



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

SCUOLA DI MEDICINA E CHIRURGIA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CARDIO - TORACO - VASCOLARI E SANITÀ
PUBBLICA

Corso di Laurea

Tecniche della Prevenzione nell'Ambiente e nei Luoghi di Lavoro

Presidente: Prof.ssa Mariella Carrieri

Tesi di laurea:

**LE NUOVE TECNOLOGIE NEI DISPOSITIVI DI PROTEZIONE INDIVIDUALE
(DPI). IL GRAFENE NEI GUANTI DA LAVORO.**

Relatore: Dott.ssa Grigoletto Mirka

Correlatore: Dott. Bertolucci Franco

Laureanda: Zotea Daniela

Anno Accademico 2022/2023

DEDICA

A tutte le persone che non hanno mai smesso di credere in se stesse.

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio la mia famiglia e i miei cari senza i quali non avrei superato gli ostacoli nella vita e che mi hanno sempre sostenuto, ascoltato e supportato in qualsiasi mia scelta.

Ringrazio tutti i miei colleghi, professori, compagni e le persone con cui ho avuto la possibilità di interagire, crescere, imparare e confrontarmi lungo il mio percorso professionale e personale.

INDICE

INTRODUZIONE	2
SCOPO DELLA TESI	3
MATERIALI E METODI	4
Carbonio, allotropi, grafite, grafene e l'ossido di grafene	5
Carbonio amorfo	13
Fullerene	16
Diamante	21
Grafite	26
Grafite naturale	26
Grafite sintetica	74
Grafene	96
Ossido di grafene (GO)	128
Norme europee, statunitensi e cinese d'interesse	142
Guanti in KyorenePro	271
RISULTATI E DISCUSSIONE	288
CONCLUSIONE	291
BIBLIOGRAFIA	293

INTRODUZIONE

Nel 2004 la nanotecnologia ha subito un enorme cambiamento grazie alla scoperta del grafene da parte di Andre Geim e Konstantin Novoselov. Il film monoatomico di carbonio ha mostrato proprietà mai viste prima, come l'elevata resistenza meccanica e conducibilità termoelettrica. I produttori, gli industriali e gli scienziati continuano assiduamente a svolgere ricerche per comprendere maggiormente l'applicazione dell'allotropo del carbonio nella vita quotidiana.

Tra gli svariati studi, sperimentazioni e realizzazioni spiccano i guanti protettivi in ossido di grafene, sviluppati dall'azienda QS Safety. I dispositivi di protezione individuale sono costituiti da Kyorene, ossia una matrice in microschiama poliuretana/ in nitrile rafforzata dall'ossido di grafene.

L'utilizzo del grafene a se stante è difficile a causa della tendenza del materiale di isolarsi, se inserito in un determinato ambiente. La risoluzione del problema è data da ulteriori lavorazioni del substrato in grafene, il quale viene ossidato e talvolta ridotto. La forma ossidata perde la conducibilità elettrica, diventando un isolante (o semiconduttore). Ciononostante, mantiene la resistenza meccanica e termica, caratterizzante il grafene. L'introduzione di gruppi funzionali ha inaspettatamente reso l'ossido di grafene batterio-statico, una peculiarità essenziale per la realizzazione di guanti protettivi, il comfort e la sicurezza del lavoratore. La riduzione dell'ossido di grafene permette al recupero delle proprietà elettriche del grafene e il suo inserimento omogeneo in materiali di natura diversa.

Il produttore dei guanti protettivi in Kyorene sfrutta l'ossido di grafene per aumentare la loro resistenza meccanica, termica ed elettrostatica. Allo stesso tempo garantisce un benessere microbiologico e di traspirazione corretta della mano, zona particolarmente sottoposta alla sudorazione e quindi allo sviluppo di malattie della pelle e patogeni batteriologici.

Questo studio analizza il grafene e la sua forma ossidata per comprendere la rivoluzione introdotta dai dispositivi di protezione individuale in Kyorene, i quali mostrerebbero una performance superiore ai tradizionali guanti protettivi.

SCOPO DELLA TESI

La tesi è stata sviluppata con lo scopo di comprendere le caratteristiche dei guanti protettivi rafforzati dall'aggiunta di ossido di grafene nella matrice. Lo studio mira a delineare i punti di forza, la performance e le criticità del nuovo dispositivo di protezione. Tale analisi consentirebbe di capire se il guanto in ossido di grafene è un'alternativa valida agli analoghi presenti nel mercato.

MATERIALI E METODI

Lo studio ha previsto la consultazione, la lettura, l'analisi e l'interpretazione di articoli scientifici, normative internazionali (europee, statunitensi e cinesi), database (ECHA, CNRS, BSOL, ASTM). Sono stati inoltre consultati la scheda tecnica del prodotto, le istruzioni d'uso, il catalogo, il sito e il rappresentante dell'azienda interessata.

L'ossido di grafene è la forma ossidata del grafene. Quest'ultimo rappresenta uno dei molteplici allotropi del carbonio. Viene, infatti, sintetizzato da un precursore in grafite. Risulta, pertanto, utile introdurre una sezione dedicata all'esplicazione del carbonio, del suo stato d'ibridazione e dei legami intermolecolari specifici. L'attenzione viene successivamente focalizzata su ciascun allotropo del carbonio, in particolare sulla grafite. La scelta di introdurre le specie chimiche, accomunate dalla composizione carbonica, è dovuta dalla rivoluzione indotta dal grafene. Dalla sua scoperta, avvenuta nel 2004 la comunità scientifica si è cimentata nell'analisi dei nano-materiali. La corsa alla conoscenza è stata incrementata anche grazie al riconoscimento dell'Accademia reale svedese delle scienze, la quale ha conferito il Premio Nobel per la Fisica ai due ricercatori russi Konstantin Novosëlov e Andre Geim (2010) (Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences, 2010). Di conseguenza, si reputa doveroso citare le componenti appartenenti alla nano-dimensione.

Carbonio, allotropi, grafite, grafene e l'ossido di grafene

Il carbonio (C) è un elemento chimico appartenente al IV gruppo dei non metalli. Il suo numero atomico (Z) è pari a 6 e la configurazione elettronica è $1s^2 2s^2 2p^2$. Tale caratteristica implica il fatto che un atomo di carbonio possiede quattro elettroni di valenza, impegnati nella formazione di legami chimici con lo scopo di raggiungere l'ottetto, ossia una condizione di stabilità energetica. Il carbonio può formare quattro legami con altri atomi grazie alla promozione di un elettrone dall'orbitale $2s^2$ all'orbitale $2p_z$. (Ripasso di Scienze, s.d.)

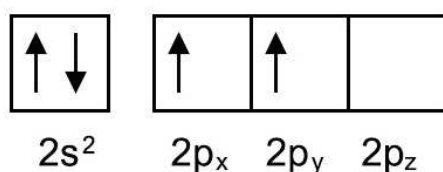


Fig. 1 - Configurazione elettronica del carbonio allo stato fondamentale

La promozione di un elettrone da un orbitale all'altro, nota anche come ibridazione, permette all'atomo di carbonio di formare quattro legami covalenti singoli-semplici, doppi e tripli. L'ibridazione del carbonio non è un fenomeno, bensì un "mescolamento matematico delle funzioni d'onda dell'orbitale". (Pal Paola, Wauniversity, Ibridazione del carbonio, 2020) Gli orbitali ibridi si instaurano in

seguito alla sovrapposizione di orbitali con un livello energetico uguale. La tipologia di ibridazione (sp^3 , sp^2 , sp) dipende dal numero di coppie di elettroni coinvolte nell'operazione matematica citata (Chimica-online.it, s.d.).

Ibridazione sp^3

L'ibridazione sp^3 presenta quattro orbitali ibridi dalla stessa energia e orientati simmetricamente nello spazio a formare una struttura tetraedrica. Tale geometria diminuisce la repulsione tra gli elettroni durante il riempimento degli orbitali.

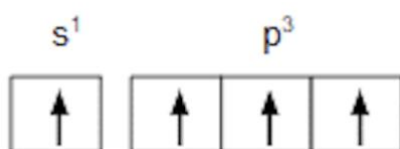


Fig.2 - Orbitali allo stato ibrido sp^3

Tra due atomi di carbonio (C-C) ibridati sp^3 si instaura un legame singolo-semplice sigma " σ ".

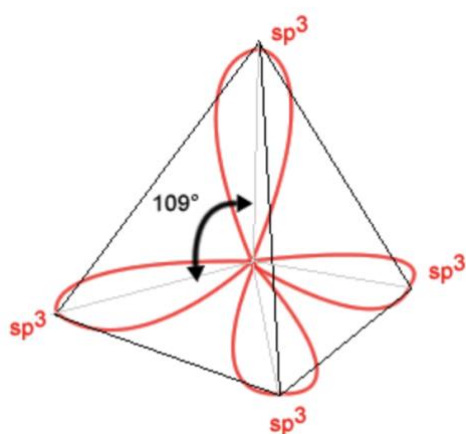


Fig. 3 - Geometria molecolare di un atomo di carbonio ibridato sp^3

Il legame " σ " si forma per sovrapposizione assiale di:

- Due orbitali s;
- Due orbitali p;
- Un orbitale s e di uno p.

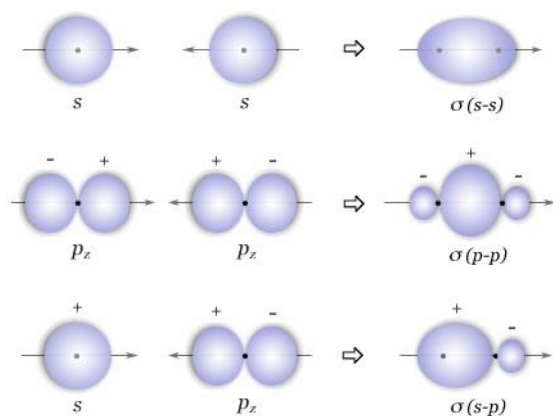


Fig.4 - Orbitali ibridi sigma “ σ ” per sovrapposizione frontale (head-on) degli orbitali atomici s-s, pz-pz, s-pz

Allo stato eccitato, ciascuno dei due atomi di carbonio condivide un singolo elettrone nell’orbitale ibrido sigma “ σ ”. I restanti tre elettroni possono essere impegnati in altrettanti legami covalenti con altri atomi, che ruoteranno ai vertici del tetraedro. Il risultato è la formazione di composti organici alifatici, a catena aperta e saturi, ossia di alcani (C_nH_{2n+2}).

Il legame sigma “ σ ” è più forte e stabile rispetto al legame pi greco “ π ” a causa della sovrapposizione degli orbitali lungo l’asse, che congiunge i due nuclei degli atomi coinvolti nel legame.

Ibridazione sp^2

L’ibridazione sp^2 prevede la combinazione di un orbitale s e due orbitali p, i quali danno origine a tre orbitali equivalenti ibridati sp^2 . Il quarto orbitale rimanente p è inalterato ed è disposto perpendicolarmente rispetto al piano. Gli orbitali ibridi sp^2 sono collocati sullo stesso piano ad un angolo di 120° con lo scopo di diminuire la repulsione elettronica. Essi sono diretti verso i vertici di un triangolo equilatero: acquisiscono la geometria trigonale planare. (Studenti di medicina della Scuola Medica Salernita, Chimica organica e ibridazione)

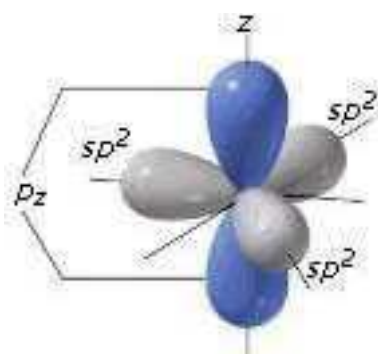


Fig. 5 - Geometria molecolare di un atomo di carbonio ibridato sp^2

Tra due atomi di carbonio ($C=C$) ibridati sp^2 si formano un legame singolo-semplice sigma " σ " e un legame pigreco " π ". Il legame sigma " σ " è il risultato della sovrapposizione assiale di due orbitali ibridati sp^2 . Il legame pigreco " π " è dovuto dalla combinazione laterale di due orbitali p paralleli. I restanti orbitali ibridi sp^2 (quattro: due per ciascun atomo di carbonio) si legano ad altri atomi mediante il legame sigma " σ " (sp^2-s).

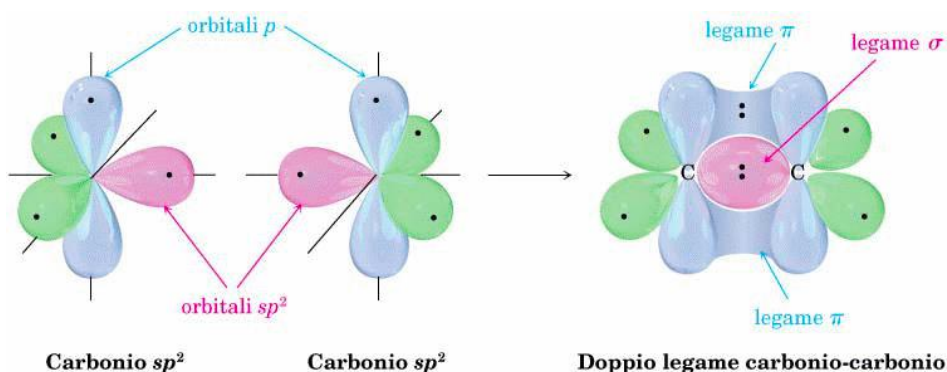


Fig. 6 - Formazione di un doppio legame pigreco " π " carbonio-carbonio ($C=C$)

La rotazione attorno al doppio legame degli atomi di altri elementi, come l'idrogeno (H) oppure l'ossigeno (O), non è permessa a causa della disposizione geometrica. La disposizione degli elettroni permette la minimizzazione dell'energia di legame. Affinché la rotazione attorno sia possibile, è necessaria la rottura del legame pigreco " π ". Il doppio legame carbonio-carbonio ($C=C$) è più forte del singolo legame ($C-C$). In questo caso si è dinanzi a composti organici alifatici a catena aperta insaturi, agli alcheni (C_nH_{2n}).

L'impedimento della rotazione attorno agli atomi di carbonio comporta il fenomeno dell'isomeria cis-trans.

Ibridazione sp

L'ibridazione sp è dovuta dalla sovrapposizione di un orbitale s e di un orbitale p. In questo modo si ottengono due orbitali ibridati sp e due orbitali p non ibridati a maggiore energia.

I due orbitali ibridati sp si posizionano linearmente a 180° , mentre gli orbitali p non ibridati sono perpendicolari tra di loro e tra i due orbitali sp.

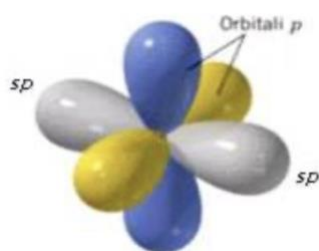


Fig. 7 - Geometria molecolare di un atomo di carbonio ibridato sp

Due atomi di carbonio ibridati sovrappongono un orbitale sp, formando un legame singolo-semplificato sigma " σ ". Due orbitali p di ciascun atomo di carbonio si combinano lateralmente tra di loro per dare origine a due doppi legami, ossia a due legami pi greco " π ". In questo modo si assiste alla generazione di un triplo legame tra due atomi di carbonio ($C\equiv C$). L'ultimo orbitale sp ibridato viene impegnato in un legame sigma " σ " con altri atomi, come ad esempio l'idrogeno (H) oppure l'ossigeno (O). I quattro atomi sono disposti in una geometria lineare.

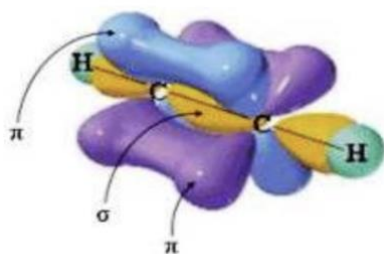


Fig. 8 - Formazione di un triplo legame carbonio-carbonio ($C\equiv C$)

L'ibridazione sp è tipica dei composti organici alifatici, a catena aperta, insaturi, che prendono il nome di alchini (C_nH_{2n-2}).

