano attualmente in pericolo tutti coloro i quali fino a fine Ottanta risiedevano in zone limitrofe contaminate dalle polveri. Fino al 1994, ricorda il presidente di Assoamianto Sergio Clarelli, la situazione era paradossale, perché la legge 257/1992 riconosceva i rischi per la salute e «metteva al bando tutti i prodotti contenenti amianto, vietando l'estrazione, l'importazione, la commercializzazione e la produzione di amianto e di prodotti contenenti amianto, ma non la loro utilizzazione».

Oggi l'azienda è fallita presso il Tribunale di Genova ed il Comune di Casale Monferrato sta spendendo milioni di euro per la bonifica del sito.

Il 22 luglio 2009 il giudice Cristina Palmesino del Tribunale di Torino, rinviando a giudizio Stephan Schmideiny e Louis De Cartier, apriva ufficialmente il processo alla Eternit Spa. I due, alti dirigenti della multinazionale Eternit, sono accusati dalla Procura della Repubblica di Torino dei reati di disastro doloso (per l'inquinamento e la dispersione

nell'ambiente delle fibre di amianto) e omissione volontaria di cautele antinfortunistiche negli stabilimenti di Casale Monferrato (Al), Cavagnolo (To), Rubiera (Re) e Bagnoli (Na)

Il 13 febbraio 2012 il tribunale di Torino emette una sentenza storica, condannando in primo grado De Cartier e Schmidheiny a 16 anni di reclusione, e obbligandoli al risarcimento di circa 3000 parti civili oltre al pagamento delle spese giudiziarie.

Il caso Eternit è il primo al mondo in cui i vertici aziendali vengono condannati per disastro ambientale aggravato, costituendo un precedente importante che potrebbe dare il via a decine di processi in tutta Europa.^[11]

«Si tratta di una sentenza storica», ha sottolineato in una nota il ministro della Salute Renato Balduzzi, «Ma la battaglia contro l'amianto non si chiude con una sentenza, sia pure una esemplare». Il ministro dell'Ambiente Corrado Clini ha commentato: «La condanna dell'Eternit è giusta ed era inevitabile. Il problema è che non abbiamo ancora una mappatura completa dei siti che devono essere risanati per l'inquinamento da amianto. Speriamo che la sentenza su Casale Monferrato faccia da battistrada per avviare un serio, organico programma di bonifiche».

Benzene

(posizione nella classifica CERCLA delle sostanze tossiche anno 2007: 6°)

Il benzene è un liquido incolore con un odore dolciastro.

Evapora rapidamente all'aria (tensione di vapore 101 hPa a 20°C, T eb 80,1 °C).

E' altamente infiammabile (Temperatura di auto ignizione 555°C, limiti di esplosibilità 1,4 (inf.) 8 (sup) %vv)

Sorgenti naturali del benzene sono i vulcani e gli incendi boschivi

In natura è presente nel petrolio greggio ed è un componente di vari prodotti di raffineria, della benzina e del fumo di sigaretta.

Il benzene è diffusamente impiegato nel mondo, si colloca fra i primi 20 prodotti chimici per volume di produzione. Diverse industrie utilizzano il benzene come reagente o intermedio per sostanze adoperate per produrre materie plastiche, resine, fibre sintetiche, nylon (ricordare lo stirene e il caprolattame)

Il Benzene è anche usato nella produzione di elastomeri, lubrificanti, coloranti, detergenti, farmaceutici e pesticidi.

Una volta era usato come solvente puro, oggi è contenuto in solventi, sgrassanti e diluenti.

Benzene nell'ambiente

I processi industriali sono la principale fonte del benzene nell'ambiente.

Il benzene passa facilmente nell'atmosfera dal suolo e dall'acqua. Il benzene nell'atmosfera si può legare alla pioggia e alla neve ed essere nuovamente trasportato al suolo.

Nell'atmosfera reagisce abbastanza rapidamente con altre sostanze chimiche e ha una vita di pochi giorni. Il processo di degradazione è invece più lento nell'acqua e nel suolo. Il suolo e l'acqua sono infatti importanti vie per la diffusione e per il contatto con il benzene

Soltanto negli USA ci sono circa 100.000 differenti siti che hanno il suolo o le acque contaminate.

Nel 2005 le riserve idriche dalla città cinese di Harbin furono contaminate a causa di un fortissimo inquinamento da benzene. Più di 9 milioni di persone furono tagliate fuori dai rifornimenti idrici per diversi giorni. Un'esplosione nella raffineria della China National Petroleum Corporation (CNPC) a Jilin il 13 Novembre, portò a un colossale sversamento di questa sostanza nel fiume Songhua, che rifornisce di acqua potabile la città.

Fortunatamente il benzene non è sufficientemente lipofilo per dare bioaccumulazione in piante e animali.

L'aria outdoor contiene bassi livelli di benzene principalmente dal fumo di tabacco, distributori di benzina e scarichi di autoveicoli.

L'aria indoor generalmente contiene livelli più alti di benzene a causa dell'evaporazione da prodotti che lo contengono (adesivi, vernici, detergenti, cera per mobili)

L'aria con i più alti livelli di benzene è quella attorno a siti abbandonati contaminati e stazioni di servizio.

Perdite da serbatoi sotterranei o da discariche incontrollate possono contaminare le falde acquifere.

Naturalmente i lavoratori in impianti che utilizzano benzene sono le persone soggette ai più elevati livelli di esposizione

Effetti sulla salute

Respirare il benzene in concentrazioni molto elevate può condurre alla morte. Mentre in concentrazioni elevate la sostanza provoca sonnolenza, stordimento, accelerazione cardiaca, dolori di testa, tremori, stato confusionale e incoscienza.

Mangiare cibi o bere bevande contenenti alti livelli di benzene può causare vomito, irritazione allo stomaco, stordimento, sonnolenza, convulsioni e morte.

I parametri della tossicità del benzene sono DL50 (orale - topo) 950 mg/Kg, CL50 (inalazione - topo) 10.000 ppm/7h, TC_{LO} (inalazione - uomo) 100 ppm.

Il maggior effetto di una esposizione a lungo termine (almeno 1 anno) al benzene si ha sul sangue. Il Benzene ha effetti negativi sul midollo osseo e può provocare una diminuzione dei globuli rossi che porta all'anemia. Interferisce anche con il sistema immunitario aumentando i rischi di infezione.

Il Department of Health and Human Services (DHHS) ha classificato il benzene come known human carcinogen (Class A1). Esposizione prolungata ad alti livelli di benzene nell'aria può causare la leucemia.

L' EPA ha fissato il limite massimo permesso del benzene nell'acqua potabile a 0.005 mg/L.

L' Occupational Safety and Health Administration (OSHA) ha fissato il limite di soglia per l'esposizione al benzene (TWA) a 1 parte di benzene per 1 milione di parti d'aria (1 ppm) sul posto di lavoro durante una giornata lavorativa di 8 ore per 40 ore settimanali. Lo STEL (short term exposure limit) per il benzene nell'aria è 5 ppm per 15 minuti.

Attività carcinogenica

Il benzene è un carcinogeno accertato.

Lavori che comportano esposizione al benzene sono stati correlati allo sviluppo di malattie e tumori del sangue (leucemia mielogeno, anemia aplastica, leucemia linfocitica, linfoma non-Hodgkin e mielosa multiplo).

Anche altri prodotti chimici e solventi possono essere causa degli stessi disordini.

Esistono documentazioni di tumori di sangue correlati al benzene risalenti alla fine del secolo Diciannovesimo.

La relazione fra benzene e leucemia è stata riportata la prima volta nel 1929.

Nel 1948 l'American Petroleum Institute pubblicò un rapporto che collegava l'esposizione al benzene con la leucemia, arrivando alla conclusione che il livello di sicurezza per l'esposizione al benzene era la completa assenza di esposizione.

A partire da quella data vari studi hanno dimostrato che molte attività – lavoratori del settore plastiche, verniciatori, addetti alle pompe di benzina, lavoratori delle raffinerie, delle fabbriche di gomma, addetti alle presse da stampa . hanno un aumento del rischio di leucemia e di altri tumori del sangue come risultato dell'esposizione al benzene.

L'industria chimica ha sostenuto che il benzene non fosse cancerogeno, nonostante i molti riferimenti nella letteratura medica, sfruttando le discrepanze fra gli studi e cercando di screditare i risultati dei test sugli animali, sostenendo che con fossero importanti per gli esseri umani.

Solo nel 1979 le proprietà carcinogene del benzene per l'uomo furono accettate in modo conclusivo.

I lavoratori che lavorano con il benzene o con solventi o composti che lo contengono rischiano l'esposizione per inalazione dei vapori che evaporano e per assorbimento cutaneo quando maneggiano i prodotti o stracci imbevuti. Studi hanno dimostrato che anche livelli relativamente bassi di esposizione al benzene possono causare la leucemia e gli altri tumori del sangue.

Metaboliti del benzene ed azione genotossica

Pur essendo il benzene da anni conosciuto come cancerogeno, il meccanismo con cui esso induce la leucemia non è ancora chiarito completamente.

Si ipotizza che il benzene non agisca come un carcinogeno classico, ma che un certo numero di metaboliti lavorino di concerto per produrre i loro effetti e che i risultati finali genotossici non siano mutazioni puntiformi, bensì piuttosto ricombinazioni e aberrazioni cromosomiche.

I carcinogeni classici (come il benzo[a]pirene [vedi prossimo capitolo], le ammine aromatiche e le aflatoxine) si pensa che agiscano tramite un singolo metabolita che svolge la definitiva azione carcinogena.

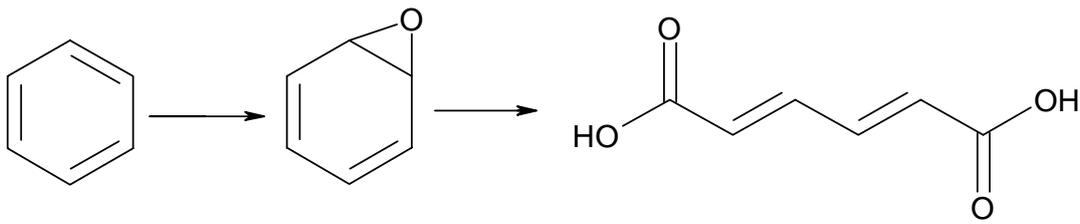
Generalmente questo metabolita è altamente elettrofilo e forma un forte legame covalente con il DNA, provocando mutazioni puntiformi.

Il benzene presenta uno scenario diverso. Non dà origine a un singolo metabolita fortemente elettrofilo.

Il suo primo metabolita è un epossido, formato nel fegato per azione del citocromo P4502E1. Questo epossido è molto instabile e rapidamente si trasforma in fenolo, catecolo e idrochinone.

Questi metaboliti fenolici, in grado di ossidarsi facilmente a chinoni e produrre radicali, producono la rottura dei filamenti di DNA, inibiscono la topoisomerasi e danneggiano il fuso mitotico. Ciò porta a ricombinazione mitotica, migrazioni cromosomiche e aneuploidia (perdita o guadagno di un intero cromosoma).

Questi metaboliti fenolici si ossidano poi ad acido trans-trans muconico, tramite l'aldeide trans-trans muconica (che pure si sospetta svolga azione genotossica).



Notare come il primo step della catena catabolica del benzene sia un epossido. Questa reazione, apparentemente contraddittoria con tutto quanto studiato in chimica organica sulla stabilità dell'anello aromatico, è possibile grazie all'intervento di enzimi del complesso P450.

Idrocarburi Policiclici Aromatici (I.P.A.)

(posizione nella classifica CERCLA delle sostanze tossiche anno 2007:
I.P.A. 8°, Benzo[a]pirene 9°, Benzo[b]fluorantene 10°, Dibenzo[a,h]antracene 15°)

Gli Idrocarburi policiclici aromatici (Polycyclic aromatic hydrocarbons P.A.H.) sono composti formati da almeno tre anelli benzenici fusi.

Sono sostanze lipofile, i composti più grossi hanno minore solubilità in acqua e minore tensione di vapore.

Per queste proprietà gli IPA nell'ambiente si trovano principalmente nel suolo, nei sedimenti e nelle sostanze oleose piuttosto che nell'aria o nell'acqua. Nell'atmosfera comunque possono trovarsi in quantità non trascurabili nel particolato sospeso.

Il petrolio greggio e i giacimenti di carbone contengono significative quantità di IPA, che derivano dalle trasformazioni di molecole biologiche, come gli steroidi, in idrocarburi.

Si trovano anche nei prodotti lavorati di combustibili fossili, nel catrame e in vari oli commestibili.

Gli IPA sono fra gli inquinanti più diffusi. Oltre alla loro presenza nei combustibili fossili, essi si formano per incompleta combustione di combustibili contenenti carbonio come legname, carbone, gasolio, grasso, tabacco e perfino incenso. Differenti tipi di combustione portano a differenti distribuzioni di IPA sia per quantità relative sia per isomeri. Ad esempio la combustione in un motore a scoppio produce una miscela di IPA diversa dall'incendio di una foresta. E' possibile risalire dalla composizione della miscela di IPA al tipo di combustione che l'ha generata.

Nell'ambiente gli IPA si decompongono, reagendo con la luce e altri composti chimici presenti nell'atmosfera, in un periodo che varia da pochi giorni a qualche settimana.

Nel suolo e nelle acque sono degradati dai microrganismi in un periodo di qualche mese.

Sono soggetti a bioaccumulazione ed il contenuto nelle piante e negli animali è molto più elevato rispetto alle acque ed al suolo circostanti.

Struttura

Gli IPA più piccoli contengono tre anelli benzenici, sono l'antracene e il fenantrene. Il benzene e il naftalene non sono considerati IPA.

Fino a sei anelli sono definiti "piccoli" (e su di essi vi è il maggior numero di studi), oltre sei "grandi". Questi ultimi ovviamente danno luogo a un grandissimo numero di isomeri, quindi strutture specifiche sono meno ricorrenti.

Gli IPA posseggono spettri UV molto caratteristici. Hanno molte bande di assorbimento che costituiscono un' "impronta" inconfondibile per ogni struttura di anelli. Ciò è particolarmente utile nell'identificazione dei vari isomeri. Molti di essi sono anche fluorescenti a causa dell'esteso sistema di coniugazione degli orbitali pi greco.

La tossicità degli IPA è strettamente collegata alla loro struttura. Alcuni isomeri di un composto possono essere estremamente tossici, mentre altro non lo sono affatto.

Lo stesso discorso vale per la massa molecolare: ci possono essere IPA carcinogeni sia di grandi sia di piccole dimensioni.

Uno di questi composti, il benzo[a]pirene, è importante per essere stato il primo carcinogeno accertato.

E' stato scoperto nel fumo delle sigarette.

L'EPA ha classificato sette IPA come carcinogeni certi per l'uomo:

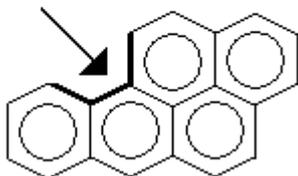
- benzo[a]antracene,
- benzo[a]pirene,
- benzo[b]fluorantene,
- benzo[k]fluorantene,
- crisene,
- dibenzo[a,h]antracene,
- indeno[1,2,3-cd]pirene.

Questi composti sono conosciuti per la loro attività carcinogenica, mutagenica e teratogena.

Altri pericolosi IPA sospettati di pericolose proprietà sono benzo[j]fluorantene, benzo[ghi]perilene, coronene, dibenzo[a,h]antracene, and ovalene.

Come si può facilmente notare le formule degli IPA più cancerogeni presentano tutti una particolare zona della molecola denominata regione di recesso o bay region.

**Bay
region**



Essa corrisponde a una ramificazione nella sequenza di atomi di carbonio degli anelli benzenici e conferisce alla molecola una elevato grado di reattività biochimica.

Tossicità

Topi alimentati con alti livelli di IPA durante la gravidanza hanno evidenziato difficoltà nella riproduzione e così pure i loro discendenti. Questi ultimi hanno mostrato anche alte percentuali di difetti di nascita e minor peso corporeo. Non si è appurato se questi effetti si abbiano pure nell'uomo.

Altri studi su animali hanno dimostrato che gli IPA hanno effetti dannosi sulla pelle, sui fluidi corporei e sistema immunitari. Anche qui non esistono analoghi studi per l'uomo..

Il National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) ha raccomandato un TWA di 0,1 mg/m³ sul luogo di lavoro per una giornata di 8-ore e una settimana di 40-ore lavorative. Ha anche stabilito limiti per l'esposizione a sostanze contenenti IPA (carbone, catrame di carbone, oli minerali).

Gli effetti tossici più importanti e più studiati degli IPA sono comunque quelli cancerogeni.

Un vastissimo numero di studi, negli ultimi trent'anni, ha documentato la connessione tra benzo[a]pirene e cancro.

Nel 1996 uno studio ha fornito una chiara prova molecolare che in modo definito ha collegato alcuni componenti del fumo di tabacco al cancro ai polmoni. E' stato dimostrato che il benzo[a]pirene, trovato nel fumo di tabacco, causa danni genetici del tutto identici a quelli presenti nel DNA delle cellule delle forme più maligne di tumore al polmone.

Nel 2001 il National Cancer Institute ha pubblicato uno studio in cui si sono rilevati livelli di benzo[a]pirene significativamente elevati nei cibi molto cotti sul barbecue, specialmente bistecche, pollo e hamburgers.

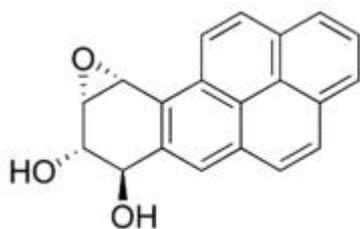
Il cibo in se stesso comunque, anche contenendo tracce di carcinogeni, non è necessariamente da considerarsi carcinogeno perchè il tratto gastrointestinale protegge se stesso da queste sostanze rinnovando il suo strato esterno in continuazione. Inoltre enzimi di detossificazione, come il citocromo P450 sono particolarmente attivi nell'intestino come forma di protezione contro tutte le tossine presenti nei cibi. In questo modo il benzopirene è metabolizzato prima che riesca a raggiungere il sangue.

I polmoni invece non sono protetti in nessuno di questi due modi.

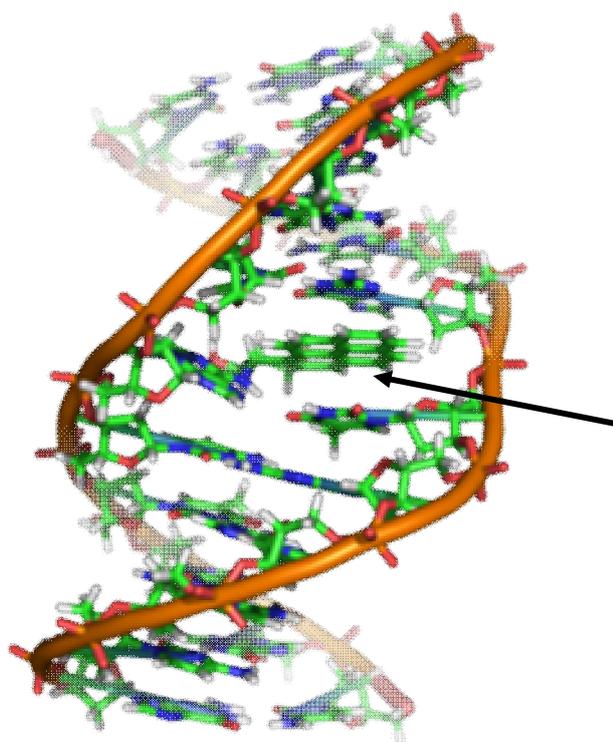
Metaboliti del benzopirene ed azione genotossica

Un recente studio ha trovato che il citocromo P450 1A1 (CYP1A1) e il citocromo P4501B1 (CYP1B1) svolgono una funzione sia protettiva contro sia necessaria per la tossicità del benzo[a]pirene.

