

INDICE

Introduzione.....	3
1. Fluidi refrigeranti	4
1.1 Definizione e cenni storici	4
1.2 Classificazione.....	7
1.3 Il buco dell'ozono	14
1.3.1 L'ozono atmosferico.....	14
1.3.2 Il problema dell'ozono	19
1.3.3 L'effetto serra	25
1.4 Indici di impatto ambientale dei fluidi refrigeranti.....	29
1.4.1 ODP (Ozone Depletion Potential).....	30
1.4.2 GWP (Global Warming Potential)	32
1.4.3 TEWI (Total Equivalent Warming Impact)	35
2. Protocolli e convenzioni.....	38
2.1 La Convenzione di Vienna	39
2.2 Il Protocollo di Montreal	40
2.3 Il Protocollo di Kyoto	42
2.4 Gli accordi di Parigi e Kigali	43
3. L'apparato di misura SLE	45
3.1 Il sistema di raffreddamento del nuovo apparato SLE	47
3.1.1 Sistema in raffreddamento	49
3.1.2 Sistema in riscaldamento	51
3.2 Il fluido di raffreddamento: L'azoto liquido	53
3.2.1 Coibentazione	57
3.3 Circuito dell'aria compressa	57
3.3.1 Regolazione e controllo del flusso d'aria.....	59
4. Risultati sperimentali	61
4.1 Introduzione.....	61
4.2 Proprieta termodinamiche del fluido R1234yf	62
4.2.1 Proprieta fondamentali.....	62
4.2.2 ODP, GWP, infiammabilità e tossicità.....	63
4.3 Proprieta termodinamiche del fluido R23.....	65
4.3.1 Dati tecnici tipici proprietà fisiche	66
4.4 L'equazione di Shroder	67
4.5 Procedimento per la carica dell'impianto	68

5. Risultati ottenuti	71
5.1 Misura del fluido puro: R1234yf	71
5.2 Misure del fluido puro: R23	72
5.3 Misure delle miscele: R1234yf+R23	73
5.4 Risultti finali	76
6. Conclusioni.....	78
BIBLIOGRAFIA.....	79

Introduzione

Lo scopo di questa tesi è lo studio sperimentale dell'equilibrio solido-liquido (SLE) dei nuovi fluidi refrigeranti a basso impatto ambientale, in particolare della miscela binaria composta dal fluido refrigerante R23 (Trifluorometano), che è un HFC con un elevato GWP (14800) e R1234yf (2,3,3,3-Tetrafluoropropene) che è invece, un HFO (refrigerante di quarta generazione) con un basso GWP (4). Per realizzare questo studio è stato utilizzato un apparato sperimentale capace di portare a solidificazione la miscela di refrigeranti sotto esame, monitorando i valori di pressione e di temperatura. Questo apparato per lo studio del SLE è ubicato nei laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche (DIISM) dell'UNIVPM.

Inizialmente sono stati studiati i fluidi puri ed in seguito le miscele, variando le concentrazioni dei componenti. Le misurazioni sono state effettuate portando a solidificazione i composti e registrando le variabili pressione e temperatura relative al cambiamento di fase liquido-solido.

Lo stato di salute ormai chiaramente allarmante del nostro pianeta, negli ultimi anni ha fatto preoccupare non solo gli addetti ai lavori, ma anche l'opinione pubblica mondiale. I cambiamenti climatici provocati dallo sviluppo umano sempre in crescita, di cui gli esperti discutono da molti anni, si sono fatti via via più manifesti e preoccupanti. Il riscaldamento globale del pianeta, il buco dell'ozono e l'inquinamento dilagante dei terreni, delle falde acquifere e persino dell'aria che respiriamo, sono ormai diventati temi ricorrenti e battenti dei media e del mondo politico.

Dagli inizi degli anni '70, quando fu portato alla luce per la prima volta questo problema, sono stati fatti numerosi studi e, soprattutto, si è arrivati alla stipulazione di protocolli internazionali con lo scopo di arginare il fenomeno, sono nati così i protocolli di Montreal(1988) e quelli di Kyoto (1997), che hanno come principale obiettivo quello della riduzione delle emissioni.

Per quello che riguarda questa tesi e quindi il campo della Tecnica del freddo e delle Macchine da Freddo, tali protocolli hanno previsto la riduzione e la definitiva eliminazione dei clorofluorocarburi (CFC) e degli idro clorofluorocarburi (HCFC). Tale classe di refrigeranti, infatti, è ritenuta essere la principale causa dell'effetto serra e della distruzione dello strato di ozono

atmosferico, il quale costituisce uno scudo protettivo nei confronti dei raggi ultravioletti, dannosi per la vita sulla Terra. L'azione distruttiva dei clorofluorocarburi è dovuta essenzialmente alla presenza del cloro. Quest'ultimo reagendo con la molecola di ozono ne provoca la scomposizione causando così l'assottigliamento del suo strato, con conseguente riduzione della sua funzione protettiva. La messa al bando di tali refrigeranti ha creato una vera e propria rivoluzione nel mondo scientifico ed in particolare nel settore della Tecnica del Freddo: gli addetti ai lavori hanno così iniziato uno studio alla ricerca di refrigeranti alternativi e non dannosi per l'ambiente. Una valida alternativa ai CFC è stata trovata negli HFC e negli HFO, che sono risultati buoni sostituti dal punto di vista ingegneristico e migliori dal punto di vista ambientale in quanto non contengono cloro. La ricerca di nuovi refrigeranti a basso impatto ambientale e con le esigenze ingegneristiche si inserisce nell'attività intrapresa dal Dipartimento di Energetica dell'Università Politecnica delle Marche ed in particolar modo dal Laboratorio di Proprietà Termofisiche dei Fluidi, in cui il presente lavoro è stato svolto.

1. Fluidi refrigeranti

1.1 Definizione e cenni storici

Un fluido refrigerante (o semplicemente refrigerante) è il fluido di lavoro di un ciclo frigorifero ed ha il compito di trasferire in modo ottimale il calore da una sorgente calda ad una sorgente fredda. Il trasferimento di energia può avvenire mediante scambio di calore latente (evaporazione, condensazione) e/o mediante scambio di calore sensibile (riscaldamento, raffreddamento). È opportuno che il refrigerante possieda:

- elevata densità, sia allo stato gassoso che liquido;
- elevata entalpia di evaporazione;
- elevata capacità termica;
- elevata stabilità nelle condizioni di utilizzo.

La storia dei refrigeranti inizia nel XIX secolo e i primi refrigeranti erano fluidi "naturali": acqua, ammoniaca, anidride solforosa, anidride carbonica, eteri. Nel 1912 fu introdotto il protossido d'azoto e nel 1920 furono prodotti impianti frigoriferi funzionanti a etano e propano. Queste sostanze riescono a garantire il mantenimento di basse temperature grazie ai cambiamenti di stato. Negli anni trenta la pericolosità dell'utilizzo di tali fluidi spinse i produttori a proporre sul mercato nuovi refrigeranti, che garantissero una maggiore sicurezza d'uso [1]. Infatti, dal 1930, comparvero i primi fluidi clorurati. Da questo momento in poi sono stati utilizzati fluidi refrigeranti che fossero stabili chimicamente, con buone proprietà termodinamiche, non tossici e non infiammabili. Gli elementi chimici che hanno potuto garantire tali requisiti sono il cloro ed il fluoro che sono entrati a far parte in gran quantità nella composizione dei CFC e degli HCFC. Quando però il problema del buco dell'ozono e dell'effetto serra sono saliti alla ribalta internazionale si è visto che i CFC non potevano più essere accettati, dato che contribuivano notevolmente all'aggravarsi dei due problemi, stante proprio la presenza nella loro composizione del cloro e del fluoro. Nel 1974 due scienziati americani, Rowland e Molina, illustrarono la teoria secondo la quale il cloro contenuto nei CFC agisce da elemento distruggitore dello strato di ozono atmosferico; l'assottigliamento di quest'ultimo porta ad una maggiore incidenza dei raggi ultravioletti del sole sulla Terra. Per tale teoria Rowland e Molina vengono insigniti del Premio Nobel per la chimica.

L'industria del freddo si è trovata fortemente coinvolta di fronte a queste problematiche, visto che per quarant'anni aveva concentrato i propri sforzi di ricerca in ben altre direzioni e che proprio il cloro costituiva il punto di forza per ottenere determinati requisiti dei fluidi. Le esigenze ambientali richiedevano l'eliminazione del cloro per evitare di contribuire ulteriormente al danneggiamento dell'ozono, tuttavia le tecnologie industriali possedute non permettevano di rinunciare in maniera così drastica all'utilizzo del cloro per la produzione dei refrigeranti.

Per ridurre la presenza del cloro nella composizione dei fluidi frigoriferi si è ricorsi alla sua sostituzione con atomi di idrogeno. Questo elemento conferisce, tra l'altro, una maggiore instabilità chimica al refrigerante una volta liberato in atmosfera e quindi una più rapida dissoluzione e una

minore concentrazione nel tempo (aspetto che attenua anche l'effetto di surriscaldamento della Terra). Successivamente, sono stati utilizzati gli idrofluorocarburi (HFC) nei quali il cloro è stato completamente eliminato e sostituito dall'idrogeno. Questo aspetto ha comportato, però, di dover affrontare un nuovo problema, dato dal fatto che, se la quantità di idrogeno che compone la sostanza è rilevante, il fluido diventa infiammabile. Quindi serviva trovare un compromesso tra la necessità di eliminare il cloro dalla composizione dei fluidi frigoriferi per motivi di compatibilità ambientale e l'esigenza di evitare sostanze che contengano troppo idrogeno perché potrebbero risultare infiammabili. Inoltre era necessario limitare la presenza di fluoro che è un elemento che conferisce stabilità alla molecola di refrigerante, anche quando liberata in atmosfera, e quindi contribuisce all'effetto di surriscaldamento della Terra (effetto serra).

Dopo la totale eliminazione dei CFC e degli HCFC anche gli HFC sono ora sul banco degli imputati in quanto comportano un non indifferente impatto sul surriscaldamento della Terra. In alcune nazioni (soprattutto dell'Europa del centro-nord) agli HFC vengono preferiti i refrigeranti naturali (ammoniaca, idrocarburi, anidride carbonica) mentre in altre (Stati Uniti in testa) esiste ancora molta diffidenza verso il loro utilizzo, in quanto vengono ritenuti ancora troppo pericolosi per l'uomo. Oltre ai refrigeranti naturali gli HFO (idrofluorolefine) sono nuovi tipi di refrigeranti candidati ad essere usati in futuro dato il loro basso GWP, sia come fluidi puri sia in miscela. Essi sono una famiglia di refrigeranti derivati dal propano e sono composti, come gli HFC, da idrogeno, fluoro e carbonio e in virtù della loro struttura chimica sono sostanze che risultano essere instabili una volta rilasciate in atmosfera e che quindi si decompongono rapidamente. A differenza dei refrigeranti HFC, perciò, non si accumulano in atmosfera e provocano un effetto serra molto basso e inoltre, poiché non contengono cloro non provocano nemmeno danni all'ozono atmosferico. Per tali ragioni vengono considerati refrigeranti ecologici [2] con due caratteristiche essenziali:

- ottimi requisiti ambientali di tipo globale e di tipo locale
- ottimi requisiti funzionali.

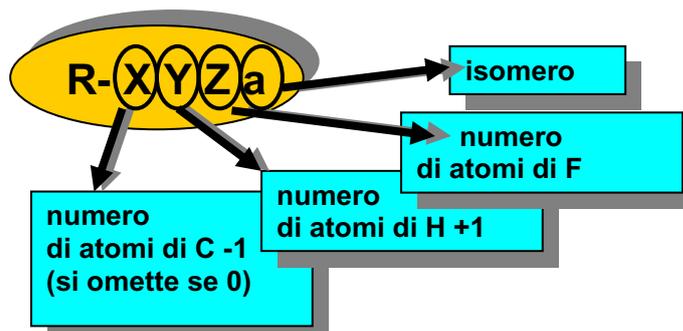
1.2 Classificazione

Attualmente il documento più completo e aggiornato a cui si fa riferimento è la normativa americana ASHRAE Standard 34-1992 (American Society of Heating, Refrigerating and Air-conditioning Engineers, Inc), in base alla quale i fluidi frigorigeni vengono classificati con la lettera “R” seguita da una cifra identificativa legata alla formula chimica, la massa molecolare, il punto di ebollizione e la classe di sicurezza.

Ai fini della designazione, nella norma i refrigeranti sono stati suddivisi in 12 categorie:

- 1) serie del metano
- 2) serie dell’etano
- 3) serie del propano
- 4) composti organici ciclici
- 5) composti organici vari
- 6) composti ossigenati
- 7) composti solforati
- 8) composti azotati
- 9) composti inorganici
- 10) composti organici insaturi
- 11) zeotropi
- 12) azeotropi

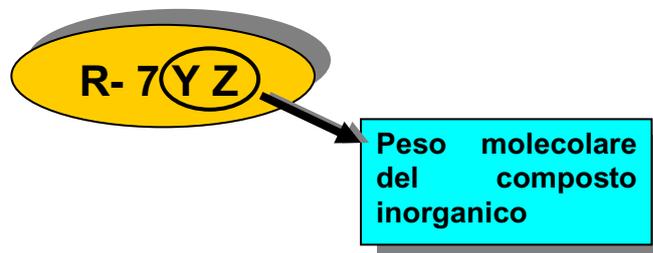
Andiamo a vedere più in dettaglio come si formano i numeri che corrispondono alla formula chimica. Per quanto riguarda i derivati del metano, dell’etano e del propano il numero si individua come mostrato in Figura 1.1 :



Gli isomeri (sostanze aventi la stessa composizione chimica ma diversa disposizione degli atomi nello spazio) sono identificati con la medesima sigla numerica, cui viene aggiunta una lettera minuscola finale (a,b,c..) man mano che l'isomero diventa meno simmetrico.

Ai composti organici è associato un numero appartenente alla sigla 600, assegnato secondo un ordine numerico.

Per i composti inorganici si assegna un numero appartenente alla serie 700, al quale è aggiunto il valore della massa molecolare del composto considerato:



Le miscele zeotrope vengono identificate con un numero appartenente alla serie 400, definito in base all'ordine cronologico di approvazione da parte dell'ASHRAE. Accanto alla sigla può essere indicato il nome dei componenti della miscela, in ordine crescente rispetto al loro punto di ebollizione normale. Quando più miscele sono composte dai medesimi componenti, ma in percentuale massica diversa, essi vengono identificati mediante una lettera maiuscola posta dopo il suffisso numerico.

Le miscele azeotrope sono identificate con un numero appartenente alla serie 500. Per quanto riguarda i componenti valgono le medesime considerazioni stabilite per le miscele zeotrope.

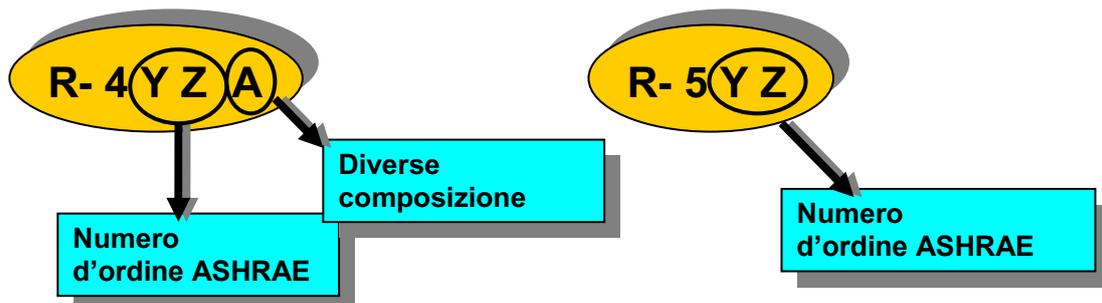


Fig. 1.3 – Nomenclatura miscele zeotrope e azeotrope

Nelle *Tablelle* seguenti si riportano le proprietà dei più noti fluidi frigorigeni classificati secondo la norma ASHRAE 34-1992[3].

SERIE DEL METANO					
Nome ASHRAE	Nome Chimico	Formula Chimica	P.M.	N.B.P. [°C]	Gruppo di sicurezza
R10	Tetraclorometano	CCl ₄	153.8	77	B1
R11	Triclorofluorometano	CCl ₃ F	137.4	24	A1
R12	Diclorodifluorometano	CCl ₂ F ₂	120.9	-30	A1
R13	Clorotrifluorometano	CClF ₃	104.5	-81	A1
R13B1	Bromotrifluorometano	CBrF ₃	148.9	-58	A1
R20	Triclorometano	CHCl ₃	119.4	61	
R22	Clorodifluorometano	CHClF ₂	86.5	-41	A1
R23	Trifluorometano	CHF ₃	70	-82	
R32	Difluorometano	CH ₂ F ₂	2	-52	
R50	Metano	CH ₄	16	-161	A3

SERIE DELL'ETANO					
Numero	Nome Chimico	Formula Chimica	P.M.	N.B.P. [°C]	Gruppo di sicurezza
R114	1,2-Diclorotetrafluorometano	CClF ₂ -CClF ₂	170.9	4	A1
R115	Cloropentafluorometano	CClF ₂ -CF ₃	154.5	-39	A1
R116	Esafluoroetano	CF ₆	138	-78	A1
R123	2,2-Dicloro-1,1,1-trifluorometano	CHCl ₂ -CF ₃	153	27	B1
R124	2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoroetano	CHClF-CF ₃	138.5	-12	A1
R125	Pentafluoroetano	CHF ₂ -CF ₃	120	-49	A1
R134a	1,1,1,2-Tetrafluoroetano	CH ₂ F-CF ₃	102	-26	A1
R141b	1,1-Dicloro-1-fluoroetano	CH ₃ -CCl ₂ F	117	32	
R143a	1,1,1-Trifluoroetano	CH ₃ -CF ₃	84	-47	
R152a	1,1-Difluoroetano	CH ₃ -CHF ₂	66	-25	A2
R170	Etano	CH ₃ -CH ₃	30	-89	A3

SERIE DEL PROPANO					
Numero	Nome Chimico	Formula Chimica	P.M.	N.B.P. [°C]	Gruppo di sicurezza
R216CA	1,3-Dicloro-1,1,2,2,3,3-Esafluoropropano	CClF ₂ CF ₂ CClF ₂	221	36	
R218	Ottofluoropropano	CF ₃ CF ₂ CF ₃	188	-37	
R245ab	1,1,1,2,2-Pentafluoropropano	CF ₃ CF ₂ CH ₃	134	-18	
R290	Propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44	-42	A3

COMPOSTI INORGANICI

Numero	Nome Chimico	Formula Chimica	P.M.	N.B.P. [°C]	Gruppo di sicurezza
R702	Idrogeno	H ₂	2,0	-253	A3
R704	Elio	He	4,0	-269	A1
R717	Ammoniaca	NH ₃	17,0	-33	B2
R718	Acqua	H ₂ O	18,0	100	A1
R720	Neon	Ne	20,2	-246	A1
R728	Azoto	N ₂	28,1	-196	A1
R732	Ossigeno	O ₂	32,0	-183	
R740	Argon	Ar	39,9	-186	A1
R744	Anidride carbonica	CO ₂	44,0	-78*	A1
R744A	Protossido di azoto	N ₂ O	44,0	-90	
R764	Anidride solforosa	SO ₂	64,1	-10	B1

COMPOSTI ORGANICI VARI

Numero	Nome Chimico	Formula Chimica	P.M.	N.B.P. [°C]	Gruppo di sicurezza
R600	Butano (normal-)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	58,1	0	A3
R600a	2-metilpropano (Isobutano)	CH(CH ₃) ₃	58,1	-12	A3