Allotropi del carbonio

Gli allotropi sono sostanze costituite dallo stesso elemento chimico, che si distinguono per la diversa struttura del loro legame chimico. Gli allotropi più comuni del carbonio sono la grafite, il diamante, il fullerene, il carbonio amorfo e il nanotubo in carbonio (*Carbon Nanotubes, CNTs*). Il loro differenziamento avviene in base alle proprietà fisiche, come la forma, la durezza, la conduttività elettrica o termica, ecc.

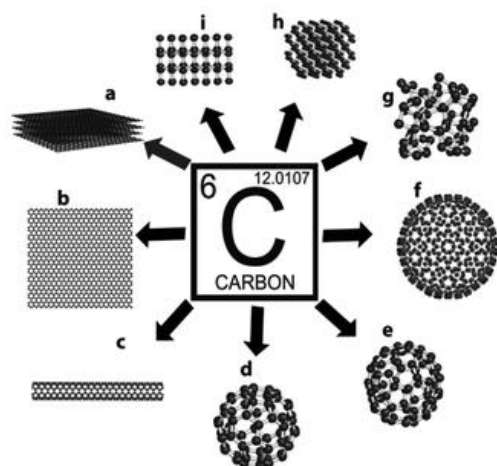


Fig. 9 - Gli allotropi del carbonio: a) grafite, b) grafene, c) nanotubi in carbonio, d - f) fullereni, g) carbonio amorfo, h) lonsdaleite, i) diamante

Nanotubi in carbonio (Carbon Nanotubes, CNTs)

I nanotubi in carbonio (*Carbon Nanotubes, CNTs*) sono dei tubi cilindrici unidimensionali (1D), costituiti da un reticolato esagonale in carbonio ibridato sp^2 . Nella seconda metà del Novecento diversi scienziati hanno individuato nanotubi in carbonio a parete singola (*Radushkevich e Lukyanovich, 1952; Bollmann e Spreadborough, 1960; Oberlin, Endo e Koyama, 1976*). Storicamente la scoperta dei nanotubi in carbonio viene attribuita al chimico statunitense Richard E. Smalley, il quale condusse uno studio di successo sul fullerene (1985). Ciononostante, un punto di svolta è avvenuto nel 1991, anno in cui due gruppi di ricerca hanno permesso la scoperta dei nanotubi in carbonio nel particolato di un arco elettrico (*Nippon Electric Company, Limited; Iijima Sumio*), e la loro sintesi mediante la deposizione chimica da vapore (Maganas Industries, Al Harrington e Tom Maganas).

I nanotubi in carbonio vengono sintetizzati tramite la deposizione chimica da vapore (*Chemical vapor deposition, CVD*). La deposizione chimica da vapore prevede l'utilizzo di un gas precursore per la produzione di materiali solidi. Nel caso specifico dei nanotubi, idrocarburi allo stato gassoso o volatile vengono decomposti per poi essere catalizzati da nanoparticelle metalliche. Gli agenti ossidanti coinvolti nel processo sono l'acido nitrico (HNO_3), il perossido di idrogeno (H_2O_2) e il permanganato di potassio (KMnO_4). La deposizione chimica da vapore permette la produzione su scala industriale di strutture dalle dimensioni nanometriche.

I tre parametri essenziali per la classificazione dei nanotubi in carbonio riguardano:

- Il numero di fogli grafittici, di cui sono costituiti;
- La chiralità (χ), ossia l'angolo tra l'asse del tubo e il bordo del reticolato in carbonio;
- La lunghezza.

I nanotubi costituiti da un singolo strato grafittico arrotolato su se stesso prendono il nome di nanotubo a parete singola (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNT). I nanotubi a parete multipla (Multi-Walled Carbon Nanotubes MWCNT) prevedono l'avvolgimento di una moltitudine di fogli grafittici. Gli strati dei nanotubi sono legati tra di loro a una distanza $\sim 3,60 \text{ \AA}$ mediante le forze di van der Waals. I nanotubi a parete singola possiedono un diametro di 0,6-2,0 nm, mentre quelli a parete multipla un diametro di 2-100 nm.

Oltre a definire il loro diametro, il valore del vettore chirale (n, m) stabilisce la struttura elettronica dei nanotubi in carbonio, i quali possono acquisire un carattere metallico o di semiconduttore.

La resistenza dei nanotubi in carbonio è dovuta dallo stato ibridato sp^2 del carbonio. La loro durezza è, infatti, superiore ~ 100 rispetto a quella dell'acciaio. Ciononostante, il peso è sei volte inferiore. La superficie specifica dei nanotubi in carbonio raggiunge i $3000 \text{ m}^2/\text{g}$. Essi sono degli assorbenti selettivi, motivo per cui vengono impiegati (in particolare modo i nanotubi a parete multipla) come sigillanti (fillers) nella produzione di polimeri e/o materiali, come il cemento.

A causa delle loro interessanti proprietà, si è assistito ad un vasto impiego dei nanotubi in carbonio in diverse industrie: da quella biomedica alla produzione di dispositivi elettronici, come gli accumulatori agli ioni di litio, i sensori elettrochimici, i super-condensatori e i contenitori di idrogeno.

Carbonio amorfo

Negli anni Cinquanta, Franklin Rosalind studiò e conferì la nomenclatura di “carboni non grafitizzanti” a fasi di carbonio disorganizzate. Nel 1971 Aisenberg S. e Chabot J. svilupparono una tecnica di deposizione a fascio ionico, che permise la formazione di sottili strati (film) di carbonio su substrati. Sei anni dopo, Aksenov I.I. e altri impiegarono l’arco catodico per la deposizione di film di carbonio, ottenendo come risultato una grande quantità di prodotto finito. L’interesse vero e proprio nei confronti di questo “nuovo” materiale sorse nei decenni successivi con l’esplosione informatica. Nel 1991, l’articolo scientifico di McKenzie D.R., Muller D. e Pailthorpe B.A. segnò una pietra miliare: furono impiegate tecniche di simulazione computerizzata per la distinzione in due gruppi separati il carbonio amorfo a bassa (*a-C*) e ad alta densità (*carbonio amorfo tetraedrico, ta-C*). Il termine di carbonio amorfo tetraedrico si riferisce a composti ad alta densità e ibridati sp^3 (di un valore superiore di 50%). Il carbonio amorfo raffigura i composti con una bassa densità e ibridazione sp^2 . Oggi si riferisce comunemente con il vocabolo “carbonio amorfo” a uno degli allotropi fondamentali del carbonio.

Il carbonio amorfo (*a-C*) possiede una struttura disordinata, caratterizzata da una lunghezza e da un angolo di legame interatomico deviato. Quest’ultimo è di tipo pigreco “ π ” e “penzolante”. Il legame penzolante indica lo stato insoddisfatto di un atomo di valenza. L’atomo acquisisce le caratteristiche chimico-strutturali di un radicale libero, a differenza del quale rimane immobilizzato. Di conseguenza, il radicale libero immobilizzato risulta instabile e particolarmente reattivo. Il carbonio amorfo può essere stabilizzato, addizionando degli atomi di idrogeno ai legami penzolanti pigreco “ π ” del carbonio. La molecola risultante prende la denominazione “*carbonio amorfo idrogenato*” (*aC:H o HAC*).

Gli orbitali molecolari del carbonio amorfo presentano in frazioni variabili l’ibridazione sp^3 , sp^2 e sp . L’ibridazione è influenzata dai parametri di sintesi, come:

- La temperatura;
- L’ambiente di reazione;
- Il precursore chimico;
- Il substrato.

Il carbonio amorfo è il risultato di una incompleta carbogenesi. La carbogenesi, nota anche come carbonificazione, è un processo pirolitico, nel quale avviene la decomposizione termica (distillazione distruttiva) di materiale organico grezzo in carbonio. Nel caso specifico della carbonificazione del carbonio amorfo, fungono un ruolo importante la radiofrequenza, le microonde e il laser azionato in modo pulsato.

Il carbonio amorfo è presente sotto forma carbone, carbone di legna e il nerofumo. Le forme del carbonio amorfo sorgono nel momento in cui sostanze, come legno o cherosene, vengono riscaldate in mancanza di ossigeno.

La sintesi del carbonio amorfo avviene mediante la deposizione fisica da vapore (*physical vapour deposition, PVD*), la deposizione chimica da vapore (*chemical vapour deposition, CVD*) e la conversione termica (*thermal conversion, TC*).

Nella deposizione fisica da vapore, un blocco di grafite viene colpito da un fascio ionico. Gli atomi emessi dalla grafite si depositano all'interno dell'arco catodico. Tale processo, chiamato "polverizzazione catodica", viene seguito dall'evaporazione, dalla deposizione filtrata del particolato e dalla sua solidificazione.

La deposizione chimica da vapore impiega l'acetilene (C_2H_2) e il diidrogeno (H_2) come substrato di reazione per l'ottenimento di uno sottile strato di carbonio amorfo. La reazione avviene ad una temperatura compresa dai 500 ai 1000°C.

Il carbonio amorfo ottenuto dalla conversione termica subisce una irradiazione laser, a microonde e una decomposizione termochimica.

Le proprietà chimico-fisiche del carbonio amorfo dipendono dal metodo di sintesi adoperato per la sua produzione e dal materiale con cui si va a combinare ("*doping*"). Al giorno di oggi proseguono gli studi sui modelli dei film in carbonio amorfo. Il suo accostamento ad altri materiali è variabile in termini di spessore, densità, struttura atomica e proprietà (fisiche, meccaniche ed elettrochimiche).

Le difficoltà maggiori risiedono nella sua sintesi: non è ancora possibile applicare la lavorazione roll-to-roll (R2R) per i film in carbonio amorfo. Il processo roll-to-roll (R2R) prevede il riavvolgimento di un determinato materiale su se stesso fino alla formazione di un rotolo, il quale viene successivamente sottoposto al rivestimento, alla laminazione, allo stampaggio e/o al taglio.

L'alta temperatura e il substrato rappresentano altri punti critici, in particolare modo nella deposizione fisica e chimica da vapore. È fondamentale ridurre la temperatura di sintesi fino ad un massimo di 100°C. È necessario semplificare il processo di deposizione, rendendolo diretto su un substrato strategico in base alla necessità produttiva.

Nonostante le problematiche, il carbonio amorfo è ampiamente usato negli ambiti tessili, plastiche, sanitarie ed elettronico. Ad esempio, cinque colossi industriali detengono hanno ottenuto il brevetto per l'utilizzo del carbonio amorfo sotto forma di semiconduttore "*hardmask*" (Applied Material Inc. e Micron Technology Inc.) e di batteria (Samsung Electronics Co. Ltd., LG Corporation e Toyota Motor Corporation).

Fullerene

I fullereni sono nanostrutture di carbonio (0D) dalla forma sferica, ellissoidale o tubolare. La singola molecola è costituita da cinque a sette atomi di carbonio, legati tra di loro da legami singoli sigma “ σ ” e doppi pigreco “ π ”. Le molecole di carbonio si uniscono per dare origine ai fullereni. Il risultato è una trama di anelli pentagonali o esagonali. Il diametro dei fullereni è di circa $\sim 0,7$ nm. Gli esagoni presentano tre doppi legami pigreco “ π ”, mentre i pentagoni legami singoli “ σ ”. Ogni atomo di carbonio è ibridato sp^2 .

A partire dalla metà degli anni Sessanta, dei ricercatori giapponesi, inglesi e sovietici (*Osawa Eiji, 1965; Henson R.W., 1970; Bochvar D. A. e Galpern E. G., 1973; Iijima Sumio, 1980; Dresselhaus Mildred, Endo Morinobu, Venkatesan T., 1980; Stankevich I. V., Nikerov M. V., Bochvar D. A., 1984*) ipotizzarono l'esistenza di molecole carboniose icosaedriche simili ad un “pallone da calcio” o ad una “cipolla bucky” (“*bucky onion*”). Tale modello prese il nome su ispirazione della cupola geodetica, ideata dall'architetto statunitense Fuller Buckminster e la quale mostra una somiglianza strutturale con il fullerene. Tuttavia, la svolta principale avvenne nel 1985, anno in cui i professori Kroto Harold, Heath James R., O'Brien Sean, Curl Robert e Smalley Richard scoprirono i buckminsterfullereni (C_{60}) all'interno della fuliggine, creatasi in seguito alla vaporizzazione del carbonio in un'atmosfera di elio. I buckminsterfullereni sono una tipologia di fullerene dalla formula bruta C_{60} . Presentano la struttura di un icosaedro troncato, assemblato da venti molecole esagonali e dodici pentagonali. La loro scoperta comportò la nomina del buckminsterfullerene come “Molecola dell'anno” (“Molecule of the Year”) da parte di “Science Magazine”, rivista scientifica dell'American Association for the Advancement of Science (AAAS o Triple A-S). Il gruppo fu, inoltre, premiato con il Premio Nobel per la Chimica nel 1996. (Vesna Andova, František Kardoš, Riste Škrekovsk. *Ars Mathematica Contemporanea*, 2016, 11, pp.353 - 379. hal-01416354)

I fullereni possono essere sintetizzati o sono riscontrati in:

- Natura, all'interno delle rocce shungite (Russia, India e Repubblica democratica del Congo) e nelle scariche elettriche in atmosfera (fulmine),
- Combustione incompleta delle sostanze organiche, come il naftalene ($C_{10}H_8$), che dà origine alla fuliggine o nerofumo (*soot o black carbon, BC*),

- Spazio interstellare, e in particolare modo nel mezzo interstellare, nella nebulosa planetaria e in alcune tipologie di stelle.

La sintesi dei fullereni avviene principalmente attraverso quattro metodi, cioè:

1. Evaporazione e successiva ri-condensazione della grafite,
2. Riscaldamento della grafite in un arco elettrico,
3. Riscaldamento della grafite in un arco resistivo,
4. Applicazione di radiazione laser su idrocarburi policiclici aromatici (IPA).

Nel primo metodo, un blocco di grafite viene inserito in un'atmosfera inerte di elio e a temperatura controllata. Esso poggia su un disco rotante sul quale viene diretto un laser pulsato. In questo modo avviene la vaporizzazione degli atomi di carbonio, i quali acquisiscono lo stato plasmatico. Il plasma si raffredda poi per diventare un residuo fuliginoso. I fullereni vengono estratti dalla fuliggine con un solvente specifico, come ad esempio il toluene ($C_6H_5CH_3$).

Il riscaldamento della grafite in un arco elettrico prevede il passaggio di una scarica di corrente elettrica tra due elettrodi di grafite, inseriti in un'atmosfera inerte di elio. L'arco elettrico formatosi permette la ionizzazione del gas e la successiva vaporizzazione degli atomi di carbonio, che diventano prima plasma e poi fuliggine. Si impiega solitamente un gas inerte, come l'elio. I gas inerti sono gas nobili: non reagiscono in quanto particolarmente stabili. Di conseguenza, non fungono da conduttori per la mancanza di cariche elettriche libere. Il fenomeno di ionizzazione per mezzo di un'elevata scarica elettrica induce la loro rottura dielettrica, che rende loro conduttori.

I fullereni vengono estratti dalla fuliggine per solvatazione con il toluene ($C_6H_5CH_3$). Il solvente viene rimosso da un evaporatore per dare origine ad una miscela solida di buckminsterfullereni (C_{60}) e altre tipologie di fullereni. L'ottenimento di buckminsterfullereni (C_{60}), la forma pura di fullerene, prevede un ultimo passaggio di cromatografia liquida (*liquid chromatography, LC*). La cromatografia liquida, detta anche cromatografia su colonna, è un metodo di isolamento di un singolo composto chimico da una miscela. I costituenti della miscela si muovono nella colonna a velocità diverse. Ciascun composto viene separato in frazione grazie all'adsorbimento differenziale su adsorbente. Un

adsorbente è un solido o un liquido che trattiene atomi, ioni e/o molecole allo stato solido, liquido o gassoso.

Il riscaldamento della grafite in un arco resistivo si basa sull'utilizzo di due barre di grafite collegate da una elettrodi di rame. Le due barre di grafite sono collocate all'interno di un recipiente colmo di elio. Attraversate dalla corrente elettrica, la loro temperatura raggiunge 3000°C. Si viene a formare conseguentemente del fumo, che si condensa in una sostanza simile alla fuliggine grazie alla convenzione sulle pareti fredde in vetro, che delimitano l'ambiente di sintesi. I fullereni vengono ricavati dal pennacchio bianco grigio, applicando solventi specifici, come ad esempio il toluene ($C_6H_5CH_3$).