CYP1A1 protegge l'organismo ossidando il benzopirene a benzo[a]pirene-7,8-dihydrodiol-9,10-epoxide. Ma quest'azione nel contempo è anche una attivazione perchè quest'ultimo è il vero agente genotossico.



benzo[a]pirene-
7,8-dihydrodiol-
9,10-epoxide



Rappresentazione di un tratto di
DNA con un addotto di
benzo[a]pirene

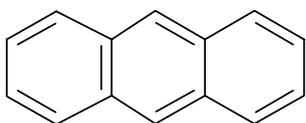
Questo epossido si intercala nella doppia elica del DNA legandosi in modo covalente alla posizione N2 della guanina (doppio azoto nucleofilo attacca C positivo dell'eossido)

Questo legame distorce il DNA inducendo mutazioni durante la replicazione. Questo meccanismo è simile a quello delle aflatoxine che si legano invece all' N7 della guanina.

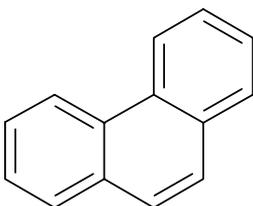
[Aflatoxins are naturally occurring mycotoxins that are produced by many species of *Aspergillus*, a fungus, most notably *Aspergillus flavus* and *Aspergillus parasiticus*. Aflatoxins are toxic and among the most carcinogenic substances known. After entering the body, aflatoxins are metabolized by the liver to a reactive intermediate, aflatoxin M₁, an epoxide.]

Ci sono prove che il bersaglio molecolare del benzo[a]pirene diolo epossido sia specificamente il gene p53. Questo gene è un fattore di trascrizione che regola il ciclo di divisione cellulare e che quindi svolge funzione di repressore tumorale. Inducendo l'errore di trascrizione da Guanina G a Timina T nel gene p53, è probabile che l'eossido inattivi il repressore tumorale in alcune cellule portando al tumore.

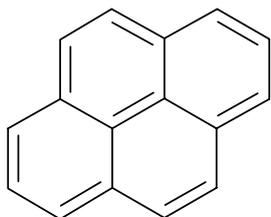
Formule di alcuni IPA



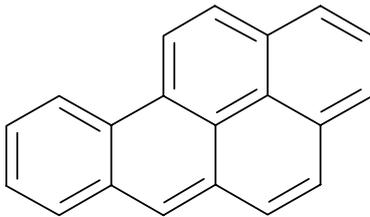
Antracene



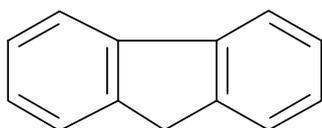
Fenantrene



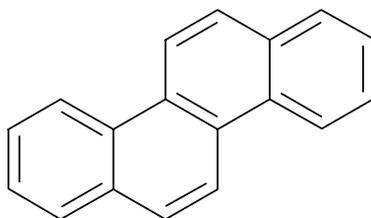
Pirene



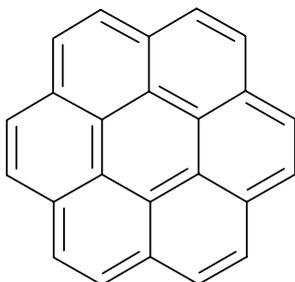
Benzo[a]pirene



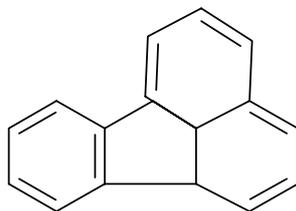
Fluorene



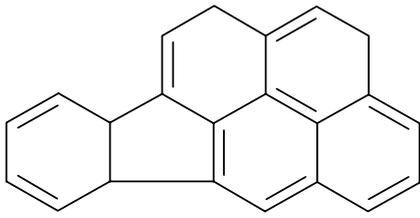
Crisene



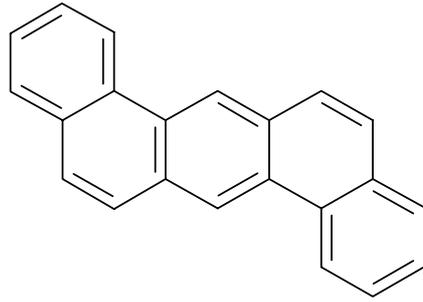
Coronene



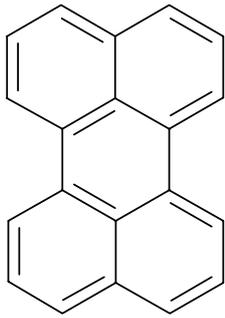
Fluorantene



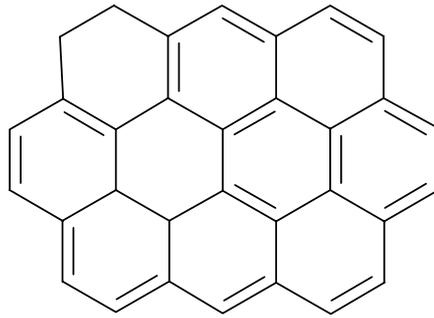
Indeno [1,2,3 -cd]pirene



Dibenzofluorene

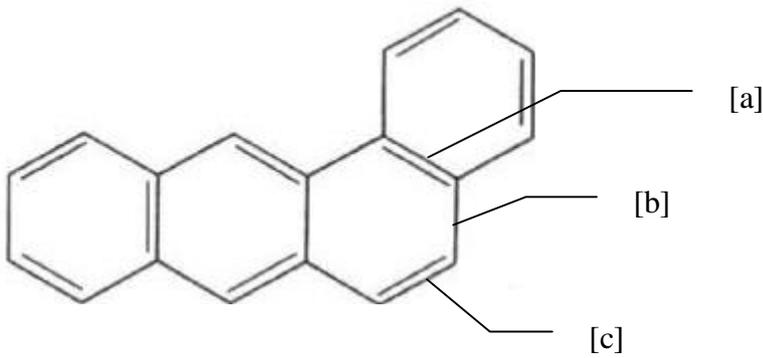


Benzoperilene



Ovalene

La lettera fra parentesi quadre indica il lato del sistema "genitore" su cui avviene la fusione di un ulteriore anello benzenico o di un sistema più complesso. Il lato [a] è quello successivo al lato dove c'è una giunzione, poi si procede in ordine alfabetico allontanandosi dalla giunzione. Es:



Benzo[a]anthracene

Pesticidi

I pesticidi sono sostanze, pure o miscugli, di origine sia sintetica che biologica, usate dall'uomo per mitigare o eliminare organismi nocivi per la produzione di alimenti o per la salute umana.

I pesticidi agiscono interferendo con i processi vitali degli organismi bersaglio provocandone la morte o inattivandoli.

I pesticidi sono classificati in funzione dell'azione che svolgono:

Algicidi

Uccidono le alghe, in laghi, canali, piscine, serbatoi d'acqua

Antimicrobici

Uccidono microrganismi come batteri e virus

Defolianti

Causano la caduta delle foglie

Disinfettanti

Uccidono o inattivano microrganismi patogeni

Fungicidi

Uccidono i funghi inclusi le muffe.

Erbicidi

Uccidono erbe, radici e piante che crescono indesiderate.

Insetticidi

Uccidono insetti ed altri atropodi

Acaricidi

Uccidono acari e altri parassiti.

Molluschicidi

Uccidono chioccioline e lumache

Nematicidi

Uccidono nematodi – microscopici vermi che si nutrono delle radici delle piante

Rodenticidi

Uccidono topi e altri roditori

Erbicidi

Attualmente (2005) in Europa vengono prodotti quasi un migliaio di principi attivi per pesticidi, anche se quelli comunemente utilizzati sono solo una minima parte.

Circa il 40% dei pesticidi prodotti nel mondo viene impiegato nel Nord America, il 25% in Europa occidentale ed il resto in altri continenti. In Italia viene utilizzato circa il 2-3% della produzione mondiale.

Tra i pesticidi impiegati una vasta quota del mercato (circa il 30%) è costituita dagli erbicidi o diserbanti. Sono composti chimici di sintesi utilizzati per il controllo delle piante infestanti.

I diserbanti possono essere impiegati in "pre-emergenza" cioè direttamente sul terreno prima che germogli la coltura (si tratta di prodotti con una persistenza elevata poiché devono esercitare la loro azione sulle piante infestanti per un tempo lungo) oppure in "post-emergenza", cioè impiegati quando le colture si sono già sviluppate, vengono applicati direttamente sulle piante infestanti e hanno una persistenza minore.

L'effetto fitotossico può essere prodotto sia sull'organo a diretto contatto con l'erbicida sia sull'intera pianta, poiché molti di questi composti vengono assorbiti per via radicale, trasportati con il flusso linfatico per poi accumularsi negli organi bersaglio.

Attualmente gli erbicidi in uso sono tutti composti organici. La loro efficienza si basa sul fatto di essere molto più tossici verso alcuni tipi di piante che non verso altre.

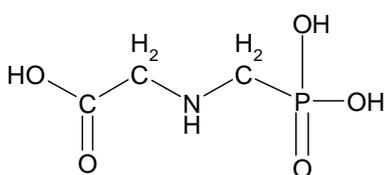
Essi agiscono:

- inibendo l'azione di enzimi specifici (come l' ACCasi – produce i lipidi di membrana – l' ALS - responsabile della produzione di aminoacidi quali valina, leucina e isoleucina – e gli ESPs - attivi nella produzione del triptofano, fenilalanina e tirosina -)
- alterando specifici passaggi biochimici (ad es. inibendo il Fotosistema II - favoriscono l'accumulo di elettroni sulla clorofilla e producendo reazioni di ossidazione che danneggiano la pianta – o interferendo sulle sostanze che regolano la crescita della pianta – come le auxine sintetiche-)

Tra gli erbicidi più utilizzati oggi nel mondo ci sono

Glifosati

Non selettivi, utilizzati in colture resistenti modificate geneticamente per resistere ai suoi effetti, sono inibitori degli ESPs

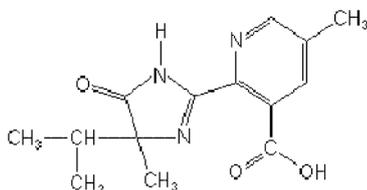


2,4-D

(acido 2,4 dicloro fenossi acetico) appartenente al gruppo dei fenossiacidi è attualmente il più usato nel mondo. Impiegato nelle colture di cereali miscelato con altri erbicidi, non selettivo, agisce come auxina sintetica.

Imazapyr e Imazapic

derivati dell'imidazolinone, non selettivi, usati per il controllo di una vasta gamma di infestanti, usati in pre e post-emergenza, agiscono inibendo la produzione di alcuni aminoacidi ramificati necessari per la crescita della pianta.

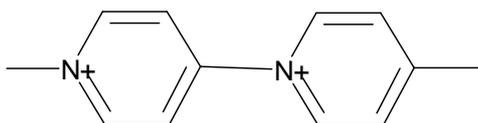


Imidazolinone

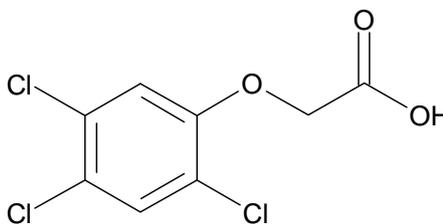
Clopyradil, Picloram, Paraquat

della famiglia delle piridine, agiscono su infestanti a foglia larga, sono delle auxine sintetiche.

Il paraquat contiene azoto quaternario, è un erbicida molto tossico impiegato per la distruzione delle piantagioni di marijuana e coca. Sono noti casi di intossicazione di paraquat in consumatori delle suddette sostanze.



Paraquat



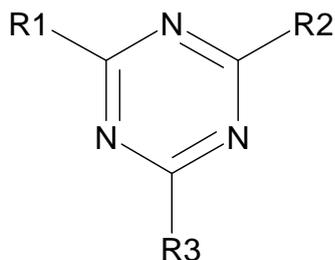
Acido 2,4,5-Triclorofenossiacetico

Tra i più noti erbicidi utilizzati in passato vi è un prodotto come il 2,4,5 T (acido 2,4,5-Triclorofenossiacetico), di per sé non molto tossico, ma che durante il suo processo di produzione porta alla sintesi, per dimerizzazione, di intermedi molto pericolosi per la salute come le diossine [2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (TCDD)], in grado di contaminare anche il prodotto finale.

L'Agent Orange fu invece una potente miscela di erbicidi ad effetto defoliante, impiegato dall'esercito degli Stati Uniti durante la guerra in Vietnam (2,4,5-T, 2,4-D, picloram) con effetti tossici causati probabilmente dalla contaminazione da diossine.

Atrazina

Le triazine sono una classe di erbicidi con una struttura aromatica simmetrica del tipo



La triazina più nota è l'atrazina nella cui formula

R1 = Cl

R2 = NH-CH₂-CH₃

R3 = NH-CH(CH₃)₂

In genere l'atrazina veniva impiegata nei campi di mais, sorgo e canna da zucchero nella misura di pochi kilogrammi per ettaro per eliminare le erbe infestanti.

E' stata impiegata in concentrazioni superiori per diserbare completamente le superfici (es. per aree di parcheggio).

La sua azione fitotossica si espleta bloccando il processo di fotosintesi.

L'atrazina è moderatamente solubile (30 ppm) in acqua. Però la sua elevata persistenza ambientale porta a concentrazioni non trascurabili nelle acque dei pozzi.

Il logK_{ow} dell'atrazina è 3, quindi manifesta una certa tendenza alla bioaccumulazione.

E' considerata un composto moderatamente tossico: DL₅₀ orale 1,87 mg/kg.

Tuttavia indagini sulla salute degli agricoltori e di altri individui esposti all'atrazina hanno mostrato preoccupanti associazioni con un aumento di incidenza dei tumori.

A tutt'oggi però l'atrazina non è stata come cancerogeno certo, viene collocata nella classe 2 (sospetto cancerogeno).

Inoltre è temuta per i suoi effetti di "hormonal disruptor", ovvero essa interferisce sull'equilibrio degli ormoni sessuali degli anfibi anche a bassissime concentrazioni, provocando una femminizzazione dei soggetti maschi.

Dal 1992 è proibito l'uso dell'atrazina nei paesi dell'Unione Europea, ma nel mondo continua ad essere uno dei principi attivi maggiormente utilizzati (30 milioni di kg/anno)

Insetticidi Organoclorurati

Sono potenti insetticidi contenuti uno o più atomi di cloro inseriti su strutture alifatiche o aromatiche. Sono caratterizzati da:

- eccezionale stabilità chimica (che conferisce loro una lunga persistenza nell'ambiente)
- elevata liposolubilità (che conferisce loro la capacità di accumularsi nei tessuti animali e di legarsi al particolato organico sospeso nell'acqua o nei sedimenti fangosi)
- praticamente nulla idrosolubilità
- tossicità acuta elevata verso gli insetti ma in genere bassa verso l'uomo

Negli anni 40 e 50 le industrie chimiche nel Nord America e in Europa hanno prodotto enormi quantità di questi insetticidi che si sono accumulati nell'ambiente (terreni, corsi d'acqua e laghi) fino a raggiungere livelli allarmanti. A ciò hanno contribuito i loro tempi di dimezzamento estremamente lunghi (che sono di parecchi anni es. DDT da 3 a 10 anni)

Anche i tempi di permanenza nell'organismo sono piuttosto lunghi (da 25 a 250 giorni) il che ha fatto nascere forti preoccupazioni relativamente ad una loro azione tossica cronica. Questo assieme ai danni accertati nei confronti di diverse specie animali (pesci, uccelli, cetacei) ha portato alla loro graduale messa al bando nei paesi industrializzati dove vengono adoperati ancora solo per usi circoscritti (trattamenti speciali, uso domestico). Purtroppo molti di loro sono ancora in uso nei paesi in via di sviluppo.

Bioaccumulazione e Biomagnificazione

Le sostanze lipofile (o idrofobe) sono reperibili nei tessuti dei pesci in concentrazioni molto superiori a quelle presenti nelle acque in cui gli stessi pesci vivono. Questo fenomeno riguarda diverse importanti sostanze tossiche, specialmente gli organoclorurati e i metalli e viene denominato bioaccumulazione.

Il tessuto adiposo dei pesci, e di tutti gli animali, è costituito in prevalenza da lipidi cioè da sostanze con scarsissima polarità. Per tanto quando sostanze lipofile penetrano negli organismi tramite l'alimentazione o, nel caso dei pesci, l'acqua filtrata dalle branchie esse diffondono selettivamente in questo tessuto adiposo dove la loro concentrazione (detta bioconcentrazione) aumenta.

Il fattore di bioconcentrazione (BCF) rappresenta la costante dell'equilibrio di ripartizione fra la sostanza presente nel tessuto adiposo e quella presente nell'acqua circostante. I valori di BCF hanno un ampio spettro; variano in dipendenza della sostanza in oggetto, ma anche in dipendenza del tipo di pesce.

Il BCF di una sostanza viene indicativamente valutato tramite una misura di laboratorio che ne determina il grado di lipofilia.

La sostanza viene distribuita in modo uguale fra gli strati liquidi di un sistema bifasico costituito da acqua e 1-ottanolo [CH₃-(CH₂)₇-OH]. Questo alcol, per la lunga catena idrocarburica e il gruppo ossidrilico terminale, è stato sperimentalmente verificato essere un buon modello per simulare la polarità dei tessuti adiposi dei pesci.

Il coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua (K_{ow}), di una sostanza S corrisponde a

$$K_{ow} = \frac{[S]_{ottanolo}}{[S]_{acqua}}$$

Spesso si usa log(K_{ow}) perchè si raggiungono valori molto elevati. Per esempio il DDT ha un log(K_{ow}) di 5 e si è verificato in pratica che esso oscilla fra valori di 20.000 e 400.000.

Quanto più elevato il K_{ow}, tanto più facilmente la sostanza S si lega alla materia organica del suolo per poi migrare nei tessuti adiposi animali. I valori ottimali per la bioaccumulazione sono compresi fra log(K_{ow}) 4 e 7. Valori più elevati sono indice di adsorbimento ai sedimenti talmente elevato da non consentire il distacco e la successiva penetrazione nei sistemi viventi.

Naturalmente per avere elevata bioaccumulazione è necessario anche che la sostanza non venga metabolizzata rapidamente ma permanga a lungo nel tessuto.

In questo modo la concentrazione della sostanza aumenta nel tempo. Si è ad esempio verificato che la concentrazione del DDT nei pesci aumenta in modo quasi lineare con l'età del pesce.