COMPOSTI ORGANICI INSATURI

Numero	Nome Chimico	Formula Chimica	P.M.	N.B.P. [°C]	Gruppo di sicurezza
1112a	1,1-diclorodifluoroetilene	CCl ₂ =CF ₂	133,0	19	
1113	Clorotrifluoroetilene	CClF=CF ₂	116,5	-28	
1114	Tetrafluoroetilene	CF ₂ =CF ₂	100	-76	
1120	Tricloroetilene	CHCl=CCl ₂	131,4	87	
1130	1,2-dicloroetilene	CHCl=CHCl	96,9	48	
1132a	1,1-difluoroetilene(fluoruro di vinilidene)	CH ₂ =CF ₂	64,0	-82	
1140	Cloruro di vinile	CH ₂ =CHCl	62,5	-14	B3
1141	Fluoruro di vinile	CH ₂ =CHF	45,0	-72	
1150	Etilene	CH ₂ =CH ₂	28,1	-104	A3
1270	Propilene	CH ₃ CH=CH ₂	42,1	-48	A3

* Temperatura di sublimazione

COMPOSTI ZEOTROPI			
Numero	Nome Chimico	Nota	Gruppo di sicurezza
400	R-12/114 (composizione da definire)	miscela binaria	A1
401A	R-22/152a/124 (53/13/34)	miscela ternaria (sost.transizione R12)	A1
401B	R-22/152a/124 (61/11/22)	miscela ternaria (sost.transizione R12)	A1
401C	R-22/152a/124 (33/15/52)	miscela ternaria (sost.transizione R12)	A1
402A	R-22/125/290 (38/60/2)	miscela ternaria (sost.transizione R502)	A1
402B	R-22/125/290 (60/38/2)	miscela ternaria (sost.transizione R502)	A1
403A	R-22/218/290 (75/20/5)	miscela ternaria (sost.transizione R502)	A1
403B	R-22/218/290 (56/39/5)	miscela ternaria (sost.transizione R502)	A1
404A	R-125/143a/134a (44/52/4)	miscela ternaria (sost.transizione R502)	A1
407A	R-125/32/134a (40/20/40)	miscela ternaria (sost.transizione R502)	A1
407B	R-125/32/134a (70/10/20)	miscela ternaria (sost.transizione R502)	A1
407C	R-125/32/134a (10/30/60)	miscela ternaria (sost.transizione R502)	A1

COMPOSTI AZEOTROPI		
Numero	Nome Chimico	Gruppo di sicurezza
500	R-12/152a (73.8/26.2)	A1
501	R-22/12 (75.0/25.0)	A1
502	R-22/115 (48.8/51.2)	A1
503	R-23/13 (40.1/59.9)	
504	R-32/115 (48.2/51.8)	
505	R-12/31 (78.0/22.0)	
506	R-31/114 (55.1/44.9)	
507	R-125/143a (50/50)	
508A	R-23/116 (39/61)	
508B	R-23/116 (46/54)	

Tabelle 1.1 – Proprietà dei fluidi frigoriferi più noti secondo la norma ASHRAE 34-1992

Dopo aver fatto una classificazione generale dei diversi refrigeranti possiamo andare a vedere le proprietà più importanti secondo cui vengono selezionati i refrigeranti. Per quanto riguarda i requisiti ambientali, questi si dividono in due categorie: di tipo Globale e di tipo Locale. Nei requisiti di tipo globale troviamo:

- ✓ **Ozone Depletion Potential**
- ✓ **Global Warming Potential**
- ✓ **Total Equivalent Warming Impact**

Questi sono indici che esprimono in ordine: il potenziale di distruzione della fascia di ozono; l'influenza diretta sull'effetto serra rispetto all'anidride carbonica, e l'impatto indiretto globale del refrigerante.

Passiamo ora a considerare i requisiti ambientali di tipo locale, torneremo poi a parlare di quelli di tipo globale. I requisiti di tipo locale si dividono in due categorie:

- ✓ Tossicità
- ✓ Infiammabilità

Il rischio tossicologico di un refrigerante viene quantificato nei "limiti di esposizione" che sono la massima concentrazione in volume e in aria ritenute "non pericolose". Il limite di esposizione professionale (TLV, TWA) è il valore medio nel tempo della concentrazione alla quale quasi tutti gli operatori possono essere esposti senza danni, giorno dopo giorno, ad un normale ritmo lavorativo di otto ore giornaliere e quaranta ore settimanali.

I refrigeranti si dividono in due classi di tossicità:

- ✓ **Classe A:** refrigeranti per i quali non è rilevata tossicità a concentrazioni ≤ 400 ppm
- ✓ **Classe B:** refrigeranti per i quali risulta evidenza di tossicità a concentrazioni ≤ 400 ppm

Per quanto riguarda l'infiammabilità di un refrigerante si definisce il "limite inferiore di infiammabilità" (LFL), che indica la concentrazione minima di refrigerante che è in grado di propagare la fiamma attraverso una miscela omogenea di fluido frigorigeno ed aria, in determinate

condizioni di temperatura e pressione. I refrigeranti si dividono in tre livelli di infiammabilità indicati con numeri che vanno da “1” per il non infiammabile a “3” per l’altamente infiammabile:

1. non infiammabile: non propaga la fiamma in miscela con aria a 18° C e 101 kPa
2. infiammabile : $LFL > 0.1 \text{ kgm}^{-3}$ a 18° C e 101 kPa
3. altamente infiammabile: $LFL \leq 0.1 \text{ kgm}^{-3}$ a 18° C e 101 kPa.

Quindi una sigla tipo “A2” sta indicare che siamo di fronte ad un refrigerante non tossico ed infiammabile.

Infine diamo uno sguardo ai requisiti funzionali i quali stabiliscono l’attitudine del fluido a fornire buone prestazioni energetiche con impianti semplici, economici ed affidabili.

Tra i requisiti funzionali ci sono le proprietà termodinamiche come:

- ✓ COP ciclo
- ✓ Temperatura critica
- ✓ Pressioni operative
- ✓ Temperatura di fine compressione
- ✓ Effetto frigorifero volumetrico.

Altre proprietà di notevole importanza sono il comportamento dei refrigeranti con l’olio lubrificante, con l’acqua e la compatibilità con i materiali.

Per quanto riguarda il comportamento con l’acqua, i fluidi alogenati sono sfavorevoli; in quanto l’acqua è poco solubile e quindi l’umidità presente nell’impianto al caricamento e quella che entra per difetti di tenuta, può ghiacciare bloccando la valvola di espansione. In tali impianti sono necessari filtri essiccatori e indicatori di umidità; mentre per fluidi frigoriferi come l’ammoniaca, l’acqua è solubile in tutte le proporzioni. Non meno importante è la compatibilità con i materiali; Per esempio l’ammoniaca è incompatibile con il rame e sue leghe, mentre i fluidi alogenati sono

inerti con i metalli solitamente impiegati, ma sono buoni solventi e tendono a solubilizzare materie plastiche e la gomma naturale[2].

1.3 Il buco dell'ozono

1.3.1 L'ozono atmosferico

La stratosfera terrestre contiene una concentrazione relativamente alta di ozono. L'ozono (da un verbo greco che significa "odorare") è un aggregato particolare dell'ossigeno: la sua molecola, invece di essere formata da due soli atomi uniti insieme come l'ossigeno che respiriamo, è formata da tre atomi. La formula chimica dell'ozono è quindi O_3 .

La particolare struttura della molecola di ozono rende questo gas adatto a catturare la maggior parte delle radiazioni ultraviolette che giungono dal Sole. La radiazione solare è ricca di raggi ultravioletti di bassa lunghezza d'onda e quindi di alta energia e l'ozono, assorbendoli, impedisce che una radiazione tanto pericolosa per noi, ma anche per tutti gli altri esseri viventi, raggiunga la superficie della Terra. Nella stratosfera avvengono reazioni chimiche molto complesse che provocano una continua costruzione e demolizione di molecole di ozono. Il risultato derivante da questi due processi contrapposti è che la quantità di ozono si stabilizza in uno stato di *equilibrio dinamico* nel quale la velocità di formazione delle molecole corrisponde esattamente alla velocità di distruzione delle stesse.

Semplificando i numerosi processi chimici che avvengono nell'alta atmosfera, possiamo fare iniziare le reazioni che conducono alla formazione dell'ozono da una molecola di ossigeno ordinario che, colpita dai raggi ultravioletti, si spezza, liberando i due atomi che la costituiscono. Questi due atomi di ossigeno libero sono altamente reattivi e immediatamente si legano ad altrettante molecole di O_2 formando due molecole di O_3 . Le molecole di ozono così ottenute assorbono radiazioni ultraviolette di lunghezza d'onda un po' maggiore (quindi di energia un po' minore) di quelle che hanno determinato inizialmente la rottura delle molecole di ossigeno e vengono nuovamente dissociate nei loro componenti (O_2 e O). L'atomo di ossigeno, così liberato, si

unisce ad un'altra molecola di ossigeno intatta formando di nuovo ozono. L'ozono viene quindi continuamente generato, distrutto e rigenerato, sempre per opera di radiazioni ultraviolette.

L'energia contenuta nei raggi ultravioletti viene quindi utilizzata per spezzare sia le molecole di ossigeno sia quelle di ozono con reazioni che producono calore che si disperde nell'ambiente circostante: l'ozonosfera, infatti, è una fascia eccezionalmente calda immersa nella fredda stratosfera. Grazie all'ozono solo una piccolissima frazione delle radiazioni ultraviolette è in grado di raggiungere la superficie terrestre; senza l'effetto filtrante dello strato di ozono la Terra sarebbe probabilmente inabitabile. [5]

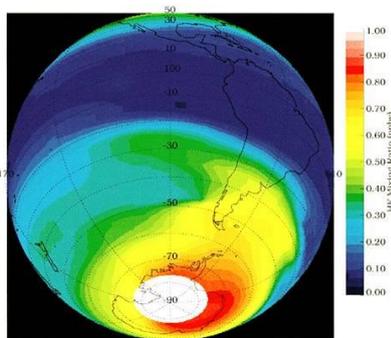


Fig. 1.4 – Distribuzione dell'ozono sul pianeta.*
 Da questa immagine, un'elaborazione di dati raccolti dalla NASA, risulta evidente che la concentrazione di ozono non è costante intorno al pianeta. In particolare, appare sensibilmente più bassa in corrispondenza dell'Antartide, dove infatti si situa l'ormai noto buco nell'ozono.

Negli ultimi decenni però la concentrazione di ozono nella stratosfera ha iniziato a diminuire in modo crescente anche per l'effetto di alcuni inquinanti rilasciati in atmosfera. Particolarmente grave è l'assottigliamento dello strato dell'ozono sopra il Polo Sud, divenuto poi talmente grande da far parlare di "buco dell'ozono" (più corretta comunque la dicitura "buco nello strato di ozono").

Studi più approfonditi del fenomeno iniziarono negli anni '70 grazie all'aiuto dei satelliti che, orbitando attorno alla Terra, fecero le prime misure di concentrazione dell'ozono e di altri gas atmosferici. Proprio negli stessi anni, M.J.Molina e F.S.Rowland pubblicarono uno studio di laboratorio col quale dimostrarono la capacità dei CFC di distruggere l'ozono in presenza di radiazioni UV ad alta frequenza. Nel 1985 venne pubblicato sulla rivista «Nature» i risultati di una serie di misurazioni effettuate dagli scienziati britannici Barman, Gardinar e Shanklin sull'abbassamento progressivo dei normali livelli di ozono in Antartide.

* La scala sulla destra riporta i valori di concentrazione del gas tracciante utilizzato (fluoruro di idrogeno, HF): a concentrazioni maggiori di HF corrispondono concentrazioni minori di ozono.

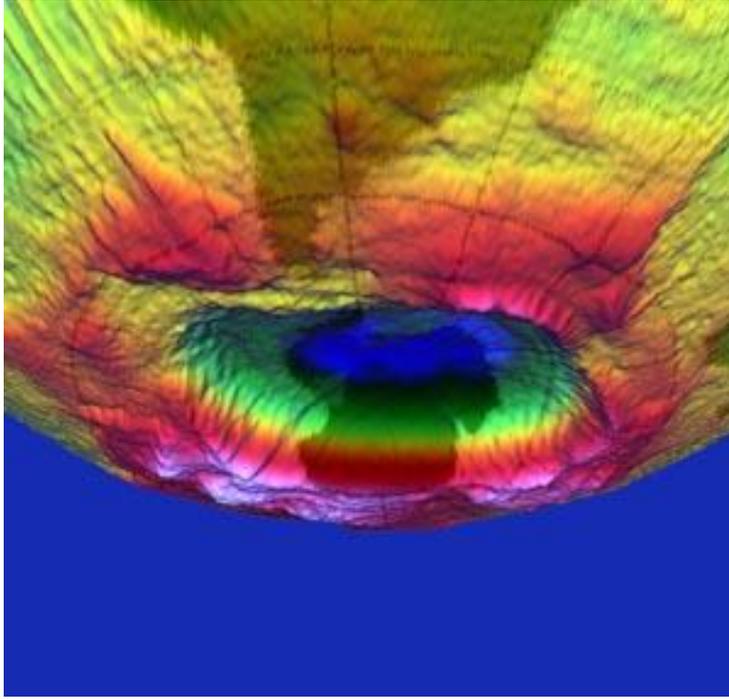


Fig. 1.5 – Rappresentazione 3D del buco dell'ozono in corrispondenza del Polo Sud

Prima di entrare in dettaglio su come i CFC attaccano e distruggono l'ozono è necessario fare una piccola panoramica sulla struttura dell'atmosfera terrestre.

L'atmosfera si divide classicamente in regioni (*fig. 1.6*) determinate dal cambiamento locale della temperatura e della pressione atmosferica con l'aumentare della quota.

Queste regioni sono:

- la troposfera
- la stratosfera
- la mesosfera
- la termosfera

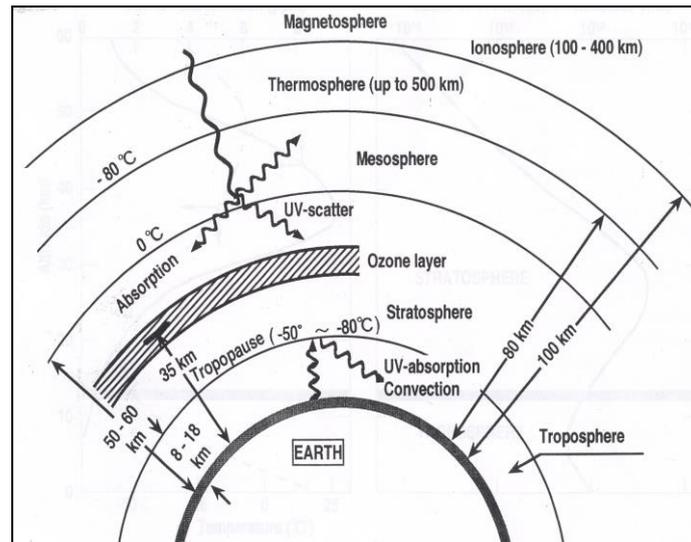


Fig. 1.6 – Stratificazione dell'atmosfera

La *troposfera* è lo strato dell'atmosfera terrestre a diretto contatto con il pianeta e si estende dal livello del mare ad un'altitudine di 11 km a medie latitudini. Lo spessore di questo strato è variabile da un minimo di circa 8 km, in corrispondenza dei poli, ad un massimo di circa 18 km all'equatore. La troposfera contiene circa il 75% dell'intera massa atmosferica pur essendo lo strato più sottile: questo poiché la pressione atmosferica si dimezza ogni 6 km di aumento dell'altitudine. È l'area che interessa la meteorologia: è proprio in questa regione che l'aria può muoversi sia orizzontalmente che verticalmente provocando i cambiamenti del tempo. La temperatura decresce (fino a valori compresi tra -50°C e -80°C) con l'aumentare della quota, in quanto è il suolo la fonte indiretta del calore solare, e raggiunge il suo minimo in prossimità della tropopausa (circa -70°C).

La *tropopausa* segna il confine tra la troposfera e la stratosfera; in questa regione la temperatura si mantiene costante, intorno a -55°C , nonostante l'altezza aumenti.

La *stratosfera* è collocata tra la tropopausa e la stratopausa ed è la fascia d'atmosfera che contiene la maggior parte dello strato d'ozono (90% dell'ozono presente in atmosfera con una concentrazione di circa 10 parti per milione in volume). Questa regione si estende da 12 km a 50 km di altitudine; nella parte più bassa le temperature sono pressoché costanti, mentre in quella superiore tendono ad aumentare: proprio in questo punto si fissa la fine della stratosfera e l'inizio

della stratopausa. L'aumento della temperatura è dovuto all'energia assorbita da questo strato. L'aria nella stratosfera si muove solo orizzontalmente e non verticalmente, come avviene nella troposfera; per questo motivo le particelle che entrano nella stratosfera difficilmente escono dopo due o tre anni.

La *mesosfera* si estende dai 50 agli 80 km di altitudine ed è caratterizzata dalla graduale diminuzione della temperatura che raggiunge il suo minimo (circa -83°C) all'altitudine di 80 km grazie alle trascurabili concentrazioni di ozono e vapor acqueo.

Nella *termosfera* la temperatura tende ad aumentare raggiungendo i 1200°C dovuto all'assorbimento della intensa radiazione solare da parte delle molecole di ossigeno che, assieme all'azoto ad un'altitudine di circa 100-200 km, è ancora il principale componente. La termosfera e la parte più esterna della mesosfera vanno a formare la ionosfera, zona in cui i gas sono allo stato di ioni (particelle con carica elettrica per aver perso o acquistato elettroni).

Infine l'*esosfera* è la regione più distante dalla superficie terrestre e confina con lo spazio interplanetario.

Nella *fig. 1.7a* è possibile osservare l'andamento della temperatura e della pressione nell'atmosfera.

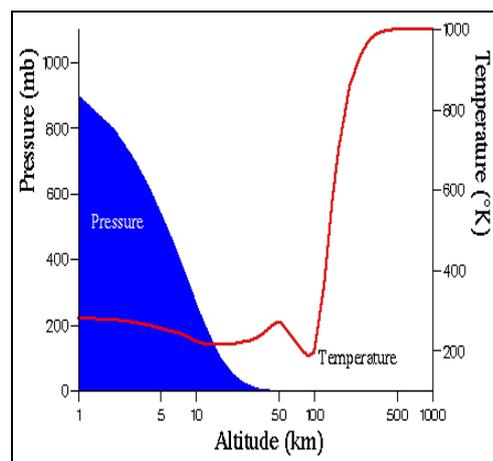


Fig. 1.7a – Distribuzione della temperatura e della pressione nell'atmosfera

1.3.2 Il problema dell'ozono

L'ozono viene misurato come ozono colonnare, cioè come la quantità d'ozono presente in una colonna d'aria che si estende dalla superficie terrestre all'apice dell'atmosfera; l'unità di misura di tale grandezza è l'*Unità Dobson* (DU). 260 DU vicino ai tropici e valori più alti altrove sono i valori tipici, sebbene ci siano grandi fluttuazioni stagionali.

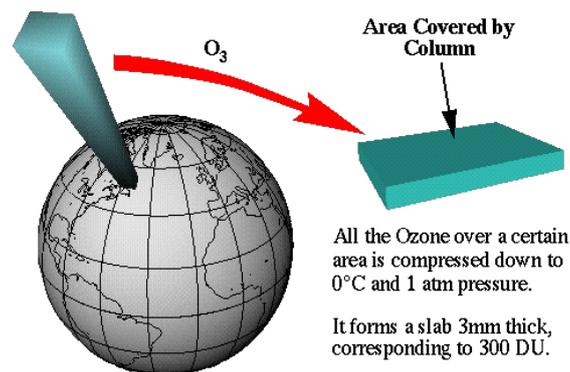


Fig. 1.8 – Rappresentazione dell'Unità Dobson

L'unità prende il nome da G.M.B. Dobson, uno dei primi scienziati che si interessò dell'ozono atmosferico (~1920-1960). Disegnò lo “spettrometro di Dobson”, strumento che permetteva di misurare lo strato d'ozono dalla Terra; tale dispositivo misura l'intensità della radiazione UV solare a quattro lunghezze d'onda, due delle quali sono assorbite dallo strato d'ozono, mentre le altre due lo attraversano senza difficoltà.

Si definisce 1 DU di ozono la quantità di ozono che nelle condizioni standard di temperatura (0°C) e di pressione (1 atm) forma una lastra di 0.01 mm di spessore.