L'applicazione di radiazione laser su idrocarburi policiclici aromatici (IPA) consente la sintesi diretta, controllata e in quantità industriale di omologhi dei fullereni. Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) in fase gassosa vengono decomposti termo-chimicamente (piroscissione o pirolisi). Un laser ad anidride carbonica (CO_2) ad onda continua emette un fascio di luce infrarossa, che colpisce e riscalda i reagenti gassosi. I fotoni del fascio di luce infrarossa sono assorbiti, infatti, da un sensibilizzante e trasformati in energia termica.

La peculiarità di questo processo insita nella velocità di degradazione dei reagenti, seguita dalla nucleazione e dalla formazione di fuliggine. Le particelle fuliginose vengono trattenute da un filtro metallico, inserito in un collettore riscaldato in vetro o acciaio inox.

I fullereni si distinguono in due macrogruppi da proprietà, impieghi e conformazione diversa. La prima classe riguarda i fullereni dalla forma sferica e chiusa, i "buckyball". La seconda, invece, si riferisce ai nanotubi in carbonio cilindrici e aperti. La suddivisione in classi non deve essere considerata prettamente rigida, in quanto è possibile riscontrare delle strutture ibride. Un esempio è costituito dai "nanobuds in carbonio", che sono dei nanotubi in carbonio, sovrastate da reticolati emisferici oppure da buckminsterfullerene di dimensioni variabili.

I fullereni dalla conformazione aperta deve subire l'aggiunta di un gruppo funzionale per essere utilizzata in diversi ambiti. Il fullerene dalla conformazione aperta presenta un carattere idrofobico, elettrofilo una scarsa solubilità nella

maggior parte dei solventi. Subendo un'alterazione, acquisisce maggiore reattività e versatilità. Un atomo o una molecola elettrofila acquisisce o condivide elettroni con un altro atomo/ un'altra molecola. Le specie chimiche elettrofili sono solitamente molecole organiche neutre (che non hanno raggiunto la stabilità elettronica), molecole con carica positiva (carbo-cationi organici), molecole inorganiche neutre con doppietti non condivisi, molecole inorganiche neutre polarizzate, cationi inorganici (ioni positivi). Al contrario, il nucleofilo è un atomo o una molecola capace di donare un doppietto elettronico ad un elettrofilo, al quale si lega. I nucleofili sono perlopiù molecole organiche neutre con doppietti elettronici non condivisi (alcoli, eteri e amine), molecole organiche con carica negativa (carbo-anioni organici), molecole inorganiche neutre con doppietti elettronici non condivisi, anioni inorganici (ioni carichi negativamente). (Che differenza c'è tra elettrofilo e nucleofilo?, Uitgelegd.net, 2023)

La funzionalizzazione avviene per addizione nucleofila oppure per i ponti a idrogeno, interazione π - π di stacking, complessi di coordinazione di ioni metallici. Di conseguenza, i derivati del fullerene sono lipofili, solubili in acqua e anfifilici. Infine, le due proprietà essenziali del fullerene sono il punto di fusione e il diametro. Esso può resistere a temperature e pressioni elevate senza subire alcuna variazione chimica. Ad una temperatura di 600°C transita direttamente dallo stato solido a quello gassoso. Il fullerene può reagire con altre sostanze chimiche, mantenendo la propria conformazione sferica.

L'addizione nucleofila è un'interazione tra un atomo elettrofilo e uno nucleofilo. Il doppio legame π , che li unisce, viene scisso per dare origine a due nuovi legami sigma σ . L'interazione π - π di stacking riguarda i legami non covalenti, che si instaurano tra composti organici aromatici. Un composto di coordinazione di ioni metallici è costituito da uno ione metallico centrale, attorno al quale sono accostati ioni negativi e/o molecole neutre. Lo ione metallico centrale prende il nome di "atomo accettore", mentre il legante è "atomo donatore". Il carattere anfifilico, anfifilico o anfipatico di una molecola è dovuto dalla presenza al suo interno sia di gruppi funzionali idrofili sia idrofobi.

I derivati dei fullereni prevedono un'applicazione in numerosi settori: dalla medicina e farmaceutica al fotovoltaico, purificatore di acqua, sistema di accumulo di energia.

Diamante

Il diamante è il minerale più duro riscontrato in natura nonché una delle forme allotropiche del carbonio. La prima testimonianza della sua esistenza risale a seimila anni fa in India, dove veniva impegnato nella decorazione di opere iconografiche buddiste. Nel corso della storia furono scoperti importanti giacimenti di diamanti, risorse delle quali andarono esaurite, in particolare modo in India.

Al giorno d'oggi, gli Stati produttori di questa gemma preziosa sono Russia (39,1 milioni di carati/anno), Botswana (22,9 milioni di carati/anno), Canada (17,6 milioni di carati/anno), Repubblica Democratica del Congo (14,1 milioni di carati/anno), Sudafrica (9,7 milioni di carati/anno), Angola (8,7 milioni di carati/anno), Zimbabwe (4,2 milioni di carati/anno), Namibia (1,8 milioni di carati/anno), Sierra Leone (0,8 milioni di carati/anno) e Lesotho (0,3 milioni di carati/anno).

La struttura molecolare simmetrica del diamante conferisce ad esso proprietà peculiari:

- La durezza, collocata al decimo grado della scala di Mohs, cioè un criterio empirico necessario per il calcolo della durezza dei minerali,
- Alta conducibilità termica dal valore che varia tra i 1000 e i 2000 W/m×K. La conducibilità termica indica la capacità di un materiale di condurre calore. La propagazione del calore è più efficiente nei materiali con un'altra conducibilità termica. Nel caso specifico del diamante, la rigidità del suo reticolo favorisce questo fenomeno. Dal lato opposto, la mancanza di elettroni liberi e il loro impegno in legami covalenti, rende il diamante un isolante. La sua conduttanza elettrica è bassa. Esso non può essere percorso da corrente elettrica,
- Basso coefficiente di dilatazione termica di $\approx 0,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ fra i 20° e i 50°C. La dilatabilità termica rappresenta la tendenza della materia a mutare la sua forma, l'area, il volume e la densità in seguito ad una variazione di temperatura. Si comprende, pertanto, che il diamante non subisce un significativo cambiamento dei fattori citati, se sottoposto ad un passaggio da una temperatura ad un'altra,

- Inerzia, e conseguente resistenza agli agenti chimici, quali sali, alcali e acidi. A temperatura ambiente, i diamanti non interagiscono con reagenti chimici. E' insolubile nei solventi,
- Alto indice di rifrazione con un alto livello di trasparenza pari a 2,417 a causa della struttura molecolare cubica. L'indice di rifrazione di un materiale indica la velocità di propagazione della luce al suo interno,
- Alto punto di fusione di circa 3843 K (= 6457,73 Fahrenheit, ossia 3569,85 °C).

Ciascun atomo di carbonio è ibridato sp^3 . È pertanto legato ad altri quattro atomi di carbonio mediante il legame sigma "σ" ad una distanza di 109,28°. La forma risultante è assimilabile ad un tetraedro. La moltitudine di tetraedri dà origine ad un reticolo tridimensionale (3D), di cui la trama è costituita da anelli esagonali. I legami covalenti sono forti e la struttura tetraedrica è rigida. La densità dei diamanti naturali va da 3150 a 3530 kg/m^3 (tre volte superiore a quella dell'acqua). La densità di un diamante puro è di 3520 kg/m^3 .

Il diamante è individuato in natura oppure sintetizzato in laboratorio. Il diamante si forma all'interno del mantello della Terra per poi emergere in superficie, dove prendono luogo due tipologie di giacimenti: primari e secondari. Il giacimento primario si forma in seguito alle eruzioni vulcaniche, che portano in superficie rocce di kimberlite e diamanti. Il giacimento secondario, tipicamente alluvionale, accoglie i diamanti, liberati durante l'erosione della kimberlite. La sedimentazione delle rocce nei giacimenti secondari dipende dalle correnti dei fiumi. Alcuni diamanti di dimensioni inferiori a 0,3 millimetri sono stati rinvenuti nei siti colpiti da meteoriti. Si presume che la formazione e la deposizione sulla superficie terrestre della maggior parte dei diamanti naturali risalga a circa 1,6 miliardi di anni fa.

A livello industriale, i diamanti vengono sintetizzati principalmente per mezzo della deposizione chimica da vapore (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) e del metodo "*High Pressure High Temperature, HPHT*" (lett. "Alta Pressione, Alta Temperatura"). (Cardoni Massimo, *Grafene: proprietà, sintesi e trasferimento con il ciclododecano*, 2015)

La deposizione chimica da vapore (*Chemical Vapor Deposition, CVD*) prevede l'inserimento di una piccola quantità di grafite o di diamante in una camera a vuoto. Il "seme di diamante" non deve presentare impurità, per cui viene accuratamente pulita. Viene solitamente impiegato il diamante formatosi con il metodo High Pressure High Temperature. Al sistema viene fornita energia per mezzo di plasma ionizzato o riscaldamento. Una miscela di ossigeno, idrogeno e metano viene defluita nella camera a vuoto, dove subisce l'influenza delle onde a microonde a temperatura e pressione costante. Tale interazione dà origine al plasma ionizzato. Dopo quattro ore, esso deposita un sottile film di diamante sul substrato iniziale di grafite o di diamante. Nel secondo caso, il sistema viene riscaldato a 2000-2500°C e riempito di metano CH₄. Il gas viene ionizzato dal calore, il quale contribuisce alla rottura dei legami molecolari del carbonio. Gli atomi di carbonio si legano e si depositano al "seme di diamante", dando origine alla "cristallizzazione". Il processo si conclude con la formazione di un diamante grezzo dalla forma cubica e di una purezza totale. La deposizione chimica da vapore è il metodo più comune e riguardoso di produzione di diamanti a livello industriale. Una minima variazione o fluttuazione della pressione, della temperatura o delle dosi di ciascun gas può influenzare la deposizione del diamante, la sua purezza e il suo colore con conseguenti danni economici, fisici e chimici.

Con il metodo Alta Pressione, Alta Temperatura (*High Pressure High Temperature, HPHT*) nella camera a vuoto viene depositato un "seme di diamante" inglobato da una "fetta in carbonio puro". (Taj Marketing Team di Taj Diamonds, Come riconoscere un diamante sintetico?, 2020) L'ambiente viene inondato di carbonio, idrogeno, azoto e ossigeno. La miscela gassosa viene riscaldata ad una temperatura pari a 2000 gradi Fahrenheit e ad una pressione di circa 1,5 milioni di PSI (libbre per pollice quadrato), equivalente a $6,894757 \times 10^3$ Pa. Il carbonio si fonde in un flusso di metalli, come il ferro (Fe), il nichel (Ni) o il cobalto (Co). Esso migra, poi, verso il "seme" sul quale si cristallizza. In questo modo si forma un cristallo di diamante sintetico simile ad un cubottaedro. Il processo prende luogo per diverse ore, giorni o addirittura settimane. Il raffreddamento del cristallo è una fase delicata che richiede tempo. Nonostante il metodo HPHT sia meno laborioso, i produttori preferiscono la deposizione chimica da vapore. Uno dei punti critici, oltre alle condizioni estreme a cui viene sottoposto il "seme di diamante", è la realizzazione di diamanti sintetici incolori e puri. L'azoto (N) contribuisce all'ingiallimento del

cristallo, mentre l'aggiunta eventuale del boro lo rende di colore blu. Fattori come la pressione e la temperatura di crescita influiscono notevolmente sulla purezza del diamante.

I diamanti vengono classificati per tipologia in base alle loro impurità chimiche nel reticolo cristallino. Scientificamente esistono cinque classi, le quali non devono essere considerate in modo rigido:

- Tipo *Ia*, di cui fa parte il 95% dei diamanti presenti in natura e presenta un'alta concentrazione di atomi di azoto, i quali influiscono sul loro colore;
- Tipo *Ib*, che costituisce circa lo 0,1% dei diamanti naturali. Le pietre risultano di un intenso colore giallo o marrone. La maggior parte dei diamanti sintetizzati mediante il metodo HPHT è di questo tipo;
- Tipo *Iab*, che si ramifica in *IaA* e *IaB*. Nei diamanti del tipo *IaA*, gli atomi di azoto sono collocati in doppietti, fattore che rende imperturbato il colore delle gemme. Nei diamanti del tipo *IaB*, gli atomi di azoto sono posti in aggregati, che ne modificano il colore dal giallo al marrone;
- Tipo *IIa*, nel quale rientra tra l'1 e il 2% dei diamanti naturali. Essi possono essere interamente privi di impurità o mostrare soltanto una piccola parte di difetti. Sono solitamente incolori e hanno un'alta conducibilità termica. La pressione e la temperatura a cui sono sottoposti nel mantello della Terra possono rendere loro imperfetti, conferendo un colore particolare (dal giallo al rosa, rosso, marrone, viola, ecc.). L'imperfezione viene rimodellata dal metodo HPHT. Tuttavia, quasi tutti i diamanti sintetizzati attraverso la deposizione chimica da vapore appartengono a questa tipologia;
- Tipo *IIb*, rappresenta i diamanti più preziosi e rari presenti in natura. Ne fa parte di questa categoria soltanto lo 0,1% di essi.

I diamanti di grandezze inferiori agli standard prestabiliti o particolarmente difettosi, come il bort e il carbonado, sono destinati all'uso industriale. Si tratta di gemme naturali di colore grigio-nero. La struttura cristallina del bort è rappresentata da sfere raggiate, mentre quella del carbonado da un aggregato poroso. Il bort viene estratto in Sud Africa e il carbonado in Brasile. Entrambi mostrano una grande resistenza tecnica, motivo per cui vengono impiegati come polveri nella costruzione di macchine da taglio, di punte perforatrici nell'industria estrattiva e di

smerigliatrici. Viene impiegato anche nella lucidatura di pietre, come il marmo, e nella fabbricazione di semiconduttori. In gioielleria compone accessori decorativi.

I diamanti si trasformano in grafite, se sottoposti ad una temperatura superiore a 1000°C, ad una pressione pari a 55000 atmosfere e in un ambiente inerte (privo di ossigeno). In condizioni standard, la velocità di conversione sale a cinque milioni di anni.

La grafite è il precursore di sintesi del grafene e dell'ossido di grafene. Viene quindi dedicata una sezione dedicata all'esposizione del materiale, delle sue tipologie, delle metodologie d'estrazione e degli usi industriali.

Grafite

La grafite “è una forma allotropica del carbonio, costituita da strati di grafene sovrapposti parallelamente l'uno all'altro in ordine tridimensionale (3D) in un reticolo cristallino e a lungo raggio”. (European Committee for Standardization, PD CEN ISO/TS 80004-13:2020, Nanotechnologies-Vocabulary, Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials, 2017) È riscontrata come minerale in natura oppure un prodotto di sintesi.

Grafite naturale

La grafite è un minerale della classe degli elementi “nativi”: è costituito da atomi di un singolo elemento chimico, quindi il carbonio (C). È presente in quantità consistente nelle rocce metamorfiche, ignee e nei meteoriti.

La grafite naturale viene utilizzata nell'industria metallurgica, fonderie, acciaierie e nella produzione di refrattari. Funge inoltre da additivo nei lubrificanti e nelle guarnizioni dei freni.

Genesi

La grafite di origine naturale viene originata per:

- Segregazione magmatica,
- Pneumatolisi,
- Metamorfismo di contatto,
- Dinametamorfismo o metamorfismo regionale,
- Carbonizzazione estrema di organismi vegetali.

Il termine “*segregazione*” indica l'accumulo di particolari minerali del magma, massa fusa ad alta temperatura, nelle rocce. Queste si formano in seguito alla fusione, al raffreddamento e alla consolidazione del magma stesso. Le concentrazioni minerali possono rappresentare la maggior parte della componente rocciosa, motivo per cui formano giacimenti di segregazione magmatica.