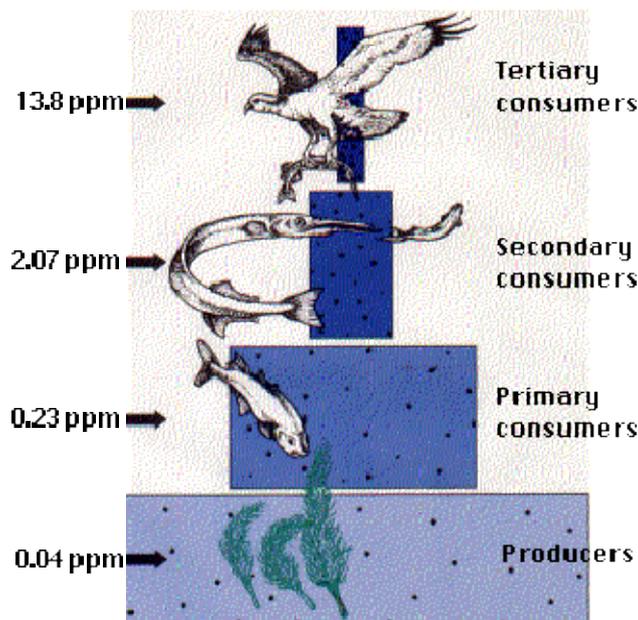
Inoltre la concentrazione media delle sostanze aumenta in modo consistente lungo la catena alimentare. Nel corso della sua vita un pesce si alimenta con una quantità di cibo di gran lunga superiore al proprio peso attingendo ai livelli inferiori della catena alimentare. Esso tende a trattenere la maggior parte delle composti organoclorurati assunti con il cibo.

Quando una sostanza chimica aumenta la propria concentrazione lungo la catena alimentare si parla di biomagnificazione.

La bioaccumulazione degli organoclorurati nel pesce e negli altri animali è la causa che giustifica come l'assunzione giornaliera di tali inquinanti nell'uomo avvenga tramite l'ingestione degli alimenti piuttosto che con l'acqua che viene bevuta.

Acqua	0,000003 ppm
Plancton	0,01 ppm
Pesci	0,04 ppm
Tartarughe	1 ppm
Gabbiani	6 ppm

Riportiamo ad esempio una tabella con i valori della concentrazione di DDT nella catena alimentare dei Grandi Laghi (1991)



The numbers are representative values of the concentration in the tissues of DDT and its derivatives (in parts per million, ppm)

Stato Stazionario

L'entità di accumulo di una qualunque sostanza S nell'uomo (o in qualsiasi altro organismo) dipende dal tasso R con cui viene ingerita e dalla velocità con cui viene eliminata, cioè dalla velocità di decomposizione della sostanza S.

Quest'ultima reazione segue ovviamente una cinetica del primo ordine $v = k[S]$.

Se all'inizio la sostanza S non è naturalmente presente nell'organismo si avrà $[S] = 0$.

Di conseguenza anche il tasso di eliminazione sarà 0.

Assumendo S, aumenterà $[S]$ e con l'incremento di $[S]$ anche il tasso di eliminazione aumenterà. Se il tasso di assunzione R rimane costante si raggiungerà un stato stazionario in cui sarà

$$k [S] = R$$

e la concentrazione di S rimarrà costante si avrà (C_{ss} = concentrazione dello stato stazionario):

$$C_{ss} = R/k$$

Ricordando che il tempo di dimezzamento di una reazione del primo ordine è una costante indipendente dalla concentrazione ($t_{1/2}=0,69/k$), possiamo esprimere C_{ss} in questo modo

$$C_{ss} = R t_{1/2} / 0,69 \text{ ovvero } C_{ss} = 1,45 R t_{1/2}$$

E' quindi evidente che la concentrazione di una sostanza nell'organismo è tanto più alta quanto più elevato è il suo tempo di dimezzamento, che nel caso degli organoclorurati è estremamente lungo. Inoltre si vede come C_{ss} dipenda dal tasso di assunzione R . Se questo aumenta la concentrazione della sostanza si stabilizza su un valore più elevato.

D.D.T.

Storia

DDT è la sigla dell'insetticida clorurato più famoso e più importante storicamente.

Il diclorodifeniltricloroetano o DDT è un solido incolore altamente idrofobico, è quasi insolubile nell'acqua ma ha una buona solubilità nella maggior parte dei solventi organici, nel grasso e negli olii. Il nome IUPAC esatto è *1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano*, abbreviato in *Dicloro-Difenil-Tricloroetano*, da cui l'acronimo *DDT*.

Prima del DDT i soli insetticidi disponibili erano i composti arsenicati, che presentavano elevata persistenza e tossicità (anche verso l'uomo però) ed estratti vegetali, che perdevano rapidamente efficacia per la degradazione dovuta agli agenti naturali e alla luce.

Il DDT apparve pertanto come l'insetticida ideale, addirittura miracoloso, come ebbe a definirlo Wiston Churchill. Esso infatti non era molto tossico per l'uomo mentre lo era per gli insetti e la sua persistenza era lunghissima, una spruzzata bastava per mesi.

L'azione insetticida fu scoperta nel 1939 dallo svizzero Paul Muller (premio Nobel nel 1948). Dato che la Svizzera era una nazione neutrale nella 2^a guerra mondiale, il suo governo informò sia gli Alleati che i Paesi dell'Asse circa la scoperta e l'impiego del DDT. Solo gli Alleati tuttavia si resero conto della sua utilità per combattere le infestazioni e le epidemie. Venne usato dalle truppe alleate contro i pidocchi (che possono trasmettere il tifo), le zanzare (che veicolavano la malaria e la febbre gialla) e le pulci (che veicolavano la peste) nelle zone tropicali.

Al termine della guerra il DDT iniziò ad essere usato estesamente per fini di pubblica sanità nei paesi caldi per combattere malaria e tifo. L'Organizzazione Mondiale della Sanità ha stimato che il suo utilizzo ha salvato dalla malaria più di 5 milioni di persone quegli anni.

In seguito fu utilizzato in tutto il mondo per contrastare la diffusione di insetti nocivi in agricoltura. Fu impiegato nei magazzini per la conservazione delle derrate alimentari, sugli alberi da frutta, sulle colture vegetali e nelle piantagioni di cotone.

Con il succedersi delle generazioni però gli insetti svilupparono una crescente resistenza all'azione del DDT (gli insetti più deboli soccombevano, ma quelli più resistenti sopravvivevano e generavano discendenti in quantità maggiore, non è nient'altro che la legge della selezione naturale delle specie). Il DDT così doveva essere impiegato in quantitativi sempre maggiori per ottenere gli stessi risultati.

Come conseguenza si è avuto un rapido innalzamento della concentrazione ambientale di questo prodotto che si è accumulato negli organismi della catena alimentare provocando disfunzioni nelle capacità riproduttiva di uccelli marini dei quali assottigliava lo spessore del guscio delle uova, come denunciato per la prima volta dal libro "Primavera Silenziosa" di Rachel Carson nel 1962. Il libro causò clamore nell'opinione pubblica e vide nascere il movimento ambientalista in America; il risultato fu che, nel 1972, il DDT venne vietato per l'uso agricolo negli USA. Dal 1978 il suo uso è proibito anche in Italia.

Attualmente, nell'Unione Europea, il DDT è etichettato con la frase di rischio *R40*: "Possibilità di effetti cancerogeni - Prove insufficienti" L'Agenzia Internazionale per il Cancro IARC lo ha inserito nella categoria 2B "limitati indizi di cancerogenicità".

Oggi nel mondo il DDT è ancora usato in modo limitato per combattere la malaria, in alcuni paesi dell'Africa e in India, dove questa malattia è endemica. Il rischio di tumore dovuto al DDT può passare in secondo piano davanti alla riduzione dell'elevato tasso di mortalità dovuto alla malaria. Nel corso del 2006, l'OMS ha dichiarato che il DDT, se usato correttamente, non comporterebbe rischi per la salute umana e che il pesticida dovrebbe comparire accanto alle zanzariere e ai medicinali come abituale strumento di lotta alla malaria.

La malaria colpisce tra 300 e 500 milioni di persone ogni anno. L'OMS stima che da uno a due milioni di persone ogni anno muoiano a causa sua. La maggior parte delle vittime (90%) si registra in Africa e nei bambini di età inferiore ai 5 anni. La malaria ha anche un impatto economico sulle nazioni, in termini di costo delle cure, perdita di giorni lavorativi e perdita di investimenti e turismo.

Botswana, Mozambico, Thailandia ed Ecuador sono esempi di nazioni in cui il DDT ha efficacemente contribuito alla riduzione dell'incidenza della malaria.

Come detto, in molte nazioni africane il problema posto dalla malaria è considerato molto maggiore dei pericoli potenziali che l'uso del DDT può creare. Gli insetticidi alternativi sono in genere più costosi, e questo ne limita l'uso nelle nazioni povere.

Dopo che il Sudafrica sospese l'uso del DDT nella provincia del KwaZulu Natal nel 1996, il numero dei casi di malaria salì in quattro anni da 8 000 a 42 000, con un aumento del 400% dei casi mortali. Oggi, col ripristino del DDT, il numero di morti per malaria nella regione è sceso a meno di 50.

Nel periodo tra il 1934 ed il 1955 si registrarono in Sri Lanka 1,5 milioni di casi di malaria di cui 80 000 mortali. A seguito di un estensivo programma di eradicazione col DDT, nel 1963 si registrarono solo 17 casi ed il programma fu terminato. Tuttavia nel giro di pochi anni (1968 e primo trimestre del 1969) il numero dei casi tornò a salire a 600.000. Nonostante la ripresa delle irrorazioni di DDT, l'efficacia fu minore per via dell'acquisita resistenza all'insetticida acquisita dalle zanzare locali. Il passaggio nel 1977 al più costoso malathion ha nuovamente riportato l'incidenza della malaria a valori minimi (3 000 casi nel 2004), anche se studi recenti sembra evidenzino che due specie di *Anopheles* abbiano sviluppato una resistenza anche a quest'ultimo insetticida.

Vi sono nazioni dove il DDT ha perduto molta della sua efficacia, specialmente dove prevale ancora l'utilizzo massiccio in ambienti esterni, come in India, dove le locali popolazioni di *Anopheles* sono diventate resistenti all'insetticida.

Proprietà e Metabolismo

Il DDT è ottenuto dalla reazione dell'1,1,1-tricloreto con il clorobenzene (C₆H₅Cl).

Il DDT è un inquinante organico persistente ed altamente resistente nell'ambiente. Il suo tempo di dimezzamento è stimato in 2-15 anni e rimane immobile nella maggior parte dei suoli.

Il suo tempo di dimezzamento però si riduce a 28 giorni in acque correnti.

La persistenza del DDT è dovuta a tre fattori:

- bassa tensione di vapore e conseguente lenta evaporazione
- limitata reattività nei confronti della luce e delle sostanze chimiche presenti nell'ambiente
- bassa solubilità in acqua.

Molte specie animali riescono a metabolizzare il DDT mediante l'eliminazione di HCl con conseguente formazione del Diclorodifenil-Dicloro-Etilene (DDE).

Questo metabolita interferisce con l'enzima che regola la distribuzione del calcio, così che gli uccelli contaminati producono uova il cui guscio (carbonato di calcio) ha uno spessore insufficiente a sopportare il peso del genitore durante la covata.

Gran parte del DDT accumulato nel tessuto adiposo umano è in realtà il DDE accumulato negli alimenti al momento della ingestione e derivato dalla trasformazione del DDT originariamente presente nell'ambiente.

Il DDE risulta ancora poco biodegradabile ed estremamente solubile nei tessuti adiposi (log Kow 3,9-6,2) e pertanto rimane nell'organismo per molto tempo.

Un'altra via di degradazione ambientale del DDT passa tramite la sostituzione di un atomo di cloro con uno di idrogeno sul carbonio sp³. Si forma così il DDD (1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano) anch'esso altamente

persistente e con proprietà chimico-fisiche simili al DDT. Il DDD, avendo una struttura geometrica simile a quella del DDT, ha anche azione insetticida, mentre il DDE (che è una molecola "piatta" avendo il legame pi greco fra i due atomi C sp^2 e gli anelli benzenici sullo stesso piano – maggiore delocalizzazione elettronica e stabilità conseguente) ne è priva.

Azione Insetticida

La struttura molecolare del DDT è determinata dai due atomi C tetraedrici e dai due grossi gruppi benzenici che fanno assomigliare la molecola ad un cuneo.

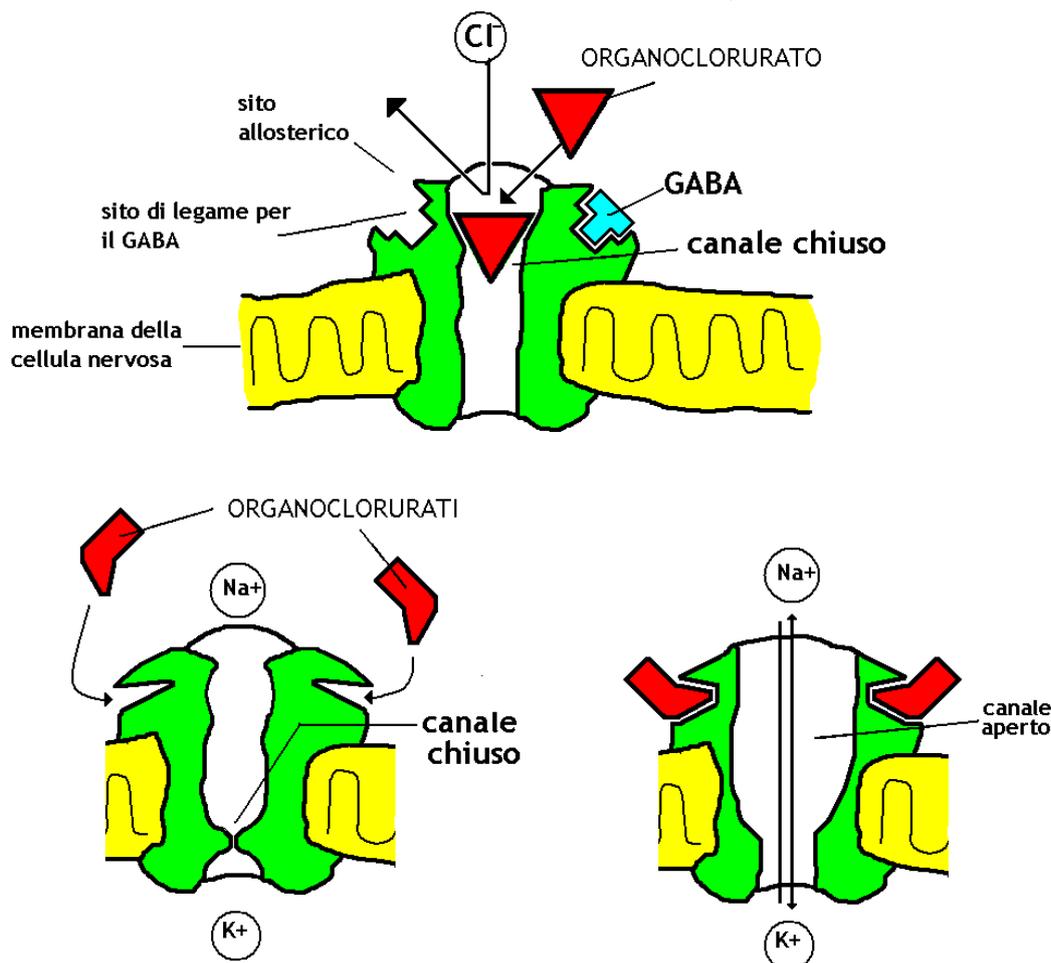
Questa forma consente alle molecole di inserirsi e rimanere incastrate nei canali che nella membrana cellulare dei neuroni consentono il passaggio degli ioni Na^+ .

In questo modo la membrana del neurone post-sinaptico rimane costantemente depolarizzata e in continua eccitazione. In pratica la sinapsi si comporta come se fosse sottoposta a un'ininterrotta scarica di neurotrasmettitori eccitatori. Di conseguenza i muscoli dell'insetto sono sottoposti ad una continua contrazione spasmodica che conduce a convulsioni e alla morte.

Nell'uomo e negli animali a sangue caldo non si verifica lo stesso processo dato che le molecole di DDT non esercitano una simile azione sui canali ionici delle cellule nervose.

Con il passare delle generazioni in taluni tipi di insetti si manifestarono però mutazioni genetiche per cui i canali del sodio risultarono immunoresistenti al DDT e insetticidi simili.

Molti insetticidi domestici oggi in uso contengono il metossicloro, molecola di struttura simile al DDT, ma con due gruppi CH_3O- legati agli anelli benzenici. Svolgono la stessa azione insetticida ma la presenza degli atomi di O conferisce al metossicloro una maggiore solubilità in acqua e soprattutto una più rapida biodegradabilità



Due ipotesi per spiegare l'azione del DDT e degli insetticidi organoclorurati sulla membrana neuronica. Il GABA (acido gamma ammino butirrico) è una molecola che svolge un ruolo molto importante nelle sinapsi.

Accumulo nell'ambiente

Il DDT, negli anni '40 e '50, è stato il pesticida clorurato più usato.

Intere regioni d'Italia furono irrorate di DDT in polvere per controllare il tifo trasmesso dalle pulci.

Attraverso il DDT la malaria è stata eradicata dall'Europa e dal Nord America ed oggi la malaria è considerata una malattia tipica delle regioni tropicali

Il DDT è stato anche estesamente utilizzato come insetticida per l'agricoltura dopo il 1945. L'irrorazione di DDT su terreni agricoli è stata in termini di quantità di diversi ordini di grandezza maggiore a quella applicata a scopo di salute pubblica.

Durante gli anni '50, le dosi di impiego del DDT e di altri insetticidi sono aumentate fino a tre volte per via della comparsa di insetti resistenti al loro impiego, inoltre si cominciarono ad avere prove del fatto che la concentrazione dei residui chimici del DDT e degli altri pesticidi negli esseri viventi cresce al salire della catena alimentare per via della progressiva accumulazione.

Ciò comporta che i predatori sono maggiormente esposti ai danni da DDT rispetto ad altri animali dello stesso ambiente che si trovino più in basso nella piramide alimentare.

In generale, comunque, piccole quantità di DDT hanno scarso effetto sull'avifauna. Ben maggiori sono gli effetti del suo metabolita primario il DDE.

Il DDT è altamente tossico verso le forme di vita acquatiche, inclusi i gamberi d'acqua dolce e di mare e molte altre specie di pesci. Il DDT è considerato moderatamente tossico verso le forme di vita anfibie, specialmente negli stati larvali. Inoltre, il DDT può essere significativamente bioaccumulato nei pesci e in altre specie acquatiche, conducendo a danni a lungo termine.

Dopo la sua messa al bando, la concentrazione del DDT nei terreni e nelle acque è andata rapidamente declinando: Ad esempio nei Grandi Laghi Americani si è passati da più di 6 ppm nel 1977 a circa 1 ppm nel 1985. Ciò nonostante, dopo trent'anni, la posizione del DDT e dei suoi metaboliti nella lista CERCLA delle sostanze pericolose è ancora piuttosto alta (DDT 12°, DDE 21°, DDD 25°)

Come detto oggi il DDT continua ad essere impiegato in nazioni (principalmente tropicali) in cui la malaria diffusa dalle zanzare ed il tifo sono problemi ben più gravi ed immediati della potenziale tossicità del DDT. L'uso del DDT per la salute pubblica consiste principalmente di irrorazioni mirate ed inclusioni in prodotti per l'uso domestico; questo riduce ampiamente l'impatto ambientale rispetto all'uso diffuso in agricoltura fatto nei decenni precedenti. Si pensi ad esempio che l'intera quantità di DDT usata oggi nello stato della Guyana (215 000 km²) è circa uguale a quanto se ne irrorava nei decenni precedenti in una singola stagione su un campo di 4 km² seminato a cotone.