Il livello d'ozono varia al variare della latitudine: quantità massime di concentrazione si hanno a latitudini medio – alte, mentre ai tropici il valore si mantiene costante perché l'attività fotochimica rimane invariata a causa della costanza dell'intensità dell'irraggiamento solare durante tutto l'anno.

Il contenuto d'ozono nell'atmosfera è influenzato anche dalla variabile temporale in quanto valori massimi si hanno nel periodo primaverile alle alte latitudini ed il minimo assoluto si osserva in autunno.

Da non dimenticare il fatto che l'ozono stratosferico può variare il suo contenuto anche per cause naturali (cicliche od occasionali) oltre che per l'azione degli inquinanti prodotti dall'uomo.

La *QBO* è un'oscillazione legata all'alternarsi dei venti stratosferici nella fascia intertropicale da ovest ad est, è quasi biennale e provoca una variazione quantitativa dell'ordine del 2-4%, mentre fenomeni casuali, come i terremoti, possono provocare variazioni anche del 10%. Durante l'anno si possono presentare variazioni della durata di pochi giorni a causa delle particolari condizioni meteorologiche, variazioni che raggiungono il 30-50%.

Esiste, infine, una variazione ciclica pluriennale legata all'attività solare, definita ciclo solare, della durata di 11 anni e comporta una fluttuazione dell'ozono pari all'1-2%.

Ogni giorno il Sole irradia la Terra con una potenza pari a $C = 1367 (\pm 7) \text{ Wm}^{-2}$, chiamata Costante Solare. Il 99% della potenza incidente ai limiti dell'atmosfera terrestre è contenuta nell'intervallo di lunghezze d'onda tra 0,25 e 2,25 μm , con il massimo in corrispondenza di 0,48 μm . Della potenza radiante solare totale l'8,73% si trova nella porzione ultravioletta dello spettro luminoso (*fig. 1.7*) sotto 0,40 μm , il 38,15% nel campo del visibile (0,40-0,70 μm) e il 53,12% nell'infrarosso (oltre 0,70 μm).

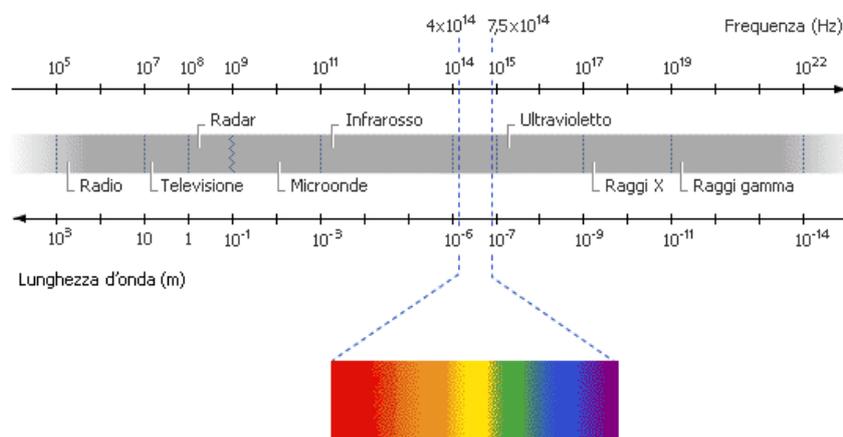


Fig. 1.9 – Spettro della radiazione solare

Tale potenza solare è parzialmente dispersa e assorbita dall'atmosfera terrestre in maniera selettiva in funzione della lunghezza d'onda. Responsabili del fenomeno della dispersione sono i gas costituenti l'atmosfera ed in particolare l'aerosol, particelle d'acqua, di polvere e di altri inquinanti in sospensione, di diametro medio confrontabile con le lunghezze d'onda della radiazione solare; parte della radiazione dispersa raggiunge comunque la superficie terrestre. Responsabili del fenomeno dell'assorbimento sono invece alcuni gas presenti nell'atmosfera, tra cui ozono, anidride carbonica e vapor d'acqua. Particolarmente importante per l'uomo è l'azione di assorbimento esercitata dall'ozono atmosferico nei confronti della radiazione ultravioletta: quest'ultima, grazie all'elevata energia posseduta, è in grado di scomporre molecole complesse come lo stesso DNA e quindi di provocare danni alla retina e all'epidermide e di favorire processi degenerativi pretumorali.

La radiazione ultravioletta è tradizionalmente divisa in tre bande:

- *UV-A* che comprende le lunghezze d'onda tra 0,40 e 0,32 μm ;
- *UV-B* che comprende le lunghezze d'onda tra 0,32 e 0,29 μm ;
- *UV-C* che comprende le lunghezze d'onda tra 0,29 e 0,20 μm .

La radiazione solare UV-C, la più dannosa in quanto dotata di maggior energia, viene totalmente assorbita dall'ozono stratosferico e non raggiunge la superficie terrestre. Anche una buona parte della radiazione UV-B (circa il 93,3%) viene assorbita dallo stesso ozono che presenta invece buona trasparenza sia nei confronti della componente UV-A sia nei confronti della banda del visibile e dell'infrarosso della radiazione solare.

Il principale processo di formazione e distruzione dell'ozono O_3 è dovuto all'interazione dell'ossigeno con la radiazione ultravioletta secondo la catena individuata nel 1931 da Chapman:





dove:

M è il simbolo che indica un generico metallo;

ν è la frequenza della radiazione ultravioletta ($\nu = c/\lambda$);

h è la costante di Plank.

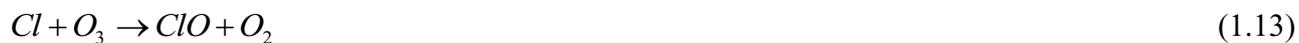
Proprio con queste reazioni di formazione e dissociazione dell'ozono che le radiazioni ultraviolette UV-B e UV-C, tanto dannose per ogni forma di vita, sono quasi completamente assorbite. A sua volta l'ossigeno atomico formatosi può reagire con il vapor d'acqua H₂O e l'ossido di azoto N₂O per formare radicali ossidrilici OH e monossido d'azoto secondo le reazioni:



Questi, a loro volta, attivano un ciclo catalitico di distruzione dell'ozono secondo gli schemi:



Anche la presenza, a livello della stratosfera, di cloro atomico (Cl) induce l'attivazione di un ciclo catalitico di distruzione dell'ozono secondo le reazioni:



Il bromo (Br) induce un'azione analoga a quella descritta per il cloro atomico, ma ancora più marcata; in questo modo le specie chimiche NO, OH, Cl, Br, che attivano i cicli di distruzione dell'ozono esaminati, vengono rigenerate e la reazione può procedere all'infinito. Le stesse reazioni sottraggono ossigeno atomico al meccanismo di formazione dell'ozono secondo la (1.2). E' evidente allora come il rilascio in atmosfera di monossido d'azoto, oppure di cloro e di bromo atomico, provochi, anche in minime concentrazioni, un notevole impoverimento della fascia d'ozono stratosferico; è proprio qui che entrano in gioco gli alogenocarburi, i quali se rilasciati in atmosfera vengono fotodissociati dalla radiazione ultravioletta, rilasciando cloro atomico come mostrano le prossime reazioni.



Gli alogenocarburi prodotti dall'uomo, pur essendo più pesanti dell'aria, possono comunque raggiungere la stratosfera attraverso fenomeni diffusivi e movimenti delle masse d'aria. Considerando che questi fenomeni richiedono tempi di alcune decine di anni è ovvio come i CFC, i quali hanno un tempo di vita atmosferica medio di 70-100 anni a causa della bassa solubilità in acqua e della difficile degradazione da parte degli agenti atmosferici, siano molto più dannosi degli

HCFC in quanto la presenza di idrogeno riduce la stabilità della molecola. Il tempo di vita medio in atmosfera è così ridotto di un fattore dieci, quindi contribuiscono in maniera molto ridotta al rilascio di cloro atomico.

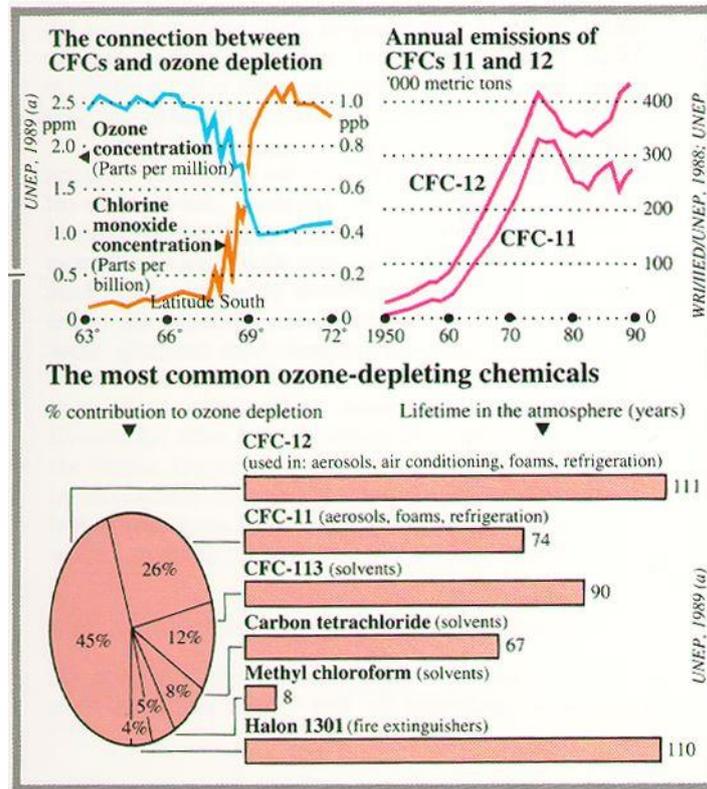


Fig. 1.10 – Effetto dei CFC sullo strato di ozono

1.3.3 L'effetto serra

Il clima della terra sta mutando perché le attività umane alterano la composizione chimica dell'atmosfera con l'immissione dei gas serra, soprattutto anidride carbonica, metano e protossido d'azoto. La proprietà di intrappolare calore di questi gas è piuttosto elevata. Anche se ci sono ancora molte incertezze su come il clima terrestre risponde a queste emissioni, l'aumento della temperatura media terrestre è un dato di fatto (Fig. 1.11).

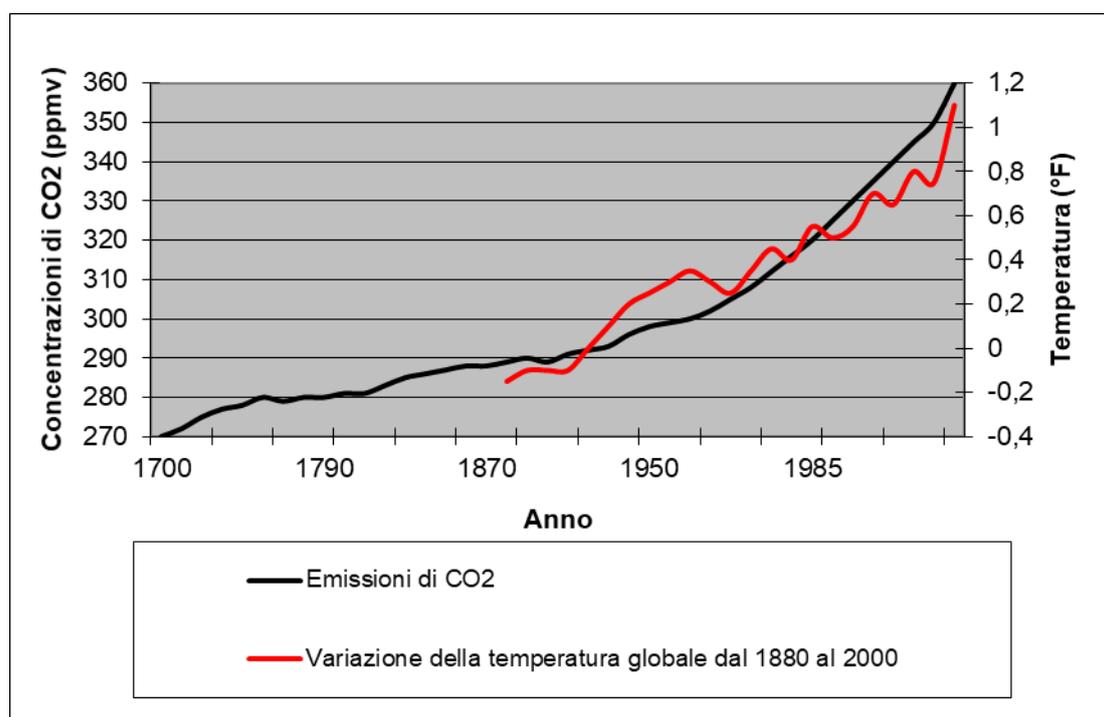


Fig. 1.11 – Aumento globale della temperatura in relazione all'emissione di CO2

I gas serra atmosferici (vapore acqueo, anidride carbonica ed altri gas) intrappolano parte dell'energia che la terra irradia verso lo spazio uscente, conservando il calore. Senza questo "effetto serra naturale", le temperature sarebbero molto più basse di quelle attuali e la vita, come la conosciamo adesso, non sarebbe possibile. Tuttavia, dei problemi si possono presentare quando la concentrazione atmosferica dei gas serra aumenta oltre determinati valori. Dall' inizio della rivoluzione industriale, le concentrazioni atmosferiche dell'anidride carbonica sono aumentate quasi del 30%, le concentrazioni nel metano più che raddoppiate e le concentrazioni nel protossido

d'azoto hanno subito un aumento di circa il 15%. Queste variazioni hanno favorito l'incremento dell'effetto serra. Valutare le future emissioni è molto difficile, perché dipende dallo sviluppo demografico mondiale, da quello economico, tecnologico e politico. Diversi studi per valutare l'aumento di CO₂ hanno dato proiezioni differenti a causa di questi molteplici fattori. Per esempio nel 2100, in assenza di una qualsiasi regolamentazione le concentrazioni dell'anidride carbonica sono destinate ad aumentare del 30-150% rispetto ai valori attuali. La misura e la rapidità del cambiamento climatico ad opera dell'uomo dipenderanno in larga parte dal tasso di emissione di gas serra che esso introdurrà nell'atmosfera. Se continueremo ad usare l'attuale tecnologia, con le popolazioni e l'economia mondiale in continuo sviluppo, le emissioni di CO₂ continueranno inesorabilmente ad aumentare[6].



L'energia irradiata dalla terra verso lo spazio sotto forma di radiazione infrarossa è funzione della propria temperatura nel campo di lunghezze d'onda tra 4 e 100 μm ed ha un massimo a circa 10 μm . Se l'atmosfera terrestre fosse completamente trasparente a tutte le lunghezze d'onda, il valore della temperatura media superficiale T^* potrebbe essere calcolato, con buona approssimazione, come segue:

$$a C_s A_c = A e s_n T^{*4} \quad (1.18)$$

con:

$a = 0,7$ (coefficiente di assorbimento globale medio rispetto alla radiazione solare)

$C_s = 1367 \text{ Wm}^{-2}$ (costante solare)

A_c = area di una sezione diametrale della terra

A = area della superficie terrestre = $4 A_c$

$e = 0,95$ (emissività emisferica globale media della superficie terrestre)

$s_n = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ (costante di Stephan-Bltzmann)

Dalla (1.17) si può allora ricavare $T^* = 258 \text{ K} (-15 \text{ }^\circ\text{C})$.

La differenza rispetto al valore medio stimato della temperatura della superficie terrestre

($T = 289 \text{ K}$) è spiegabile con la presenza in atmosfera di composti trasparenti alla radiazione solare ultravioletta ma con elevato potere di assorbimento nei confronti della radiazione infrarossa proveniente dalla Terra. La radiazione assorbita dall'atmosfera viene poi riemessa verso la volta celeste ma in quantità ridotta a causa della minore temperatura rispetto alla superficie terrestre. La potenza radiante verso lo spazio è allora minore di quella emessa dalla superficie terrestre: questa subisce quindi un fenomeno di riscaldamento chiamato effetto serra.

I gas che contribuiscono a tale fenomeno, vapore d'acqua, anidride carbonica CO_2 e ozono O_3 , assorbono la radiazione in tutto il campo dell'infrarosso lasciando una finestra di trasparenza tra le lunghezze d'onda 8-12 μm , centrata quindi sul massimo di emissione della radiazione proveniente dalla terra. Gli alogenocarburi in genere, insieme con altri inquinanti come N_2O e CH_4 , manifestano assorbimento proprio in questa finestra e contribuiscono quindi in maniera notevole ad aumentare l'effetto serra naturale [7].

Si stima che i suddetti gas contribuiscano all'incremento di questo fenomeno in maniera equivalente all'aumento dovuto all'anidride carbonica antropogenica, nonostante la loro presenza in atmosfera sia inferiore di qualche ordine di grandezza. Anche in questo caso i prodotti CFC risultano molto

più dannosi rispetto agli HCFC [4]. Sulla base di modelli previsionali che tengono conto di diversi fattori, sono state elaborate delle previsioni sull'evoluzione del clima nel nostro pianeta entro l'anno 2100, sia in termini di aumento medio della temperatura superficiale (+1 ÷ +3.5 °C) sia conseguentemente del livello medio dei mari (15 ÷ 95 cm). Queste inducono a prendere in seria considerazione la necessità di ricorrere a drastiche misure correttive. Da ciò risulta evidente l'importanza della sostituzione dei refrigeranti della vecchia generazione e quindi la ricerca di fluidi alternativi.

E' possibile prevedere alcuni ipotetici scenari sulle conseguenze che l'effetto serra produrrà sul nostro pianeta nel corso dei prossimi decenni, vediamo alcuni:

- ✓ Estremizzazioni climatiche con frequenti e veloci variazioni di temperatura e pressione.
- ✓ Grande instabilità meteorologica, con successivo aumento di uragani, tifoni e fenomeni alluvionali.
- ✓ Desertificazione di vasti territori oggi coperti da vegetazione e contemporaneo aumento del livello del mare causa lo scioglimento dei ghiacciai e l'aumento di volume specifico dell'acqua dei mari.
- ✓ A causa dell'aumento del livello del mare è molto probabile che verranno allagate città ed altre zone abitate in prossimità della costa.
- ✓ Probabile estinzione di centinaia di migliaia di specie animali e vegetali con effetti imprevedibili sull'intero equilibrio biologico della terra.

Diversi effetti collaterali ancora difficilmente ipotizzabili.

1.4 *Indici di impatto ambientale dei fluidi refrigeranti*

La consapevolezza degli effetti nocivi che alcuni fluidi frigoriferi hanno nei confronti dell'ambiente ha reso necessaria la quantificazione del loro impatto ambientale attraverso degli indici che consentano un confronto diretto ed immediato tra i diversi fluidi refrigeranti.

La riduzione dell'ozono stratosferico viene valutata attraverso l'indice **ODP** (Ozone Depletion Potential). L'effetto serra invece viene analizzato sotto due differenti punti di vista: l'impatto diretto da parte dei fluidi frigoriferi mediante l'indice **GWP** (Global Warming Potential) e l'impatto indiretto da parte dell'anidride carbonica, emessa nei processi di produzione e di utilizzo delle varie sostanze, mediante l'indice **TEWI** (Total Equivalent Warming Impact).

Altro parametro che riveste una notevole importanza nella valutazione dell'impatto ambientale dei refrigeranti è la sua *vita media atmosferica*. Questa infatti è direttamente proporzionale alla pericolosità del fluido frigorifero nei confronti dell'ozono e dell'effetto serra. Questo indice viene stimato basandosi sulla vita atmosferica di una sostanza di riferimento che in genere è il metilcloroformio, la cui vita atmosferica è nota ($\tau_{MC} = 6.3$ anni).

Per un qualsiasi altro alogenocarburo esso si calcola in questo modo:

$$\tau_{AC} = \tau_{MC} \cdot \frac{k_{MC}}{k_{AC}} \quad (1.19)$$

dove:

τ = vita atmosferica (in anni)

k = costante cinetica della reazione con il radicale OH^- a $T = 227^\circ C$.