La *pneumatolisi* avviene nella fase di solidificazione del magma. Il risultato è la realizzazione di rocce “alterate”, o trasformati dal punto di vista chimico-fisico, dai gas emessi dal magma.

In entrambi i casi, la grafite è il risultato dell'unione di sostanze chimiche, come l'acido carbonico (H_2CO_3) e il monossido di carbonio (CO), con materia di origine organica vegetale o animale. L'acido carbonico (H_2CO_3) e il monossido di carbonio (CO) vengono catturati e dislocati dalle correnti gassose del magma nei giacimenti carboniosi di origine organica vegetale o animale.

Il *metamorfismo* è un processo geologico che ha luogo nella litosfera. Le rocce metamorfiche hanno come precursore rocce vulcaniche o sedimentarie, sottoposte a pressioni e temperature molto alte. Tale fenomeno si distingue in:

- *Metamorfismo di contatto*,
- *Metamorfismo regionale*.

La grafite sorta per *metamorfismo di contatto* è dovuta dal contatto del magma risalente in superficie con sostanze carboniose sedimentarie preesistente. L'alta temperatura e la bassa pressione del magma induce una modificazione mineralogica delle rocce superficiali.

Il *metamorfismo regionale*, o *dinametamorfismo*, si manifesta nella litosfera. Essa prevede lo spostamento di rocce sedimentarie o magmatiche a causa di alte temperature e pressioni. Il movimento delle rocce prevede una loro alterazione mineralogica. L'azione di sprofondamento non è infinito e si conclude nel momento in cui le rocce subiscono la totale fusione. Simile al primo caso, la grafite è il risultato della trasformazione delle sostanze carboniose sedimentarie preesistente, dovute dalle forti pressioni delle placche terrestri in movimento.

La *carbonizzazione*, nota anche come carbogenesi o carbonificazione, è alla base della creazione del carbon fossile, un combustibile naturale. Nel codesto processo di trasformazione vengono coinvolte specie batteriche anaerobiche, impegnate nella sottrazione graduale di idrogeno, ossigeno e azoto dal materiale di origine organico, come ad esempio il legno. Ne derivano sostanze con un contenuto di carbonio importante. La grafite rappresenta il massimo stato di carbogenesi. Tutti gli

elementi chimici citati precedentemente sono stati completamente eliminati per dare origine ad una sostanza di carbonio allo stato puro.

La seguente sezione è dedicata ad un approfondimento relativo alla conformazione interna terrestre. Allo scopo di una migliore comprensione, si reputa fondamentale consultare una raffigurazione visiva della Terra, accompagnata da una leggenda esplicativa delle sue componenti.

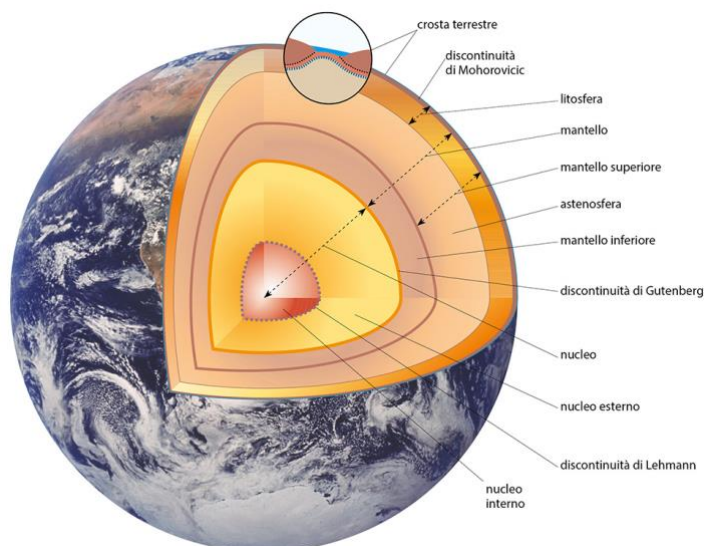


Fig. 10 - Struttura della terra

La suddivisione della parte interna terrestre avviene solitamente in tre strati diversi tra loro sia chimicamente che fisicamente: *litosfera*, *mantello* e *nucleo*. La crosta è la parte più superficiale del pianeta. Il mantello è lo strato intermedio, e il nucleo è la regione più interna.

La crosta presenta variazioni di spessore: massima nelle zone delle terre emerse e minima sul fondo degli oceani. Si distingue, infatti, in crosta *continentale* e *oceanica*. La *crosta continentale* presenta una composizione stratificata. La parte più esterna prevede la presenza di rocce acide e sedimenti, quella interna di rocce magmatiche, sedimentarie e metamorfiche. La *crosta oceanica* è strutturata da rocce basiche, magmatiche, vulcaniche e sedimenti.

Lo spessore medio della crosta è di 40 chilometri, ma varia da 5 chilometri al di sotto delle fosse oceaniche fino ai 60 chilometri in corrispondenza delle catene montuose. La densità media della crosta (2,8) rappresenta l'1% della massa terrestre.

La crosta è separata dal mantello esterno grazie ad una superficie di discontinuità, nota come la discontinuità di Mohorovicic. Il termine “discontinuità” si riferisce ad una delimitazione dei diversi strati terrestri.

Lo spessore del mantello rappresenta il 67% dello spessore totale degli strati interni della Terra. Esso è formato da rocce ricche di silicio (Si) e magnesio (Mg). È dato dalla sovrapposizione del *mantello superiore* e *mantello inferiore*. L'insieme di crosta e di mantello superiore è chiamato litosfera. (WeSchool, La struttura interna della Terra: descrizione)

La litosfera è la parte più rigida del pianeta Terra. (Educalingo, Litosfera - Significato e sinonimi di litosfera nel dizionario italiano) Comprende la crosta terrestre e la porzione del mantello esterno, fino all'astenosfera, la quale mantiene un comportamento elastico. La litosfera viene ulteriormente suddivisa in: litosfera oceanica (crosta oceanica) e la litosfera continentale (crosta continentale). La litosfera oceanica è spessa fra i 100 e i 150 km circa (al di sotto delle dorsali oceaniche non è più spessa della crosta). La litosfera continentale ha uno spessore che varia dai 40 ai 200 km. La zona più superficiale è la tipica crosta e raggiunge dai 30 ai 50 km. (Wikipedia, Litosfera, 2023)

Sotto la litosfera si estende l'astenosfera, mossa da basse velocità. Il suo nome deriva dalle onde sismiche, che in questo strato subiscono dei rallentamenti a causa della densità plastica della materia. Le differenze tra la litosfera e l'astenosfera sono legate allo stato fisico anziché alla composizione chimica. Le rocce astenosferiche, dello stesso tipo rispetto a quelle litosferiche, sono allo stato parzialmente fuso. (Educalingo, Litosfera - Significato e sinonimi di litosfera nel dizionario italiano)

Sotto l'astenosfera è situata la mesosfera, dove la materia è organizzata in strutture cristalline ed è rigida. Lo strato più inferiore del mantello si differenzia per la composizione chimica in quanto è caratterizzato da una massiccia presenza di ossidi ferri, più densi dei materiali incontrati negli strati precedenti. Gli ossidi ferri sono la forma ossidata del ferro e del magnesio, minerali di cui sono ricche le rocce magmatiche.

Tra il mantello e la parte più interna della Terra si estende una seconda superficie di discontinuità, denominata discontinuità di Gutenberg. Al di sotto di essa è collocato il nucleo della Terra.

Il nucleo terrestre occupa il 16% del volume totale terrestre, ha un raggio di circa 3500 chilometri e raggiunge una temperatura di 5000-6000°C. Al suo interno è presente una superficie di discontinuità, la discontinuità di Lehmann, che ne distingue i due strati. Il primo, il *nucleo esterno*, è composto principalmente da nichel (Ni), ferro (Fe), silicio (Si) e zolfo (S). Esso si comporta come un fluido. Il secondo, il *nucleo interno*, è formato da nichel (Ni) e ferro (Fe). È rigido e solido.

In seguito all'apprendimento della conformazione interna terrestre, vengono determinate le tipologie della grafite naturale.

La grafite naturale viene classificata in base alla sua forma. Si ottengono generalmente tre gruppi:

- Grafite a scaglie, o cristallo a fiocco ("*flake graphite*");
- Grafite a grumi, o venosa ("*vein graphite*");
- Grafite amorfa cristallina ("*amorphous crystalline graphite*").

Ciascun gruppo possiede delle proprietà chimico-fisiche peculiari, origini e uso diversi.

Grafite a scaglie, o a cristallo a fiocco (“flake graphite”)

La *grafite a scaglie* si presenta sotto forma di lastre piatte dai bordi angolari o esagonali. Può essere trovata nelle rocce metamorfiche, come il calcare, gli scisti e lo gneiss in Paesi come il Canada, il Brasile, il Madagascar, lo Zimbabwe, la Germania, la Norvegia, l’Ucraina, la Russia, la Cina e l’India. La concentrazione della grafite a scaglie, distribuita uniformemente in sacche o lungo il minerale, è bassa (5-40%). La sua purezza viene incrementata grazie alla flottazione con schiuma (“*froth flotation*”), un processo di separazione selettiva di sostanze idrofobiche o idrofilliche. La grafite “flottata” ha un alto contenuto di grafite: il valore si aggira intorno ai 80-90%. Questo tipo di grafite è ideale per l’estrazione del **grafene**.

Il mercato ha standardizzato le dimensioni dei fiocchi di grafite per i svariati usi:

- Scaglie jumbo (“*Jumbo flake*”): +35 mesh o +500 micron,
- Fiocco grande (“*Large flake*”): da -35 mesh fino 50 mesh o da -300 micron fino 500 micron,
- Fiocco medio: (“*Medium flake*”) da -50 mesh fino 80 mesh o da -150 micron fino 300 micron,
- Fiocco fine (“*Fine flake*”): -80 mesh e più fine.

I mesh, o materiali a maglia, sono una unità di misura anglosassone particolarmente nota in Cina ed India. Viene utilizzata per descrivere le particelle di dimensioni minuscole, riferendosi al pollice. Un pollice, unità di misura di lunghezza del Sistema imperiale, vale 0,0254 metri (quanto previsto dal Sistema Internazionale). Talvolta, alla dimensione della maglia (mesh) di un prodotto viene attribuito un segno negativo (-) o positivo (+). I segni indicano che le particelle sono più piccole (-) o più grandi (+) rispetto alla maglia del setaccio con cui sono state analizzate. Ad esempio, un prodotto di -100 mesh conterrebbe solo particelle che sono passate attraverso un setaccio da 100 mesh. Le dimensioni del setaccio sono generalmente regolate da standard. I setacci sono standardizzati dalle norme internazionali ISO 565:1990 e ISO 3310-1:2016, europea EN 933-1:2012 e statunitense ASTM E11:22. Il setaccio è dotato di una rete metallica in acciaio o altri metalli. La sua maglia è a trama larga, o al contrario dai fori ravvicinati. Le particelle di un materiale granulare vengono setacciate e poi analizzate per comprendere la loro

dimensione. Il micron (μm), o micrometro, è una unità di misura definita come un milionesimo di metro (1×10^{-6} metri), circa un venticinque millesimo di pollice ($3,94 \times 10^{-5}$ μIn).

I produttori prediligono convenzionalmente i fiocchi di grafite superiori a 80 mesh (177 μm), così come quelli di circa +35 mesh (+500 μm) e +50 mesh (+297 μm). Tale scelta si basa sull'efficienza del processo successivo di flottazione. Focchi dalle dimensioni citate consentono l'ottenimento di un livello di purezza adatto alle esigenze del mercato.

Classificazione

La grafite a scaglie può essere classificata in base al contenuto di carbonio:

- I. Grafite a scaglie di alta purezza ($\geq 99,99\%$), utilizzata come lubrificante, materiale di guarnizione e di costruzione di reattori nucleari;
- II. Grafite a scaglie ad alto contenuto di carbonio (94,00-99,00%), impiegata come materiale di riempimento, di rivestimento e lubrificante. È inoltre una materia prima refrattaria, quindi resistente ad alte temperature, nella produzione di batterie, matite e prodotti elettronici.
- III. Grafite a medio contenuto di carbonio (80-93%), nota nella realizzazione di materiali refrattari, di matite, batterie, coloranti e crogioli;
- IV. Grafite a basso contenuto di carbonio (50-75%), riscontrata come additivo all'interno di materiali dediti alla colata, ossia un procedimento di stampaggio di un liquido.

La grafite a scaglie si presenta, inoltre, sotto forma di grafite espandibile, di micropolveri e di emulsione.

La micropolvere è la usuale conformazione della grafite in seguito alla sua purificazione. Le sue proprietà sono le seguenti:

- Alta resistenza all'ossidazione;
- Alta conducibilità elettrica;
- Alta conducibilità termica;
- Ottima adesione ad altri materiali.

Viene impiegata come lubrificante nell'industria metallurgica, elettrochimica e plastica.

La grafite espandibile deriva dal trattamento della grafite a scaglie in una soluzione di acido e di un agente ossidante (v. Paragrafo successivo).

La grafite espandibile detiene proprietà fisiche e chimiche uniche, quali:

- Elevata conducibilità elettrica;
- Elevata conducibilità termica;
- Permeabilità magnetica;
- Proprietà catalitiche.

A seconda della quantità di acido solforico impiegata, la grafite espandibile si suddivide in grafite espandibile solforosa (quantità zolfo $\geq 0.120\%$) e grafite espandibile a basso contenuto di zolfo (quantità zolfo $< 0.120\%$).

L'emulsione di grafite è un colloide, ossia "[...] *sistema costituito dalla dispersione di una sostanza colloidale solida (S), liquida (L) o gassosa (fase dispersa) in un'altra (fase disperdente) anch'essa allo stato solido, liquido o gassoso.*" (Enciclopedia Treccani, Stato colloidale)

L'emulsione di grafite vede un ampio impiego nelle fonderie e si distingue in emulsione di forgiatura, emulsione di grafite a base solvente ed emulsione di grafite a base d'acqua. Detiene proprietà ottimali di resistenza ad alte temperature, adesione ad altri materiali e stabilità chimica.

Tab. I - Composizione chimica e mineralogica della grafite a scaglie

Nomenclatura	Formula	Quantità (%)
Birnessite	$K_{0.27}(Mn_{0.98}O_2)(H_2O)_{0.53}$	1
Grafite	C	3
Anatasio	TiO ₂	4
Quarzo	SiO ₂	4
Eucryptite	LiAlSiO ₄	5
Lipscombite	$Fe_{1.176}(PO_4)(OH)_{0.57}(H_2O)_{0.43}$	8
Calcite	CaCO ₃	75

La birnessite rappresenta la specie principale mineralogica di manganese presente sulla Terra. È un aggregato di polvere a grana fine. È riscontrato nel suolo, all'interno dei sedimenti, nei rivestimenti rocciosi e nel fondale marino. La birnessite è un solido dalla struttura complessa, per cui è difficile analizzarlo dal punto di vista chimico-fisico. È nota la classificazione della birnessite in birnessite triciclica ed esagonale, ciascuna delle quali presenta una propria peculiarità. È anche riscontrata la natura di semiconduttore di tale minerale. La sua conduttibilità elettrica dipende dalla temperatura.

La **grafite** è un minerale altamente idrofobico. Affinché la sua estrazione sia ottimale, è indispensabile scegliere un minerale con una percentuale grafitica non inferiore al 2% e non superiore al 25%. Questo valore permette di ottenere un alto grado di grafite, il quale può superare il 90% alla fine del processo.

L'anatasio è un cristallo piccolo e bruno dalla forma di un ottaedro. È insolubile in acqua, ma facilmente sfaldabile. Giace in depositi alluvionali sedimentari oppure si associa ad altri minerali, come il quarzo.

Il quarzo è un minerale particolarmente diffuso in natura. È nota sin dall'antichità ed è protagonista di numerosi miti. La sua struttura cristallina è simile ad un tetraedro. È estratta dalle rocce sedimentarie, magmatiche e metamorfiche. È insolubile all'acqua, dura e resistente alla degradazione chimica indotta dagli agenti atmosferici e dalla maggior parte degli acidi.