Tossicità

Il DDT non è particolarmente tossico nei confronti degli esseri umani se confrontato con altri pesticidi (vedi "la sporca dozzina").

È considerato "moderatamente tossico" dal US National Toxicological Program e "moderately hazardous" dalla WHO, basandosi su un LD₅₀ orale per i ratti di 113 mg/kg.

Non è considerato fra le sostanze di tossicità acuta.

Per quanto riguarda l'essere carcinogeno tutte le classificazioni si basano su studi di laboratorio su animali:

- "reasonably anticipated to be a human carcinogen" (US National Toxicology Program)
- class B2 "probable human carcinogens classified" (EPA) assieme a DDD e DDE
- Group 2B, "possible human carcinogen" (IARC - International Agency for Research on Cancer)

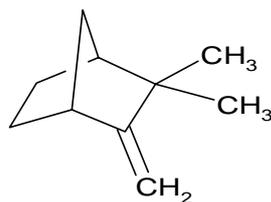
A livello di indagini epidemiologiche i riscontri sono pochi e non univoci:

Lavoratori nelle operazioni anti-malaria che hanno maneggiato grandi quantità di DDT manifestano un tasso di tumori al fegato e al condotto biliare superiore alla media, correlazioni con altri tipi di tumore sono state cercate ma non si sono ottenuti risultati definitivi. L'unica correlazione a sollevare molti timori è quella con il cancro al seno.

Sono state invece dimostrate interferenze del DDT e dei suoi metaboliti nelle attività ormonali connesse alla riproduzione e problemi di ritardo nello sviluppo per bambini che hanno assunto DDT dalle madri nel feto o attraverso l'allattamento.

Gli Insetticidi di successive generazioni

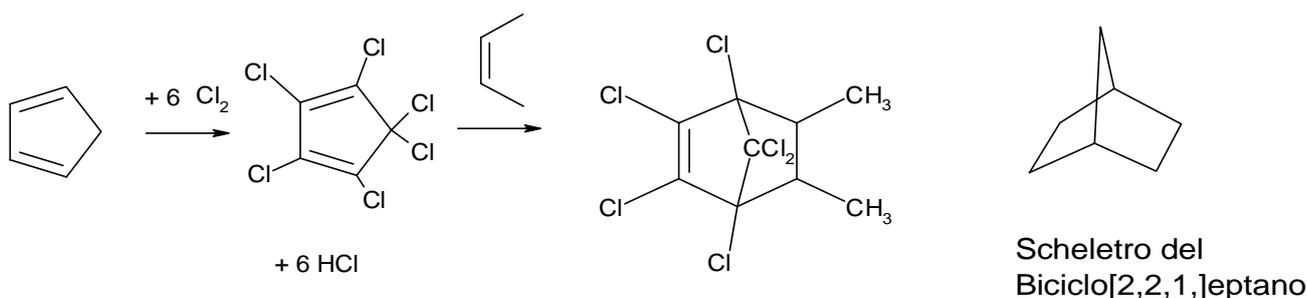
Durante gli anni '70, dopo la messa al bando del DDT, l'insetticida più usato nelle aziende agricole divenne il toxafene (una miscela di derivati policlorurati della canfora, anche se sintetizzati per altra via)



Canfora

Questa sostanza si dimostrò essere molto tossica per i pesci. Veniva infatti usata in Nord America per liberare i laghi dalla presenza di specie ittiche infestanti. Solo che i danni che il toxafene provocava all'ambiente erano tali che i laghi suddetti non poterono essere più ripopolati per anni! Inoltre si dimostrò in breve anche la sua azione cancerogena. Per cui nel 1982 anch'esso fu messo al bando, pur continuando, storia poco originale, ad essere prodotto per essere venduto in paesi in via di sviluppo.

Un'altra via seguita per la produzione di insetticidi clorurati prevedeva l'utilizzo di ciclopentadieni. Il ciclopentadiene può essere clorurato con facilità ed inoltre può aggiungersi facilmente ad un alchene (reazione di Diels-Alder) per dar luogo a composti biciclici. [Vedere le reazioni in fondo al capitolo]. Esempio



Il doppio legame restante nel biciclo può essere funzionalizzato ad epossido. Anche gli epossidi svolgono azione pesticida.

Si è venuta così a costituire una vasta serie di composti denominati in seguito, insieme alle diossine e ai bifenili clorurati, "la sporca dozzina". Tra di essi il Dieldrin e l'Aldrin, così denominati in "onore" di Diels e Alder (non si conosce l'opinione in merito dei due illustri chimici, anche perché già defunti).

Iniziati a produrre negli anni 50, tutti quanti sono ormai al bando dall'uso agricolo per gli usuali motivi (bioaccumulazione nel tessuto adiposo, tossicità acuta per gli organismi acquatici, sospetta cancerogenicità).

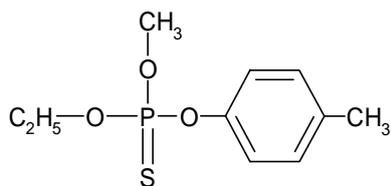
L'endosulfan è ancora presente negli insetticidi domestici, il dieldrin è utilizzato nei paesi tropicali contro la mosca tze-tze.

Anche la molecola del mirex viene sintetizzata per reazione di Diels Alder (fra due ciclopentadieni).

La persistenza della "sporca dozzina" è eccezionalmente elevata. Ancora oggi molti di essi sono considerati inquinanti primari per le acque dei grandi laghi americani. Forte è la loro presenza nel tessuto adiposo di pesci, cetacei e rapaci marini.

La attuale tendenza nella produzione di insetticidi è l'abbandono dei composti clorurati a favore degli organofosforati. Essi hanno il vantaggio di una persistenza di breve durata (pochi giorni o settimane) per cui l'accumulo nel tessuto adiposo è trascurabile. In compenso però hanno una elevata tossicità acuta per cui i lavoratori addetti alla produzione e i contadini che li spargono sui raccolti sono i soggetti più a rischio. L'intossicazione può avvenire per inalazione, ingestione e assorbimento cutaneo.

Tutti i composti organofosforati sono formati da un atomo P pentavalente centrale cui sono legati 1) un atomo O o S con un doppio legame 2) un gruppo etossi o metossi 3) un residuo R voluminoso tramite un atomo O o S con legame semplice



Esempio : Parathion

Il Parathion è uno degli insetticidi organo fosforati più tossici ($DL_{50} = 3\text{mg/kg}$), probabilmente responsabile delle morti di numerosi agricoltori. Non essendo specifico, il suo uso può provocare la morte anche di api e uccelli. Attualmente al bando nei paesi sviluppati, ma ancora in uso nei paesi in via di sviluppo. Sono ancora in uso organofosforati con DL_{50} centinaia di volte più bassi del parathion (fenithiothron, diazinone, malathion).

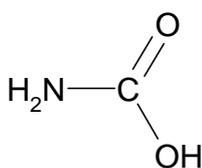
Gli organofosforati agiscono sul sistema nervoso inibendo l'acetilcolinaesterasi, un enzima che distrugge l'acetilcolina, un neurotrasmettitore.

Questa molecola si accumula quindi nelle sinapsi impedendo la trasmissione degli impulsi nervosi essenziale al coordinamento delle funzioni vitali. [Vedere rappresentazione dell'azione in fondo al capitolo]

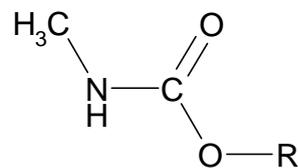
In modo simile agiscono i carbammati.

Hanno struttura simile con al centro della molecola un atomo C in luogo di P.

A questa categoria appartiene il carbaryl, nome commerciale Sevin (vedi parte su Bhopal), alfa-naftil-carbammati



Acido Carbammico



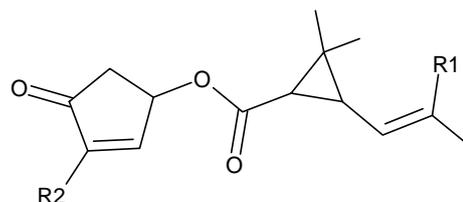
Struttura generale carbammati

Sono stati usati dall'uomo per secoli insetticidi.

naturali derivati dalla pianta del piretro,

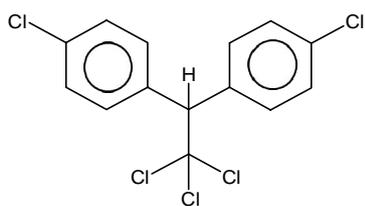
Essi però sono instabili alla luce

Si stanno sperimentando molecole più stabili da essi derivati (piretrine).

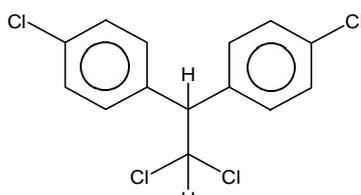


Scheletro piretrine

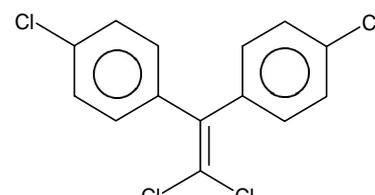
La "sporca dozzina" e affini



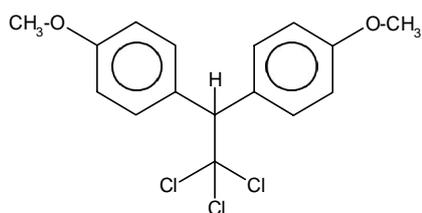
DDT



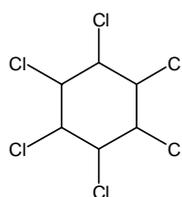
DDD



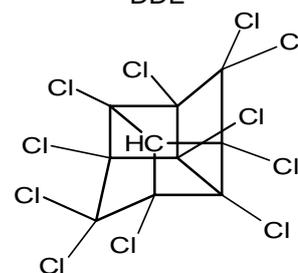
DDE



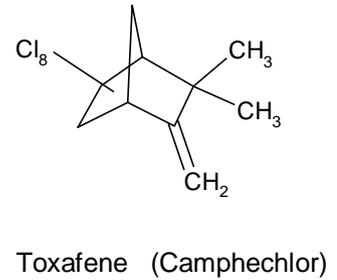
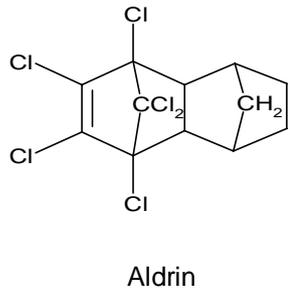
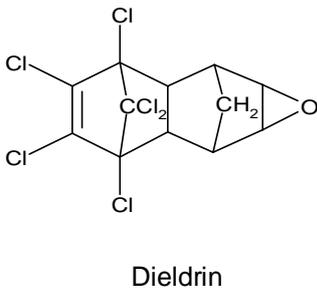
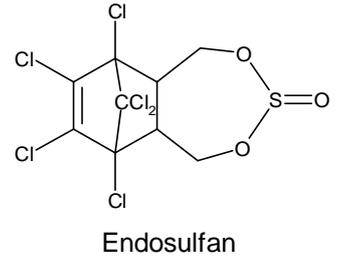
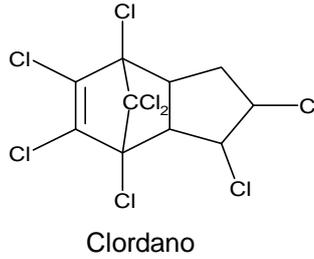
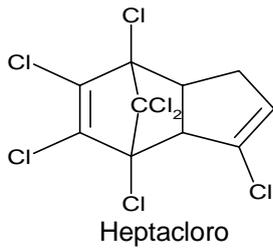
Metosicloro



Lindano

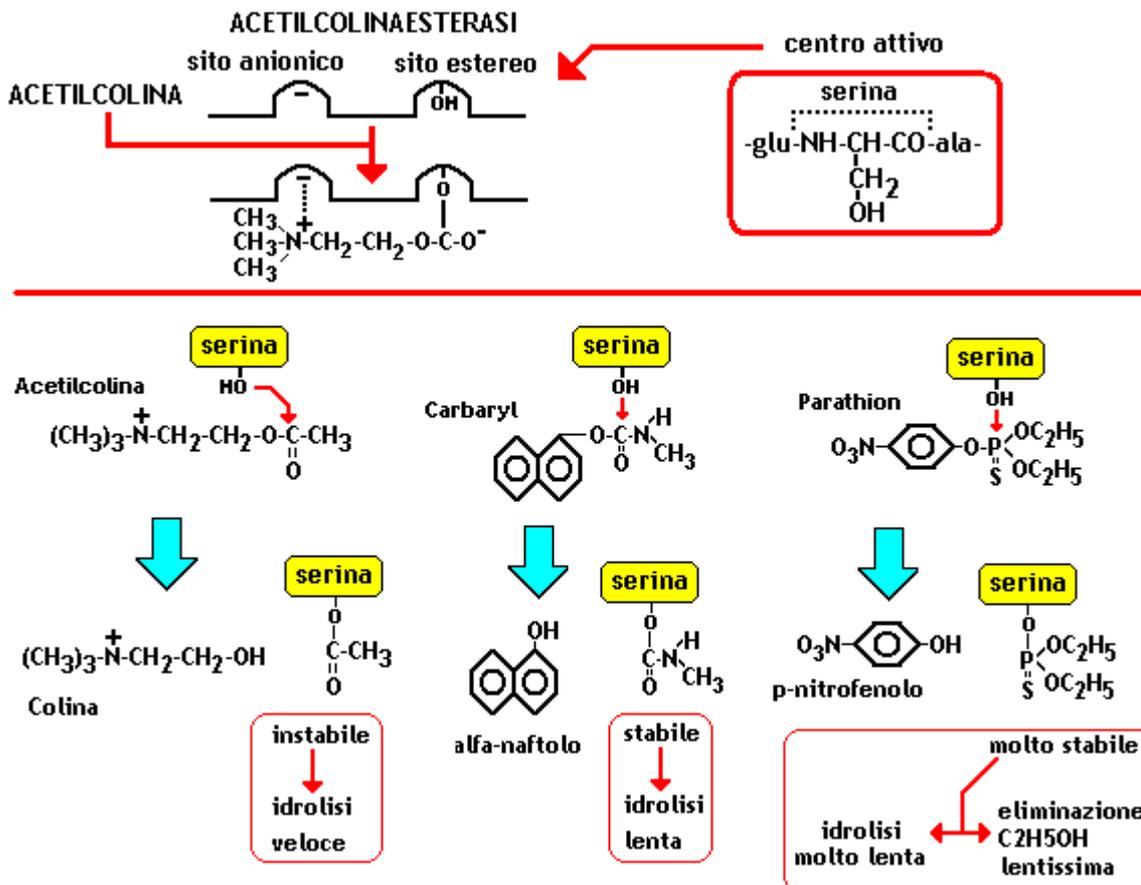


Mirex



(Endrin è il nome dell'isomero del Dieldrin in cui i due ponti metilenici si trovano da parti opposte rispetto ai due cicli fusi)

Azione degli insetticidi inibitori dell'acetilcolinaesterasi



Nemagon

Nemagon is the commercial name of the DBCP (dibromo chloropropane), developed and produced by some multinational chemical corporation.

DBCP appeared in the labs of the Dow Chemical Company and Shell Chemical Company.

It was employed in the banana fields belonging to the multinational fruit companies to combat the nematode worms attacking the banana trees. Its use started in the late 60's, despite lab probes that warned about its toxicity.

In lab rats it induced retarded growth, reduced testicles, and major lesions on the lungs and kidneys.

But contacts between both companies silenced the evidences. Manipulated medical reports permitted DBCP's approval by the Food and Drugs Agency (FDA) of the US as without "excessive risk".

In 1969, Standard Fruit Company started its use in its banana plantations in Central America.

There was no warning about the pesticide's toxicity and the workers did not receive protection equipment. Over the years, thousands of liters of Nemagon were employed in plantations in Nicaragua, Costa Rica, Panama, Ecuador, Guatemala, Dominican Republic, Santa Lucia, Saint Vincent, Burkina Faso, Ivory Coast and Philippines.

In 1975, the Environmental Protection Agency in US determined that DBCP was carcinogen (cancer-inducing).

In 1977, 35 workers out of 114 making the product in a US factory were sterile.

That year, its use in the US was stopped and its delivery ceased temporarily.

But Standard threatened with breach of contract, and Dow continued its delivery only when Standard assumed the cost of possible damages.

In 1979, DBCP was forbidden in Costa Rica, and Standard transferred its stocks to the neighboring Nicaragua. And in 2000, DBCP was still employed in Panama, 23 years after its prohibition in the US.

65,000 persons are supposed to have been affected by Nemagon all over the world.

Beside, 67 % of the banana workers in Nicaragua are sterile or suffer of some DBCP-induced disease. 33 % of the women working in the banana plantations have uterus or breast cancer, while the average value in the rest of the population in poor countries is 1%.

The United Nations Environmental Programme presented a case study on Nemagon lawsuits. "I was 21 years old, what did I know? Nobody told us anything. For two years, I applied Nemagon without mask, gloves, or protecting clothing. You pump it directly into the ground. Sometimes, the pressure made the liquid splash right in your face. You could feel the hideous smell across 100 meters" stated a banana plantation worker interviewed for the study.

DBCP is now recognized as one of the most powerful cancer inducing products, even in low doses. Other induced cancers are those of testicle, stomach, kidney and duoden.

Other consequences of the DBCP are mental deficiencies, genetic malformations, still birth, spontaneous abortion, bone deformation, brittle bones, general pains (especially muscle and bones), muscle atrophy, eyesight loss, diabetes, weight loss, hair loss, teeth loss, skin spots lacking pigment, hormonal disturbances, menstruation alterations, tiresome, paralysis, insomnia, liver and spleen inflammation, diarrhea.

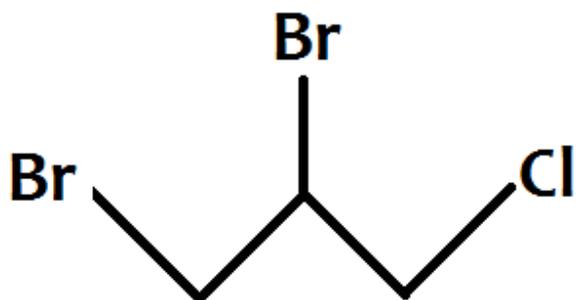
The psychological and social consequences are equally tough: self-esteem loss, impotence, severe depression, sadness and confusion, translated in job loss, alcoholism and suicide. Many men were abandoned by their wives as they could not have children. Others appealed to other men to let their women pregnant, all of this resulting in matrimonial unbalances and separations.

The judiciary history of this insecticide in countries like Nicaragua, Costa Rica and Honduras started at the beginning of the 90's. In 1997, 20,000 affected workers were convinced by their own lawyers and some politicians to receive a miserable severance pay of about \$100, giving up future indemnities.