1.4.1 ODP (OZONE DEPLETION POTENTIAL)

L'indice ODP dà la stima dell'impatto dei refrigeranti sulla distruzione dell'ozono. L'entità della distruzione dell'ozono stratosferico da parte di una sostanza chimica dipende dalle caratteristiche intrinseche della sostanza, dalle sue interazioni con l'atmosfera e dalle caratteristiche locali e globali dell'atmosfera stessa (radiazione solare, dinamica delle masse d'aria, presenza di sostanze reattive, ecc...). In particolare questo effetto risulta proporzionale alla vita atmosferica della sostanza.

L'effetto globale di refrigeranti clorurati sull'ozono stratosferico può essere quantificato mediante tre indici: CLP (*chlorine loading*), CEF (*chlorine effectiveness factor*) e ODP (*ozone depletion potential*).

Assumendo come riferimento il CFC-11 (cioè l'R-11), il CLP di un refrigerante, a parità di emissione, può essere calcolato come segue:

$$CLP_F = \frac{\tau_F}{\tau_{CFC-11}} \cdot \frac{M_{CFC-11}}{M_F} \cdot \frac{n_{Cl}}{3} \quad (1.20)$$

dove:

τ_F = vita atmosferica del fluido

τ_{CFC-11} = vita atmosferica del CFC-11

M_F = massa molecolare del fluido

M_{CFC-11} = massa molecolare del CFC-11

n_{Cl} = numero di atomi di Cloro nella molecola del fluido.

Il *Chlorine Effectiveness Factor* (CEF) tiene invece conto della variazione con l'altezza sia della quantità di refrigerante in oggetto, sia della radiazione solare diretta normale. Il CEF è valutato sempre assumendo come refrigerante di riferimento il CFC-11 ed è generalmente minore per gli HCFC.

La conoscenza di questi indici consente il calcolo dell'ODP tramite la seguente espressione:

$$ODP_F = CLP_F \cdot CEF_F \quad (1.21)$$

L'ODP si può definire come il rapporto tra la variazione di altezza della colonna di ozono calcolata per unità di massa di refrigerante emessa nell'atmosfera, e la corrispondente variazione calcolata per unità di massa di CFC-11, nell'ipotesi che la quantità di refrigerante in atmosfera si mantenga costante. Date le sue caratteristiche, l'ODP è adatto a valutare i soli effetti cumulativi a lungo termine e la riduzione media annua dello strato di ozono; esso non è adatto a quantificare gli effetti in regime transitorio e neppure consente valutazioni limitate a particolari latitudini. Va anche sottolineato che l'ODP è un indice di prima approssimazione perché non tiene conto di alcuni meccanismi di decomposizione e trasporto, tuttora oggetto d'indagine. Nella tabella riportiamo a titolo esemplificativo alcuni valori di ODP:

Composto	ODP	Composto	ODP
CFC-11	1	HCFC-22	0,034
CFC-12	0,82	HCFC-123	0,012
CFC-113	0,90	HCFC-124	0,026
CFC-114	0,85	HCFC-141B	0,086
CFC-115	0,40	HCFC-142B	0,043

Tabella 1.2 – Alcuni valori di ODP

1.4.2 GWP (GLOBAL WARMING POTENTIAL)

Nell'ultimo decennio il contributo dei CFC è stato secondo solo a quello della CO₂. Su base molecolare, i CFC sono molto più pericolosi della CO₂ ed i loro effetti negativi sono stati limitati solo grazie alla più bassa quantità di radiazione emessa. Il contributo di un refrigerante all'effetto serra è funzione della quantità emessa in atmosfera, della sua vita media atmosferica e della sua capacità di assorbimento della radiazione infrarossa.

Le proprietà di assorbimento di una sostanza chimica sono riferite alle stesse proprietà dell'anidride carbonica, espressa in termini di NFR (*Normalized Radiative Forcing*).

Il potenziale di riscaldamento globale può essere allora espresso come rapporto tra gli integrali nel tempo degli indici NFR del refrigerante e dell'anidride carbonica, calcolati per un periodo prefissato detto *orizzonte di tempo*.

Il GWP rappresenta il rapporto tra il riscaldamento prodotto da un generico gas serra e quello indotto dalla stessa quantità di anidride carbonica. Può essere calcolato in funzione di diversi scenari relativi a diversi orizzonti temporali: più l'orizzonte temporale è lontano minore è l'impatto che hanno alcune sostanze in quanto nel tempo si immagina una loro reazione con altri componenti dell'atmosfera che causa una degradazione e un minore effetto.

Per ottenere il GWP si devono moltiplicare le quantità di una sostanza per il fattore di conversione corrispondente e poi si devono sommare tra loro i risultati così ottenuti per ogni composto chimico.

$$\text{GWP (kg CO}_2 \text{ eq.)} = [(x \text{ kg CH}_4 * 25) + (y \text{ kg N}_2\text{O} * 310) + \dots + \text{kg CO}_2] \quad (1.22)$$

In cui x, y, rappresentano le quantità in kg dei diversi composti mentre 25, 310, sono i fattori di conversione dei vari fluidi.

In tabella abbiamo alcuni fattori di conversione per orizzonti di tempo pari a 100 e 500 anni.

Composto chimico	Formula	Fattore di conversione	
		100 anni	500 anni
Anidride carbonica fossile	CO ₂	1	1
Monossido di carbonio	CO	2	2
Protossido di azoto	N ₂ O	310	180
Metano	CH ₄	25	8
Composti organici volatili non metanici	NM-COV	3	3

Tabella 1.3 – Fattori di conversione per il calcolo dell'indice GWP

Tramite la definizione del GWP della CO₂ pari a 1, il CFC-12 ha un GWP di 8500, mentre il CFC-11 ha un GWP di 5000. Vari HCFC e HFC hanno un GWP variabile fra 93 e 12100.

Una misura normalmente utilizzata per comparare le emissioni dei diversi gas serra sulla base del loro contributo al riscaldamento globale del pianeta sono gli equivalenti di biossido di carbonio (Carbon Dioxide Equivalent, CDE) espressi come “milioni di tonnellate di anidride carbonica” (million metric tons of carbon dioxide equivalents, MMTCDE).

Gli equivalenti di biossido di carbonio di un determinato gas si ottengono moltiplicando le tonnellate di gas emesso per il corrispettivo GWP:

$$\text{MMTCDE} = (\text{milioni di tonnellate di gas serra}) * (\text{GWP del gas})$$

Spesso la stima delle emissioni dei gas serra viene presentata come milioni di tonnellate di carbonio equivalente (MMTCE):

$$\text{MMTCE} = (\text{milioni di tonnellate di gas}) * (\text{GWP del gas}) * (12/44) \quad (1.23)$$

I modelli previsionali, che tengono conto di diversi fattori, per quanto riguarda l'evoluzione del clima sulla Terra entro l'anno 2100, stimano un aumento medio della temperatura superficiale di +1 ÷ +3,5 °C e un conseguente innalzamento del livello dei mari (15 ÷ 95 cm) rimarcando quindi

l'importanza della sostituzione dei fluidi frigoriferi della vecchia generazione con nuovi fluidi di minor impatto ambientale.

Nonostante la difficoltà di fare previsioni per un prossimo futuro si possono ipotizzare diverse conseguenze nei prossimi decenni provocate dall'effetto serra.

Vediamone alcuni:

cambiamento delle attuali condizioni climatiche, con frequenti e veloci variazioni di temperatura e pressione;

notevole instabilità meteorologica, con successivo aumento di uragani, tifoni ed altri fenomeni di tipo alluvionale;

desertificazione di vaste aree territoriali, attualmente occupati da vegetazione e contemporaneo aumento del livello del mare a causa dello scioglimento dei ghiacciai e l'aumento di volume specifico dell'acqua dei mari;

inondazione delle città costiere, in seguito allo scioglimento dei ghiacci presenti ai poli;

probabile estinzione di specie animali e vegetali con effetti imprevedibili sull'intero equilibrio biologico della Terra.

1.4.3 TEWI (TOTAL EQUIVALENT WARMING IMPACT)

Tutti i fluidi frigorigeni operano in processi che consumano energia, per la maggior parte in forma elettrica. La sostituzione dei CFC e degli HCFC con fluidi alternativi, senza una sostanziale modifica dell'impianto su cui questi operano, comporta, a parità di potenza frigorifera prodotta, una diminuzione delle prestazioni alla quale consegue un aumento dell'assorbimento di energia da parte di compressori e organi ausiliari.

Nel caso in cui la produzione di energia elettrica è affidata principalmente a centrali che bruciano combustibili fossili si verifica un incremento delle emissioni di anidride carbonica. Ne segue allora che l'effetto serra antropogeno conseguente all'emissione nell'atmosfera dei fluidi frigorigeni (effetto diretto) non può essere considerato in modo isolato, bensì associato con l'effetto serra causato dall'emissione di anidride carbonica conseguente alla produzione di energia che il sistema o il processo consuma nell'arco della vita utile (effetto indiretto).

Il parametro TEWI (Total Equivalent Warming Impact) considera sia l'effetto diretto che quello indiretto e per le macchine alimentate da energia elettrica assume la forma:

$$TEWI = m_F \cdot GWP(x)_n + \alpha_{CO_2} \cdot \tau \cdot E \quad (1.24)$$

dove:

m_F = massa di frigorigeno impiegata

$GWP(x)_n$ = GWP relativo al refrigerante x avendo assunto un numero n di anni di riferimento (in genere 100)

α_{CO_2} = massa di CO₂ emessa per unità di energia elettrica prodotta

τ = tempo di vita della macchina

E = energia elettrica consumata in media nell'unità di tempo

E' importante sottolineare che la massa di CO₂ mediamente emessa per unità di energia elettrica prodotta è un dato variabile per le singole nazioni in funzione del tipo di combustibile utilizzato e

delle efficienze di produzione delle centrali, nonché di quella di trasporto della rete di distribuzione. Valori di riferimento sono comunque ormai disponibili nella letteratura tecnica specializzata. Queste considerazioni rendono l'indice TEWI un parametro proprio di ogni singolo paese e non un dato assoluto. In altre parole esso non può essere usato come parametro di regolamentazione, perché fortemente dipendente dalle singole condizioni di produzione di energia elettrica. In riferimento alla tabella in cui sono riportati alcuni valori del parametro α , singolare è il caso della Francia: questo paese infatti ha adottato una politica che vede uno sfruttamento massiccio (80 %) dell'energia nucleare per la produzione dell'energia elettrica. Poiché è risaputo che le centrali nucleari non emettono anidride carbonica, ciò spiega il valore estremamente basso del parametro α per questo paese rispetto a quelli di altre nazioni in cui è presente un maggiore contributo delle centrali termoelettriche.

Paese	α_{CO_2} [kgCO ₂ /kWh _{el}]
U.S.A.	0,67
Europa	0,51
Asia	0,66
Medio Oriente	0,63
Giappone	0,58
Francia	0,09
Italia	0,59

Tabella 1.4 – Parametro α per i diversi paesi

La componente diretta e indiretta dell'effetto serra antropogeno che si sommano nel calcolo dell'indice TEWI suggeriscono la miglior strategia da adottare per ridurre l'effetto serra causato dall'impiego di un certo fluido frigorigeno.

Nella tabella 1.4 si riportano tipici valori delle percentuali con cui l'emissione di CO₂ relativa alla produzione dell'elettricità consumata (effetto indiretto) e l'emissione di refrigerante in ambiente (effetto diretto) contribuiscono al TEWI totale per diverse attuali tipologie di impianti frigoriferi[8].

Campo di applicazione	Contributo percentuale	
	Diretto	Indiretto
Refrigerazione domestica	4%	96%
Condizionatori automob. Vecchi	70%	30%
Condizionatori automob. Nuovi	40%	60%
Refrigerazione commerciale	55%	45%
Condizionatori autonomi	5%	95%
Refrigeratori d'acqua	2%	98%

Tabella 1.5 – Contributo percentuale dell'effetto diretto e dell'effetto indiretto per diverse applicazioni

La tabella evidenzia come si possa conseguire una significativa riduzione dell'effetto serra con l'impiego (sostituzione) di fluidi refrigeranti con basso GWP solo nei sistemi caratterizzati da consistenti perdite di fluido in atmosfera quali ad esempio gli impianti di climatizzazione attuali nelle autovetture e nella refrigerazione commerciale. Viceversa le macchine frigorifere compatte impiegate nel condizionamento civile e in ambito domestico presentano spiccate caratteristiche di ermeticità e bassa carica di refrigerante. In questo caso il GWP del refrigerante è poco influente mentre preponderante diventa l'effetto del consumo di energia elettrica. In questo caso una riduzione consistente dell'effetto serra si può conseguire quindi solo attraverso il miglioramento della efficienza energetica della macchina frigorifera. In altre parole, in una macchina con carica a HFC in cui il contributo diretto all'effetto serra complessivo sia del 2 % e quello indiretto (consumo di elettricità) del 98 %, ammesso che l'efficienza del ciclo resti immutata, sostituire il fluido frigorifero con uno a più basso GWP si rileva essere un provvedimento inutile. Invece, nel caso di un frigorifero domestico, migliorare la convezione naturale a livello del condensatore staccando maggiormente l'elettrodomestico dal muro e collocandolo non nella stanza più calda della casa ha un effetto molto più significativo nel limitare il contributo dell'apparecchio all'effetto serra globale. Infine, per poter calcolare correttamente il TEWI, in base alle considerazioni fatte precedentemente occorre stimare:

- l'efficienza del sistema frigorifero;
- la vita operativa del sistema frigorifero;

- il tipo di sorgente elettrica;
- la massa di frigorigeno emessa nell'atmosfera

2. Protocolli e convenzioni

Nel corso degli anni sono state approvate una serie di leggi nazionali e internazionali che regolamentano la produzione e l'utilizzo di sostanze, compresi i refrigeranti, che portano alla riduzione dello strato d'ozono e che comportano un aumento dell'effetto serra. Solo a circa quindici anni dalla scoperta dell'impoverimento dello strato di ozono stratosferico, avvenuta agli inizi degli anni Settanta, è stata convocata una Conferenza internazionale che discutesse il problema e ponesse le basi per interventi concreti. Tale Conferenza produsse, nel marzo del 1985 la Convenzione di Vienna, nella quale vennero stabiliti dei principi generali, rinviando a successive iniziative le misure specifiche da adottare. In questa prospettiva si giunse, nel settembre 1987 all'emanazione del Protocollo di Montreal, che stabiliva la progressiva riduzione nel tempo dell'uso dei CFC fino ad una diminuzione del 50% della produzione e dei consumi entro il 1999. Tale Protocollo è stato successivamente emendato, sulla base di quanto emerso dalle numerose ricerche avviate a livello mondiale, in occasione delle Conferenze di Londra (giugno 1989) e di Copenaghen (1992). Nel 1997, alla Conferenza mondiale di Kyoto, viene deciso di includere anche i refrigeranti HFC tra le sostanze responsabili dell'effetto serra. Alla conferenza sul clima di Parigi (COP21) del dicembre 2015, 195 paesi hanno adottato il primo accordo universale e giuridicamente vincolante sul clima mondiale e il 15 ottobre 2016 le 197 Parti del Protocollo di Montréal hanno firmato l'emendamento di Kigali per ridurre progressivamente l'utilizzo degli idrofluorocarburi (HFC) a livello mondiale. L'accordo consentirà di rafforzare l'obiettivo dell'Accordo di Parigi, che prevede per il 2100 il contenimento del riscaldamento planetario ad un massimo di 1,5-2 °C [9].

2.1 La Convenzione di Vienna

La prima conferenza internazionale, convocata a Vienna nel 1985, non portò alla definizione di provvedimenti circostanziati, ma formulò solo una serie di raccomandazioni e concordò le linee di condotta che i singoli Stati aderenti avrebbero dovuto seguire da quel momento in stretto collegamento e collaborazione dal punto di vista giuridico, scientifico e tecnico. In particolare, l'art. 2 della convenzione poneva l'attenzione sulle "misure adeguate...per proteggere la salute umana e l'ambiente dagli effetti nefasti" provocati da attività umane incidenti sullo strato di ozono. A tale scopo gli Stati dovevano collaborare mediante "osservazioni sistematiche, ricerche e scambi di informazione", adottare "le misure legislative o amministrative più opportune" e collaborare al fine di definire misure, norme e procedure e consentire l'applicazione della convenzione. Nell'art. 3 le parti venivano impegnate a promuovere ricerche ed osservazioni sistematiche allo scopo di studiare i processi fisici e chimici nonché le sostanze e le attività che possono influire sullo strato di ozono, gli effetti sulla salute, sul clima e sui materiali utili all'umanità indotti da modificazioni dello strato di ozono e della radiazione UV-B, le sostanze e le tecnologie sostitutive. Tali ricerche venivano specificate nell'allegato I della Convenzione, in cui in particolare veniva presentato un primo elenco di sostanze che "sembrano avere il potere di modificare le proprietà chimiche e fisiche dello strato di ozono". Tra queste sostanze comparivano alcuni derivati del cloro totalmente (CFC-11, CFC-12, CFC-113, CFC-114) o parzialmente alogenati (HCFC-22, HCFC-21), e venivano indicati, tra i derivati del bromo, gli alcani interamente alogenati, senza però dettagliare un elenco. Ad ogni modo, la Convenzione non riportava alcuna indicazione sui tempi e sulle modalità di sostituzione delle sostanze pericolose, rimandando ad una fase successiva l'elaborazione e l'applicazione delle misure necessarie. A tale scopo l'art. 6 istituiva una Conferenza delle parti che, nell'ambito di riunioni convocate ad intervalli di tempo regolari, doveva in particolare esaminare l'applicazione del Protocollo ed aggiornare le misure e le procedure da adottare; su questa base sono state convocate le successive conferenze che hanno portato all'attuale situazione degli accordi internazionali.

In definitiva, la convenzione di Vienna può essere considerata come il punto di partenza per l'azione a livello internazionale ai fini della protezione dello strato di ozono, in cui vengono fissati i criteri di collaborazione tra gli stati e gli obiettivi principali dell'azione comune, a cui però manca ancora una specificazione concreta delle misure e delle metodologie da seguire [9].

2.2 Il Protocollo di Montreal

Il Protocollo di Montreal è lo strumento operativo dell'UNEP, il Programma Ambientale delle Nazioni Unite, per l'attuazione della Convenzione di Vienna "a favore della protezione dell'ozono stratosferico". Entrato in vigore nel gennaio 1989, ad oggi, è stato ratificato da 197 Paesi tra i quali l'Italia (dicembre 1988).

Il Protocollo stabilisce i termini di scadenza entro cui le Parti firmatarie si impegnano a contenere i livelli di produzione e di consumo delle sostanze dannose per la fascia d'ozono stratosferico (halon, tetracloruro di carbonio, clorofluorocarburi, idroclofluorocarburi, tricloroetano, metilcloroformio, bromuro di metile, bromoclorometano). Il Protocollo, inoltre, disciplina gli scambi commerciali, la comunicazione dei dati di monitoraggio, l'attività di ricerca, lo scambio di informazioni e l'assistenza tecnica ai Paesi in via di sviluppo.

Nel 1990, il Protocollo di Montreal ha istituito il Fondo Multilaterale Ozono per aiutare i Paesi in via di Sviluppo a raggiungere i loro impegni di conformità rispetto all'eliminazione della produzione e del consumo di sostanze ozono lesive. Il Fondo finanzia progetti di investimento, assistenza tecnica, formazione, *capacity building*, trasferimento tecnologico e riconversione industriale in 147 Paesi in Via di Sviluppo (definiti "Paesi Art. 5" ai sensi del Protocollo). Dalla sua istituzione ad oggi, il Fondo ha erogato finanziamenti per un totale di 3.2 miliardi di dollari eliminando più di 463.000 tonnellate metriche di sostanze ozono lesive attraverso 7000 progetti. L'Italia ha contribuito al bilancio del Fondo Multilaterale Ozono per il periodo 2015 - 2017 con 25.508.856,30 dollari (6.559.157,00 euro l'anno).