L'eucryptite è un cristallo minuscolo trigonale. La lipscombite è un microminerale cristallino tetragonale, rinvenuto nei siti colpiti da meteoriti. La calcite è un minerale dalla forma trigonale. Giace nelle rocce sedimentarie, magmatiche, metamorfiche. È duro, insolubile in acqua distillata (dH_2O) e solubile in acqua frizzante (H_2CO_3). L'acqua distillata è privata di microorganismi, sali minerali e gas disciolti.

Uso

La grafite a scaglie ha un ruolo fondamentale nell'industria elettrochimica. È riscontrata nelle batterie redox al vanadio, così come nelle pile a combustibile, negli accumulatori agli ioni di litio e nei reattori nucleari modulari pebble bed.

Batteria redox al vanadio

Una batteria redox al vanadio è un sistema complesso, realizzato in vanadio, che sfrutta la ossidoriduzione per l'accumulo, l'immagazzinamento e la generazione di energia elettrica.

Il vanadio (V) è un elemento chimico del V gruppo della tavola periodica dei metalli di transizione. È un metallo dall'aspetto grigio-argenteo, duttile e raro in natura. Viene scoperto nel XIX secolo sul suolo spagnolo sotto forma di un minerale

ricoperto da uno strato di ossido. Quest'ultimo è un composto, realizzato in seguito all'esposizione e all'interazione di un determinato elemento con l'ossigeno. In questo caso, l'ossido protegge il metallo, custodito all'interno del minerale, da eventuali alterazioni atmosferiche. A causa delle sue proprietà, come l'alta resistenza alla corrosione, la predisposizione all'ossidazione, il comportamento intermedio da acido e basico, il vanadio viene usato:

- Nelle leghe ferro-vanadio o di acciaio,
- Come catalizzatore per la produzione di determinate sostanze chimiche, tra cui l'acido solforico (H_2SO_4),
- Nell'industria elettrochimica, in particolare nella realizzazione di batterie di flusso redox.

L'ossidazione (redox) è una reazione chimica tra due specie chimiche durante la quale avviene un passaggio di elettroni tra le due specie chimiche. La variazione del numero di elettroni, acquisiti o ceduti, induce la riduzione (nel primo caso) e l'ossidazione (nel secondo caso) delle due specie chimiche. L'ossidazione prende luogo nel momento in cui un atomo cede elettroni. La sua carica e il numero di ossidazione diventano positivi. Il numero di ossidazione è dato dal numero di elettroni di valenza rimasti in seguito alla perdita di elettroni. In particolare, viene ricavato sottraendo al numero di valenza di un determinato elemento il numero di elettroni rimanenti da una interazione. Il numero di valenza è il numero di elettroni di un atomo impiegati nella formazione di un legame.

Al contrario, con la riduzione un atomo acquista elettroni. La sua carica e il numero di ossidazione sono negativi. La specie chimica ridotta prende nome di "ossidante", in quanto induce l'ossidazione e la perdita di elettroni di una seconda specie. Il "riducente" è la specie ossidata e privata dei propri elettroni.

Una batteria redox al vanadio è un sistema complesso. È costituito da una serie di celle connessa ad un serbatoio. Le celle, collegate tra di esse in serie o parallelamente, ospitano degli elettrodi inerti in vanadio. All'interno del serbatoio sono versate soluzioni ossidanti e riducenti. L'elettrodo è un apparecchio dedito al trasporto di corrente elettrica.

Gli elettrodi inerti di ciascuna cella sono separati da una membrana a scambio protonico. La membrana di questo tipo è una componente semipermeabile, quindi

selettiva, dedita alla conduzione di protoni, particelle subatomiche dalla carica positiva. Negli ultimi anni, alla membrana viene associato un feltro di carbone vetroso e grafite con lo scopo di ottimizzare i tempi di reazione e di produzione di energia elettrica. La grafite funge infatti da accumulatore di corrente grazie al suo alto coefficiente di conducibilità elettrica.

Le soluzioni vengono immerse nelle celle, dove avviene la reazione chimica. Gli ioni attraversano la membrana, dirigendosi verso il polo positivo, l'anodo, o il polo negativo, il catodo. Nell'anodo si manifesta l'ossidazione, mentre nel catodo la riduzione.

Pila a combustibile

La pila a combustibile converte direttamente l'energia chimica in elettrica. Detiene una struttura simile a quella di una batteria. È infatti realizzata da svariate celle, disposte in serie tra di loro. All'interno di ciascuna cella sono presenti due elettrodi di carica diversa. L'anodo, l'elettrodo positivo, è separato dal catodo, l'elettrodo negativo grazie ad un elettrolita. L'elettrolita è una sostanza che subisce variazioni, se inserita in una soluzione. Essa si dissocia in ioni di carica opposta.

Attraverso due pompe indipendenti, vengono immessi idrogeno (H_2) e l'ossigeno (O_2) nella cella. La loro interazione da origine all'acqua (H_2O). Gli elettrodi, uno colpito dall'idrogeno e l'altro dall'ossigeno, genera corrente elettrica continua. La trasformazione chimica induce la produzione di calore, il quale può essere riciclato o disperso in un radiatore. Il radiatore è un apparecchio di riscaldamento di un ambiente (in questo specifico caso). In commercio sono presenti svariate tipologie di pile a combustibile, le quali sfruttano membrane e sostanze chimiche diverse. In particolare, la grafite a scaglie viene usata come un materiale di conduzione elettrica all'interno degli elettrodi. Le sue caratteristiche migliorano la conduttività termoelettrica e la resistenza a lunghi processi di conversione di energia.

Le pile a combustibili sono impiegate nell'industria elettrica, elettronica e veicolare. Sono presenti nei sistemi di stoccaggio e produzione di energia elettrica, all'interno di telefoni cellulari e automobili.

Accumulatore agli ioni di litio

L'accumulatore, o la batteria, agli ioni di litio ("*Lithium Ion Batteries*", *LIB*) è un apparecchio elettrochimico "secondario". Si tratta di un generatore di energia

ricaricabile. Al contrario, l'accumulatore "primario" non prevede la possibilità di acquisire carica una seconda volta.

La sua ideazione risale alla seconda metà del Novecento da parte di egregi scienziati, quali John Goodenough, Stanley Whittingham, Akira Yoshino e altri. In particolare, nel 2019 i tre hanno ricevuto il Premio Nobel per la chimica per aver inventato le batterie agli ioni di litio.

Nel 1991, due industrie giapponesi (Sony Corporation e Asahi Kasei Corporation) le hanno rilasciato nel mercato. Il loro successo è stato immediato. Le proprietà delle batterie agli ioni di litio hanno rivoluzionato l'industria elettrica, militare, aerospaziale.

L'accumulatore agli ioni di litio si basa sul processo di riduzione del litio per la generazione di energia elettrica. Il litio (Li) è un elemento chimico del I gruppo dei metalli alcalini. È un metallo malleabile facilmente ossidabile e particolarmente reattivo. La sua energia di ionizzazione e l'affinità elettronica sono tra le più alte dell'intera tavola periodica. L'energia di ionizzazione indica l'energia minima necessaria per allontanare un elettrone di valenza dal guscio esterno. L'affinità elettronica è l'energia rilasciata o assorbita da un atomo nel momento in cui acquisisce o cede un elettrone. In concomitanza con quanto trattato, la riduzione è una reazione chimica che permette ad una specie di acquisire elettroni, assumendo una carica elettronica e un numero di ossidazione negativi.

La batteria è costituita da una cella contenente due elettrodi di poli avversi isolati da un separatore. Il catodo (negativo) è realizzato in ossido di metalli di transizione, quali, l'ossido di litio e cobalto (LiCoO_2), il fosfato al litio e ferro (LiFePO_4) e l'ossido di litio e manganese (LiMn_2O_4). L'anodo (positivo) è generalmente in grafite. Il separatore è un tessuto particolarmente flessibile. La sua installazione impedisce il generarsi di cortocircuiti interni. Il cortocircuito consente ad una carica elettrica di viaggiare su una traiettoria non propria. L'impedenza elettrica del separatore, ossia la sua tendenza di opporsi al passaggio di una carica elettrica, è nulla o trascurabile. Di conseguenza, la corrente generata all'interno del circuito è eccessiva. Al sistema appartiene anche un elettrolita portatore di carica. La sua presenza favorisce il movimento continuo degli ioni a litio, che sta alla base del funzionamento stesso della batteria. Gli elettroliti più comuni sono il polivinilidene-fluoruro (PVDF) o il fluoruro di polivinilidene-esafuoropropene.

Le batterie conferiscono energia ad un dispositivo, scaricandosi. Durante l'impiego di un apparecchio elettronico a batterie agli ioni in litio, ciascun atomo di litio migra dall'anodo positivo al catodo negativo, attraversando l'elettrolita e il separatore. Con la conseguente ricarica, gli ioni di litio passano nuovamente dal catodo negativo all'anodo positivo. Qui gli elettroni vengono immagazzinati dalla grafite, la quale risulta un ottimo materiale per l'accumulo di energia elettrica. La distribuzione degli elettroni nel lattice di grafite prende nome di intercalazione. L'anodo viene caricato omogeneamente.

L'accumulatore agli ioni di litio vede una larga distribuzione nel campo elettrotecnico, come la produzione di dispositivi cellulari, veicoli elettrici, ecc.

Reattore nucleare modulare pebble bed

Il reattore nucleare modulare pebble bed (PBMR) è un reattore nucleare a fissione sperimentale in fase di studio. La sua funzione sarebbe la generazione di calore.

La reazione di fissione nucleare prenderebbe posto in un reattore verticale a pressione. Le sue pareti interne sarebbero in grafite, in quanto essa rifletterebbe i neutroni. Nel reattore sarebbe presente un cilindro metallico con sfere di grafite. Ciascuna sfera è costituita da sfere più piccole di ossido di uranio (UO_2), il quale fungerebbe da combustibile della reazione. Le microsfele in ossido di uranio sarebbero rivestite da più strati di carbonio poroso, di carburo di silicio (SiC) e di grafite pirolitica. Quest'ultima rallenterebbe i neutroni, aumentando il numero di fissione nucleare.

Nel reattore verrebbe immesso un fluido refrigerante a base di elio (He). Il suo moto sarebbe lineare dall'alto verso il basso del reattore. La temperatura di entrata dell'elio sarebbe pari a $250^{\circ}C$ e quello in uscita a $750^{\circ}C$ circa. L'elio migrerebbe poi in una turbina a gas oppure riscalderebbe un recipiente d'acqua. Durante il riscaldamento dell'acqua, i vapori generati si muoverebbero in una turbina a vapore dedita alla generazione di energia elettrica. Nella turbina a gas la produzione di energia sarebbe diretta.

Il movimento delle sfere di combustibile sarebbe influenzato dal passaggio dell'elio. Esse, spinte verso il basso, scenderebbero dal cilindro metallico per essere rimesse nel sistema per un massimo di dieci volte. La vita della sfera nel reattore sarebbe di circa cento giorni. Il continuo riciclo giornaliero renderebbe la fissazione nucleare continua.

Rispetto a quanto citato precedentemente, il meccanismo è ancora in fase di valutazione, per cui i dati ricavati sarebbero generici.

Si ricorda che la fissione nucleare è un processo complesso di disintegrazione nucleare. Atomi pesanti, quali l'uranio (U) e il torio (Th), vengono colpiti da neutroni, ossia una particella subatomica con carica neutrale. Tale procedimento induce la loro frammentazione in due parti di carica positiva e di neutroni, i quali inducono una ulteriore fissione, e quindi una reazione a catena.

Grafite a grumi, o venosa (“vein graphite”)

La grafite a grumi, venosa, Plumbago o Ceylon è la più rara tipologia di grafite presente al mondo. Nonostante sia riscontrata in più parti del pianeta, per motivi economici viene estratta solamente nell'isola Sri Lanka. Il termine Ceylon si riferisce alla denominazione precedente dello Stato di Sri Lanka, ossia Dominion Ceylon (dal 1948, anno in cui divenne indipendente dal Regno Unito, al 1978). La sua denominazione deriva dal modo in cui viene riscontrata, ossia all'interno di fessure o vene di rocce magmatiche. Tuttora non vi è una certezza assoluta a proposito la sua genesi mineralogica. Tuttavia, si presuppone derivi dal metamorfismo regionale, un processo di alterazione di rocce sedimentarie e magmatiche dal movimento delle placche terrestre della litosfera. Le rocce sono sottoposte ad alte pressioni, temperature e scosse fino alla loro totale fusione. Il magma risultante, emerso in superficie, si raffredda e si solidifica, dando origine alla pegmatite. La pegmatite è una roccia ignea vulcanica a grana grossa. Si forma in seguito al raffreddamento e alla solidificazione del magma. Durante il processo vengono emanati fluidi pegmatitici sotterranei che possono entrare in contatto con siti carboniosi preesistenti. I fluidi pegmatitici si isolano dal magma per la loro insolubilità e il carattere erosivo. Le rocce formatesi incorporano il carbonio solido grafitico, trasportandolo in superficie. Qui esse sono sottoposte alla frammentazione e ad un ulteriore fenomeno di “precipitazione”. Il carbonio grafitico si separa dalla fase fluida della roccia per azione di condizioni, quali la temperatura e pressione. Esso si colloca sulle crepe della roccia ospitante, riempiendola e formando depositi di grafite a grumi. È importante sottolineare l'indipendenza della grafite a grumi, la quale non si mescola né si associa ad altre componenti.

Un'altra teoria ipotizza invece un probabile collegamento tra la formazione di grafite a grumi e la carbogenesi di tessuti vegetali. L'esposizione dei fossili a determinati fattori, tra cui il contatto con l'aria, elevate pressioni e temperature, induce la perdita di ossigeno (O), azoto (N), idrogeno (H) e quindi l'aumento di carbonio (C). Uno dei risultati è l'origine di grafite pura.

Infine, non si esclude nemmeno la possibilità che la grafite venosa sia il risultato di un continuo processo di modificazione dei depositi di petrolio greggio, sottoposti ad alte temperature e pressioni per un lungo periodo temporale.

La grafite venosa ha una morfologia che varia da particelle fini a forma di fiocco e ago a componenti granulosi o grumosi medio-grandi. Le dimensioni vanno da qualche micron a blocchi di oltre due metri di spessore.

La concentrazione, così come la purezza del minerale, sono alte a causa della sua formazione, che sia la precipitazione di carbonio grafítico da un fluido geologico roccioso o da zone ricche di petrolio greggio. Esse raggiungono valori superiori al 90% fino al 99,5%. L'estrazione della grafite a grumi segue la prassi convenzionale citata nel paragrafo precedente relativo alla grafite a scaglie.

Classificazione

A livello industriale, la grafite a grumi viene distinta in base alla sua purezza e alle sue dimensioni. Viene frantumata in polvere fine di 3 micrometri oppure in grumi di 8 centimetri.

Tab. II - Composizione chimica e mineralogica della grafite a grumi

Nomenclatura	Formula	Quantità
Carbonio	C	97-99+%
Cenere	/	1-2,5%
Matrice organica volatile	/	<0,25%
Acqua	H ₂ O	<0,5%

Con quanto già dichiarato, la grafite venosa è la forma più pura di grafite al mondo. La roccia di deposizione contiene una concentrazione di grafite superiore al 90%. Le rielaborazioni, quali la flottazione a schiuma in colonna, la purificazione chimica, ecc., possono conferire l'ottenimento di un prodotto con la concentrazione di grafite pari a +99%.

Uso

Vite le sue peculiarità, la grafite venosa viene impiegata fundamentalmente nella produzione di accumulatori agli ioni di litio, di spazzole in carbonio, di materiali refrattari, di lubrificanti, di materiale polverulento metallico e plastico.

Accumulatore agli ioni di litio

L'accumulatore, o la batteria, agli ioni di litio ("*Lithium Ion Batteries*", *LIB*) è un apparecchio elettrochimico "secondario". Si tratta di un generatore di energia ricaricabile. Al contrario, l'accumulatore "primario" non prevede la possibilità di acquisire carica una seconda volta.

La sua ideazione risale alla seconda metà del Novecento da parte di egregi scienziati, quali John Goodenough, Stanley Whittingham, Akira Yoshino e altri. In particolare, nel 2019 i tre hanno ricevuto il Premio Nobel per la chimica per aver inventato le batterie agli ioni di litio.