Now, only those who did not take the bait can ask for higher compensations. Manifestations and strikes came with no final result. The sued multinationals in Nicaragua are Dow Agro Sciences, Aka Del Monte Fruits, Del Monte Tropical Fruits, Shell Oil Company, Occidental Chemical Corporation, Standard Fruit Company, Dole Food Corporation Inc., Chiquita

Brands International and Del Monte Foods.

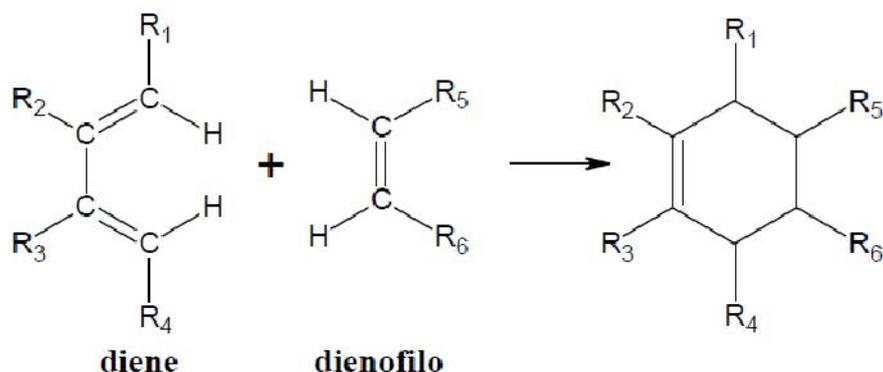
But the legislation lack in these countries makes these cases very difficult to judge. Only Costa Rica approved a law by which the affected ones receive state compensations. 4,000 victims of Nicaragua received about 4,800 million dollars due to the intervention of the Justice Department of the US on 7 multinationals.



Reazioni di sintesi di molecole con attività insetticida

Dal 1930, sappiamo che l'addizione di molecole insature con un sistema di dieni dà origine ad un cicloesene. Le prime ricerche con questo tipo di reazioni furono studiate da Otto Diels e Kurt Alder in Germania, e la reazione è nota come reazione di Diels-Alder.

La reazione di Diels-Alder è la reazione di un diene, con una specie capace di reagire con il diene, il dienofilo.

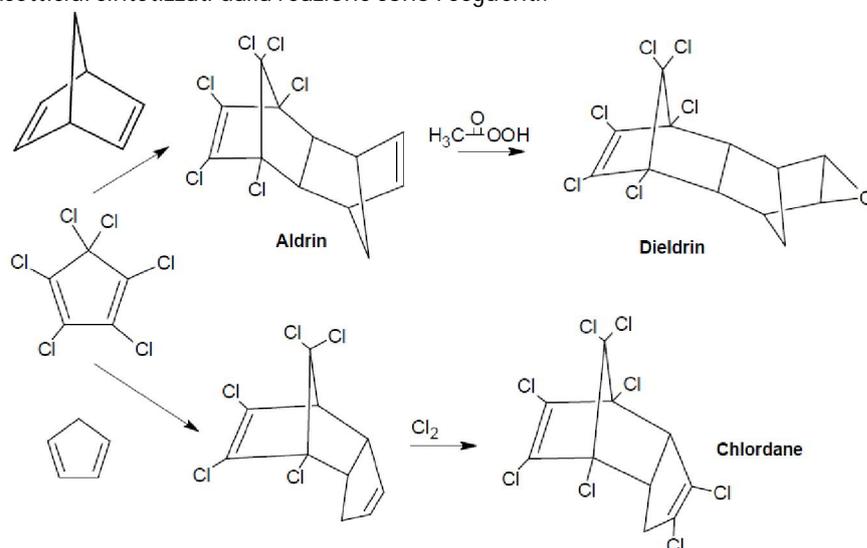


Il prodotto della reazione Diels-Alder è una struttura che contiene un anello di cicloesene. Se i radicali R sono semplici gruppi alchilici o atomi d'idrogeno, le reazioni procedono solo con condizioni estreme di temperatura e pressione. Con radicali più complessi, invece, la reazione Diels-Alder può procedere a temperature più basse e sotto condizioni blande (temperatura ambiente).

La reazione del ciclopentadiene con l'anidride maleica e la reazione del tetrafenilciclopentadiene con il benzene sono esempi di reazioni di Diels-Alder condotte a temperatura ambiente.

Un'importante applicazione commerciale della reazione di Diels-Alder richiede l'impiego dell'esaclorociclopentadiene in qualità di diene. In funzione del dienofilo, possono essere sintetizzati una varietà di composti contenenti atomi di cloro. Quasi tutte queste reazioni producono potenti insetticidi.

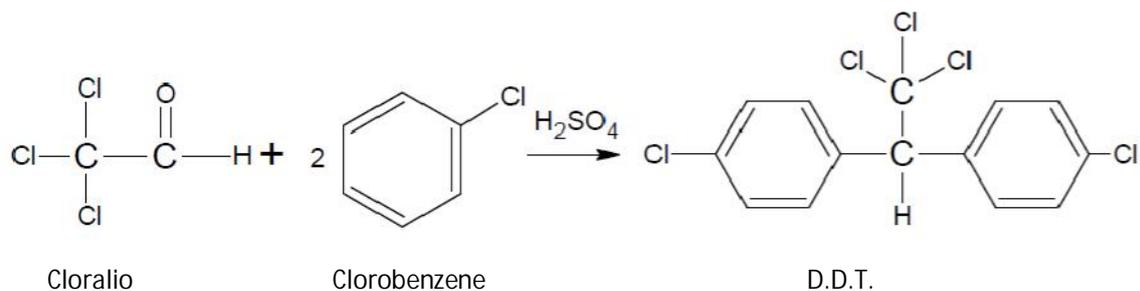
Tre insetticidi sintetizzati dalla reazione sono i seguenti:



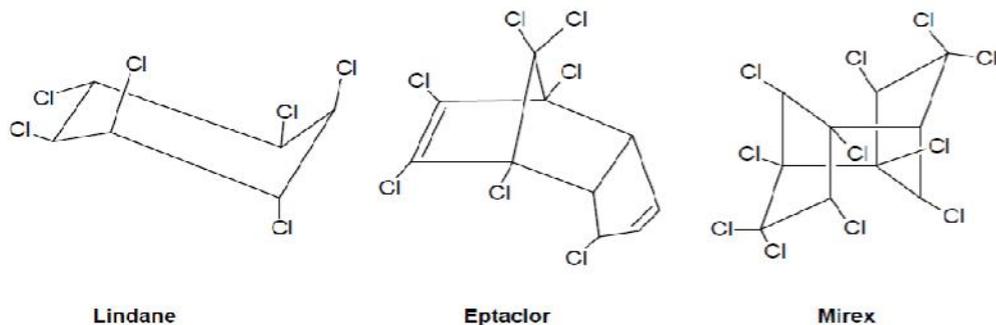
Dieldrin e Aldrin sono nomi dati in onore di Diels e Alder.

Questi insetticidi sono stati usati contro gli insetti della frutta, della verdura e del cotone, contro gli insetti del terreno, termiti e falene e nel trattamento dei semi. Il Clordano è stato usato nella medicina veterinaria contro i parassiti degli animali, incluse pulci, zecche e pidocchi.

L'insetticida più conosciuto, il DDT, non è preparato con la reazione di Diels-Alder, ma è facile sintetizzarlo commercialmente, con reagenti poco costosi, anche questo fu uno stimolo alla sua diffusione.



Altri insetticidi della "sporca dozzina" come Heptachlor e Mirex sono preparati usando la reazione di Diels-Alder.



Nonostante la struttura sia simile, Clordano e Heptachlor mostrano un comportamento diverso. Confrontandolo con l'Heptachlor, il Chlordane ha un tempo di vita minore e meno tossico per i mammiferi.

A causa della tendenza degli insetti a sviluppare resistenza al Dieldrin, Aldrin e agli altri insetticidi clorurati si sono sviluppati degli insetticidi "soft". Questi sono, come già detto, fosforati o carbammati derivati, e sono caratterizzati da una più breve vita prima di tutto e si decompongono in composti innocui nell'ambiente. Parathion e Malathion sono generalmente usati per l'agricoltura. Il DDVP (diclorvos) è usato nelle "carte moschicide". Le sostanze fosforate non persistono nell'ambiente, e così non sono trasmissibili nella catena alimentare, a differenza dei composti clorurati. Tuttavia i composti fosforati sono altamente tossici per la specie umana. Eccezionali precauzioni di sicurezza devono essere applicate quando vengono usati insetticidi fosforati.

I carbammati, incluso il Carbaryl, tendono ad essere meno tossici dei composti fosforati, e sono anche veloci a degradarsi in materiali innocui. Tuttavia, sono stati osservati insetti resistenti anche agli insetticidi "soft". Per di più i derivati dei composti fosforati e dei carbammati distruggeranno molti più animali non nocivi dei composti clorurati. Il pericolo per i vermi, mammiferi e gli uccelli è veramente alta.

Alternative agli insetticidi

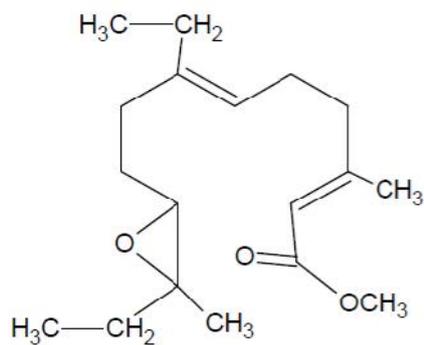
Alcune alternative alle massicce applicazioni degli insetticidi sono state recentemente esaminate, tra queste citiamo le trappole a base di feromoni (ormoni sessuali femminili).

La trappola consiste in una tecnica di "confusione", per cui un feromone è spruzzato nell'aria in alte concentrazioni in modo tale che gli insetti maschi non sono capaci di trovare le femmine, riducendo la riproduzione. Questi metodi sono specifici per bersagli animali e non producono ripercussioni nell'ambiente circostante.

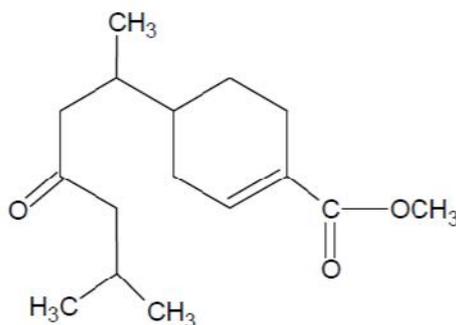
Recenti ricerche hanno impiegato l'uso del controllo di processi biochimici propri di un insetto attraverso l'impiego di "ormoni giovanili". L'ormone giovanile è una delle tre secrezioni interne usate per regolare la crescita e la metamorfosi dalla larva alla crisalide, quindi in adulto.

Negli stadi di metamorfosi, da larva in crisalide, gli ormoni giovanili deve essere secreto, negli altri stadi questo non deve avvenire altrimenti gli insetti si svilupperanno anormalmente o non diventeranno maturi. Gli ormoni giovanili sono importanti a mantenere giovane, o larvale, lo stato di crescita degli insetti. I maschi della falena "*Hyalophora cecropia*", il quale è maturato dal baco di seta, sono stati usati come fonte di ormoni giovanili. La struttura dell'ormone giovanile della *Hyalophora cecropia* è mostrata sotto. Queste sostanze sono state impiegate per prevenire la maturazione delle zanzare della febbre gialla ed i pidocchi nell'uomo.

Dagli insetti non sono attese resistenze ai propri ormoni, perciò si spera che gli insetti non sviluppino resistenze agli ormoni giovanili.



Ormone giovanile della
Hyalophora cecropia



fattore della carta

E' molto difficile produrre grandi quantità di sostanze naturali per impieghi nell'agricoltura, per cui sono state preparate sostanze sintetiche, che hanno dimostrato di possedere proprietà ed efficacia simili a quelle naturali. Ad esempio una sostanza trovata nel balsamo d'abete Americano (*Abies Balsamea*), conosciuta come *fattore della carta*, il quale è efficace contro l'insetto del tiglio, *Pyrrhocaris apterus*, un parassita del cotone Europeo. Questa sostanza è semplicemente una delle centinaia di sostanze terpenoidi sintetizzate dagli alberi d'abete. Anche altre sostanze terpenoidi si è scoperto che possiedono proprietà analoghe agli ormoni giovanili.

Le piante sono capaci autonomamente di sintetizzare sostanze che le proteggono dagli insetti.

Tra questi insetticidi naturali ci sono le *piretrine* ed i derivati della *nicotina*. Sono anche questi composti oggetto di studio per una possibile applicazione in agricoltura.

La ricerca per la sostenibilità del controllo dei parassiti in agricoltura procede con grande priorità. Gli insetti causano ogni anno, nei raccolti, miliardi di dollari di danni. Con il cibo che sta diventando sempre più scarso e con la crescita mondiale della popolazione in modo esponenziale, prevenire molte perdite di cibo raccolto sta diventando assolutamente essenziale.

Diossine e furani policlorurati

Dibenzo-para-diossine policlorurate e dibenzofurani policlorurati sono due famiglie di composti strutturalmente simili che includono rispettivamente 75 e 135 congeneri.

Almeno 17 di essi sono considerati altamente tossici.

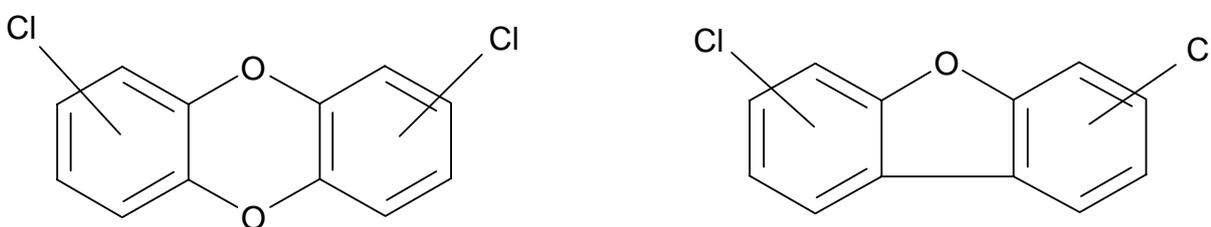
La tossicità complessiva di un miscuglio contenente diossine viene espressa in TEQ (toxic equivalent) in relazione al corrispondente quantitativo di 2, 3, 7, 8-tetracloro-dibenzo-p-diossina (TCDD) pura. Il TCDD (la "diossina" comunemente conosciuta) è la più potente, più pericolosa e più studiata fra le diossine.

In forma pura le diossine sono solidi (Tf 2,3,7,8-TCDD 305°) cristallini incolori e inodori. Generalmente sono presenti come miscugli contenenti più congeneri.

Sono molto stabili al calore (decomposizione a circa 700°) alla luce, agli agenti chimici e biologici.

Le diossine e i furani hanno effetti simili sulla salute umana e ci si riferisce a essi collettivamente come "diossine".

In genere questi composti hanno bassa solubilità in acqua e bassa tensione di vapore. La maggior parte di essi sono stabili e tendono alla bioaccumulazione. La loro semivita varia da 7 a 20i anni nel corpo umano.



Inquinamento da diossina

Anno	Episodio di Inquinamento	
1949	Impianto Monsanto, West Virginia (USA)	Primo incidente industriale ufficialmente registrato
1953	Impianto BASF, Germania	Manifestazione di cloracne, risolte con l'eliminazione del TCDD
1960	Impianto Dow Chemicals, USA	
1963	Impianto Philips Duphar, Olanda	
1968	Colite Chemical Productions, UK	L'Olanda e l'Italia sono attualmente i paesi europei con il più alto inquinamento da diossina
1976	ICMESA, Seveso	Vedi apposito capitolo
1999	Belgio	Polli alla diossina
2008	Campania, Italia	Mozzarelle alla diossina dopo i roghi della spazzatura a Napoli
1961-1970	Guerra in Vietnam	Agent Orange

Le diossine non sono prodotte commercialmente, ma sono prodotti secondari di combustioni e di processi industriali, soprattutto:

- la produzione di composti chimici clorurati (come i diserbanti fenossiacetici)
- l'incenerimento di rifiuti urbani, tossici e ospedalieri
- lo sbiancamento dei prodotti cartacei
- la produzione di acciaio ad alte temperature (forni ad arco elettrico)

Le diossine e i furani sono ubiqui, possono essere trovati in una vasta gamma di ambienti e di organismi benchè, normalmente, in quantità minime.

La persistenza e la lipofilicità di questi composti implica che essi possono accumularsi nei sedimenti dei suoli e delle acque, nel materiale organico e nelle discariche. Operazioni che muovono questi ambienti, come il drenaggio ad esempio, possono provocare il rilascio delle diossine.

Anche prodotti alimentari possono contenere diossine e furani. Essi possono essere contenuti come contaminanti in pesticidi (ricordare 2,4D – 2,4,5 T e Agent Orange) e di qui passare negli alimenti e nella catena alimentare. Circa il 90 % dell'esposizione alle diossine arriva dal cibo, specialmente carne, pesce e latticini.

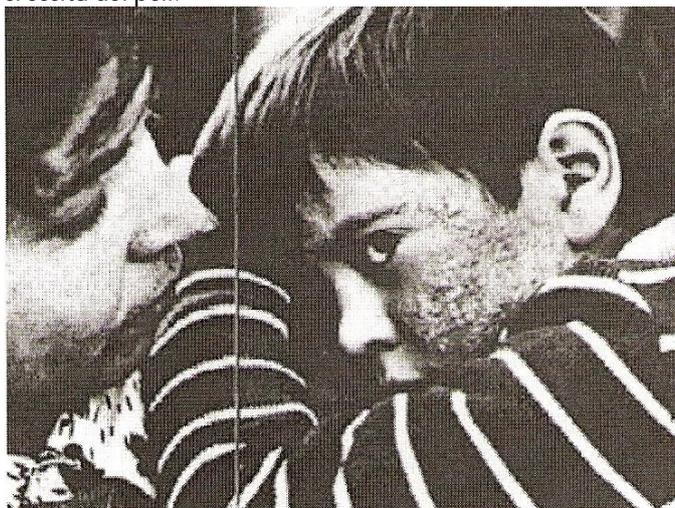
Le diossine sono tossiche anche in dosi estremamente basse.

Una ricerca dell'EPA nel 2000 ha stimato che per un americano medio:

- l'esposizione quotidiana è di 1-3 picogrammi/kg peso corporeo
- l'accumulazione nell'organismo è di 7-8 nanogrammi/ kg peso corporeo
- l'ADI per diossine, furani e PCB è di 70 picogrammiTEQ/giorno
- Il TDI (tolerable daily intake) è stato nel 1990 abbassato dal WHO da 10 pg/kg a 4 pg/kg

Effetti sulla salute

L'effetto più conosciuto dell'esposizione ad un elevato quantitativo di 2,3,7,8-TCDD è la cloracne. La cloracne è una grave malattia della pelle che provoca lesioni permanenti principalmente al volto e alla parte superiore del corpo. Altri effetti osservati su individui esposti ad elevati quantitativi di diossina sono eczemi, depigmentazione ed abnorme crescita dei peli.



Alterazioni del sangue e delle urine sono altri effetti che stanno ad indicare danni al fegato. A lungo termine si sono osservate alterazioni del metabolismo del glucosio e dei livelli ormonali.