L'Italia ha favorito la cessazione dell'impiego delle sostanze ozono lesive, nonché la disciplina delle fasi di raccolta, riciclo e smaltimento con la legge 549/93, successivamente modificata dalla n. 179 del 1997 e ha stabilito la partecipazione al Fondo multilaterale per il Protocollo di Montreal con la legge n. 409 del 29 dicembre 2000. I successivi decreti ministeriali del 26 marzo 1996 e del 10 marzo 1999 hanno disciplinato il recupero delle sostanze ozono lesive per il loro riciclo, riutilizzo e distruzione. Il decreto del Ministero dell'Ambiente del 3 ottobre 2001 (GU Serie Generale n.249 del 25-10-2001) ha completato il programma di dismissione degli halon e iniziato il recupero dei clorofluorocarburi (CFC) dagli impianti e dalle apparecchiature di condizionamento e di refrigerazione, in attuazione dell'art.16 del Regolamento (CE) 2037/2000 (oggi art. 22 del Regolamento (CE) n. 1005/2009. Con il decreto vengono istituiti i "Centri di raccolta autorizzati" che provvedono al recupero, riciclo, rigenerazione e distruzione dei CFC, degli HCFC e degli Halon.

Il 15 ottobre 2016 a Kigali (Ruanda), alla 28esima Riunione delle Parti, i 197 Paesi, Parti del Protocollo, hanno approvato un emendamento che sancisce l'eliminazione progressiva della produzione e dell'utilizzo degli idrofluorocarburi (HFC). L'uso di gas HFC era stato introdotto, a seguito dell'adozione del protocollo di Montréal nel 1987, in sostituzione dei clorofluorocarburi, principali responsabili della distruzione dello strato di ozono. Successivamente è stato tuttavia constatato che gli HFC, pur non essendo sostanze ozono-lesive, sono potenti gas serra che possono avere un impatto sul cambiamento climatico migliaia di volte maggiore rispetto all'anidride carbonica. Grazie all'emendamento di Kigali, le Parti si sono impegnate a ridurre la produzione e il consumo di HFC di oltre l'80% nel corso dei prossimi 30 anni. Tale programma di riduzione dovrebbe impedire il rilascio in atmosfera di emissioni equivalenti a oltre 80 miliardi di tonnellate metriche di anidride carbonica entro il 2050, continuando al tempo stesso a proteggere lo strato di ozono. In questo modo il Protocollo di Montreal contribuirà alla lotta al cambiamento climatico in linea con l'Accordo di Parigi.

I nuovi obblighi adottati a Kigali sono già rispettati dagli Stati Membri attraverso l'attuazione del Regolamento (UE) n. 517/2014 (cosiddetto Regolamento F-gas) e del Regolamento (UE) di esecuzione n.1191/2014, salvo lievi interventi di adeguamento in via di adozione a livello comunitario.

L'Unione Europea ha ratificato l'emendamento il 26 settembre 2018.

A livello nazionale, la procedura di ratifica dell'emendamento di Kigali è stata avviata da parte del Ministero dell'Ambiente attraverso la predisposizione dello schema di disegno di legge corredato dalla documentazione richiesta per legge. Il disegno di legge è stato approvato il 20 marzo 2019 dal Consiglio dei Ministri e dovrà a breve essere esaminato dalle Camere ai fini dell'autorizzazione del Presidente della Repubblica alla ratifica stessa [10].

2.3 Il Protocollo di Kyoto

Nel dicembre 1997 le parti della Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC), hanno preso parte alla Terza Conferenza delle Parti (COP3) a Kyoto, in Giappone, durante la quale, l'11 dicembre, è stato stipulato il cosiddetto Protocollo di Kyoto. Numerose sono state le difficoltà incontrate tra i differenti Gruppi di paesi che proponevano obiettivi notevolmente diversi. Alcuni dei disaccordi chiave sono stati tra i governi degli Stati membri dell'OCSE - l'Unione europea, il Giappone e gli Stati Uniti - per quanto riguarda gli obiettivi generali in materia di emissioni, ma anche riguardo il ruolo dei paesi in via di sviluppo e se dovessero essere soggetti a qualsiasi obiettivo.

Il Protocollo è entrato in vigore solo il 16 febbraio 2005 grazie dalla ratifica da parte della Russia (che era avvenuta nel precedente novembre 2004). Infatti, perché il trattato potesse entrare in vigore era necessario che venisse ratificato da non meno di 55 Nazioni, e che queste stesse Nazioni firmatarie, complessivamente rappresentassero non meno del 55% delle emissioni serra globali di origine antropica: un obiettivo raggiunto proprio grazie alla sottoscrizione Russa. Il Protocollo di Kyoto impegnava i Paesi sottoscrittori ad una riduzione quantitativa delle proprie emissioni di gas

ad effetto serra rispetto ai propri livelli di emissione del 1990, in percentuale tra il 6 e l'8%, diversa da Stato a Stato. Per fare questo le Parti sono tenute a realizzare un sistema nazionale di monitoraggio delle emissioni ed assorbimenti di gas ad effetto serra (l'“Inventario Nazionale delle emissioni e degli assorbimenti dei gas a effetto serra”) da aggiornare annualmente, insieme alla definizione delle misure per la riduzione delle emissioni stesse.

I gas climalteranti oggetto degli obiettivi di riduzione sono:

- la CO₂ (anidride carbonica), prodotta dall'impiego dei combustibili fossili in tutte le attività energetiche e industriali oltre che nei trasporti;
- il CH₄ (metano), prodotto dalle discariche dei rifiuti, dagli allevamenti zootecnici e dalle coltivazioni di riso;
- l'N₂O (protossido di azoto), prodotto nel settore agricolo e nelle industrie chimiche;
- gli HFC (idrofluorocarburi), impiegati nelle industrie chimiche e manifatturiere;
- i PFC (perfluorocarburi), impiegati nelle industrie chimiche e manifatturiere;
- l'SF₆ (esafluoruro di zolfo), impiegato nelle industrie chimiche e manifatturiere.

Se tutti gli altri gas hanno un potere climalterante molto più alto di quello della CO₂, attualmente la CO₂ è comunque il principale e più rilevante gas ad effetto serra (contribuendo per oltre il 55% all'effetto serra odierno): quando si parla, quindi, degli obiettivi di riduzione emissiva si fa sempre riferimento a valori espressi in termini di CO₂eq (CO₂ equivalente), una unità di misura che considera la somma ponderata della capacità serra di tutti i 6 diversi gas (o famiglie di gas) oggetto del Protocollo di Kyoto [11] [12].

2.4 Gli accordi di Parigi e Kigali

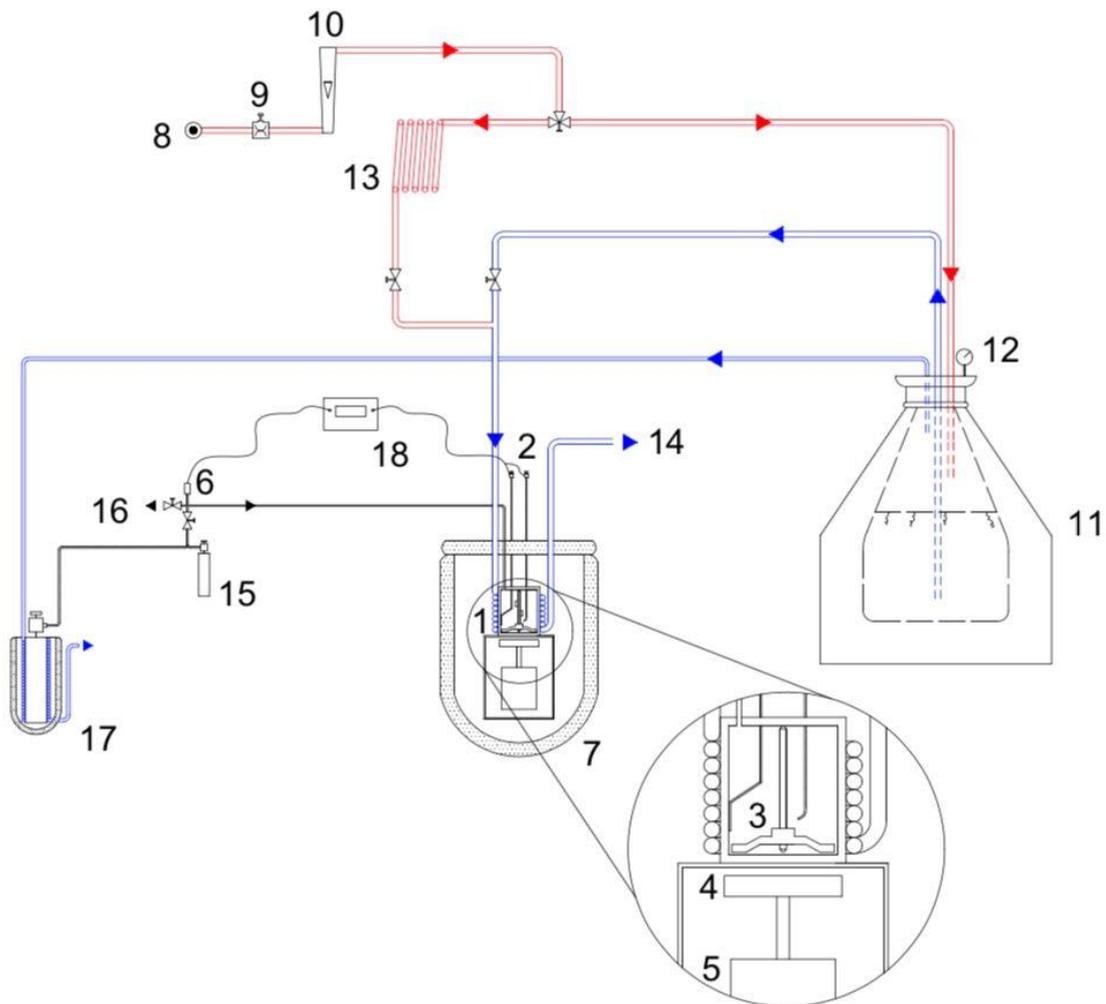
L'Accordo di Parigi sul clima è stato raggiunto il 12 dicembre del 2015 alla Conferenza annuale dell'Onu sul riscaldamento globale (Cop21), che in quell'anno si è tenuta nella capitale francese. È stato firmato il 22 aprile del 2016 alla sede Onu di New York dai capi di Stato e di governo di 195 paesi. Questo accordo è entrato in vigore il 4 novembre 2016, 30 giorni dopo la

ratifica da parte di almeno 55 Paesi che rappresentano almeno il 55% delle emissioni di gas serra. L'Italia ha ratificato l'accordo il 27 ottobre, con un voto del parlamento. I punti cardine dell'accordo sono:

- L'Accordo impegna i paesi firmatari a contenere il riscaldamento globale entro 2 gradi dai livelli pre-industriali, e se possibile entro 1,5 gradi (già oggi siamo arrivati a +1 grado).
- I governi dovranno stabilire ed attuare obiettivi di riduzione dei gas serra prodotti dalle attività umane (anidride carbonica in primo luogo, ma anche metano e refrigeranti HFC).
- Sono previste verifiche quinquennali degli impegni presi, a partire dal 2023.
- I paesi più ricchi dovranno aiutare finanziariamente quelli più poveri con un 'Green Climate Fund' da 100 miliardi di dollari, da istituire entro il 2020. L'Italia ha stabilito di contribuire con 50 milioni di euro all'anno.
- Dal 1995 la Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC) organizza ogni anno una Conferenza delle parti (COP) fra i paesi aderenti. È lì che si discute fra i paesi della situazione del riscaldamento globale e si decidono i provvedimenti da prendere. La novità politica dell'Accordo di Parigi è stata l'adesione dei maggiori produttori di gas serra, gli Stati Uniti e la Cina, che in passato avevano rifiutato di aderire al protocollo di Kyoto per non ostacolare la loro crescita economica [13] [14].

3. *L'apparato di misura SLE*

L'apparato sperimentale che verrà descritto in questo capitolo permette di misurare l'equilibrio solido-liquido (SLE) di refrigeranti puri o delle loro miscele..



1: cella di misura	7: copertura di isolante termico	13: serpentina di riscaldamento
2: termoresistenze al platino	8: fornitore di aria secca	14: uscita in ambiente
3: miscelatore	9: regolatore di portata e di pressione	15: Bomboletta di carica
4: magnete	10: misuratore di portata	16: sistema di pompa a vuoto
5: motore elettrico	11: serbatoio di azoto liquido	17: bombola di ricarica
6: valvola di intercettazione ingresso sistema	12: pressostato	18: trasduttore di pressione cella

Fig.3.1 – Schema dell'apparato SLE



Fig.3.2 – Apparato SLE

3.1 Il sistema di raffreddamento del apparato SLE

Il sistema di raffreddamento è l'insieme di tutti gli elementi dell'apparato di misura atti ad asportare calore dalla cella;

L'apparato prevede la presenza di un sistema di pescaggio dell'azoto liquido direttamente dal serbatoio isolato tramite l'ausilio di aria compressa: il fluido vettore circolante nel circuito è direttamente il fluido criogenico senza passare attraverso lo scambio con l'aria.

Il sistema di raffreddamento complessivo a questo punto si riduce a 4 parti funzionali:

1. **Circuito aria compressa** che manda in pressione il serbatoio dell'azoto liquido.
2. **Il serbatoio** termicamente isolato dell'azoto liquido.
3. **Il tubo di connessione** al circuito con valvole.
4. **La serpentina** che in rame che ricopre la cella e scambia calore con essa.

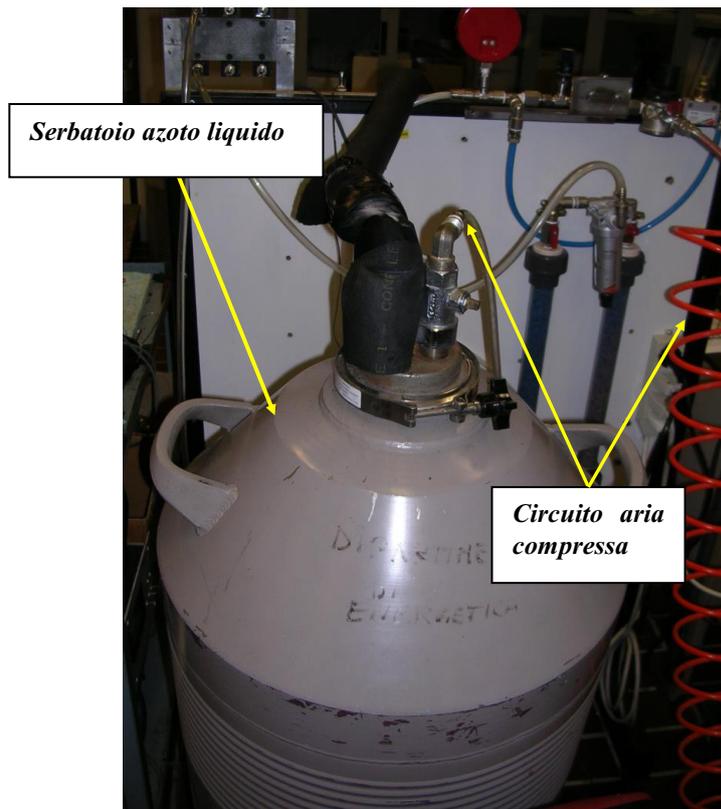


Fig. 3.3 – Serbatoio azoto e Circuito aria compressa

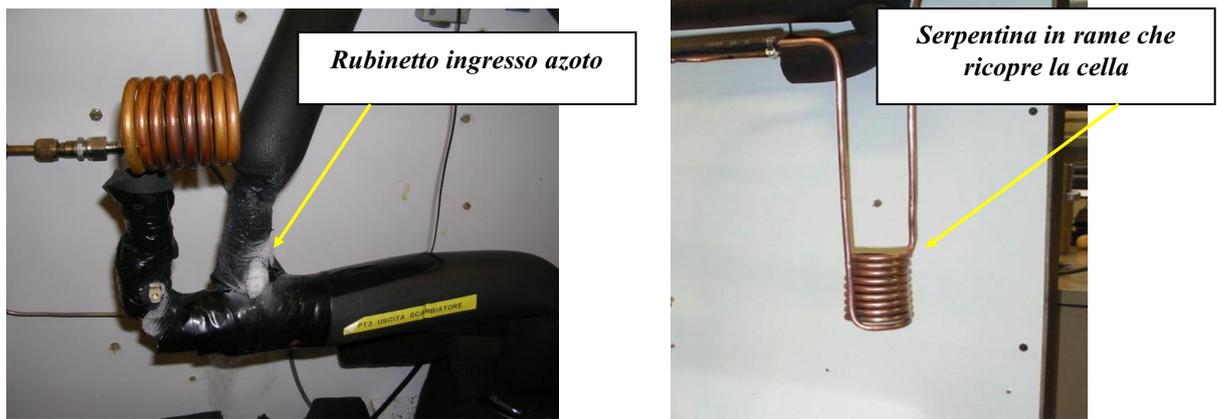


Fig. 3.4 – Serbatoio ingresso azoto e serpentina in rame

Fulcro centrale di tutto il sistema di raffreddamento è ovviamente la serpentina di rame che ricopre la cella di misura: tramite la superficie di contatto asporta calore utilizzando il fluido freddo che scorre al suo interno. L'insieme costituito dalla serpentina e dalla cella è collocato all'interno di un dewar, in modo da aumentare il grado di schermatura con l'ambiente esterno. Il sistema complessivo è opportunamente rivestito di neoprene, materiale termicamente isolante.

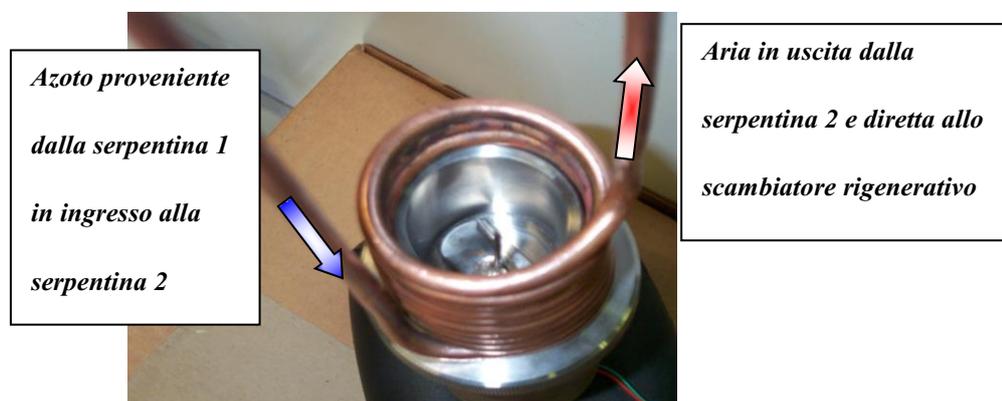


Fig. 3.5 - Serpentina che avvolge la cella

I tubi di connessione flessibili attraverso i quali passa l'azoto liquido che esce per differenza di pressione dal recipiente isolato, sono realizzati in materiale siliconico che resiste anche alle bassissime temperature che il fluido criogenico impone.

Per quanto riguarda il funzionamento dell'apparato complessivo possiamo suddividerlo in due circuiti distinti e quindi due modalità funzionamento:

- Sistema in raffreddamento.
- Sistema in riscaldamento.

3.1.1 Sistema in raffreddamento

Quando il sistema è impostato per la modalità di funzionamento in raffreddamento il circuito dell'aria compressa e deumidificata attraverso opportuni filtri, è connesso con il serbatoio dell'azoto liquido che viene messo in pressione.

All'interno di quest'ultimo un tubo in PVC pesca il fluido criogenico dal fondo che inizia a fluire attraverso il circuito nel momento in cui la pressione nel serbatoio eguaglia e supera le perdite di carico che il circuito stesso impone.