Nel 1991, due industrie giapponesi (Sony Corporation e Asahi Kasei Corporation) le hanno rilasciato nel mercato. Il loro successo è stato immediato. Le proprietà

delle batterie agli ioni di litio hanno rivoluzionato l'industria elettrica, militare, aerospaziale.

L'accumulatore agli ioni di litio si basa sul processo di riduzione del litio per la generazione di energia elettrica. Il litio (Li) è un elemento chimico del I gruppo dei metalli alcalini. È un metallo malleabile facilmente ossidabile e particolarmente reattivo. La sua energia di ionizzazione e l'affinità elettronica sono tra le più alte dell'intera tavola periodica. L'energia di ionizzazione indica l'energia minima necessaria per allontanare un elettrone di valenza dal guscio esterno. L'affinità elettronica è l'energia rilasciata o assorbita da un atomo nel momento in cui acquisisce o cede un elettrone. In concomitanza con quanto trattato, la riduzione è una reazione chimica che permette ad una specie di acquisire elettroni, assumendo una carica elettronica e un numero di ossidazione negativi.

La batteria è costituita da una cella contenente due elettrodi di poli avversi isolati da un separatore. Il catodo (negativo) è realizzato in ossido di metalli di transizione, quali, l'ossido di litio e cobalto (LiCoO_2), il fosfato al litio e ferro (LiFePO_4) e l'ossido di litio e manganese (LiMn_2O_4). L'anodo (positivo) è generalmente in grafite. Il separatore è un tessuto particolarmente flessibile. La sua installazione impedisce il generarsi di cortocircuiti interni. Il cortocircuito consente ad una carica elettrica di viaggiare su una traiettoria non propria. L'impedenza elettrica del separatore, ossia la sua tendenza di opporsi al passaggio di una carica elettrica, è nulla o trascurabile. Di conseguenza, la corrente generata all'interno del circuito è eccessiva. Al sistema appartiene anche un elettrolita portatore di carica. La sua presenza favorisce il movimento continuo degli ioni a litio, che sta alla base del funzionamento stesso della batteria. Gli elettroliti più comuni sono il polivinilidene-fluoruro (PVDF) o il fluoruro di polivinilidene-esafuoropropene.

Le batterie conferiscono energia ad un dispositivo, scaricandosi. Durante l'impiego di un apparecchio elettronico a batterie agli ioni in litio, ciascun atomo di litio migra dall'anodo positivo al catodo negativo, attraversando l'elettrolita e il separatore. Con la conseguente ricarica, gli ioni di litio passano nuovamente dal catodo negativo all'anodo positivo. Qui gli elettroni vengono immagazzinati dalla grafite, la quale risulta un ottimo materiale per l'accumulo di energia elettrica. La

distribuzione degli elettroni nel latice di grafite prende nome di intercalazione. L'anodo viene caricato omogeneamente.

L'accumulatore agli ioni di litio vede una larga distribuzione nel campo elettrotecnico, come la produzione di dispositivi cellulari, veicoli elettrici, ecc.

Spazzola in carbonio

La spazzola è un dispositivo elettrico parte integrante di un motore. La spazzola funge da trasmettitore di energia elettrica tra il motore e la parte rotante di un sistema di razione di un apparecchio. È presente nei motori elettrici di tanti dispositivi, quali autoveicoli ed elettro-utensili, così come in macchine di generazione di energia elettrica.

Le spazzole sono realizzate in carbone oppure in carbon-rame a seconda delle proprietà che si vuole conferire all'apparecchio. Il carbone è un materiale economico dalla breve durata e impiegato su larga scala nella produzione di utensili elettronici. Il carbon-rame è invece più costoso, pregiato e favorito per le macchine complesse di una certa portata.

La composizione e la quantità dei componenti dipendono dal tipo di spazzola prodotto. La grafite adoperata per le spazzole si suddivide in quattro tipologie:

- a. Grafite venosa, prediletta per le proprietà termoelettriche;
- b. Pirografite, dalla performance eccellente e lungo termine anche in condizioni pregevoli di alta temperatura o bassa umidità;
- c. Miscela in grafite venosa e metallo (rame, argento e piombo), la quale è nota per la sua bassa resistività alla corrente elettrica,
- d. Coke di carbonio grafitizzato, ossia il materiale più antico nella manifattura di spazzole in carbonio. Sono riscontrate perlopiù nei macchinari datati, perché sono di difficile applicazione nell'elettrotecnica odierna. Oppongono infatti resistenza ad alte correnti elettriche, di cui sono invece capaci le macchine performanti dei giorni attuali.

Ciascun materiale conferisce la proprietà desiderata dal produttore.

Il rame è un elemento chimico appartenente al gruppo dei metalli di transizione. È presente in natura come minerale all'interno di rocce sedimentarie. Depositi di rame

sono distribuiti in tutto il mondo: Cile, Perù, Stati Uniti, Polonia, Russia, Cina, Australia, Repubblica Democratica del Congo, Zambia e così via. Viene denominato “oro rosso” sia per il suo aspetto rossastro sia per le sue proprietà, note e sfruttate sin dall’antichità. Svareti reperti storici testimoniano il suo impiego millenario risalente a circa diecimila anni a.C. Il rame possiede alte conducibilità elettrica e termica, elevata resistenza alla corrosione, batteriostaticità, malleabilità e carattere non magnetico. Viene applicato nell’industria elettrica, edile e calorifica.

La grafite venosa e il rame sono polverizzati, uniti e tenuti assieme da leganti, come i fenoli (C_6H_6O), la resina e la pece. L’aggiunta di codesti materiali influenzano il potenziale rendimento della spazzola e il processo della sua produzione. Essi possono ostacolare la fase di fusione della miscela, così come la velocità di raffreddamento oppure aumentarne la viscosità, impendendo così di lavorare il tutto. Per impedire eventuali eventi spiacevoli, vengono conglobati additivi specifici e lubrificanti, come il solfuro di molibdeno (MoS_2) e il bisolfuro di tungsteno (WS_2).

I fenoli è un composto chimico aromatico di derivazione benzenica. È una sostanza tossica cancerogena, usato prevalentemente nella produzione della plastica, di coloranti e di farmaci. La sua presenza viene riscontrata anche nell’industria chimica sotto forma di reagente. È un solido solubile, cristallino. È prediletto come legante per le proprietà termoindurente e termoplastica, che conferisce alla materia con cui è stato mescolato. Il materiale risulta intanto rafforzato e duttile.

La resina include una vasta gamma di sostanze, naturali e artificiali, particolarmente viscosi. Sono specie chimiche solide, o raramente liquide, solubili in solventi grassi (liposolubili). Se naturali, provengono dalle piante, le quali la utilizzano come protezione in caso fosse attaccata da patogeni fungini. Le loro consistenze sono complesse e di difficile classificazione. A livello industriale, prevede molti usi, tra cui quello di legante. La resina è resistente a una moltitudine di sostanze chimica, all’acqua e all’abrasione.

La pece è un sottoprodotto della distillazione di catrame. Si presenta come un liquido nero viscoso e impermeabile. Le industrie metallurgica e della grafite la prediligono la pece per la sua compatibilità chimica con aggregati carboniosi di

diversa natura. Essa rafforza il materiale dal punto di vista meccanico e termico, conferendo inoltre proprietà refrattarie, di conduttibilità elettrica e di durabilità.

Il solfuro di molibdeno è un minerale grigio e oleoso. Viene usato principalmente come lubrificante, catalizzatore e precursore per la produzione di semiconduttori. Possiede un basso coefficiente di attrito, motivo per cui i suoi strati, legati dalle forze di van der Waals, si sfaldano facilmente.

Il bisolfuro di tungsteno è una sostanza chimica stratificata simile al solfuro di molibdeno. Quanto il suo simile viene usato come catalizzatore nella petrolchimica e lubrificante. Sia il bisolfuro di tungsteno sia il solfuro di molibdeno derivano da metalli di transizione. Sono particolarmente malleabili, duttili, ad alta conduttività elettrica e termica.

La miscela viene inserita in uno stampo di compressione. Una pressa meccanica o idraulica applica una pressione sufficiente per rimuovere l'aria dallo stampo, il quale viene poi sinterizzato, ossia sottoposto ad alte temperature. Un filo di rame, rivestito in argento, viene infilato nel blocco grezzo.

La spazzola viene quindi trattata teoricamente in un'atmosfera di idrogeno (H) e azoto (N) ad una temperatura di 1200°C. I leganti bruciano, mentre una struttura ordinata si forma tra gli atomi di carbonio, il rame e gli additivi. In base alle esigenze del produttore, la spazzola può subire una seconda lavorazione di impregnazione in oli, resina o grasso per migliorarne le prestazioni.

Materiale refrattario

Un materiale refrattario presenta una elevata e duratura resistenza ad alte temperature. La grafite viene aggiunta ad un altro materiale, come ad esempio nei mattoni di magnesite per il rivestimento di forni, per:

- Prevenire l'ossidazione;
- Dissipare il calore;
- Conferire resistenza ad elevate temperature;
- Garantire una durata nel tempo del prodotto.

La grafite è una specie chimica inerte, dall'ottima conducibilità termica e resistenza all'ossidazione. Il suo punto di fusione raggiunge inoltre picchi superiori a 3500°C. Tali proprietà sono essenziali per la realizzazione di materiali refrattari.

La magnesite è un minerale sorta in seguito alla modificazione delle rocce ignee da parte dell'acqua. È usata principalmente come materiale refrattario per la creazione di altiforni, forni e inceneritori. Viene sottoposta ad una temperatura di 900°C in modo tale da perdere la propria reattività e da diventare inerte, caratteristica importante per i refrattari.

Materiale polverulento metallico

Negli ultimi anni si è verificata una crescente applicazione di polveri di grafite nell'industria automobilistica. Essa viene combinata a polveri in metallo per costituire le parti sinterizzate autolubrificanti, quali il pistone. La sinterizzazione è un processo in cui particelle polverose vengono sottoposte ad alte temperature con lo scopo di realizzare stampi compatti. La miscela viene riscaldata ad alte temperature, diventando un blocco compatto greggio. Lo strato di grafite si distribuisce sopra quello metallico, rivestendolo e formando una sorta di guarnizione autolubrificante. Il pistone è parte integrante di un motore a combustione. L'energia generata dalla combustione viene trasformata in lavoro meccanico dal pistone. Il lavoro meccanico viene trasmesso sotto forma di forma rotatoria all'albero motore da componenti specifici, gli spinotti e il fusto di biella. Lo spinotto è un cilindro in acciaio che unisce il pistone al fusto di biella. Il fusto di biella è un organo meccanico essenziale. La sua funzione si basa sulla trasformazione del moto rettilineo del pistone nel moto rotatorio dell'albero del motore. Durante il funzionamento del motore, dovuto al movimento "su e giù" del pistone (= 2000 giri al minuto o 33 corse al secondo ad una velocità di 10 metri al secondo ad una forza di 0,7 Newton), viene generato calore. La temperatura del pistone può raggiungere valori di 350°C circa, mentre quella di combustione 2000°C. L'incorporazione della grafite al suo interno, non solo lubrifica migliorandone la mobilità, ma ne aumenta anche la resistenza meccanica. Allo stesso tempo viene evitato il surriscaldamento del pistone grazie alla resilienza della grafite ad alte temperature e alla sua ottima conducibilità termica.

Materiale plastico

L'aggiunta di polvere di grafite venosa a materiali plastici è essenziale per il miglioramento della loro performance e durabilità. I prodotti a base di plastica e grafite sono più resistenti alle intemperie e condizioni sfavorevoli, quali l'alta temperatura, la corrosione e l'usura. La grafite è inoltre duttile e facilmente lavorabile dal costo contenuto. Seguono esempi in cui essa trova applicazione nell'industria plastica: imballaggi, contenitori, elementi plastici sottoposti ad elevate temperature ed elettrotecnica.

La grafite all'interno di imballaggi in plastica, dediti alla protezione da agenti atmosferici e all'esposizione negli ambienti esterni, conferisce una maggiore resistenza abrasiva. La plastica risulta meno fragile, per cui persiste per un lungo periodo in ambiente.

I contenitori di plastica destinati al contenimento di sostanze chimiche particolarmente corrosive possono deteriorarsi velocemente. Onde evitare questo fenomeno, vengono rafforzati da polveri di grafite.

Elementi in plastica impiegati in ambienti con temperature elevate possono subire danni, motivo per cui a loro viene incorporata la grafite. Quanto visto, il punto di fusione della grafite venosa è particolarmente alto e di conseguenza la sua presenza rallenterebbe la degradazione della plastica.

Qualora la plastica fosse parte integrante di un dispositivo elettrico, necessiterebbe di una componente dalla conducibilità elettrica alta. L'unione della plastica a nanoparticelle di grafite risulterebbe un'ottima soluzione per la realizzazione di rivestimenti di fili elettrici in plastica grafita.

Grafite amorfa cristallina (“amorphous crystalline graphite”)

La grafite amorfa, nota anche come grafite terrosa, fatica o microcristallina, è la tipologia di grafite a minor concentrazione di carbonio grafiteo e ad elevate quantità di impurità, quali ceneri. Il termine “amorfo”, di derivazione greca, significa “informe”. In riferimento ad un solido indica un *“particolare stato di aggregazione della materia, e precisamente lo stato di una sostanza solida che non abbia struttura cristallina: isotropa, quindi, rispetto a tutte le proprietà fisiche a livello macroscopico”*. (Enciclopedia Treccani, Aggregazioni di stati)

Teoricamente la grafite amorfa dovrebbe essere un minerale privo di un ordine interno atomico o molecolare. Le sue caratteristiche fisiche dovrebbero inoltre svilupparsi indipendentemente dalla direzione dall'orientamento delle particelle. Dovrebbe pertanto essere isotropa. Al contrario di quanto si ritiene, l'aggettivo sarebbe improprio, in quanto la struttura molecolare sarebbe cristallina. A differenza della grafite a scaglie e venosa, le quali sono facilmente visibili all'occhio umano, e quindi euedriche, la grafite amorfa è anedrica. È un cristallo granuloso priva di facce ben sviluppate. Ciononostante, sarebbe comunque presente una minima componente strutturale cristallina. La grafite amorfa si presenta come microparticelle cristalline all'interno di sedimenti ricchi di carbone, e in particolare nelle rocce mesomorfiche, come il carbone, l'ardesia e il scisto. La maggior parte dei depositi di grafite amorfa vede le sue origini nel metamorfismo da contatto o metamorfismo regionale. Il metamorfismo è un fenomeno geologico concernente lo sviluppo delle rocce metamorfiche all'interno della litosfera. Le rocce metamorfiche sorgono in seguito all'esposizione ad alte pressioni e temperature di rocce vulcaniche o sedimentarie. Il metamorfismo si suddivide in due tipologie: di contatto e regionale. Nel primo caso, il magma risale in superficie, dove entra in contatto con sostanze carboniose sedimentarie preesistenti. Le condizioni di elevata temperatura e bassa pressione del magma contribuiscono all'alterazione delle rocce superficiali. Nel secondo caso, invece, il mutamento delle rocce sedimentarie o magmatiche è dovuto dal loro spostamento, indotto dalle alte temperature e pressione. Il movimento altera la componente mineralogica delle rocce.

La grafite di questa tipologia presenta una struttura disordinata, caratterizzata da una sovrapposizione di strati deformati, piegati o sfasati. È un minerale scuro, quasi nero. Lo spessore della grafite amorfa va da particelle di due micron a blocchi di

qualche metro. Il contenuto di grafite depositata è estremamente variabile. Il suo valore (25 all'85%) dipende infatti dall'ambiente in cui si è sviluppata. La dimensione minuscola della grafite amorfa è una peculiarità riscontrata nel deposito di Kaiserberg (Austria), costituito da microparticelle di grafite amorfa. Si tratta di un'eccezione in quanto questo tipo di grafite viene perlopiù estratta in dimensioni grossolane.

La grafite amorfa è la fonte più abbondante di grafite presente al mondo. La sua estrazione segue le tecniche tradizionali. In seguito alle lavorazioni, il grado di purezza di grafite può raggiungere il 75 -85%. I Paesi leader della sua commercializzazione sono il Messico, l'Austria, la Corea del Nord e del Sud. Viene prediletta per il basso costo della sua estrazione e per le applicazioni industriali sotto forma di lubrificante, materiale refrattario, rivestimento, guarnizione delle frizioni e materia prima per la produzione di matite.