Livelli più bassi di esposizione testati su animali hanno rivelato perdita di peso, danni epatici, malfunzionamento del sistema endocrino, indebolimento delle difese immunitarie e danni teratogeni di varia natura.

Numerosi studi hanno ormai mostrato che l'esposizione alla 2,3,7,8 TCDD aumenta il rischio per diversi tipi di tumore. L'organizzazione mondiale della sanità (WHO) ha classificato la 2,3,7,8-TCDD "cancerogena per l'uomo" (classe 1)

IARC (1997)	Cancer Classification
2, 3, 7, 8 TCDD	Group 1: carcinogenic to humans.
Polychlorinated dibenzo- <i>para</i> -dioxins (other than 2, 3, 7, 8 TCDD)	Group 3: unclassifiable as to carcinogenicity to humans.
Polychlorinated dibenzofurans	Group 3: unclassifiable as to carcinogenicity to humans.

L'EPA ha stimato che l'esposizione di fondo alla diossina provochi un aumento di casi di cancro negli USA compreso fra 0,1 e 1 ogni 1000 abitanti..

Meccanismo d'azione

La diossina agisce legandosi ad un recettore citoplasmatico detto AhR (Aryl Hydrocarbon Receptor).

L'AhR è un membro della famiglia dei fattori di trascrizione citosolici. Normalmente è inattivo, legato a molecole "chaperone".

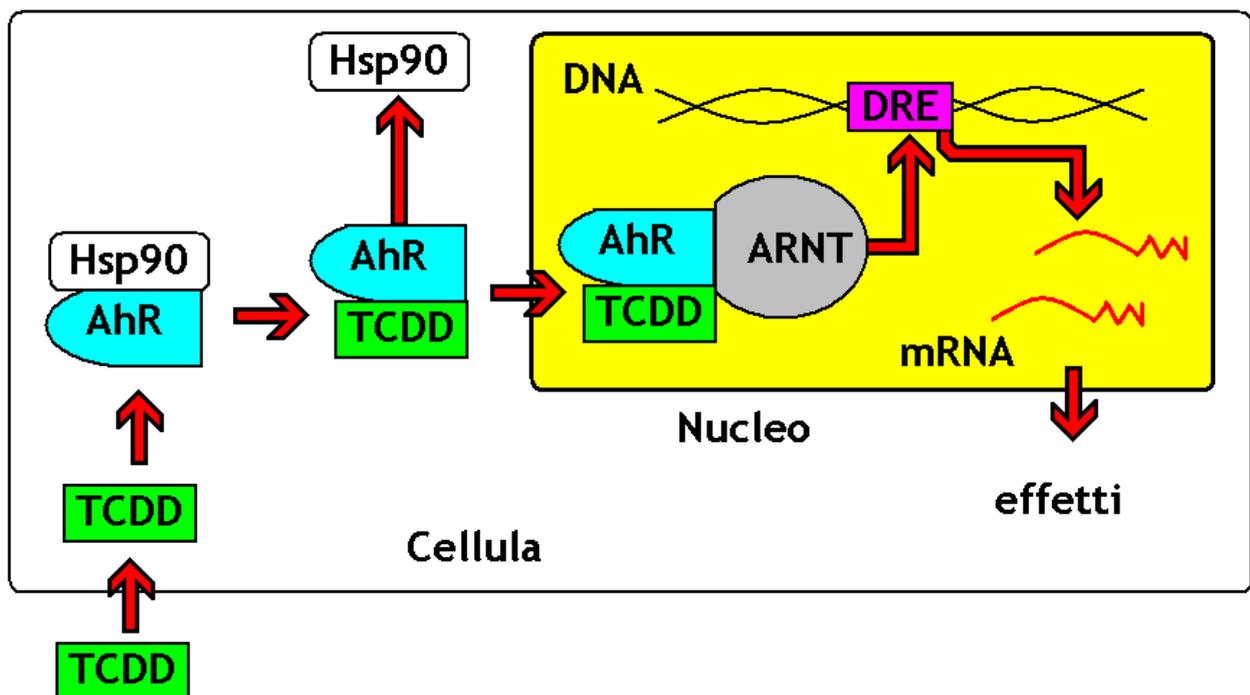
Il TCDD legandosi a questo recettore forma il complesso TCDD-AhR provocando il rilascio dal recettore di una proteina regolatrice inibitoria (una Heat Shock Protein detta Hsp 90), di un polipeptide "chaperone" (detto p23) e la migrazione del complesso stesso nel nucleo della cellula.

Una volta penetrato nel nucleo il complesso si lega al fattore ARNT (Ah Receptor Nuclear Traslocator) che induce la replicazione di specifici geni del DNA.

Questi geni, denominati DRE (Dioxin Responsive Elements) sono situati nei pressi del gene CYP1A1 che regola la sintesi del citocromo P450, deputato alla biotrasformazione ed eliminazione dei componenti tossici entrati nella cellula. I DRE sono implicati nei meccanismi di differenziazione e divisione cellulare, nel metabolismo di alcuni ormoni steroidei e di alcuni fattori di crescita.

Il tipo di geni trascritto dipende dal tipo di miscela di diossina, dall'affinità di queste ad unirsi al recettore AhR (ne esistono 3 forme), dalla concentrazione dell'inquinante, dalla modalità dell'esposizione nonché dalla variabilità individuale della risposta metabolica.

Nell'uomo la TCDD, secondo l'EPA, è il più potente promotore tumorale noto, non agisce cioè direttamente come sostanza cancerogena, ma favorisce la progressione tumorale una volta la cellula sia stata a contatto con dosi anche minime (subcancerogene) di un cancerogeno. Ovvero la diossina non provoca la mutazione, ma se questa interviene la diossina la amplifica.



PCB - Bifenili policlorurati

(posizione nella classifica CERCLA delle sostanze tossiche anno 2007: 5°)

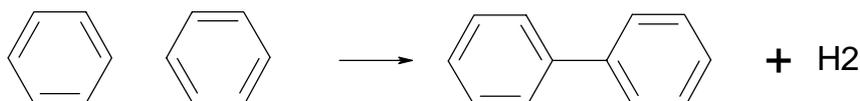
PCB significa polichloro bifenili e indica un gruppo di sostanze organoclorurate che sono divenute un grave problema a partire dagli anni 80. Essi non sono dei pesticidi veri e propri, ma trovano ampie applicazioni in vari campi dell'industria.

Sono assai persistenti nell'ambiente e il loro uso indiscriminato ne ha fatto uno dei principali inquinanti in molte zone del mondo.

Sono composti tossici, come i loro contaminanti furanici, e hanno preoccupanti impatti sulla salute umana in modo particolare durante i periodi della crescita e dello sviluppo.

Struttura Chimica

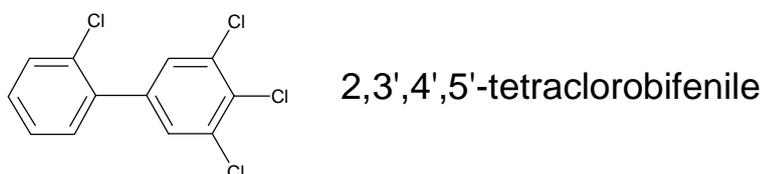
Il benzene scaldato ad $T = 750^{\circ}\text{C}$ in presenza di piombo (catalizzatore) dimerizza formando il bifenile



Questa molecola può reagire con il cloro in presenza di FeCl_3 dando luogo ad una sostituzione elettrofila. Quanto maggiore la quantità di cloro iniziale e quanto più lungo il tempo di reazione, tanto maggiore sarà il grado di sostituzione del bifenile.

I prodotti di questa reazione sono i PCB. Teoricamente si possono produrre 209 congeneri di PCB, ovvero 209 differenti molecole in cui al bifenile si legano atomi di cloro in quantità e in posizioni diverse.

La nomenclatura dei PCB si basa su una numerazione che parte dall'atomo di carbonio legato all'altro anello e assegna gli stessi numeri alle stesse posizioni, distinguendo con un apice un anello dall'altro. I numeri senza apici spettano all'anello con il sostituito nella posizione con numero più basso. Ad esempio:



La molecola del bifenile può ruotare attorno al legame sigma che unisce i due anelli assumendo conformazioni diverse. Naturalmente la conformazione prevalente è quella più stabile cioè quella in cui i due anelli sono complanari (delocalizzazione elettronica più estesa). Solo quando sono presenti gruppi grossi (come il cloro appunto) in posizione 2 e 6 questa conformazione non si può realizzare per ingombro sterico.

Aroclor

I PCB non vengono isolati generalmente, ma sono venduti in miscele di cui viene specificato il contenuto medio di cloro (solitamente oscillante tra il 21% e il 68%).

Le miscele sono in genere liquide o solide con basso punto di fusione che contengono una cinquantina di diversi congeneri.

Commercialmente sono diffusi con il nome di Aroclor, il nome dato dalla multinazionale Monsanto.

Sono qualificati da un numero di 4 cifre. Le prime due si riferiscono ai numeri di atomi di C dello scheletro (12), il secondo numero indica la percentuale in peso del cloro nella miscela. Quindi ad es. Aroclor 1260 indica un bifenile che contiene il 60% di cloro.

Differenti Aroclor sono stati usati in periodi diversi per differenti applicazioni.

(CERCLA Priority List of Hazardous Substances: Aroclor 1254: 13° ; Aroclor 1260: 14° ; Aroclor 1248: 27° ; Aroclor 1242: 29° ; Aroclor 30°; Aroclor 1221: 48° ; Aroclor 1016: 51° ecc.)

Proprietà ed impieghi dei PCB

Tutti i PCB sono praticamente insolubili in acqua (solubilità in acqua fra 0,1 e 6 $\mu\text{g/l}$), mentre sono molto solubili in sostanze idrofobe (grassi e oli). Questa insolubilità aumenta all'aumentare del grado di clorurazione.

Hanno anche scarsa volatilità (p.eb. fra 270 e 420°C), elevato flash point (170 – 380 °C), densità superiore a quella dell'acqua (tra 1,182 e 1,566 g/ml).

Chimicamente sono molto stabili, quasi inerti. Resistono bene a ossidazioni, riduzioni, addizioni, eliminazioni e sostituzioni elettrofile. I PCB non si degradano facilmente nemmeno in processi termici e biologici. Questa stabilità unita all'elevata lipofilicità rendono i PCB molto propensi alla bioaccumulazione.

I loro impieghi commerciali sono motivati dalla loro stabilità chimica e dalle loro proprietà chimiche, specialmente la bassa conducibilità elettrica.

Sono stati usati diffusamente come oli isolanti in componenti elettrici come trasformatori e condensatori.

Inoltre sono stati utilizzati in fluidi idraulici, fluidi per pompe a vuoto, oli lubrificanti, plastificanti, vernici, resine adesive, inchiostri, ritardanti di fiamma e vari altri prodotti.

La produzione industriale dei PCB ha avuto inizio nel 1929 ed è stata sospesa nei primi anni 70 quando il loro effetti nocivi sulla salute e la loro bioaccumulazione furono riconosciuti senza più dubbi. Si stima che la produzione di PCB sia ammontata a circa 1,5 milioni di tonnellate, di cui una buona parte è ancora in uso. Alcune nazioni hanno posto delle date di scadenza per la sostituzione di apparecchiature elettriche contenenti PCB.

Dalla produzione, l'uso in contenitori aperti, perdite da sistemi chiusi e – soprattutto – scarichi "impropri" i PCB si sono diffusi nell'ambiente, una gran parte di esse è presumibilmente localizzata nei sedimenti acquatici. Si prevede che, con la dismissione delle apparecchiature che li contengono, la quantità di PCB in circolazione a causa aumenterà a causa delle discariche e dalla movimentazione di terreni contaminati.

Diffusione dei PCB nell'ambiente

Una volta presenti nell'ambiente i PCB possono continuare a restarci per anni poichè sono molto resistenti alla degradazione chimica e biologica. Un costante processo di deposizione e rievaporazione li può trasportare a distanze molto grandi dal luogo di origine dell'inquinamento per cui oggi si trovano praticamente dappertutto (anche in Artide ed Antartide e nei sedimenti oceanici profondi).

L'elevata lipofilicità consente ai PCB di essere adsorbiti dalle particelle (sia nel particolato sospeso sia nei sedimenti appunto) e passare da qui nelle radici e negli alimenti. Per la stessa proprietà tendono ad accumularsi nel tessuto adiposo. Si è calcolato un fattore di biomagnificazione superiore a 20 milioni per gli organismi in cima alla catena alimentare. Vengono trasmessi alla prole attraverso le uova e il latte materno.

Per distruggere le molecole di PCB l'unica via percorribile è la decomposizione termica (nonostante anche i raggi UV e alcuni processi biologici possono in qualche misura decomporli). Sono necessarie temperature superiori a 1200°C e un eccesso di ossigeno. Temperature inferiori (ricordiamo che gli inceneritori tradizionali lavorano fra 600 e 900°C) favoriscono invece la formazione di dibenzofurani.

La bonifica di siti contaminati da PCB consiste nell'asportazione del suolo e nel suo confinamento in discariche per rifiuti speciali o incenerimento in impianti particolari.

Questa metodica solleva però numerose critiche in quanto si pensa che rimetta in circolo, nelle acque e nell'aria, notevoli quantità di PCB immobilizzato nel terreno.

Il caso più famoso di inquinamento di PCB è stato quello del corso superiore del fiume Hudson nello stato di New York. Nella zona si trovavano 2 grandi stabilimenti della General Electric per la produzione di condensatori. Si stima che tra il 1947 e il 1977 essi abbiano rilasciato nel fiume oltre 500 tonnellate di PCB. Nel 1976 fu proibita la pesca per un tratto di 200 miglia. Nel 1978 l'EPA ha stanziato 500 milioni di dollari per un piano di rimozione di 140.000 mc di sedimenti del fiume. A tutt'oggi la pesca è ancora vietata in molti tratti del Hudson e l'EPA prevede che sarà necessario rimuovere altri 2.030.000 m³ di sedimenti contaminati.

Altri importanti casi di contaminazione delle acque si ebbero nei grandi laghi americani e da uno stabilimento della Westinghouse a Bloomington, Indiana.

In Europa il caso che fece più scalpore riguardò la contaminazione della carni di maiale nella Repubblica di Irlanda segnalata nel dicembre del 2008. I livelli di PCB riscontrati erano da 80 a 200 volte superiori ai limiti fissati dalla EU (1.5 pg/g i.e. 0.12 to 0.3 parts per billion). La contaminazione da PCB fu causata da mangime a sua volta contaminato.

A dir la verità i livelli registrati erano ancora "bassi" se paragonati a quelli riscontrate nel 1986 nel latte di madri americane (1020 – 1770 ppb) o nell'olio di riso prodotto a Taiwan nel 1979 (53.000 – 99.000 ppb).

TEF e TEQ

La tossicità dei singoli congeneri varia ampiamente.

I congeneri più tossici sono quelli che possono assumere una conformazione complanare degli anelli benzenici (notare la somiglianza con struttura diossine), quindi quelli non sostituiti nelle posizioni 2 e 6.

Bisogna inoltre rilevare che per gli Aroclor una buona parte della tossicità è imputabile anche alla presenza delle impurezze di dibenzofurani formati nei processi di produzione.

Anche la tossicità dei PCB viene espressa in TEF (toxicity equivalent factor) in relazione alla 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo[1,4]dioxin, il cui TEF è posto uguale a 1.

Ricordiamo che il concetto di TEF è basato sull'assunto che gli effetti dei differenti congeneri siano additivi.

I valori dei TEF sono quindi usati per calcolare la concentrazione tossica equivalente (toxic equivalent TEQ) nei campioni ambientali, inclusi i tessuti animali, sedimenti ed acqua.

Accanto a PCDD, PCDF e PCB, un gran numero di altri composti alogenati (e bromurati) soddisfano il criterio per l'inclusione nel TEF (che, ricordiamo, è basato sulla capacità di attivare il recettore AhR) e quindi contribuiscono al valore totale di TEQ nell'ambiente. In questo elenco possiamo includere: naftaleni, difenileteri, difenil tolueni, fenossi anisoli, xanteni, antraceni, fluoreni, bifenil metani ecc.

Nella tabella sono riportati i valori di TEF per alcuni PCDD, PCDF e PCB

Composto (n° congenere)	TEF	Composto (n° congenere)	TEF
2,3,7,8-TetraCDD	1	3,3',4,4'-TetraCB (PCB-77)	0.0001
1,2,3,7,8-PentaCDD	1	3,4,4',5- TetraCB (PCB-81)	0.0003
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	0,1	3,3',4,4',5-PentaCB (PCB-126)	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0,01	2,3,3',4,4'-- PentaCB (PCB-105)	0.00003
OctaCDD	0,0001	2,3,4,4',5-- PentaCB (PCB-114)	0.00003
2,3,7,8-TetraCDF	0,1	2,3',4,4',5—PentaCB (PCB-118)	0.00003
1,2,3,7,8-PentaCDF	0,05	2',3,4,4',5-- PentaCB (PCB-123)	0.00003
2,3,4,7,8-PentaCDF	0,5	2,3,3',4,4',5-HexaCB (PCB-156)	0.00003
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0,1	2,3,3',4,4',5'- HexaCB (PCB-157)	0.00003
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	0,1	2,3',4,4',5,5'- HexaCB (PCB-167)	0.00003
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0,01	3,3',4,4',5,5'- HexaCB (PCB-169)	0.03
OctaCDF	0,0001	2,3,3',4,4',5,5'- HeptaCB (PCB-189)	0.00003

Tossicità

Benchè la tossicità acuta dei PCB sia relativamente bassa, sono gli effetti della tossicità cronica ad essere estremamente severi. E' stato ampiamente provato che i PCB inducono:

- cloracne ed eczemi (come le diossine)
- danni al fegato (malattia di Yusho)
- adenofibrosi
- danni al sistema nervoso
- danni al sistema riproduttivo (riduzione della produzione spermatica).

Inoltre ci sono indicazioni di indebolimento delle risposte immunitarie. Negli animali sono stati riscontrati anche diversi effetti teratogeni.

L'impatto sul fegato dei PCB è particolarmente pesante perchè è stato evidenziata la loro associazione con la comparsa di tumori al fegato e al tratto biliare (carcinoma epatocellulare). L' EPA e lo IARC hanno classificato i PCB "probabili cancerogeni per gli esseri umani" (classe 2).

Come già detto, la tossicità dei singoli PCB dipende dalla loro struttura. Quelli coplanari mostrano tossicità analoghe alla diossina. Si pensa quindi che la tossicità si espliciti principalmente attraverso il legame con il recettore AhR (aryl hydrocarbon receptor). Poichè AhR è un fattore di trascrizione, la sua attivazione anomala può "sregolare" il funzionamento cellulare alterando la trascrizione dei geni (vedi "diossine e furani")

Non tutti gli effetti tossici dei PCB sembrano però essere mediati da AhR. Ad es. i PCB orto-sostituiti (non coplanari) interferiscono con i segnali di traduzione dipendenti dal calcio (ciò porta alla neurotossicità) e con gli ormoni della tiroide.

Metalli Pesanti

In chimica con il termine metalli pesanti ci si riferisce agli elementi metallici collocati nella parte bassa del sistema periodico ed aventi elevata densità, per differenziarle da quelli “leggeri”, cioè a bassa densità (come Li, Na, K, Al).