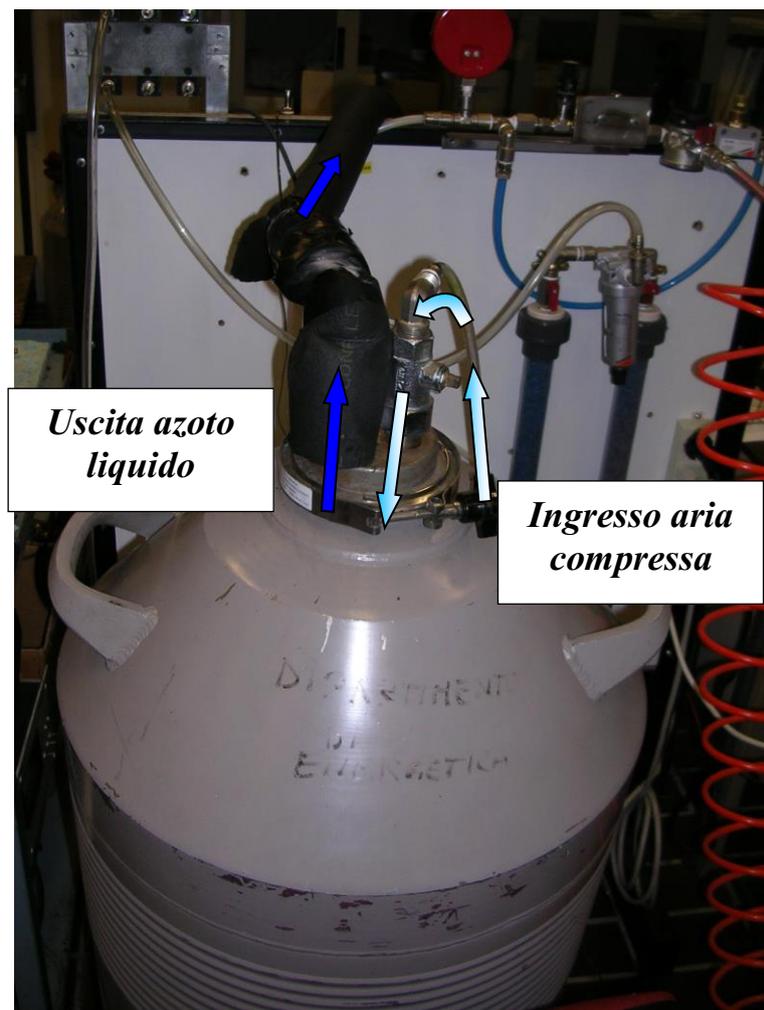


Fig. 3.6 – Serbatoio di azoto in pressione

Dopo i primi istanti di transitorio l'azoto liquido inizia a fluire attraverso il circuito portando in poco tempo tutte le superfici a bassa temperatura.

Attraverso il capillare siliconico prima, e poi attraverso le tubazioni di rame, il fluido criogenico attraversa la serpentina, ed evaporando scambia calore con la cella di misura.

Ovviamente in questa configurazione la valvola dell'azoto deve rimanere aperta e quella del circuito di riscaldamento chiusa.

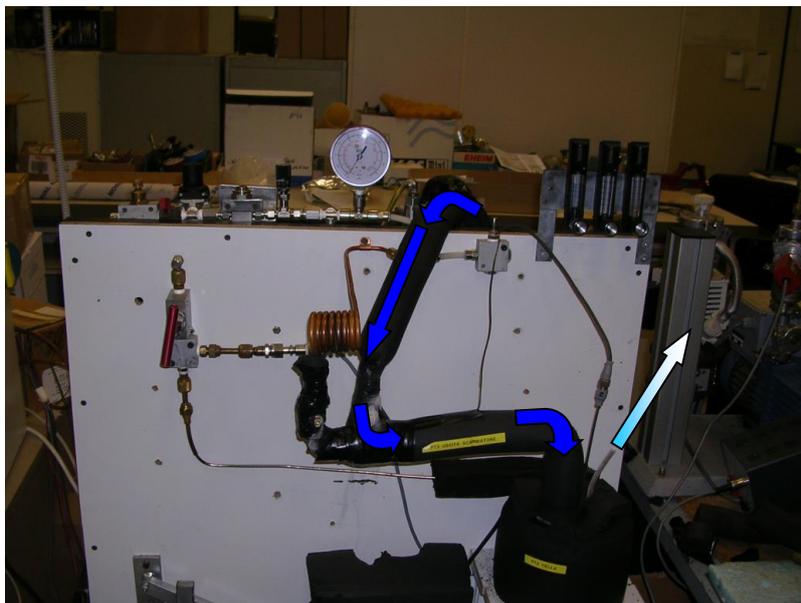


Fig. 3.7 – Modalita' di funzionamento in raffreddamento

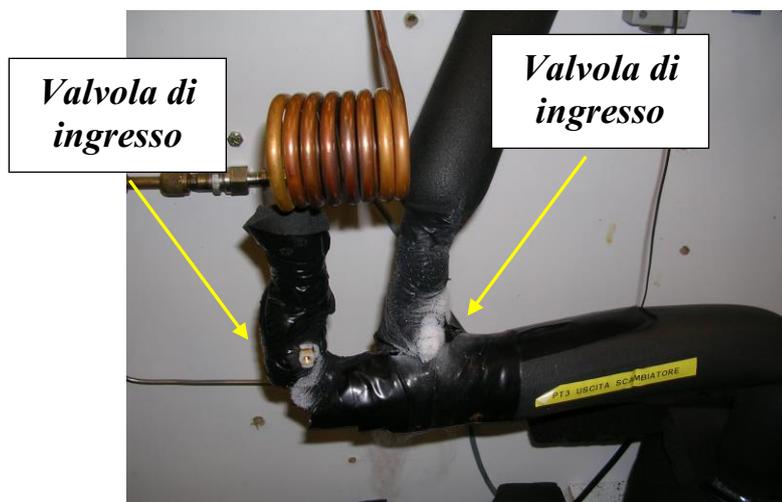


Fig. 3.8 – Valvole dei due circuiti

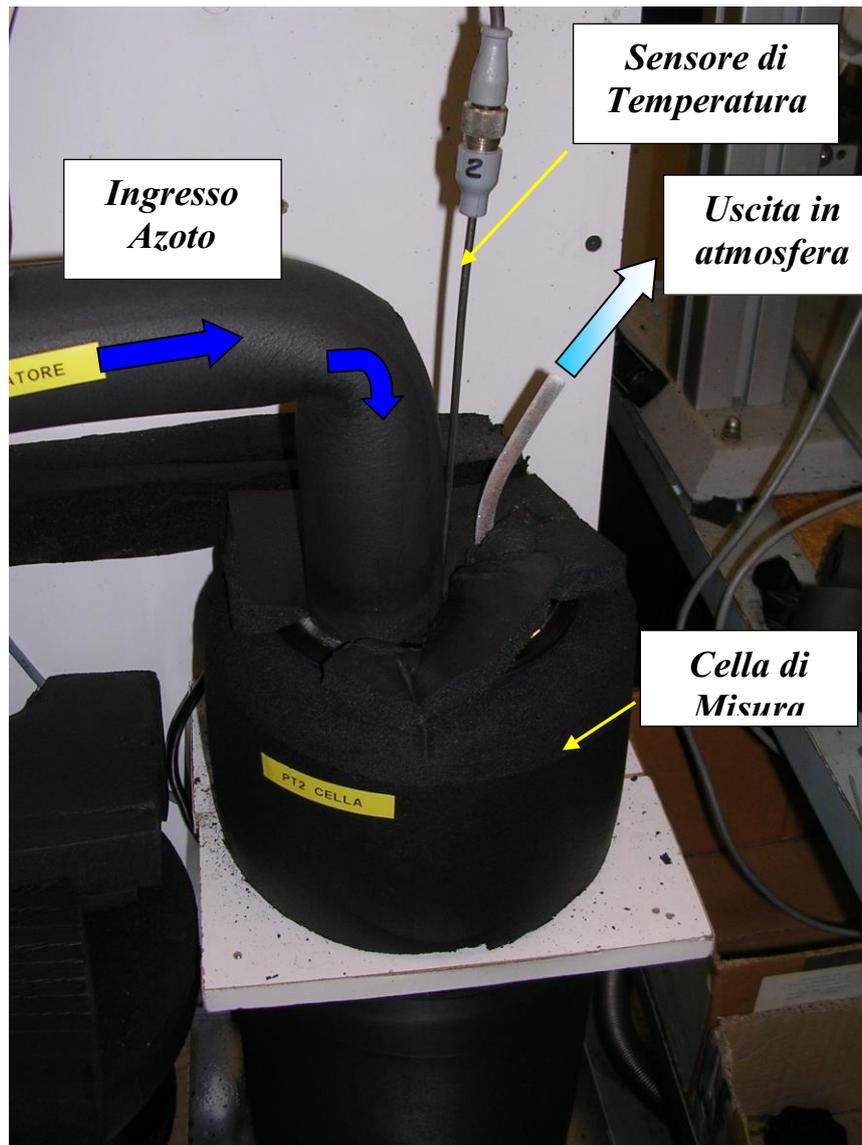


Fig. 3.9 – Scambio termico con la cella e uscita in atmosfera

3.1.2 Sistema in riscaldamento

Quando invece il sistema è impostato per la modalità di funzionamento in riscaldamento il circuito dell'aria compressa e deumidificata è connesso direttamente al circuito: in questo caso è ovviamente l'aria stessa che funge da fluido vettore e che va a riscaldare la cella che alla fine di una operazione di misura si trova a bassissime temperature.

In questa configurazione la valvola di ingresso dell'azoto deve rimanere chiusa per ovvi motivi.



Fig. 3.10 – Modalità di funzionamento in riscaldamento

Al fine di velocizzare le operazioni di riscaldamento della cella di misura è stata poi prevista una serpentina in rame esterna, ben visibile nell'impianto, che può essere riscaldata dall'operatore tramite phon industriali.



Fig. 3.11 – Serpentina in rame esterna

3.2 IL FLUIDO DI RAFFREDDAMENTO: L'AZOTO LIQUIDO

E' il liquido criogenico più utilizzato per economicità, sicurezza e bassa temperatura. L'economicità e la sicurezza derivano dal fatto che l'azoto gassoso è l'elemento più presente nell'atmosfera che respiriamo (78,09% del volume totale e 75% del peso totale).

L'azoto, inoltre, non reagisce facilmente con gli altri elementi, non brucia e non alimenta mai la combustione. E' poco solubile in acqua (20 mg/l) ed è un cattivo conduttore di calore e di elettricità. Allo stato liquido è poco più leggero dell'acqua (800 kg/m³) e non produce vapori tossici o irritanti. Evapora senza lasciare traccia e non altera chimicamente le sostanze con cui viene a contatto. Nel passaggio dallo stato liquido a quello gassoso, evaporando, l'azoto sottrae all'ambiente circostante 47 kcal per ogni chilogrammo di azoto liquido evaporato (1kg di azoto=1,236 l).

L'azoto liquido è conservato, anche per lunghi periodi di tempo, in appositi contenitori, i cosiddetti *vasi di dewars* (fig. 3.12). L'azoto in forma di gas viene, infatti, sempre più spesso immagazzinato e trasportato allo stato liquido perché occupa un volume di circa 700 volte minore dell'equivalente gassoso a pressione atmosferica.

Il prodotto risulta facilmente manipolabile, purché si osservino alcune elementari norme di sicurezza, quali la protezione di occhi, viso e pelle da eventuali spruzzi di liquido, in quanto può causare ustioni da congelamento e asfissia, se inalato in alte concentrazioni.

Sfruttando le caratteristiche chimico-fisiche fin qui elencate, l'azoto liquido viene impiegato in diversi settori dell'industria.

Di seguito si riportano solo alcuni esempi dell'applicazione industriale del prodotto in questione.



Fig. 3.12 - Dewar contenente azoto liquido

- Nella macinazione di numerosi alimenti l'azoto liquido viene impiegato per assorbire il calore generato dall'attrito, che potrebbe causare l'eccessivo riscaldamento del prodotto provocandone la fusione e la formazione di grumi indesiderati o la degradazione termica. L'azoto liquido viene preferito all'anidride carbonica liquida e ai metodi meccanici nella surgelazione di alimenti di piccole dimensioni per via della maggiore rapidità di raffreddamento che è in grado di garantire. In itticoltura l'azoto liquido può venire usato per il controllo della temperatura dell'acqua.
- Nell'industria chimica, ad esempio, diverse reazioni chimiche, in cui compaiono specie particolarmente instabili, richiedono un attento controllo della temperatura e in questi casi si può usare l'azoto liquido per il raffreddamento del reattore.
- In numerosi campi della ricerca scientifica è necessario operare a basse temperature: l'azoto liquido si dimostra il mezzo più conveniente per soddisfare il bisogno, quando la temperatura richiesta non è inferiore a -192°C (studio dei superconduttori, acceleratori di particelle).

- Nella diffrazione dei raggi X, se si mantiene il campione a bassa temperatura si limita il moto vibrazionale e si permette una maggior risoluzione della misura. Anche in spettroscopia e in astronomia si possono ottenere misure a maggior risoluzione grazie all'azoto liquido, questa volta raffreddando il detector per minimizzare il rumore di fondo.
- Nello scavo di tunnel o pozzi in terreni umidi si può adottare l'accorgimento di congelare il terreno per prevenire allagamenti e permettere quindi agli addetti di lavorare in condizioni di sicurezza.
- In metallurgia e siderurgia si impiega l'azoto liquido per raffreddare le scorie, per la tempra criogenica nel calettamento e in particolari tecniche di estrusione.
- Nella chirurgia dermatologica la crioterapia ha dimostrato di essere una buona alternativa al laser o alla chirurgia classica nel trattamento di numerose patologie. Insieme all'anidride carbonica, l'azoto liquido è uno dei criogeni più usati anche in questo campo.
- Viene anche usato per la conservazione degli organi destinati ai trapianti e a quella del sangue per le trasfusioni.

Data la sua capacità frigorigena, ossia la capacità di raffreddare i corpi con cui viene a contatto, è anche utilizzato per tutte le applicazioni che richiedono una riduzione veloce e drastica della temperatura.

Per produrre azoto su scala industriale si utilizza il processo di distillazione frazionata dell'aria liquida. Questa si ottiene mediante cicli di successive compressioni ed espansioni dell'aria che, per l'effetto Joule-Thompson, portano la temperatura del gas a valori tali da consentirne la liquefazione. L'operazione è continua e produce un raffreddamento progressivo dell'aria tale da indurlo, ad un certo momento, la liquefazione. L'aria liquida, con una leggera colorazione blu dovuta all'ossigeno, viene conservata nei dewars che, grazie ad una struttura a parete doppia, con una intercapedine centrale sottovuoto, rallentano notevolmente il passaggio di calore fra l'interno e l'esterno.

Per ottenere azoto dall'aria liquida si procede, come già detto, mediante distillazione frazionata; ciò è possibile, poiché l'ossigeno bolle a -183°C mentre l'azoto a -196°C e, mettendo aria liquida in un distillatore e portando la temperatura a -196°C , si avrà sviluppo d'azoto gassoso, mentre l'ossigeno rimarrà liquido.

Dalla distillazione dell'aria liquida si possono produrre, inoltre, tutti i gas nobili (Ar, Xe, Kr), mediante successivi processi di distillazione.

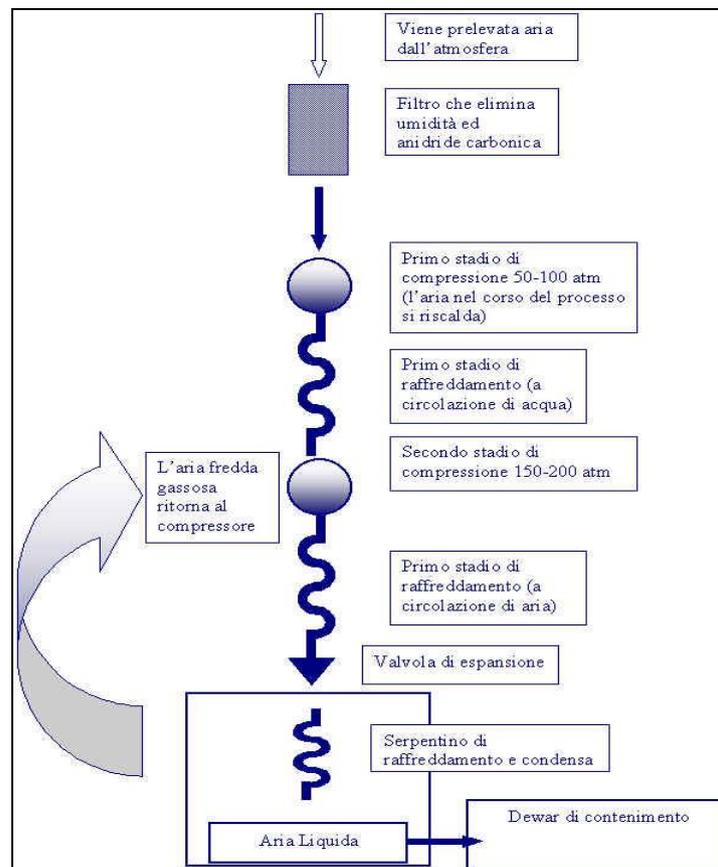


Fig. 3.13 – Schema del processo per ottenere azoto liquido

3.2.1 Coibentazione

Tutto l'impianto, le tubazioni e le serpentine sono rivestite di materiale isolante allo scopo di limitare un consumo eccessivo di azoto liquido e di rendere la cella e quindi le misure il più possibile indipendenti dalle condizioni ambientali esterne.

Il materiale isolante utilizzato a questo scopo, opportunamente tagliato e sagomato, è neoprene in lastre (3 cm di spessore) per rivestire le superfici, e in tubi (2 cm di spessore) per tutti i condotti.

3.3 *Circuito dell'aria compressa*

L'aria compressa che arriva all'impianto SLE è prelevata direttamente dalla derivazione che, dall'impianto della Facoltà, arriva nel laboratorio di Proprietà Termofisiche dei Fluidi.

Il problema maggiore, connesso all'utilizzo dell'aria compressa, è legato alla presenza di umidità, che può accumularsi sotto forma di ghiaccio nel serbatoio di azoto durante la fase di raffreddamento, oppure può andare ad ostruire il circuito solidificando durante la fase di riscaldamento.

Si è deciso di installare un deumidificatore che raccogliesse il vapor d'acqua, rendendo l'aria più secca possibile.

La sua progettazione e realizzazione si è basata sull'utilizzo del Silicagel, prodotto dalla Merck: un materiale in granelli che ha la capacità di assorbire l'umidità cambiando colore, passando progressivamente dal blu al bianco, segnalando in tal modo la sua perdita d'efficacia e la ovvia sostituzione. Peculiarità del Silicagel è la rigenerazione attraverso un semplice riscaldamento in forno cosicché possa perdere l'acqua che ha assorbito e perciò riprendere la classica colorazione blu (rigenerazione dei filtri).

Il Silicagel è contenuto all'interno di un cilindro di PVC trasparente del diametro esterno di 32 mm, di spessore 2 mm e della lunghezza di 360 mm, ottenendo un volume di 289,53 cm³ che racchiude circa 175 g. di materiale. Alle estremità dei cilindri sono stati inseriti dei dischi forati, anch'essi in

PVC, funzionanti da filtri e sistemati all'interno di raccordi smontabili per tubazioni, opportunamente adattati allo scopo (elementi di colore grigio in *fig. 3.14*).

A valle del deumidificatore è stato inserito un filtro per aria compressa onde evitare che i granelli di Silicagel più piccoli entrassero nella tubazione dell'impianto, ostruendo il passaggio.



Fig. .14 – Il deumidificatore

Come si vede dalla *fig. 3.14*, sono presenti due cilindri identici montati in parallelo, permettendo di non interrompere mai le prove per sostituire il Silicagel. L'aria, infatti, grazie ai rubinetti a monte e a valle dei tubi, può passare solo attraverso uno di essi, dando la possibilità di smontare quello adiacente e di procedere alla manutenzione. L'operazione avviene raramente perché i cilindri non risentono dell'umidità dell'ambiente esterno, grazie alla buona tenuta impartita dagli Oring (*fig. 3.14*).

3.3.1 Regolazione e controllo del flusso d'aria

A monte del deumidificatore è stato installato un regolatore di pressione ed uno di portata (elementi 1 e 2 della *fig. 3.15*). Il primo elemento controlla la pressione massima raggiungibile nell'impianto. Nell'eventualità di una occlusione nella tubazione la pressione tende ad aumentare e il regolatore risente di questo cambiamento e reagisce, diminuendo la quantità d'aria che lo attraversa fino, eventualmente, a bloccarne il flusso, nel caso in cui la pressione superi il valore limite.