Classificazione

A livello industriale, la grafite amorfa viene suddivisa in sessanta tipologie in base a:

- a) Purezza, la quale raggiunge valori di 75-80% in seguito alla sua elaborazione;
- b) Dimensioni delle particelle, variabili da aggregati di dieci centimetri a polveri di particelle inferiori a tre micron;
- c) Contenuto di impurità, quali il ferro (Fe), legno, pietra e altri contaminanti.

In particolare, la grafite amorfa priva di ferro è impiegata nella produzione di materiale refrattario, coloranti ed elettrodi. Al contrario, la grafite amorfa con una percentuale di ferro pari all'uno per cento è utilizzata nelle matite, batterie, emulsioni, saldatura.

Tab. III - Composizione chimica e mineralogica della grafite amorfa

Nomenclatura	Formula	Quantità
Carbonio	C	12-85%
Zolfo	S	0,3 - 1,2%
Cenere	/	15-22%
Matrice organica volatile	/	1-2%
Acqua	H ₂ O	2-7%
Andalusite	Al ₂ SiO ₅	Variabile
Idromica (illite)	(K,H ₃ O)(Al,Mg,Fe) ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ [(OH) ₂ *(H ₂ O)]	Variabile
Sericite	K ₂ Al ₄ (Si ₆ Al ₂ O ₂₀)(OH) ₄	Variabile
Pirite	FeS ₂	Variabile
Tormalina	NaR ₃ Al ₆ [(Si ₆ O ₁₈)(BO ₃) ₃ (OH,F) ₄]	Variabile
Limonite	2Fe ₂ O ₃ *3H ₂ O	Variabile
Calcite	CaCO ₃	Variabile

La quantità del carbonio fisso, così come delle altre componenti mineralogiche, dipende dal sito di sviluppo ed estrazione della grafite amorfa. Successivamente ai processi di lavorazione della roccia, il contenuto di carbonio può raggiungere un picco massimo di 85%. Le impurità vengono isolate, separate e rimosse. Ciononostante, il prodotto finale presenterà tracce di particelle diverse dal carbonio fisso della grafite amorfa.

Lo zolfo è un cristallo particolarmente abbondante all'interno di materiali vulcanici. Fa parte del XVI gruppo dei non metalli della tavola periodica. Si ritrova comunemente sotto forma di solfuro o solfato inodore e di colore giallo, da cui prende il nome. Nella lingua araba "sufra" significa giallo. Si comprende quindi l'antica conoscenza di questa specie chimica. La sua reattività è legata alla temperatura dell'ambiente: più è esposto al calore, più è reattivo e viceversa. È in grado di legarsi con una moltitudine di elementi e composti, tra cui i non metalli, i metalli e i composti organici. Viene impiegato su larga scala come fertilizzante, insetticida, fungicida, polvere da sparo, ecc. Lo zolfo è un prodotto di scarto di carbogenesi del carbonio a livello industriale. Potrebbe risultare nocivo per

l'ambiente e per l'uomo in quanto dà origine all'acido solforico, qualora interagisca con l'ossigeno e l'acqua. Sarebbe quindi alla base delle piogge acide e dell'inquinamento ambientale.

L'andalusite è un minerale composto da silicato di alluminio. Prende il nome dalla regione in cui è stata scoperta nel 1798 dal geologo francese Jean-Claude Delamétherie. Questo minerale dall'abito comunemente bipiramidale e dalla lucentezza vitrea era infatti abbondante in Andalusia, Spagna. Al giorno d'oggi sono stati rinvenuti diversi giacimenti in tutto il mondo (dagli Stati Uniti e il Canada al Brasile, al Madagascar, alla Spagna, alla Russia e allo Sri Lanka). È una rara gemma e viene impiegata come tale.

L'idromica (illite) fa parte di un gruppo minerale dalla forma incompleta e dalla componente argillosa. La letteratura scientifica è carente in relazione ai suoi impieghi. L'illite assorbirebbe l'umidità e verrebbe impiegata come integratore alimentare, perché favorirebbe il sistema nervoso enterico, quindi organi come il tratto intestinale, il pancreas e la cistifellea. Tuttavia, si tratta di supposizioni.

La sericite indica una serie di minerali a base di silicati. Il suo impiego risale a millenni fa. La denominazione deriva infatti dal latino "sericus" (setoso) sia per il suo aspetto lucente sia per l'impiego nella produzione della seta. Si forma grazie al flusso di acqua termale.

La pirite è un minerale cubico dalla composizione di persolfuro di ferro. Viene originata per segregazione magmatica oppure per sedimentazione. È abbondante in Italia, in particolare in Piemonte e in Toscana, così come in Grecia e in Giappone. A contatto con il fuoco forma solfuri, mentre si ossida velocemente se esposta all'ossigeno. Viene usata come precursore per l'acido solforico e punto d'estrazione per lo zolfo.

La tormalina è un silicato di diverse categorie in base alla sua composizione chimica e alla forma cristallina. La nomenclatura è di origine cingalese. "Turmalì" indicava le pietre multicolori provenienti dal Ceylon (Sri Lanka) e importate dagli europei. È diffusa nello Sri Lanka, negli Urali (Russia), in Namibia e nel Mozambico, negli Stati Uniti, in Brasile e in Italia (isola d'Elba e nelle Province di Lecco, Verbano-

Cusio-Ossola, Sondrio e Bolzano). La tormalina acquisisce una carica elettrica, qualora venga riscaldata o sottoposta a pressione alta. Non subisce alcuna intaccatura da parte degli acidi né si fonde. Viene utilizzata sia come gemma decorativa sia come componente del manometro e dei sistemi per la polarizzazione della luce. Il manometro è uno strumento dedicato al calcolo della pressione dei fluidi. La polarizzazione della luce è la raffigurazione della propagazione dell'onda elettromagnetica nello spazio e nel tempo.

La limonite è un minerale di ossido di ferro idrato (con presenza di molecole d'acqua) sotto forma di argilla e/o fango. È generata durante l'alterazione di minerali di ferro (ossidazione e/o idratazione). Ha un aspetto terroso dal colore variabile dal grigio-marrone al giallo ocra-rosso. Nell'antichità era una parte essenziale degli altiforni, soprattutto in Cina (I secolo a.C.), in Europa (XII secolo d.C.) e in Africa. Durante il Paleolitico e il Neolitico veniva utilizzato come pigmento nelle pitture. Il Paleolitico risale a circa 10000 a.C. ed è il primo dei tre periodi dell'Età della pietra. Il Neolitico indica il periodo dall'8000 al 3500 a.C. e quindi l'ultima fascia dell'Età della pietra. Sono suddivise dal Mesolitico. Oggi viene prediletta nell'industria metallurgica a causa del suo alto contenuto di ferro.

La calcite è un minerale in carbonato di calcio abbondante in natura. La sua genesi risale alla sedimentazione di composti organici, segregazione magmatica o metamorfismo. Si sedimentano nelle rocce calcari e nelle dolomie. Sono presenti, inoltre, nelle rocce magmatiche e metamorfiche. Viene impiegata al livello scientifico per lo studio storico della terra. Nell'industria viene sfruttata per la realizzazione di calce, calcestruzzo e cemento.

Uso

Sono previsti svariati impieghi della grafite amorfa. Viene generalmente prediletta nell'industria refrattaria e metallurgica. Costituisce infatti i crogioli, le vasche, gli stampi e le pareti all'interno dei quali la temperatura raggiunge valori elevati. Il forno ad arco elettrico per la produzione, fusione, lavorazione e modulazione dell'acciaio sfrutta, infatti, l'elevata conducibilità termica della grafite amorfa. Altre proprietà, quale la lubrificazione, rendono la grafite amorfa ideale per la realizzazione di guarnizioni dei freni e di mine per le matite.

Arco elettrico

Il forno ad arco elettrico è uno strumento indispensabile nell'industria metallurgica. Gli elettrodi in grafite amorfa sono responsabili dell'aumento di temperatura dell'ambiente della lavorazione dell'acciaio grazie al passaggio di corrente elettrica. Un precursore in acciaio viene posto all'interno del forno, il quale viene fornito di energia elettrica. Il flusso di cariche elettriche attraverso gli elettrodi genera alle loro estremità un arco elettrico. Viene generato calore, seguito da un innalzamento di temperatura interna e dallo scioglimento del campione. L'acciaio fluido viene modellato secondo i requisiti richiesti del produttore e rielaborato nei successivi passaggi industriali.

Guarnizioni dei freni

I freni sono dei dispositivi di rallentamento e/o di blocco del moto degli autoveicoli. Si suddividono in due tipologie: a tamburo e a disco. Il freno a tamburo è semplice ed economico. Veniva utilizzato inizialmente nell'industria automobilistica. È costituito da un cilindro rotante, ossia il tamburo, accostato da due ganasce. Il moto del cilindro viene rallentato/bloccato dalla forza esercitata dalle ganasce, costituite da un materiale d'attrito. Il freno a disco è recente e più sofisticato. È composto da un disco collegato al telaio dell'autoveicolo mediante una pinza, la quale esercita la forza frenante. Essa ospita inoltre al suo interno le pastiglie metalliche rivestite da un materiale frenante. La scelta del rivestimento è essenziale perché i freni vengono surriscaldati durante la frenata. La grafite amorfa è un materiale refrattario, lubrificante e dal basso coefficiente d'attrito. Può essere sottoposta a temperature elevate superiori a 1500°C (in assenza di ossigeno) e a sollecitazioni fisiche esterne, quali la corrosione. Si tratta di due fattori indispensabili per il corretto funzionamento dei freni.

Mine per le matite

La produzione delle matite è un processo laborioso suddiviso in diversi passaggi, tra cui la realizzazione della mina. Una miscela di grafite amorfa e di argilla viene collocata in un frantoio per la riduzione delle loro dimensioni. Alla polvere viene aggiunta acqua, dando origine ad una pasta miscelata per circa tre giorni. Essa viene poi sottoposta ad un processo di asciugatura. Viene rimodellata nuovamente in frantoio. Le particelle vengono unite all'acqua per creare una nuova pasta. Il materiale viene fatto attraversare in un tubo sottile. I cilindri sottili in argilla e

grafite vengono tagliate seguendo le misure standard delle mine e cotte ad almeno 1500 Fahrenheit per quattro giorni. L'elevata temperatura indurisce il materiale, il quale viene rafforzato dall'aggiunta di argilla alla polvere di grafite. La mina viene inserita nel suo apposito contenitore in legno, costituendo una matita.

Estrazione e lavorazione della grafite:

Il processo di lavorazione della grafite (a scaglie, a grumi e amorfa) si basa principalmente sullo sfruttamento del carattere idrofobico del minerale stesso, e quindi sul processo di flottazione. La tecnica base di estrazione segue il seguente ordine:

Le fasi iniziali dell'estrazione della grafite (a scaglie, a grumi e amorfa) includono la scelta del sito, la sabbiatura e l'estrazione in sottoterraneo.

Scelta del sito

Il sito scelto determina la tipologia di estrazione a cui si ricorre, in quanto tiene conto della vicinanza del materiale alla superficie, della sua quantità e il tempo di persistenza.

Sabbiatura

La sabbiatura è impiegata nel momento in cui la roccia fosse particolarmente dura. Si tratta di un processo meccanico di abrasione dello strato superficiale in modo tale da raggiungere frammenti di grafite. Un getto di aria e sabbia erodono la roccia fino all'ottenimento del materiale desiderato.

Estrazione a cielo aperto

L'estrazione superficiale è un processo che prevede la rottura, la perforazione o l'impiego di esplosivi di dinamite per il raggiungimento dei depositi di grafite a scaglie.

Qualora il materiale fosse in prossimità della superficie terrestre e la sua quantità fosse modesta, si procederebbe con il metodo di estrazione a buca aperta. Impianti specifici di perforazione creerebbero un foro nel suolo ad una profondità ben calcolata. Nella buca verrebbe inserito un tubo connesso ad un sistema di pompaggio ad acqua. In questo modo, sfruttando un flusso di aspirazione, verrebbero entrati frammenti di grafite a scaglie. Una volta in superficie, la grafite estratta verrebbe raccolta da locomotive o a mano per poi essere trasferite in azienda per le successive lavorazioni. Le rocce verrebbero frammentate in pezzi di dimensioni inferiori. Un successivo flusso di acqua o di aria conseguirebbe a isolare i frammenti rocciosi uno dall'altro.

Estrazione in sotterraneo

La grafite viene estratta sottoterra fino ad una profondità di tre chilometri.

I due metodi principali dell'estrazione sotterranea sono la “*stanza e pilastro*” e “*parete lunga*”.

L'estrazione a “stanza e pilastro” prevede la realizzazione di aree di scavo o camere sotterranee, all'interno delle quali viene installato un pilastro di sostenimento del “tetto” (terra sovrastante).

L'estrazione a “parete lunga” è caratterizzata da uno scavo di un pannello orizzontale sotterraneo largo fino ai 400 metri e lungo fino ai 7,5 chilometri. Viene formata una specie di galleria sorretta da dispositivi specifici.

Il materiale viene portato in superficie, raccolto da locomotive o a mano per poi essere trasferite in azienda per le successive lavorazioni.

Trattamento a microonde

Il trattamento a microonde abbatte le impurità grossolane del minerale. Il metodo si basa sul riscaldamento del minerale mediante l'irradiazione di microonde. Le onde provocano la frantumazione controllata delle rocce e la degradazione delle componenti residuali. I contaminanti principali sono l'acqua (H₂O), sali volatili e lo zolfo (S).

In seguito alla loro estrazione, le rocce vengono frammentate grossolanamente in un frantoio a mascelle o in un frantoio a cono. Sottoposto a tale trattamento, vengono dirette in un mulino a sfere con lo scopo di rendere le particelle il più fini possibile, e quindi adatte al processo di flottazione.

Il frantoio è un mulino di frantumazione di inerti che sfrutta il principio della triturazione per compressione. Blocchi di roccia, pietra o materiali edili vengono rotti in pezzi più piccoli. Sulla granulometria, ossia la loro dimensione, influiscono sulle esigenze del produttore, sulla destinazione d'uso del materiale, sulla sua durezza e sul trattamento successivo. Nell'industria mineraria, i frantoi sono suddivisi in:

- a. Primario (frammenti grossolani),
- b. Secondario (frammenti medio-grossolani),
- c. Terziario (particelle fini),

d. Quaternario (microparticelle).

Ciascuno di esso conferisce una finezza diversa.

Stabilita la dimensione desiderata, si prendono in considerazione le altre tre tipologie di macchine di frantumazione, ossia:

- Frantoio a mascelle,
- Frantoio a cono,
- Frantoio a urto, o a martelli.

Frantoio a mascelle

Il frantoio a mascelle fa parte del gruppo primario di apparecchi di frantumazione. Le mascelle sono date da due braccia, uno fisso e uno mobile. Essi formano una fessura, all'interno del quale viene inserito il materiale inerte da tritare.

L'energia meccanica viene conferita da un albero di trasmissione eccentrico, un dispositivo circolare che collega il motore della macchina all'elemento mobile. Il moto alternato dell'albero di trasmissione è influenzato dall'asse sulla quale viene impostato. L'asse è infatti spostata dall'asse rotatorio dell'albero stesso.

La roccia con tracce di grafite viene condotta da un nastro mobile alle mascelle, dove vengono frantumate grossolanamente ad una velocità preimpostata e per un determinato periodo di tempo. I frammenti scendono in un'area dedita alla loro raccolta.

Frantoio a cono

Il moto del frantoio a cono è simile a quello del frantoio a mascelle. Tuttavia, la materia rocciosa viene inserita in un recipiente conico da un nastro mobile. Il frantoio è infatti costituito da un cono rotante eccentrico rivestito da un altro fisso e mobile. Il cono mobile si muove grazie all'albero di trasmissione legato al motore della macchina.

Le rocce si frantumano lungo l'intera parete del cono dall'alto verso il basso. In questo modo, il prodotto finito può raggiungere dimensioni piccolissime. I frammenti cadono in una zona di raccolta specifica.