Di questi metalli pesanti, quattro (Hg – densità 13,5 g/ml - Pb – 11,3 g/ml – Cd – 8,7 g/ml - As – 5,8 g/ml, anche se a rigore quest’ultimo è un non metallo) costituiscono un rischio ambientale particolarmente elevato a causa

- Della loro tossicità
- Del loro impiego massiccio
- Della loro ampia distribuzione

Nessuno di essi ha sinora contaminato l’ambiente ad un punto tale da costituire un pericolo diffuso, tuttavia in tempi recenti localmente si sono avuti diversi episodi di intossicazione anche gravi.

I metalli differiscono dai composti organici tossici in quanto ovviamente non sono biodegradabili in molecole innocue. Risultano quindi praticamente indistruttibili e di conseguenza si accumulano in continuazione nell’ambiente.

Questi metalli, nonostante la loro densità, sono trasportati da un luogo all’altro dall’aria, generalmente come sostanze adsorbite sul, o assorbite nel, particolato sospeso. Dall’aria passano nelle acque e da qui nella catena alimentare.

I metalli possono percorrere notevoli distanze. Nei laghi svedesi si sono trovati sedimenti di piombo risalenti al tempo degli antichi Greci (che iniziarono ad utilizzare massicciamente l’argento nel conio delle monete, il Pb è presente in cospicua quantità nell’Ag grezzo e veniva liberato nell’aria durante le fasi di lavorazione).

Tutti questi metalli manifestano la massima tossicità in forma ionica, soprattutto se gli ioni sono legati a brevi catene idrocarburiche.

In forma cationica essi sono in grado di formare legami molto stabili con lo ione solfuro.

Pertanto i gruppi sulfidrilici –SH delle proteine enzimatiche facilmente catturano i cationi dei metalli ingeriti. L’enzima risulta modificato strutturalmente da questo legame con il catione non è più in grado di svolgere la sua azione biochimica con conseguenti danni per la salute.

In casi di avvelenamento acuto il trattamento farmacologico prevede l’assunzione di una sostanza che formi con il metallo legami ancora più forti, in modo da spostare l’equilibrio e staccarlo dall’enzima. Si possono usare molecole come il “British Anti-Lewisite” ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHSH}-\text{CH}_2\text{SH}$) o l’EDTA (acido etil di-ammino tetra-acetico).

In generale le specie tossiche più pericolose di questi metalli sono:

- Quelle che provocano una patologia immediata in tempi talmente rapidi da impedire una qualsivoglia azione terapeutica (es. As_2O_3)
- Quelle in grado di attraversare le membrane protettive dell’organismo (barriera emato-encefalica, placenta) (es. metilmercurio)
- Quelle liposolubili, in grado di accumularsi nel tessuto adiposo.

Anche i metalli danno luogo ai fenomeni di **bioaccumulazione** e **biomagnificazione** discussi nel capitolo dei composti clorurati (vedi)

Mercurio

(posizione nella classifica CERCLA delle sostanze tossiche anno 2007: 2°)

Mercurio Elementare

Il mercurio allo stato elementare trova svariate applicazioni principalmente a causa della insolita proprietà di essere un metallo liquido a temperatura ambiente. Veniva diffusamente impiegato i barometri e termometri (solo recentemente vietati), nelle lampade a fluorescenza e a vapori di mercurio.

Grosse quantità di mercurio vengono liberate nell’ambiente in seguito alla combustione del carbone e degli oli combustibili (che contengono tracce di Hg talvolta fino a parecchie centinaia di ppm) e degli RSU (possono contenere pile).

Il mercurio liquido agisce come solvente nei confronti degli altri metalli e questa proprietà viene sfruttata per produrre le cosiddette "amalgama". Queste venivano, e in alcuni casi vengono, adoperate nelle otturazioni dentistiche, nella placcatura in oro e argento dei metalli, nella produzione degli specchi, nell'estrazione dell'oro e dell'argento. Scaldando l'amalgama il mercurio evapora e il metallo disciolto precipita.

Il mercurio viene anche adoperato in grande quantità nelle celle ad amalgama per l'elettrolisi di NaCl (vedi). Anche se esso viene riciclato in continuazione, non si riescono ad evitare dispersioni nell'aria e nelle acque di raffreddamento dell'impianto. Benchè Hg elementare non sia ovviamente solubile in acqua, esso viene facilmente ossidato dai batteri presenti in essa e allo stato ionico si solubilizza e diventa accessibile a pesci e molluschi.

In natura il mercurio viene emesso nelle attività vulcaniche. L'Hg presente nell'aria allo stato di vapore può percorrere lunghe distanze prima di depositarsi nelle acque o sul terreno.

La pericolosità del Hg elementare non dipende tanto dalla sua ingestione quanto dall'inalazione dei suoi vapori. Essi diffondono dai polmoni al sistema circolatorio, attraversano la barriera emato-encefalica e penetrano nel cervello. Il risultato è un grave danno a carico del sistema nervoso centrale che si manifesta con difficoltà nella coordinazione, nella vista e nella sensibilità tattile.

Mercurio Ionico

Come Zn e Cd (stesso gruppo B del sistema periodico) il mercurio ha come stato ossidato stabile lo ione bivalente. In natura ad esempio il minerale di mercurio più diffuso è il cinabro HgS, estremamente insolubile.

Nell'industria della concia del pellame viene usato il nitrato di mercurio, l'ossido di mercurio è usato nelle pile a bottone Rueben-Mallory. Alcuni sali di mercurio (specialmente il fenato) presentano notevoli proprietà antisettiche, conservanti e fungicide e per queste proprietà sono stati (e sono ancora) impiegati nell'industria delle vernici, della carta, farmaceutica e cosmetica.

Anche il mercurio ionico colpisce il sistema nervoso centrale, anche se i maggiori danni si hanno per il fegato e i reni, dove si può accumulare anche in quantità massicce.

Metilmercurio

Il mercurio è in grado di formare legami covalenti con facilità (ricordiamo che anche il calomelano presenta un legame covalente). Ciò accade anche con il carbonio sp³, specialmente quello metilico.

Il dimetilmercurio Hg(CH₃)₂ è un liquido volatile molecolare che si forma per azione dei batteri e di altri microrganismi sullo ione Hg⁺² mediante l'intervento della "metilcobalammina", un derivato della vitamina B12.

Il processo di metilazione del mercurio avviene in condizioni anaerobiche nei sedimenti fangosi dei fiumi e dei laghi

Il dimetilmercurio, grazie alla sua volatilità, evapora rapidamente dall'acqua a meno che sia trasformato, in condizioni acide nel mercurio monometile, che si può legare allo ione Cl⁻ o OH⁻.

Il metilmercurio è un agente tossico più potente dello ione Hg⁺² per la sua solubilità nei tessuti adiposi dove subisce un processo di bioaccumulazione e di biomagnificazione.

Una volta ingerito il metilmercurio si lega agli amminoacidi solfidrilici (cisteina) e può in questa forma attraversare facilmente sia la barriera emato-encefalica sia la placenta presentando così un duplice rischio.

Il metilmercurio si può così considerare la forma più pericolosa di questo elemento (lo ione Hg⁺² si lega facilmente nello stomaco a dare HgCl₂ inerte).

Il metilmercurio entra nell'organismo umano quasi esclusivamente tramite l'alimentazione a base di pesce, che a sua volta lo assorbe tramite l'alimentazione e le branchie. Al contrario degli altri metalli il metilmercurio, legandosi al gruppo solfidrilico delle proteine, non si accumula solo nel tessuto adiposo, ma si distribuisce in tutto l'organismo del pesce, per cui è impossibile asportarlo.

Il rapporto fra metilmercurio presente nelle acque e nel tessuto del pesce è di circa 1:10⁶, 1:10⁷ nelle grosse specie predatrici acquatiche come squali, pesci spada, lucci e pesce persico.

Sindrome di Minamata

La semivita del metilmercurio nell'organismo umano è di 70 giorni, di conseguenza questo composto può accumularsi nell'organismo ad una concentrazione più elevata dello stato stazionario anche assumendo giornalmente dosi molto piccole, che prese singolarmente non risulterebbero dannose. Quindi il problema del mercurio è quello di un avvelenamento per accumulazione.

Negli anni 50 migliaia di abitanti del villaggio di pescatori di Minamata furono colpiti da intossicazione da Mercurio. Nella baia di Minamata scaricava le sue acque una industria chimica che adoperava Hg^{+2} come catalizzatore per la produzione del PVC. Il metilmercurio che si veniva a formare nelle acque si bioaccumulava nel pesce che costituiva il principale alimento della popolazione. La concentrazione di Hg nel pesce andava ben oltre le 100 ppm (attualmente il limite di tolleranza negli alimenti è 0,5 ppm).

Centinaia di persone morirono poichè l'insorgenza della sintomatologia acuta è piuttosto tardiva, compare quando la concentrazione di Hg nell'organismo è già molto elevata. La sintomatologia deriva da disfunzioni del SNC, visto che il cervello è l'organo bersaglio del metilmercurio. I sintomi comprendevano parestesia degli arti, indebolimento e perdita della vista, sordità, perdita della coordinazione, letargia, irritabilità. I bambini, nati da madri che presentavano anche lievi intossicazioni, manifestavano gravi danni cerebrali.

Le intossicazioni verificatesi a Minamata vanno annoverate fra i più gravi disastri ambientali della nostra epoca.

Elevati fenomeni di inquinamento da mercurio, legati ad impianti di lavorazione del NaCl, si ebbero anche nei laghi nordamericani negli anni '60 e '70, con locali ricomparsa della sindrome di Minamata (Dryden, Ontario)

Arsenico

(posizione nella classifica CERCLA delle sostanze tossiche anno 2007: 1°)

Anche se si tratta di un non metallo, l'arsenico viene annoverato fra i metalli pesanti tossici.

L'arsenico è noto come veleno sin dall'antichità. Una dose di 60 ppm nel cibo o nell'acqua può causare la morte a causa di danni gastrointestinali.

I composti di As sono stati abbondantemente usati come pesticidi prima dell'introduzione degli attuali composti organici. Altre fonti di inquinamento sono la combustione del carbone e l'estrazione dell'oro (As è presente in tracce in ambedue queste sostanze),

Inoltre, data la grande somiglianza chimica con il fosforo, i composti dell'arsenico contaminano i fosfati.

In tempi più recenti è stata riconosciuta la sua cancerogenicità (fegato, vescica, reni, polmoni, cute). Potrebbe anche non esistere un livello di soglia inferiore, per cui è essenziale ridurre al minimo i contatti con questo elemento.

L'arsenico però, come si capisce da quanto esposto sopra, è abbondantemente diffuso nell'ambiente, per cui molti studiosi considerano l'arsenico un cancerogeno ambientale alla stregua del fumo del tabacco (con cui manifesta un pericoloso effetto sinergico) e del radon.

Inoltre l'arsenico e i suoi composti sono potenzialmente teratogeni potendo causare malformazioni al feto.

L'arsenico è ampiamente distribuito nel corpo umano (è un oligo elemento essenziale soprattutto per la crescita) e la sua forma trivalente è secreta con estrema lentezza dall'organismo e quindi si accumula nei tessuti.

Il fegato è in grado di trasformare l'arsenico inorganico ingerito in una forma organica meno pericolosa (metilata generalmente). Sia le forme organiche che quelle inorganiche sono secrete tramite l'urina. La maggior parte dell'arsenico abbandona l'organismo dopo pochi giorni ma una parte vi rimarrà per parecchi mesi.

Le forme tossiche più dannose dell'arsenico sono quelle neutre come AsH_3 e $As(CH_3)_3$

I sintomi conseguenti all'ingestione di arsenico (dosi fra 0,3 e 30 ppm in cibo e acqua) sono: irritazione di stomaco ed intestino con forti dolori, nausea, vomito e diarrea. Altri effetti sono la diminuzione della produzione di globuli rossi e bianchi, aritmie cardiache, danni ai vasi sanguigni e disturbi nervosi

L'arsenico(III) inattiva gli enzimi sulfidrilici, in particolar modo la piruvato deidrogenasi, essenziale enzima del ciclo di Krebs.

L'arsenico(V) può sostituirsi al fosforo nell'ATP interrompendo i processi di fosforilazione ossidativa (è definito un "disaccoppiante") ed inibendo così la riduzione del NAD^+ nei mitocondri legata alla produzione di energia nella respirazione cellulare.

Anche la produzione di perossido di idrogeno viene incrementata, il che porta ad un eccesso di specie ossidanti nella cellula.

Tutte queste interferenze metaboliche conducono alla necrosi della cellula a causa di un decadimento di molte funzioni.

Dal canto suo l'arsina provoca danni legandosi all'emoglobina.

La maggior parte dell'esposizione giornaliera da parte di soggetti adulti è da attribuire all'assunzione di questo elemento con gli alimenti, in particolare la carne e i molluschi, e con l'acqua (ADI 4 microgrammi/giorno).

La WHO raccomanda una dose limite di 0,01 mg/l (10 ppb) per l'As nell'acqua potabile. Esistono però recenti studi che attestano che anche una dose di 0,17 ppb su un lungo periodo può portare a intossicazioni.

Piombo

(posizione nella classifica CERCLA delle sostanze tossiche anno 2007: 3°)

Piombo elementare

Dei quattro metalli pesanti considerati, il piombo è quello più largamente diffuso nell'ambiente. E' uno dei metalli noti da più tempo all'umanità ed il suo utilizzo è stato ampio e diversificato nel corso dei secoli grazie al suo basso punto di fusione (327°C), alla sua malleabilità e duttilità. Sono stati rinvenuti utensili in piombo risalenti al 3800 aC,

E' stato usato, puro o in lega, come materiale di costruzione (rinforzi per muri e statue), per impermeabilizzare i tetti, per condutture idriche, recipienti per cottura cibi e per bevande, caratteri da stampa, lastre di insonorizzazione, saldatura (elettronica e barattoli), munizioni e pallini per cartucce da caccia, piombini per lenze da pesca, batterie per automobili.

Ione Piombo +2

Il piombo elementare non rappresenta un problema finchè non si ossida alla sua forma ionica bivalente (in natura il minerale di piombo più diffuso è la galena, un solfuro ionico PbS).

Ciò accade con facilità in ambiente acido in presenza di ossigeno.



Questo rappresenta un problema per l'utilizzo del piombo a contatto con acqua (tubazioni) o soluzioni anche leggermente acide (conservate alimentari).

Il problema è maggiore per le acque "leggere" rispetto alle acque dure, poichè in quest'ultime (ricche di ione carbonato) si forma PbCO_3 insolubile che precipita formando una pellicola che evita ulteriori corrosioni

[NB ricordiamo però che non esistono assolutamente sali insolubili. C'è sempre un equilibrio fra il precipitato e gli ioni solvatati. Talvolta la quantità seppur minima di questi ultimi può comunque dar luogo a fenomeni preoccupanti di accumulo negli organismi che ingeriscono l'acqua che li contiene].

Il Pb^{+2} è stato molto diffuso nell'ambiente a causa dell'utilizzo in passato dell'arseniato di piombo - $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)$ – come pesticida.

L'ossido di Piombo PbO è stato usato fin dall'antichità per invetriare la ceramica. Se applicato in modo scorretto si dissolve rapidamente contaminando gli alimenti e le bevande contenute. Il vasellame invetriato al piombo rappresenta ancora una preoccupante fonte di Pb in molti paesi in via di sviluppo.

Per millenni i sali di Piombo sono stati usati come coloranti per i loro colori brillanti. Il cromato di piombo è ancora usato nelle vernici (scuola-bus, strisce stradali), il "piombo rosso" (Pb_3O_4) è la vernice anti-corrosione denominata minio. Altri sali di piombo sono stati utilizzati per gli inchiostri delle riviste patinate e delle confezioni alimentari, alcuni addirittura come coloranti alimentari. Il carbonato di piombo diidrato è stato usato sino agli anni cinquanta come componente principale della vernice bianca per interni. E' stato proibito (sostituito dal TiO_2) anche perchè, avendo un sapore dolciastro, veniva ingerito dai bambini.

L'acetato di piombo (anche conosciuto come "zucchero di piombo") fu usato durante l'Impero Romano come dolcificante per il vino. Alcuni studiosi reputano essere questa la causa dei fenomeni di demenza che afflissero diversi imperatori romani. Analisi delle ossa di scheletri risalenti all'età imperiale hanno rilevato la presenza di Pb in quantità 100 volte superiore a quelle attuali.

Ione Piombo +4

In ambienti fortemente ossidanti il Pb^{+2} può passare a Pb^{+4} .

Abbiamo già citato il minio, ossido misto di piombo +2 e +4, e le batterie delle automobili, che contengono PbO_2 .

La principale fonte di dispersione nell'ambiente di questo ione è stata soprattutto il piombo tetraetile, additivo usato a lungo nelle benzine per aumentarne il numero di ottano.

Per evitare la formazione di depositi di piombo nel motore, alla benzina venivano anche aggiunte piccole quantità di alogenuri alchilici (dibromoetilene o dicloroetile) allo scopo di formare PbCl_2 o PbBr_2 (il Pb(IV) si riduce durante la combustione), composti volatili.

In seguito gli alogenuri di piombo si trasformano per azione dell'ossigeno e della luce solare in PbO , composto che, sotto forma di particolato o di aerosol, rimane per giorni nell'atmosfera prima di depositarsi. Per cui l'inquinamento da Piombo tetraetile non rimaneva confinato al manto stradale, ma si disperdeva ad ampio raggio nell'ambiente.

Il PbEt_4 inoltre è anch'esso un composto molto volatile e quindi in grado di evaporare facilmente dalla benzina (o insieme alla benzina) contaminando l'ambiente in forma gassosa. Un volta respirato, nell'organismo si trasforma in PbEt_3^+ , estremamente tossico perchè supera la barriera emato-encefalica e agisce da neurotossina. Per dosi elevate il PbEt_4 è mortale.

L'eliminazione del piombo tetraetile dalla benzina è stato uno dei (pochi) successi in ambito ambientale.

Azione tossica del piombo

La maggior parte del piombo assunto dall'uomo si accumula inizialmente nel sangue. Quando la quantità di Pb raggiunge il livello massimo accumulabile, le quantità in eccesso penetrano nei tessuti molli, compresi gli organi e in particolare il cervello.

Come ultima fase il piombo si deposita nelle ossa dato che gli ioni Pb^{+2} e Ca^{+2} hanno dimensioni simili. Si è riscontrato infatti che l'assorbimento di piombo è maggiore negli individui che presentano deficit di calcio e nei bambini.

Il Pb permane per anni nell'organismo, dove ha la possibilità di accumularsi. L'assottigliamento delle ossa che nella vecchiaia o in certe patologie determina la reimmissione del piombo nel sangue. La tossicità del piombo è comunque proporzionale alla sua presenza nei tessuti molli piuttosto che a quella nel sangue e nelle ossa.

Nell'organismo umano il piombo inibisce gli enzimi porfobilinogenosintetasi e ferrochelatasi impedendo sia la formazione del porfobilinogeno (il composto precursore della molecola dell'eme) sia l'inserimento dello ione ferro nell'ultimo stadio della sintesi dell'eme. Questo provoca l' "anemia saturnina" (ricordiamo che la malattia professionale dei tipografi, dovuta all'accumulo di Pb nelle ossa, è detta "saturnismo").