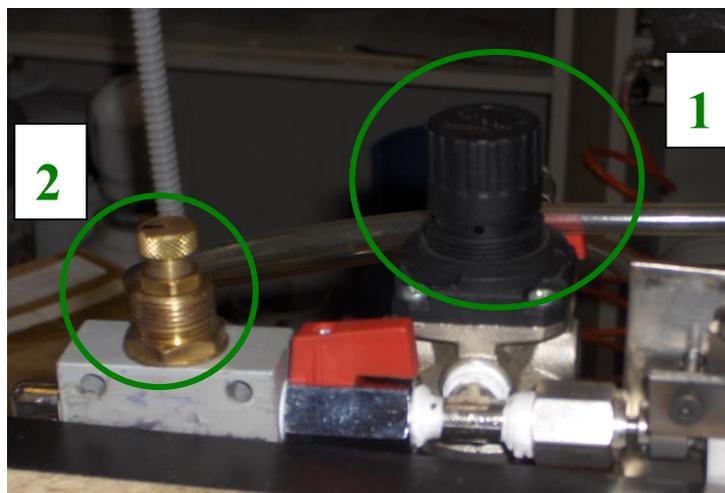


Fig. 3.15 – Valvole di regolazione

Il regolatore di portata (2) è una valvola a spillo: ruotando la manopola, che agisce sull'abbassamento/innalzamento dell'otturatore intercettando il flusso d'aria, si aumenta o diminuisce la portata a seconda della necessità.

Una regolazione più fine è stata assicurata inserendo a valle del regolatore di portata una valvola di regolazione micrometrica (*fig. 3.16*), che ha garantito variazioni di portata meno brusche e, di conseguenza, velocità di raffreddamento più costanti.



Fig. 3.16 – Valvola di regolazione di precisione e manometro di controllo

Per ciò che riguarda il controllo del flusso d'aria sono stati inseriti, oltre al manometro di *fig. 3.16*, anche dei misuratori di portata (*fig. 3.17*). Questi non sono altro che dei semplici flussometri, con diverse scale graduate (l/min) che permettono diversi gradi di precisione nella lettura.



Fig. 3.17 – Asametri

4. Risultati sperimentali

4.1 Introduzione

In questa sezione, dopo una breve descrizione dei fluidi utilizzati, vengono presentati i risultati dell'indagine condotta sulle proprietà termodinamiche del fluido refrigerante puro R23, del fluido refrigerante puro R1234yf e in seguito delle miscele R23+R1234yf. Le proprietà dei fluidi, interessanti ai fini dell'analisi sperimentale, sono la temperatura del punto triplo, punto che segna il passaggio dallo stato liquido a quello solido, e la pressione ad essa associata. Tali proprietà dovranno essere ricavate dall'interpretazione delle curve di raffreddamento prodotte durante le misurazioni.

Per quanto riguarda i puri, i risultati sperimentali rappresentano un valido strumento per confermare le caratteristiche succitate, poiché quest'ultime sono già note nella letteratura tecnica; inoltre, attraverso i test eseguiti, si può verificare la funzionalità dell'apparato di misura.

Per le miscele esaminate, invece, la letteratura non presenta dati certi ed attendibili riguardo le proprietà temperatura e pressione relative al passaggio solido-liquido. Riferendoci a quest'ultima affermazione, la sperimentazione descritta potrà essere vista come un utile supporto per futuri studi sull'argomento.

I test con i fluidi puri evidenziano la capacità dell'apparato di raffreddare efficacemente la cella e ciò che vi è contenuto.

Un ulteriore intervento futuro di miglioramento potrebbe riguardare il posizionamento di un ciclo frigorifero per la produzione di azoto liquido direttamente in laboratorio, eliminando la necessità di rifornirsene periodicamente presso la SOL di Ancona.

4.2. Proprietà termodinamiche del fluido R1234yf

(2,3,3,3-Tetrafluoropropene)

Tra i vari fluidi frigoriferi aventi un limitato GWP candidati a sostituire R134a negli impianti di condizionamento aria per veicoli vi è R1234yf, fluido sintetico ricavato dal propene (o propilene) ed appartenente alla categoria delle idrofluoro-olefine. Esso presenta, in quanto derivato dal propilene, un doppio legame carbonio-carbonio e quattro atomi di fluoro che hanno sostituito alcuni atomi di idrogeno. Poiché questo fluido è da poco stato introdotto è necessario determinarne le principali proprietà termodinamiche, ed è proprio questo lo scopo del presente capitolo.

4.2.1 Proprietà fondamentali

La composizione chimica del refrigerante può essere ricavata seguendo le regole utilizzate per definire la nomenclatura dei fluidi frigoriferi (Ashrae std. 34 o ISO 871), per cui il primo numero di cui è composto il nome partendo da destra è pari agli atomi di fluoro presenti nella molecola, il secondo è di un'unità superiore agli atomi di idrogeno mentre il terzo è di un'unità inferiore agli atomi di carbonio ed infine l'ultimo numero indica quanti doppi legami carboniocarbonio sono presenti. Nel nostro caso queste informazioni non sono sufficienti per caratterizzare completamente la molecola, infatti esistono ben sette molecole aventi questa composizione (isomeri) e diversa struttura, pertanto la prima lettera partendo da sinistra indica l'atomo a cui è legato il carbonio centrale, fluoro nel caso in esame, mentre la seconda lettera indica la composizione del gruppo legato, con doppio legame, al carbonio centrale. In base a queste regole sono presenti quattro molecole di fluoro, tre di carbonio e due di idrogeno disposte nella seguente formula chimica:



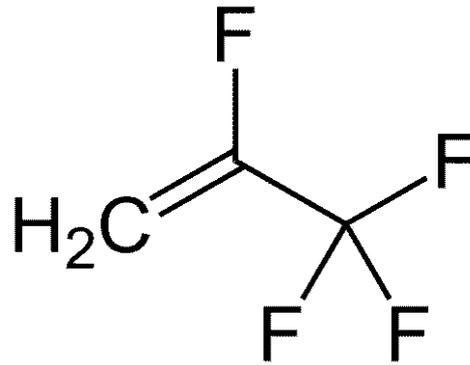


Fig. 4.a- Formula molecolare del R1234yf

In particolare l'R1234yf sembra essere attualmente il candidato migliore dato il suo GWP bassissimo pari a quattro e un ODP nullo. Esso è stato studiato per valutarne la pericolosità e la compatibilità con gli altri materiali ed è stato utilizzato anche nei circuiti test per valutare le modifiche che sarebbe necessario apportare agli impianti.

Parametri	Unità	R1234yf
Temperatura Critica	K	367.85
Pressione Critica	kPa	3382.2
Densità Critica	kg/m ³	475.55
Massa Molare	kg/kmol	114.04
Punto di ebollizione normale	K	245.15
LFL		6.2%
UFL		12.3%

Tabella 4.1 - Proprietà alle condizioni di saturazione per R1234yf

4.2.2. ODP, GWP, infiammabilità e tossicità

Le prime proprietà da definire quando ci si occupa di un fluido frigorifero da poco proposto sono l'ODP, il GWP, l'infiammabilità, e la tossicità; in particolare l'infiammabilità e la tossicità sono molto importanti, non solo per questioni legate alla sicurezza ma anche perché sarebbe inutile

essere in possesso di un fluido con ottime proprietà termodinamiche che garantiscono una elevata efficienza caratterizzato però da una elevata infiammabilità e tossicità che ne impediscono di fatto un uso sicuro su larga scala come può essere ad esempio negli impianti di condizionamento aria per veicoli. Per prima cosa **l'ODP del R1234yf è pari a zero**, valore in accordo con le direttive del protocollo di Montreal, la vita atmosferica è molto breve, di soli 11 giorni e come conseguenza di ciò il **GWP ha un valore di 4** su una scala temporale di 100 anni, dunque estremamente basso. Per caratterizzare le proprietà di infiammabilità del fluido oggetto della nostra trattazione è necessario determinarne i limiti di infiammabilità, l'energia minima di accensione e la velocità di fiamma con metodi sperimentali standardizzati su cui per brevità non ci si sofferma, riportando solo i risultati ottenuti da Takizawa et al. [2]. I limiti di infiammabilità inferiore e superiore in aria ad una temperatura di 23°C con un'umidità relativa del 50% sono rispettivamente $5,5\pm 0,2\%$ e $13,3\pm 0,6\%$ in volume; l'energia minima di accensione assume valori diversi a seconda della trattazione a cui si fa riferimento, comunque si può ritenere maggiore di 1000 mJ, dunque un valore piuttosto elevato mentre il calore di combustione è di circa 10250 kJ/kg. Infine la massima velocità di fiamma è pari a $1,2\pm 0,3$ cm/s, valore determinato utilizzando ancora tecniche sperimentali. Sulla base di questi risultati è possibile collocare il refrigerante in una delle quattro classi di infiammabilità proposte dall'ISO che si ricordano qui di seguito:

Classe 3: refrigeranti che hanno un potere calorifico maggiore di 19000 kJ/kg o un limite inferiore di infiammabilità (LFL) minore del 3,5% in volume.

Classe 2: refrigeranti aventi un PCI < 19000 kJ/kg e LFL > 3,5%

Sottoclasse 2L: refrigeranti appartenenti alla classe 2 aventi una velocità di fiamma massima minore di 10 cm/s.

Classe 1: refrigeranti non infiammabili.

In base a questa classificazione il refrigerante oggetto della trattazione si colloca nella sottoclasse 2L, mentre si ricorda che R134a appartiene alla classe 1.

Un altro parametro importante per un refrigerante è la tossicità, simboleggiata da una lettera (A per i refrigeranti poco o per nulla tossici, B per quelli ad elevata tossicità); R1234yf, così come R134a, appartiene alla categoria rappresentata dalla lettera A. È possibile riassumere in tabella 2.4 le proprietà elencate precedentemente in modo da avere un quadro riassuntivo.

ODP	0
GWP (orizzonte temporale di 100 anni)	4
Vita atmosferica (giorni)	11
Limiti di infiammabilità (% in volume)	5,5 - 13,3
Calore di combustione (kJ/kg)	10250
Energia minima di accensione (mJ)	>1000
Massima velocità di fiamma (cm/s)	1,2
Classe di tossicità	A

Tabella 4.2 - Proprietà di infiammabilità, ODP, GWP e vita atmosferica di R1234yf

Dalla tabella si può notare il basso impatto ambientale in termini di ODP e GWP; inoltre, nonostante il fluido sia infiammabile, l'elevata energia di accensione e la bassa velocità di fiamma lo rendono adatto per applicazioni in ambito automobilistico.

4.3. Proprietà termodinamiche del fluido R23

Il trifluorometano è un idrocarburo alogenato, di formula CHF₃. Nello specifico è un trifluorurato in cui tre atomi di idrogeno del metano sono sostituiti da tre atomi di fluoro.

È conosciuto anche con il nome di fluoriformio. È un gas serra con potere clima-alterante equivalente a 14.800 volte quello del biossido di carbonio.

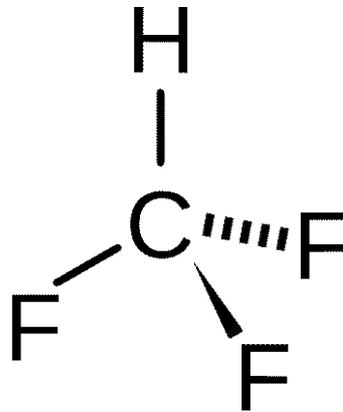


Fig.4.2 - Formula molecolare R23

R-23, è chimicamente inerte in molte situazioni, ma può reagire violentemente con i forti agenti riduttori quali i metalli attivi stessi ed i metalli attivi. Soffrono l'ossidazione con i forti agenti ossidanti e nell'ambito degli estremi della temperatura.

I vapori possono causare le vertigini o l'asfissia senza avvertire. I vapori da gas liquefatto sono inizialmente più pesanti dell'aria e si spargono lungo terra. Il contatto con gas o gas liquefatto può causare le ustioni, la lesione severa e/o il congelamento. Il fuoco può produrre l'irritazione, corrosivo e/o i gas tossici.

Alcuni possono bruciare ma nessuno danno fuoco prontamente. I contenitori possono esplodere una volta riscaldati. I cilindri rotti possono saettare in alto.

4.3.1 Dati tecnici tipici e proprietà fisiche

Trifluoromethane (R23)	
Proprietà fisiche	
Formula molecolare	CHF3
Peso molecolare	70,01

Punto di ebollizione (°C)	-82,1
Temperatura critica (°C)	25,9
Pressione critica (MPa)	4,84
Calore specifico di liquido, 30°C, [kJ (kg°C)]	1,55
ODP	0,00
GWP	14800
Punto di ghiaccio, °C	-152,15
Classe pericolosa	2,2

Tabella 4.3 - Proprietà di infiammabilità, ODP, GWP e vita atmosferica di R23

4.4. L'equazione di SCHRÖDER

Per valutare l'equilibrio solido-liquido di una miscela o di un fluido puro si può partire dal criterio di isofugacità proposto dagli studiosi Gmehling e Kolbe ed ottenere la seguente relazione:

$$\ln x_i^L \gamma_i^L = -\frac{\Delta_{fus} H_i}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{fus,i}}\right) - \frac{\Delta_{trs} H_i}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{trs,i}}\right) \quad (4.1)$$

dove:

x_i^L = frazione molare del componente i in fase liquida

γ_i^L = coefficiente d'attività del componente i in fase liquida

$\Delta_{fus} H_i$ = entalpia di fusione del componente i

$T_{fus,i}$ = temperatura di fusione del componente i

T = temperatura assoluta

R = costante universale dei gas

$\Delta_{trs} H_i$ = entalpia di transizione del componente i

$T_{trs,i}$ = temperatura di transizione del componente i

Se non viene osservata alcuna transizione di fase solido-solido, l'ultimo termine dell'equazione 6.1 può essere trascurato e la relazione diventa:

$$\ln x_i^L \gamma_i^L = -\frac{\Delta_{fus} H_i}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{fus,i}} \right) \quad (4.2)$$

Dal momento che il coefficiente d'attività dipende dalla temperatura T e dalla frazione molare, l'equazione viene risolta iterativamente.

L'equazione di Schröder sarà assunta come parametro di riferimento per i risultati sperimentali eseguiti e che saranno inseriti all'interno di un diagramma temperatura-concentrazione. Assumendo, infatti, un coefficiente γ pari all'unità si potrà ipotizzare il comportamento ideale della miscela.

4.5 Procedimento per la carica dell'impianto

Per carica si intende l'immissione di un fluido puro o una miscela frigorigena allo stato gassoso nell'apparato. La procedura di carica è composta dai seguenti passaggi:

- 1) La bomboletta, contenente il gas refrigerante, viene pesata sulla bilancia digitale (Sartorius, modello GmbH la cui incertezza è risultata pari a $\pm 0,5$ mg) e annotato il valore della pesata (*fig. 4.3*).



Fig. 4.3 – Bilancia atomica

- 2) Collegata la bomboletta all'apparato e alla pompa (Vacuubrand mod.RZ2) tramite un raccordo a "T", viene fatto il vuoto all'interno della cella e nel condotto di carica (fig.4.4).



Fig. 4.4 - Raccordo a "T", bomboletta e pompa da vuoto

- 3) Una volta raggiunti valori di pressione sufficientemente bassi, dell'ordine di 0,2 bar (la pompa non garantisce, purtroppo, il vuoto spinto), si procede alla carica vera e propria del refrigerante gassoso, aprendo e chiudendo la valvola della bomboletta che lo contiene.
- 4) Si scollega la bomboletta e si effettua la pesata finale stabilendo l'effettiva massa, entrata nella cella, che sarà oggetto della sperimentazione.

Dopodiché

- 5) Si carica la cella di misura collegando la giunzione a T a capillare sopra la valvola con la manopola rossa(frontale) e collegando a questa giunzione la bomboletta con il refrigerante (nel caso di miscele, prepararla prima facendo attenzione alla massa totale e alla composizione), dopo averla pesata.
- 6) Fare il vuoto all'impianto a T ambiente per ridurre tutti i residui di refrigerante e umidità.

- 7) Trascorso il tempo necessario per fare il vuoto, continuare a farlo ma facendo circolare l'azoto per abbassare la temperatura (controllare i valori della T delle due sonde nel software) fino a 10° / -10°C .
- 8) Aprire la bomboletta di carica e la valvola della cella.
- 9) A questo punto si puo' iniziare a fare la misura seguendo l'andamento della pressione e delle temperature tramite il programma LabVIEW.

La procedura descritta riguarda la carica di un fluido puro. Nel caso di carica di una miscela di gas le operazioni suddette vengono ripetute per il secondo fluido da immettere, tenendo presente che, per il secondo gas, il vuoto va fatto solo nel condotto di carica a valvola d'intercettazione chiusa. Vengono, infine, calcolate le loro concentrazioni relative tramite un foglio elettronico Excel.

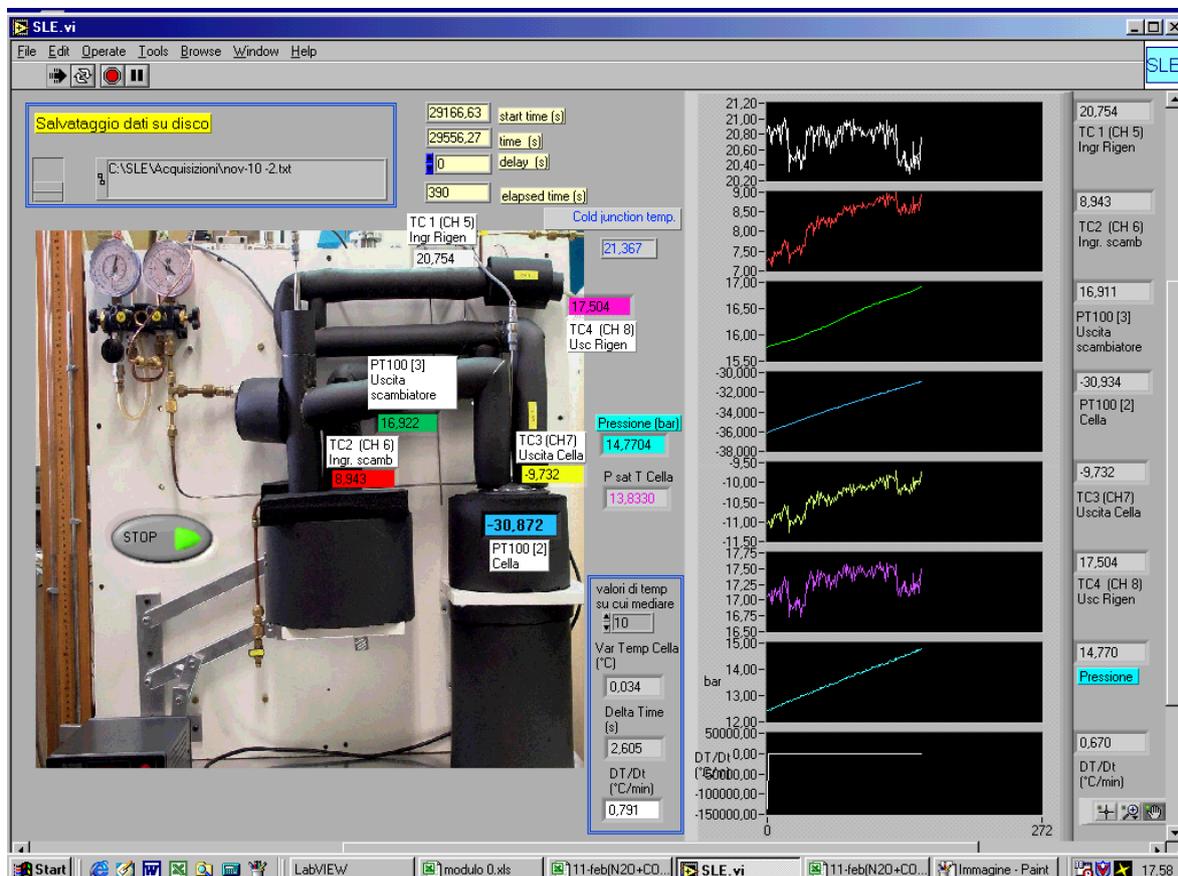


Fig. 4.5 - Immagine del front panel del programma di acquisizione LabVIEW

5. Risultati ottenuti

5.1. Misura del fluido puro: R1234yf

La temperatura teorica di cristallizzazione per il fluido R1234yf puro presa come riferimento è quella presente nel software RefProp ed è pari a $T_{\text{punto triplo}} = -150.38^\circ\text{C}$. L'entalpia di fusione è pari a 6580 kJ/mol [15]. L'analisi di tale refrigerante puro attraverso l'apparato SLE ha dato dei risultati abbastanza concordanti con quelli derivanti dalla letteratura.