Livelli elevati di piombo provocano ovviamente disfunzioni renali che può cronicizzarsi e anche dar luogo a coliche addominali.

In tassi più bassi il piombo agisce come analogo del calcio interferendo con i canali ionici delle membrane cellulari dei neuroni. Questo è il meccanismo che interferisce con i processi cognitivi. Naturalmente soggetti più a rischio sono i feti e i bambini perchè il loro cervello è in rapida crescita. Abbiamo già detto come non sia un problema per il piombo superare sia la barriera placentare che quella emato-encefalica (donne che lavoravano nell'industria del piombo presentavano una percentuale di aborti spontanei e di nati morti molto superiore alla media).

L'intossicazione da piombo interferisce con normale sviluppo del cervello. Vari studi hanno stabilito una correlazione fra il QI (quoziente di intelligenza) e le capacità di attenzione con l'esposizione prenatale al piombo. Alcuni scienziati affermano che l'adozione della benzina verde abbia fatto guadagnare 4-5 punti nel QI alle nuove generazioni.

Cadmio

(posizione nella classifica CERCLA delle sostanze tossiche anno 2007: 7⁹)

Il Cadmio è un metallo con struttura elettronica e un raggio ionico simile a quelli dello **zinco**. Sono entrambi metalli di transizione del gruppo IIB : $_{30}\text{Zn} = [\text{Ar}]3d^{10}4s^2$; $_{48}\text{Cd} = [\text{Kr}]4d^{10}5s^2$.Il cadmio a differenza dello zinco però non ha alcuna funzione biologica nel corpo umano..

Il cadmio è usato nella produzione di acciai speciali, nelle industrie galvaniche, nelle batterie Ni-Cd, Questa è la maggior fonte di inquinamento, specialmente se non si effettua la raccolta differenziata delle pile e queste vengono bruciate negli

inceneritori mescolate agli altri rifiuti. Il solfuro di Cadmio è un pigmento giallo molto usato in passato (plastiche, vernici, il giallo di Van Goghi) mentre il seleniuro di cadmio era un semiconduttore usato negli schermi TV e fotocellule.

I processi elencati e la raffinazione dei metalli non ferrosi provocano la **dispersione del Cadmio nell'ambiente**.

Nel grano intero il rapporto cadmio-zinco è di 1 a 20.

E' presente nell'aria soprattutto nelle zone adiacenti a fabbriche che lavorano lo zinco.

L'acqua inoltre è un'altra fonte di inquinamento da Cadmio perchè esso si solubilizza dalle tubature, soprattutto se l'acqua è acida.

Il cadmio viene assorbito con facilità da particolari vegetali e di conseguenza si accumula principalmente in alimenti raffinati quali la farina, il riso e lo zucchero bianco.

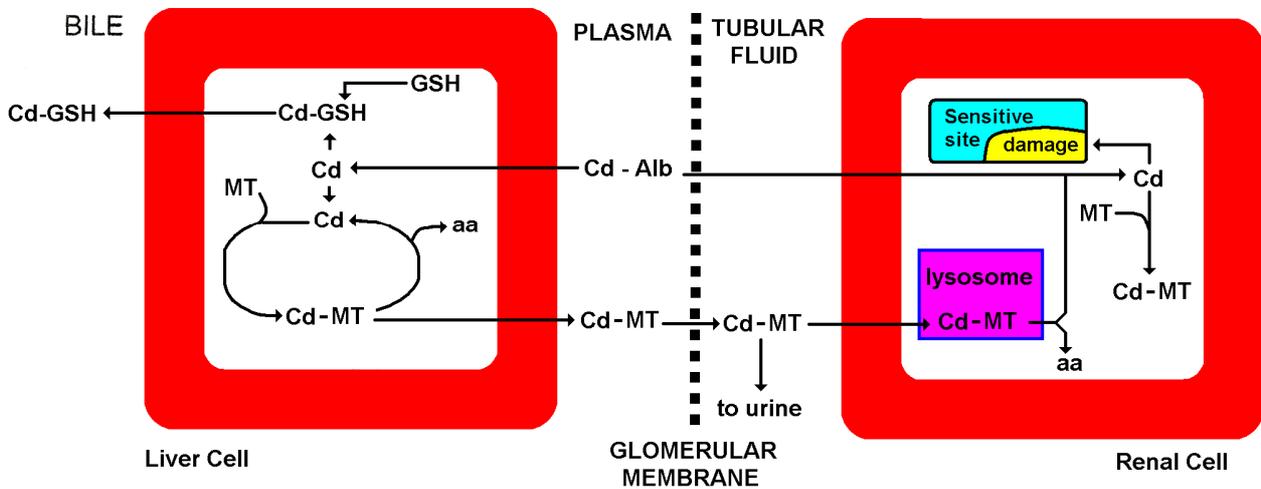
E' presente nel fumo di sigarette (il tabacco è una pianta che assorbe il cadmio con facilità) : un pacchetto di sigarette deposita da 2 a 4 microgrammi di cadmio nei polmoni di un fumatore

L'ADI (**assunzione giornaliera media**) di Cadmio nei paesi occidentali è compresa fra 13 e 24 microgrammi. La notevole variazione è dovuta alla diversità della dieta e dell'acqua. Il tasso di eliminazione è 10 microgrammi per litro. Quindi in condizioni normali dal punto di vista alimentare e ambientale il cadmio non rappresenta un problema per la salute. Se l'assunzione di giornaliera di zinco è elevata, il corpo immagazzina lo zinco e il cadmio viene eliminato. Quando però si presenta una carenza di zinco nell'alimentazione, il corpo può reagire accumulando cadmio al suo posto. Il cadmio inoltre ostacola anche l'assunzione del rame.

L'**avvelenamento da cadmio** è un processo estremamente impercettibile, può andare avanti per tutta la vita. Esso si accumula nel fegato e nei reni (come lo zinco) e la sua presenza è stata associata ad anemia, proteinuria e amminoaciduria.

Il cadmio aspirato con il fumo delle sigarette può provocare enfisema polmonare. Gli squilibri fra zinco e cadmio sono stati segnalati come cause di problemi nella formazione dello sperma.

Il Cadmio+2 ha un raggio atomico simile a quello del Ca+2 ed è quindi in grado, nel caso di abbondanza nell'organismo, di competere con esso nella formazione delle ossa. Le ossa con Cd assumo un aspetto poroso e tendono col tempo a fratturarsi provocando forti dolori. Questa sindrome è conosciuta col nome di "itai-itai" da un episodio di forte inquinamento avvenuto in Giappone nella regione di Jintsu, dove la popolazione, che si nutriva prevalentemente di molluschi e riso, arrivò ad assumere fino a 600 µg/giorno (dieci volte l'ADI delle nazioni occidentali).



La metallotionina (MT, una proteina ricca di gruppi SH) protegge l'organismo umano dall'esposizione cronica complessando il Cd+2 ed eliminandolo tramite le urine. Se però si eccedono le quantità che la MT può eliminare rapidamente, il Cd ha una vita media nell'organismo di diversi decenni e genera fenomeni di accumulazione. In alcune regioni del mondo (Giappone e Europa Orientale) l'ADI sta raggiungendo pericolosamente i limiti massimi raccomandati dal WHO.

Other Metals

Aluminium

Despite its natural abundance, aluminium has no known function in living cells and presents some toxic effects in elevated concentrations.

Its toxicity can be traced to deposition in bone and the central nervous system, which is particularly increased in patients with reduced renal function.

Because aluminium competes with calcium for absorption, increased amounts of dietary aluminium may contribute to the reduced skeletal mineralization (osteopenia) observed in preterm infants and infants with growth retardation.

In very high doses, aluminium can cause neurotoxicity, and is associated with altered function of the blood-brain barrier.

In people without allergies, aluminium is not as toxic as heavy metals, but there is evidence of some toxicity if it is consumed in excessive amounts. Although the use of aluminium cookware has not been shown to lead to aluminium toxicity in general, excessive consumption of antacids containing aluminium compounds and excessive use of aluminium-containing antiperspirants provide more significant exposure levels. Studies have shown that consumption of acidic foods or liquids with aluminium significantly increases aluminium absorption.

Furthermore, aluminium increases estrogen-related gene expression in human breast cancer cells cultured in the laboratory. These salts' estrogen-like effects have led to their classification as a metalloestrogen.

Some researchers have expressed concerns that the aluminium in antiperspirants may increase the risk of breast cancer, and aluminium has controversially been implicated as a factor in Alzheimer's disease.

According to The Alzheimer's Society, the overwhelming medical and scientific opinion is that studies have not convincingly demonstrated a causal relationship between aluminium and Alzheimer's disease. Nevertheless, some studies cite aluminium exposure as a risk factor for Alzheimer's disease, as some brain plaques have been found to contain increased levels of the metal. Research in this area has been inconclusive; aluminium accumulation may be a consequence of the disease rather than a causal agent.

In any event, if there is any toxicity of aluminium, it must be via a very specific mechanism, since total human exposure to the element in the form of naturally occurring clay in soil and dust is enormously large over a lifetime. Scientific consensus does not yet exist about whether aluminium exposure could directly increase the risk of Alzheimer's disease.

Chromium

(posizione nella classifica CERCLA delle sostanze tossiche anno 2007: 65^o)

The use of chromium containing dietary supplements is controversial due to the complex effects of the used supplements. The popular dietary supplement chromium picolinate complex generates chromosome damage in hamster cells. In the United States the dietary guidelines for daily chromium uptake were lowered from 50-200 μg for an adult to 35 μg (adult male) and to 25 μg (adult female).

Chromium metal and chromium(III) compounds are not usually considered health hazards; chromium is an essential trace mineral since it is required in trace amounts for sugar and lipid metabolism in humans and its deficiency may cause a disease called chromium deficiency.

However, hexavalent chromium (chromium VI) compounds can be toxic if ingested or inhaled. The lethal dose of poisonous chromium (VI) compounds is about one half teaspoon of material. Most chromium (VI) compounds are irritating to eyes, skin and mucous membranes. Chronic exposure to chromium (VI) compounds can cause permanent eye injury, unless properly treated. Chromium(VI) is an established human carcinogen..

WHO recommended maximum allowable concentration in drinking water for chromium (VI) is 0.05 milligrams per liter. Hexavalent chromium is also one of the substances whose use is restricted by the European Restriction of Hazardous Substances Directive.

Chromium salts (chromates) are also the cause of allergic reactions in some people. Chromates are often used to manufacture, amongst other things, leather products, paints, cement, mortar and anti-corrosives. Contact with products containing chromates leads to allergic contact dermatitis and irritant dermatitis, resulting in ulceration of the skin, sometimes referred to as "chrome ulcers". This condition is often found in workers that have been exposed to strong chromate solutions (electroplating, tanning and chrome-producing manufacture).

As chromium compounds were used in electroplating, dyes and paints and the tanning of leather, these compounds are often found in soil and groundwater at abandoned industrial sites, now needing environmental cleanup and remediation per the treatment of brownfield land. Primer paint containing hexavalent chromium is still widely used for aerospace and automobile refinishing applications.

Hexavalent chromium is transported into cells via the sulfate transport mechanisms, taking advantage of the similarity of sulfate (SO_4^{2-}) and chromate (CrO_4^{2-}) with respect to their structure and charge. Trivalent chromium, which is the more common variety of chromium compounds, is not transported into cells.

Inside the cell, Cr(VI) is reduced first to metastable pentavalent chromium (Cr(V)), then to trivalent chromium (Cr(III)). Trivalent chromium binds to proteins and creates haptens that trigger immune response. Once developed, chrome sensitivity can be persistent. In such cases, contact with chromate-dyed textiles or wearing of chromate-tanned leather shoes can cause or exacerbate contact dermatitis. Vitamin C and other reducing agents combine with chromate to give Cr(III) products inside the cell.

Hexavalent chromium compounds are genotoxic carcinogens. Chronic inhalation of hexavalent chromium compounds increases risk of lung cancer (lungs are especially vulnerable, followed by fine capillaries in kidneys and intestine). It appears that the mechanism of genotoxicity relies on pentavalent or trivalent chromium. According to some researchers, the damage is caused by hydroxyl radicals, produced during reoxidation of pentavalent chromium by hydrogen peroxide molecules present in the cell. Zinc chromate is the strongest carcinogen of the chromates used in industry. Soluble compounds, like chromic acid, are much weaker carcinogens.

A **hapten** is a small molecule which can elicit an immune response only when attached to a large carrier such as a protein; the carrier may be one which also does not elicit an immune response by itself. (Generally, only large molecules, infectious agents, or insoluble foreign matter can elicit an immune response in the body.) Once the body has generated antibodies to a hapten-carrier adduct, the small-molecule hapten may also be able to bind to the antibody, but it will usually not initiate an immune response; usually only the hapten-carrier adduct can do this. Sometimes the small-molecule hapten can even block immune response to the hapten-carrier adduct by preventing the adduct from binding to the antibody.

Manganese

Manganese compounds are less toxic than those of other widespread metals such as nickel and copper. Exposure to manganese dusts and fumes should not exceed the ceiling value of 5 mg/m^3 even for short periods because of its toxicity level.

Manganese poisoning has been linked to impaired motor skills and cognitive disorders.

Acidic permanganate solutions will oxidize any organic material they come into contact with. The oxidation process can generate enough heat to ignite some organic substances.

A form of neurodegeneration similar to Parkinson's Disease called "manganism" has been linked to manganese exposure amongst miners and smelters since the early 19th Century. Allegations of inhalation-induced manganism have been made regarding the welding industry.

Manganese is an essential trace nutrient in all forms of life.

The classes of enzymes that have manganese cofactors are very broad and include such classes as oxidoreductases, transferases, hydrolases, lyases, isomerases, ligases, lectins, and integrins. The reverse transcriptases of many retroviruses (though not lentiviruses such as HIV) contain manganese. The best known manganese-containing polypeptides may be arginase, the diphtheria toxin, and Mn-containing superoxide dismutase (Mn-SOD).

Mn-SOD is the type of SOD present in eukaryotic mitochondria, and also in most bacteria (this fact is in keeping with the bacterial-origin theory of mitochondria). The Mn-SOD enzyme is probably one of the most ancient, for nearly all organisms living in the presence of oxygen use it to deal with the toxic effects of superoxide, formed from the 1-electron reduction of dioxygen.

The human body contains about 10 mg of manganese, which is stored mainly in the liver and kidneys.

Manganese is also important in photosynthetic oxygen evolution in chloroplasts in plants. The oxygen evolving complex (OEC), part of Photosystem II contained in the thylakoid membranes of chloroplasts, is responsible for the terminal photooxidation of water during the light reactions of photosynthesis, has a metalloenzyme core containing four atoms of manganese. For this reason, most broad-spectrum plant fertilizers contain manganese.

Nickel

Nickel plays numerous roles in the biology of microorganisms and plants, though they were not recognized until the 1970s.

In fact urease (an enzyme which assists in the hydrolysis of urea) contains nickel.

The NiFe-hydrogenases contain nickel in addition to iron-sulfur clusters. Such [NiFe]-hydrogenases characteristically oxidise H_2 . A nickel-tetrapyrrole coenzyme, F430, is present in the methyl coenzyme M reductase which powers methanogenic archaea.

One of the carbon monoxide dehydrogenase enzymes consists of an Fe-Ni-S cluster. Other nickel-containing enzymes include a class of superoxide dismutase and a glyoxalase.

Exposure to nickel metal and soluble compounds should not exceed 0.05 mg/cm³ in nickel equivalents per 40-hour work week.

Nickel sulfide fume and dust is believed to be carcinogenic, and various other nickel compounds may be as well. Nickel carbonyl, [Ni(CO)₄], is an extremely toxic gas.

The toxicity of metal carbonyls is a function of both the toxicity of a metal as well as the carbonyl's ability to give off highly toxic carbon monoxide gas, and this one is no exception.

Sensitized individuals may show an allergy to nickel affecting their skin, also known as dermatitis. Nickel is an important cause of contact allergy, partly due to its use in jewelry intended for pierced ears. Nickel allergies affecting pierced ears are often marked by itchy, red skin. Many earrings are now made nickel-free due to this problem.

The amount of nickel which is allowed in products which come into contact with human skin is regulated by the European Union.

In 2002 researchers found amounts of nickel being emitted by 1 and 2 Euro coins far in excess of those standards. This is believed to be due to a galvanic reaction.

Copper

Rich sources of **copper** include oysters, beef or lamb liver, Brazil nuts, blackstrap molasses, cocoa, and black pepper. Good sources include lobster, nuts and sunflower seeds, green olives, avocados and wheat bran.

Copper is essential in all plants and animals. Copper is carried mostly in the bloodstream on a plasma protein called ceruloplasmin. When copper is first absorbed in the gut it is transported to the liver bound to albumin.

Copper is found in a variety of enzymes, including the copper centers of cytochrome c oxidase and the enzyme superoxide dismutase (containing copper and zinc). In addition to its enzymatic roles, copper is used for biological electron transport. The blue copper proteins that participate in electron transport include azurin and plastocyanin. The name "blue copper" comes from their intense blue color arising from a ligand-to-metal charge transfer (LMCT) absorption band around 600 nm.

Most molluscs and some arthropods such as the horseshoe crab use the copper-containing pigment hemocyanin rather than iron-containing hemoglobin for oxygen transport, so their blood is blue when oxygenated rather than red.

It is believed that zinc and copper compete for absorption in the digestive tract so that a diet that is excessive in one of these minerals may result in a deficiency in the other.

The RDA for copper in normal healthy adults is 0.9 mg/day. On the other hand, professional research on the subject recommends 3.0 mg/day. Because of its role in facilitating iron uptake, copper deficiency can often produce anemia-like symptoms. In humans, the symptoms of Wilson's disease are caused by an accumulation of copper in body tissues.

Chronic copper depletion leads to abnormalities in metabolism of fats, high triglycerides, non-alcoholic steatohepatitis (NASH), fatty liver disease and poor melanin and dopamine synthesis causing depression and sunburn. Food rich in copper should be eaten away from any milk or egg proteins as they block absorption.

Toxicity can occur from eating acidic food that has been cooked with copper cookware. Cirrhosis of the liver in children (Indian Childhood Cirrhosis) has been linked to boiling milk in copper cookware.

A significant portion of the toxicity of copper comes from its ability to accept and donate single electrons as it changes oxidation state. This catalyzes the production of very reactive radical ions such as hydroxyl radical.

This catalytic activity of copper is used by the enzyme that it is associated with and is thus only toxic when unsequestered and unmediated. This increase in unmediated reactive radicals is generally termed "oxidative stress" and is an active area of research in a variety of diseases where copper may play an important but more subtle role than in acute toxicity.

An inherited condition called Wilson's disease causes the body to retain copper, since it is not excreted by the liver into the bile. This disease, if untreated, can lead to brain and liver damage. In addition, studies have found that people with mental illnesses such as schizophrenia had heightened levels of copper in their systems. However it is unknown at this stage whether the copper contributes to the mental illness, whether the body attempts to store more copper in response to the illness, or whether the high levels of copper are the result of the mental illness.

It has been suggested that some of the effects of aging may be associated with excess copper.

Too much copper in water has also been found to damage marine life. The observed effect of these higher concentrations on fish and other creatures is damage to gills, liver, kidneys and the nervous system. It also interferes with the sense of smell in fish, thus preventing them from choosing good mates or finding their way to mating areas.