TEST 1

R1234yf	Massa bomboletta a vuoto	173.700
	Massa iniziale bomboletta	181.111
	Massa finale bomboletta	174.000
	Massa prelevata	7.111

	Condizioni di bomboletta di carica			Condizioni cella		
		°C	K		°C	K
da Refprop 9.0	Temperatura	27	300.15	Temperatura	27	300.15
	Pressione	0	0	Pressione	0	0
	Volume	dm3	cm3	Volume	dm3	cm3
		0.294	294		0.047	47
	Densità	g/dm3	g/cm3	Densità	g/dm3	g/cm3
25.206	0.025206	151.3	0.151291			

Figura a e b - Carica della bomboletta e dati da Refprop 9.0

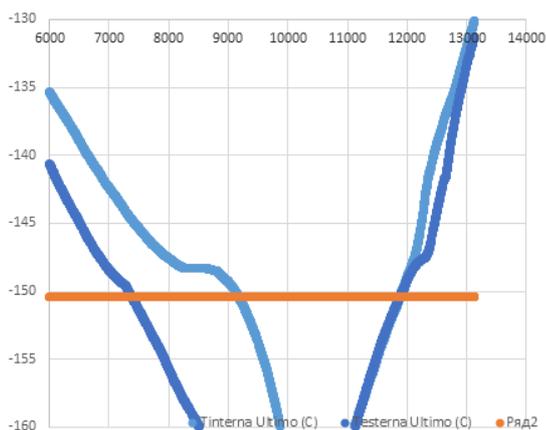


Figura c – Grafico andamento temperature che definiscono il cambio di fase

5.2. Misura del fluido puro: R23

La temperatura sperimentale di cristallizzazione per il fluido R23 puro presa come riferimento è quella riportata in Magee JW e Duarte-Garza HA [16] ed è pari a $T_{\text{punto triplo}} = -155.13^{\circ}\text{C}$. L'entalpia di fusione è pari a 4120 kJ/mol. L'analisi di tale refrigerante puro attraverso l'apparato SLE ha dato dei risultati abbastanza concordanti con quelli derivanti dalla letteratura.

TEST 1

R23	Massa bomboletta a vuoto	1471.403
	Massa iniziale bomboletta	1478.534
	Massa finale bomboletta	1471.722
	Massa prelevata	6.812

	Condizioni di bomboletta di carica			Condizioni cella		
	°C	K		°C	K	
	27	300.15		27	300.15	
da Refprop 9.0	kPa	bar		kPa	bar	
	0	0		0	0	
	dm3	cm3		dm3	cm3	
	0.294	294		0.047	47	
	g/dm3	g/cm3		g/dm3	g/cm3	
	24.255	0.024255		144.9	0.144936	

Figura a e b - Carica della bomboletta e dati da Refprop 9.0

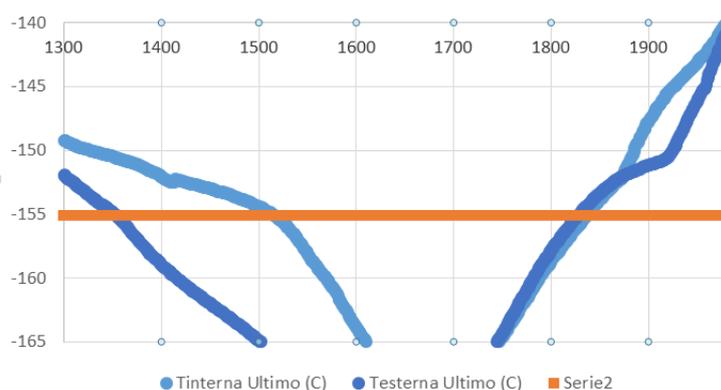


Figura 1 – Grafico andamento temperature che definiscono il cambio di fase

5.3. Misura delle miscele: R1234yf+R23

Di seguito sono riportate alcune prove fatte con la miscela dei due fluidi, per vedere l'andamento delle temperature che definiscono il cambio di fase. L'incertezza sperimentale delle misure è +/- 1°C.

MISCELA TEST 1

R1234yf		R23	
Massa iniziale bomboletta	174.069	Massa iniziale bomboletta	173.670
Massa finale bomboletta	183.142	Massa finale bomboletta	175.623
Massa caricata	9.073	Massa caricata	1.953

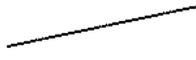
Concentrazione			Totale
Massa corretta	9.073	1.953	11.026
Peso Molecolare	104.040	70.014	
m%	8228.668%	1771.332%	10000%
n moli	0.0872	0.0279	0.1151
n%	75.765%	24.235%	100%

Figura a e b – Carica della bomboletta e percentuale della concentrazione molare

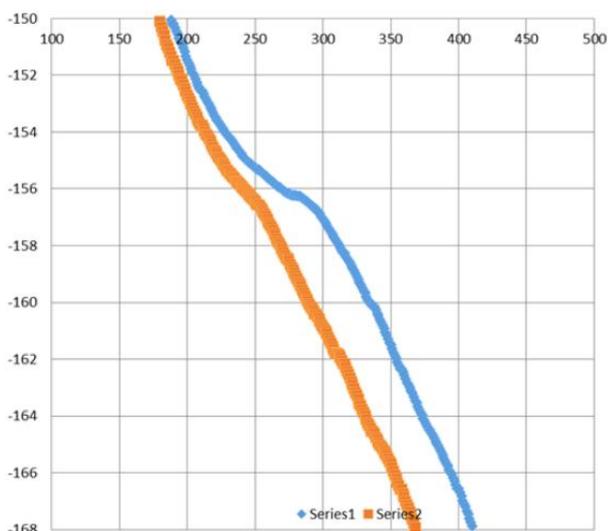


Figura c – Grafico andamento temperature che definiscono il cambio di fase

MISCELA TEST 11

R1234yf		R23	
Massa iniziale bomboletta	173.668	Massa iniziale bomboletta	209.569
Massa finale bomboletta	177.666	Massa finale bomboletta	219.714
Massa caricata	3.999	Massa caricata	10.145

Concentrazione			Totale
Massa corretta	3.999	10.145	14.143
Peso Molecolare	104.040	70.014	
m%	2827.194%	7172.806%	10000%
n moli	0.0384	0.1449	0.1833
n%	20.964%	79.036%	100%

Figura a e b - Carica della bomboletta e percentuale della concentrazione molare

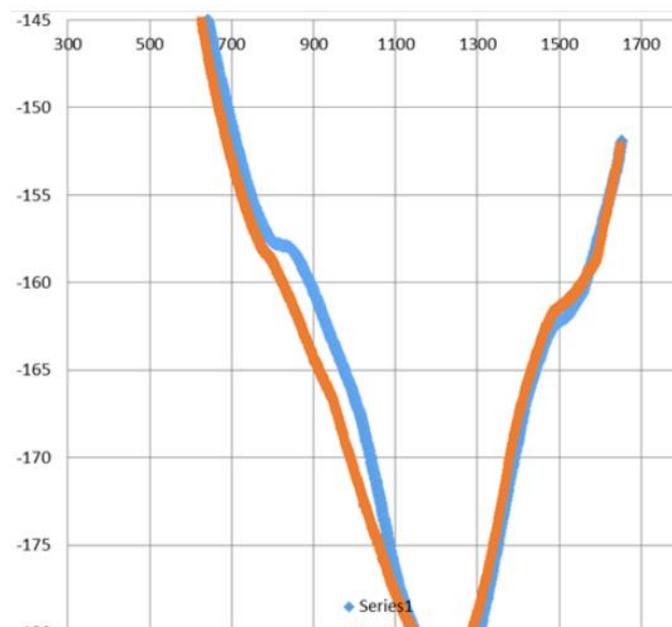


Figura c - Grafico andamento temperature che definiscono il cambio di fase

MISCELA TEST 13

R1234yf		R23	
Massa iniziale bomboletta	173.669	Massa iniziale bomboletta	209.573
Massa finale bomboletta	180.544	Massa finale bomboletta	214.844
Massa caricata	6.874	Massa caricata	5.271

Concentrazione			Totale
Massa corretta	6.874	5.271	12.146
Peso Molecolare	104.040	70.014	
m%	5659.945%	4340.055%	10000%
n moli	0.0661	0.0753	0.1414
n%	46.741%	53.259%	100%

Figura a e b - Carica della bomboletta e percentuale della concentrazione molare

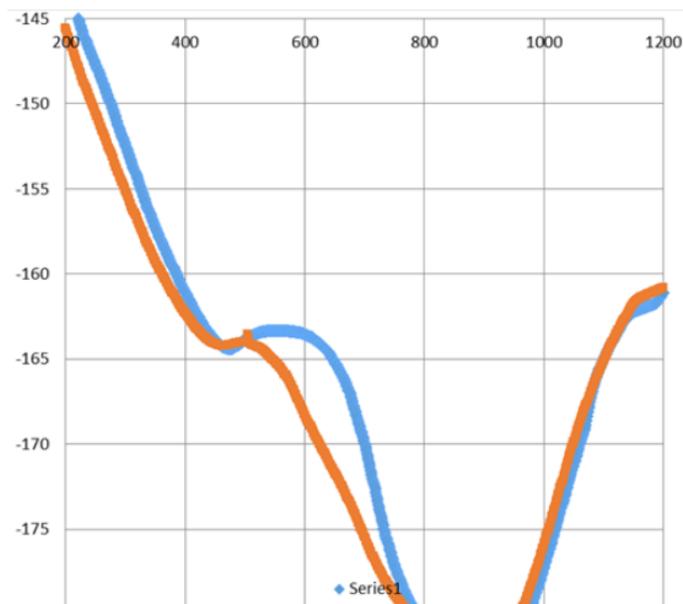


Figura c - Grafico andamento temperature che definiscono il cambio di fase

5.4. Risultati finali

Nella tabella successiva sono riportate tutte le prove effettuate sulla miscela R1234yf+R23 con le rispettive temperature (Kelvin) interne ed esterne in raffreddamento e in modalità di riscaldamento, con incertezza di ± 1 °C.

Nome miscela	Concentrazione	Tf_discesa(K)	Te_discesa(K)	Tf_salita(K)	Te_salita(K)
R23+R1234yf	x1	Tf_c(K)	Te_c(K)	Tf_h(K)	Te_h(K)
R23_mean	1	117.913		118.4458	
R1234yf	0	120.8978		121.969	
R23+R1234yf	0.2424	114.7717			107.8229
R23+R1234yf	0.2424	115.3474		116.5423	107.9098
R23+R1234yf	0.4577		106.4193		108.0044
R23+R1234yf	0.4577	108.3494			108.207
R23+R1234yf	0.7286	111.3123			108.068
R23+R1234yf	0.6496	108.1032			108.1159
R23+R1234yf	0.1744	117.2831		116.6453	108.4231
R23+R1234yf	0.3801	109.2264	106.4858		108.1818
R23+R1234yf	0.6038	106.7605		107.9683	
R23+R1234yf	0.6038	106.7943		108.4937	
R23+R1234yf	0.7904	112.791			108.3482
R23+R1234yf	0.3308	111.3124	106.5784		108.1358
R23+R1234yf	0.5326	107.2006			108.3548
R23+R1234yf	0.8698	114.9008			108.2784
R23+R1234yf	0.9334	116.4038			108.339
R23+R1234yf	0.0582	119.0341			
R23+R1234yf	0.06477854	118.5848			
R23+R1234yf	0.47660669	108.1456		108.1976	
R23+R1234yf	0.31086276	112.1544	106.3498		108.4114
R23+R1234yf	0.55485897	106.5127		107.5572	
R23+R1234yf	0.7132084	110.3192		108.9806	
R23+R1234yf	0.41019641	107.7989		108.1932	

Tabella 5.1 – Risultati delle prove

Le prove dalle quali si è ricavata la temperatura del punto triplo al variare della concentrazione dei componenti della miscela, sono state riportate su di un grafico temperatura-concentrazione. Il grafico stesso è stato riferito alle curve tracciate utilizzando l'equazione di Schröder, che esprime un comportamento ideale della miscela, data l'assunzione del coefficiente d'attività γ pari ad uno.

Le temperature di solidificazione individuate al variare delle frazioni molari dei fluidi costituenti la miscela, si sono mostrati non proprio coerenti con i valori ideali. I fenomeni fisici

caratteristici del processo di solidificazione a volte non sono stati molto evidenti, in particolar modo la loro individuazione è risultata difficoltosa nell'intorno della concentrazione eutettica. Le concentrazioni che hanno dato i risultati più visibili sono quelle in cui è preponderante la frazione molare dell' R1234yf.

Confrontando i due diagrammi temperatura-concentrazione, notiamo che la miscela studiata non segue l'andamento ideale descritto dall'equazione di Schröder:

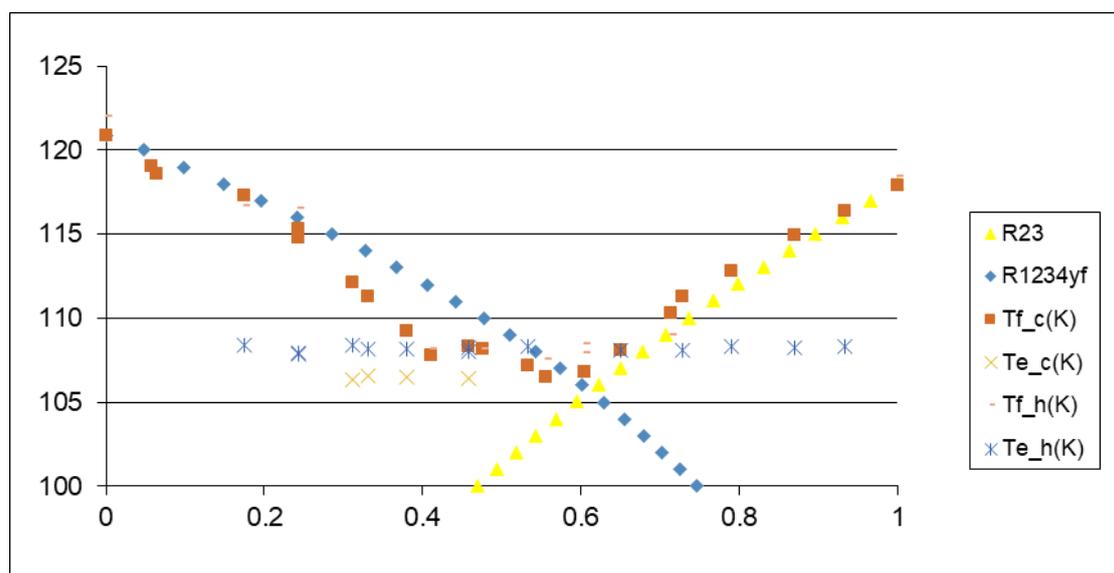


Figura 5.1 – Diagramma temperatura-concentrazione della miscela

Esaminando i dati sperimentali e analizzando opportunamente i grafici delle acquisizioni ci si è accorti che per questa miscela, risultano visibili con maggior chiarezza, i fenomeni fisici caratteristici del processo di solidificazione. Da sottolineare la tendenza della miscela a cristallizzare a temperature leggermente superiori di quelle teoriche che ci aspettavamo nell'intorno della concentrazione eutettica. La velocità di raffreddamento è stata modificata in base alla frazione molare, quindi alla temperatura da raggiungere, in quanto non era sempre possibile osservare il picco di solidificazione (in particolare la velocità di raffreddamento dipende dalla quantità di azoto che passa nel circuito, quindi dalla sovrappressione che si instaura nel serbatoio e quindi dalla portata di aria compressa che viene regolata tramite le valvole).

6. Conclusioni

Lo studio presentato in questa tesi si inserisce in un ampio processo di ricerca e sviluppo, avviato dal Dipartimento di Ingegneria Industriale e Scienze Matematiche dell'Università Politecnica delle Marche, con l'intento di favorire la sperimentazione di nuove miscele di fluidi frigoriferi per la sostituzione dei tradizionali refrigeranti negli impianti frigoriferi a compressione di vapore. L'intento è quello di trovare fluidi in grado di sostituire l'anidride carbonica negli impianti che utilizzano cicli in cascata, studiandone le caratteristiche chimico-fisiche, oggetto del presente lavoro. Al fine di individuare, per ogni concentrazione, la zona eutettica e conoscere, così, sin dove è possibile spingersi verso le basse temperature, ci si è serviti dell'apparato sperimentale SLE per portare le diverse miscele a solidificazione.

La miscela studiata è stata R1234yf+R23.

La miscela è stata analizzata in presenza dell'agitatore, per verificare i benefici derivanti da una migliore omogeneità dei fluidi caricati nella cella di misura. Il moto delle palette influisce positivamente sull'unione dei due fluidi, evitando possibili errori di misura; una volta raggiunte, però, le temperature prossime al *freezing point*, costituiscono probabilmente un elemento di disturbo, ostacolando la formazione dei primi cristalli di solido.

In futuro alcune modifiche da apportare all'apparato potrebbero riguardare il sensore di temperatura nella cella, ed un sistema di raffreddamento che non preveda più i rifornimenti di azoto liquido dalla SOL.

Per il sistema di raffreddamento si potrebbe pensare alla realizzazione di un vero e proprio sistema frigorifero *Chiller* con produzione di azoto liquido in loco ed in maniera continua anche per evitare i periodici fermi-impianto per l'approvvigionamento del fluido criogenico.

Infine si dovrà studiare il modo di isolare il volume di misura da quello del resto dell'apparato, cosicché si possa lavorare il più possibile in condizioni isocoriche.

BIBLIOGRAFIA

- [1] “I gas refrigeranti in Italia impatto ambientale, quantitativi, gestione e recupero degli F-gas nel nostro Paese” www.legambiente.it
- [2] <http://www.interfred.it/Aziende/Refrigeranti>
- [3] G. Di Nicola, Dispense del corso di tecnica del freddo.
- [4] Samira Benhadid-Dib, Ahmed Benzaoui, “Refrigerants and their environmental impact Substitution of hydro chlorofluorocarbon HCFC and HFC hydro fluorocarbon. Search for an adequate refrigerant” Energy Procedia 18 (2012) 807-816.
- [5] <http://www.treccani.it/enciclopedia/ozono-atmosferico/>
- [6] Smiraglia C., Bernardi R. L’ambiente dell’uomo Patron, Bologna 2005
- [7] <http://www.lenntech.it/effetto-serra/gas-serra.htm>
- [8] “Indici di impatto ambientale dei fluidi e dei sistemi refrigeranti”.
- [9] “Normativa circa la produzione e l'impiego dei fluidi refrigeranti”.
- [10] Ministero dell’ambiente: <https://www.minambiente.it/pagina/il-protocollo-di-montreal>
- [11] <https://www.reteclima.it/protocollo-di-kyoto/>
- [12] Dominique van der Mensbrugge, “A (Preliminary) Analysis of the Kyoto Protocol: Using the OECD GREEN Model”.
- [13] “I punti principali dell'accordo di Parigi sul clima” <http://www.ansa.it/>
- [14] <http://www.ilpost.it/2016/10/15/conferenza-clima-ruanda/>
- [15] <https://www.aiche.org/dippr/events-products/801-database>
Triple point measurements for alternative refrigerants di Giovanni Di Nicola, Caterina Brandoni, Cristiano Di Nicola, Giuliano Giuliani.
- [16] Magee JW, Duarte-Garza HA. Molar heat capacity at constant volume of trifluoromethane (R23) from the triple-point temperature to 342 K at pressures to 33 MPa. Int J Thermophys. 2000;21:1351–72.