Mulino a sfere e a barre

Il mulino a biglie è un apparecchio cilindrico che ruota intorno al proprio asse. Al loro interno sono disposte delle biglie, le quali frantumano il materiale. Il mulino a barre funziona invece per schiacciamento. Si tratta di un tamburo cilindro disposto orizzontalmente e dotato di barre in acciaio. L'aggregato viene aggiunto nella macchina in movimento e frantumato dall'attrito formatosi dalle aste di rotazione.

Flottazione con schiuma

La flottazione è una tecnica antica nota ai tempi dell'Antica Grecia. È stata perfezionata nel corso del tempo con lo scopo di adeguarsi alle nuove necessità produttive. Il XIX secolo è stato infatti fruttuoso dal punto di vista tecnologico. Diversi scienziati hanno diversificato il processo, i tempi di reazione, i substrati, ecc. I primi ad applicare la flottazione nel trattamento della grafite sono stati i fratelli tedeschi August e Adolph Bessel (1877). I risultati del loro studio sono stati positivi: sono infatti riusciti ad estrarre una consistente quantità di grafite dai minerali, impiegando minor tempo, campioni e costi rispetto alle altre tecniche coeve. Ai giorni odierni ci sono due alternative principali: la flottazione in colonna e per agitazione. La scelta pende sul produttore in base alle esigenze industriali.

Il funzionamento basilare della flottazione è il seguente:

- Viene selezionato il materiale idrofobico da purificare,
- Il materiale viene inserito all'interno di una vasca, detta "cella di flottazione", colma di acqua. A causa della sua tendenza di isolarsi in acqua, il solido sarà in sospensione, ossia non disciolto,
- Viene inalata aria nella cella di flottazione. L'aria rappresenta la fase gassosa della reazione.
- Le particelle aerofili, affini con l'aria, aderiscono al gas. Esse vengono portate in superficie, dove danno origine ad una schiuma.
- Talvolta, viene aggiunto un agente flottante ("flocculante"). Lo scopo è la selezione precisa delle componenti da isolare e riscontrare all'interno della schiuma.
- Le componenti idrofile, disciolte in acqua, si sedimentano invece sul fondo del recipiente.

Affinché le parti idrofiliche possano essere estrapolate dall'acqua, si fa ricorso a sostanze chimiche specifiche: i "collettori". I collettori rivestono le particelle, rendendole flottabili, quindi facilmente estraibili. Il complesso favorisce, infatti, il galleggiamento della grafite a scaglie. L'ausilio del collettore tensioattivo rimuove le impurità mineralogiche, che in caso contrario impedirebbero il galleggiamento della grafite. Sono preferiti idrocarburi, come il cherosene e il diesel.

Oltre al collettore, sono presenti i catalizzatori negativi, gli agenti schiumogeni e di regolazione.

I catalizzatori negativi, o gli inibitori, rallentano o bloccano lo sviluppo di una reazione chimica. Durante la flottazione a schiuma vengono rilasciati in ambiente degli inibitori con lo scopo di impedire la formazione di aggregati indesiderati diversi dalla grafite. Le sostanze in questione possono essere organiche o inorganiche. Del primo gruppo fanno parte i sali, come la destrina, l'amido, l'acido tannico e la carbossimetilcellulosa. Al secondo gruppo appartengono il silicato di sodio, il cianuro di sodio, la calce e il solfito di sodio.

L'agente schiumogeno è una sostanza chimica che favorisce la formazione di schiuma. Si tratta di un tensioattivo, ossia sostanza capace di ridurre la tensione superficiale di un liquido. Nel caso specifico della flottazione a schiuma della grafite a scaglie, vengono utilizzati l' α -terpineolo ($C_{10}H_{18}O$), un alcol isolato dall'olio di pino, oppure l'olio di etere dibutilico ($C_8H_{18}O$). Essi avrebbero una capacità di fissazione del carbonio grafítico alla bolla di gas pari al 96%.

L'agente di regolazione ha lo scopo di diminuire la variazione del pH del liquido. L'acqua (H_2O) è una molecola polare: le cariche parziali degli atomi non sono distribuite equamente. L'ossigeno (O) presenta una carica parziale negativa maggiore rispetto a quella degli atomi di idrogeno (H). La geometria molecolare tetraedrica dell'acqua non permette l'annullamento delle cariche parziali degli atomi. L'acqua subisce, inoltre, una continua autodissociazione, fenomeno per cui due molecole di acqua reagiscono, dando origine a un catione idrossonio (H_3O^+) e un anione idrossido (OH^-). Il catione idrossonio acquisisce il carattere acido a causa dell'incremento di H^+ . L'anione idrossido risulta un basico.

Il grado di acidità della sostanza liquida o gassosa è determinato dal pH, un valore espresso in una scala logaritmica. I valori variano da 0, acidità assoluta, a 14, basicità totale. È importante tenere presente la variazione del pH, che può essere comportata dall'inserimento di materiali nell'acqua durante la flottazione. Molti metalli delle rocce sono infatti alcalini: appartengono al I gruppo della tavola periodica. Essi perdono facilmente l'elettrone del guscio elettronico più esterno, diventando cationi dalla carica positiva. Questo comportamento influenza il liquido di reazione, motivo per cui si ricorre ad un agente di regolazione. I più noti regolatori del pH di un ambiente alcalino sono la calce, il carbonato di sodio (CNa_2O_3) e l'idrossido di sodio (NaOH). Qualora all'interno dell'acqua fossero rilasciate sostanze acide, si impiegherebbe l'acido solforico (H_2SO_4), l'acido fluoridrico (HF), il silicato di sodio (Na_2SiO_3), il fosfato di sodio (Na_3PO_4) e i solfuri alcalini.

Flottazione in colonna

Come suggerisce il nome della codesta tecnica, essa prende luogo in un recipiente cilindrico, ossia in una “*colonna di flottazione*”. La colonna di flottazione è un sistema complesso. Si suddivide in tre zone specifiche (dall'alto in basso):

1. Zona di formazione di schiuma,
2. Zona di selezione del materiale,
3. Zona di depurazione del minerale mediante il ciclone scavenger. Il ciclone è un sistema di abbattimento delle polveri. La purificazione dell'aria sfrutta la forza centrifuga, quindi un moto circolare. L'aggettivo inglese “scavenger” (lett. “spazzino”) si riferisce invece ad una sostanza chimica dedita alla rimozione di impurità residuali di un processo.

Il gas viene influito nel sistema dal fondo del cilindro. L'acqua viene versata omogeneamente dall'alto. Lo scontro delle due fasi gassosa e liquida origina un flusso laminare controcorrente. Il moto dell'acqua risulta lineare ad una velocità e pressione costanti. Non si verificano pertanto delle irregolarità, come ad esempio vortici. Le bolle di gas si disperdono in acqua, risalendo in alto.

L'aggiunta dell'acqua induce la formazione di una schiuma, che emerge in superficie. Le particelle idrofobiche della grafite vengono trasportate dalle bolle di gas. Al contrario, le nanoparticelle e le componenti idrofiliche si sedimentano nella

zona di depurazione. La velocità del gas è una variabile significativa e direttamente proporzionale alla qualità del prodotto di estrazione. Minore è la sua velocità, minore è il valore della grafite e più difficile è la sua estrapolazione.

Nuovi metodi sperimentali di flottazione

Lo studio sulla grafite, sulle sue applicazioni e sui suoi metodi di estrapolazione è in continua evoluzione. Le sue proprietà peculiari rendono la grafite un materiale attraente per le grandi industrie. Di conseguenza, non risulta una novità il tentativo di ottimizzare i costi, i tempi e le modalità preesistenti di purificazione della grafite. Negli ultimi anni hanno preso piede infatti:

- Elettroflottazione,
- Flottazione assistita dagli ultrasuoni.

Dalle prime analisi del prodotto di reazione, risulterebbe l'ottenimento di un materiale di grafite di alta qualità con un consistente contenuto di carbonio.

L'elettroflottazione sfrutta l'elettrolisi dell'acqua. Nell'ambiente viene rilasciata una scarica elettrica, che attraversa l'acqua e forma microbolle di aria. La reazione si compie in un voltmetro collegato ad un generatore di corrente continua. Il voltmetro è un apparecchio organizzato in tre cilindri di vetro comunicanti tra di loro. I cilindri laterali sono accostati da rubinetti con elettrodi legati ai poli negativo e positivo del generatore di corrente. L'elettrodo è un *“conduttore che trasporta corrente o crea un campo elettrico in un mezzo”* (Enciclopedia Treccani, Elettrodo). Le colonne di vetro sono sovrastate da un'ampolla di raccolta dell'acqua e dell'acido solforico. All'acqua viene aggiunto acido solforico (H_2SO_4), in quanto il fenomeno di elettrolisi non è possibile in acqua distillata, povera di ioni H_3O^+ e OH^- . Durante l'elettrolisi vengono rilasciati ioni sodio (Na^+), lo ione H^+ , lo ione solfato (SO_4^{2-}) e lo ione OH^- . I cationi si dirigono verso l'anodo (positivo), mentre gli anioni verso il catodo (negativo). La corrente genera microbolle di idrogeno e ossigeno altamente aderenti alle nanoparticelle di grafite. *“Prende questo nome [anodo] l'elettrodo positivo di un voltmetro o di un tubo di scarica o di altri apparecchi elettrici destinati a far passare la corrente elettrica attraverso un liquido oppure a un gas. L'elettrodo negativo prende il nome di catodo. [...] L'anodo si porta a potenziale positivo e il catodo a potenziale negativo. Passa allora attraverso la soluzione una corrente elettrica diretta dall'anodo verso il catodo; questo passaggio della corrente è accompagnato da una separazione dei*

costituenti della sostanza disciolta (v. Elettrolisi) in cui i radicali acidi si depositano sull'anodo e quelli basici sul catodo.” (Enciclopedia Treccani, Anodo)

La flottazione assistita da ultrasuoni rimuove selettivamente le impurità incastrate alla grafite. La purificazione si estende su tre fasi:

- a. Fase di pulizia generica,
- b. Fase intermedia,
- c. Fase di pulizia totale.

Gli ultrasuoni sono delle onde meccaniche sonore da frequenze superiori rispetto a quelle udibili dall'orecchio umano (20 kHz). Essi ridefiniscono la grafite, penetrando nel materiale e rompendo i legami tra i residui e la grafite stessa.

Le scaglie di grafite vengono setacciate e disidratate. Le impurità vengono rimosse fisicamente (prima), e poi chimicamente o mediante il calore (dopo). La grafite viene solitamente lavata con acido fluoridrico e clorico a una temperatura che varia da 500° a 3000°C.

Elutrazione ad aria

La grafite flottata viene poi sottoposta all'elutrazione ad aria, ossia ad una separazione di micro- e macroparticelle. Lo scopo è la totale rimozione di componenti di carbonio amorfo.

L'elutrazione prende luogo in una colonna verticale. Alla base del tubo viene inalato un getto d'aria con una velocità tra 0,9 e 4,6 metri al secondo. Viene quindi aggiunta la grafite flottata. La parte irregolare amorfa si deposita sul fondo del tubo. La grafite pura sale verso l'alto perché leggera e piccola.

La grafite amorfa può essere riciclata e andare incontro ad un ulteriore processo di lavaggio. La grafite pura viene immersa in cherosene per poi essere trasferita in una soluzione acquosa. Eventuali microparticelle di cenere vengono eliminate dal carbonato di sodio (tensioattivo) durante la centrifugazione dell'acqua.

Lavorazione finale della grafite:

La grafite subisce ulteriori lavorazioni con il risultato di presentarsi sotto forma di grafite espandibile, di micro-polveri e di emulsione.

La micropolvere è la usuale conformazione della grafite in seguito alla sua purificazione.

La grafite espandibile deriva dal trattamento della grafite in una soluzione di acido e di un agente ossidante. Gli acidi prediletti sono l'acido solforico (H_2SO_4) e l'acido nitrico (HNO_3), mentre gli ossidanti sono il perossido di idrogeno (H_2O_2), il permanganato di potassio ($KMnO_4$) e l'acido cromico (H_2CrO_4). L'acidificazione e l'ossidazione della grafite a scaglie prende luogo per 4 ore ad una temperatura di 30-130°C. In seguito all'ammollo, i fiocchi di grafite vengono lavati con acqua e asciugati. La grafite viene infine espansa e arrangiata in una forma simile ad un verme. Per l'acidificazione della grafite, livello industriale si ricorre anche al metodo a microonde, metodo di esplosione e di volatilizzazione in fase gassosa. A seconda della quantità di acido solforico impiegata, la grafite espandibile si suddivide in grafite espandibile solforosa (quantità zolfo $\geq 0,120\%$) e grafite espandibile a basso contenuto di zolfo (quantità zolfo $< 0,120\%$).

L'emulsione di grafite è un colloide, ossia “[...] *sistema costituito dalla dispersione di una sostanza colloidale solida (S), liquida (L) o gassosa) (fase dispersa) in un'altra (fase disperdente) anch'essa allo stato solido, liquido o gassoso.*” (Enciclopedia Treccani, Stato colloidale) La fase dispersa è rappresentata da nanopolveri di grafite ad alta purezza. L'acqua funge da carrier, ossia sostanza dedita al trasferimento delle polveri di grafite nel sito interessato. In base alle necessità industriali, vengono inoltre aggiunti additivi chimici, additivi chimici, quali il disperdente della sospensione, l'emulsionante, lo stabilizzatore e colloidali protettori. Il disperdente chimico favorisce la distribuzione delle particelle di grafite. La sostanza emulsionante favorisce l'adesione tra le due fasi, stabilizzando l'emulsione stessa. Riesce ad abbassare la tensione superficiale di un liquido, rendendolo più facile da superare. Lo stabilizzatore è una sostanza capace di bloccare o rallentare un'eventuale alterazione del sistema di cui fa parte. I colloidali protettori incrementa la stabilità delle nanoparticelle di grafite, impedendone la loro aggregazione.

Proprietà

Il seguente paragrafo è dedicato alla descrizione delle proprietà specifiche della grafite.

Tab. IV - Proprietà della grafite a scaglie, a grumi e amorfa

	<u><i>Grafite a scaglie</i></u>	<u><i>Grafite a grumi</i></u>	<u><i>Grafite amorfa</i></u>
Composizione chimica	Carbonio (C)	Carbonio (C)	Carbonio (C)
Morfologia	Solido di colore nero	Solido di colore grigio-bluastro	Solido di colore nero
Massa molare	12,01 g/mol	12,01 g/mol	12,01 g/mol
Densità	1,8 g/cm ³	2,26 g/cm ³	2,27 g/cm ³
Temperatura di fusione	3652-3697°C	3927°C (circa)	3652 -3697°C (circa)
Temperatura di ebollizione	4200°C	4250°C (circa)	4200°C (circa)
Solubilità in acqua	No	No	No
Resistività elettrica specifica	13 μΩm	13 μΩm	13 μΩm
Coefficiente conduttività elettrica	2 a 3 x 10 ⁵ S/m ⊥ strato di grafite 3,3 x 10 ² S/m strato di grafite	2 a 3 x 10 ⁵ S/m ⊥ strato di grafite 3,3 x 10 ² S/m strato di grafite	2 a 3 x 10 ⁵ S/m ⊥ strato di grafite 3,3 x 10 ² S/m strato di grafite
Coefficiente conduttività termica	350W/(m-K) ⁻¹	398W/(m-K) ⁻¹	119-165 W/(m-K) ⁻¹
Resistenza meccanica (tensione di rottura)	130-200 MPa = 130 x 10 ⁶ Pa = 130 000 000 Pa	130-200 MPa = 130x10 ⁶ Pa = 130 000 000 Pa	130-200 MPa=130x10 ⁶ Pa = 130 000 000 Pa
Modulo di elasticità (Young)	21 GPa = 21x10 ⁹ Pa = 21 000 000 000 Pa	26,28 GPa = 26,28x10 ⁹ Pa = 26 280 000 000 Pa	26,28 GPa=26,28x10 ⁹ Pa = 26 280 000 000 Pa

Leggenda alla tabella:

- La massa molare (M) è il rapporto tra la massa atomica e il numero di moli di una determinata sostanza. La massa atomica indica in grammi la quantità di materia di un atomo, molecola, elemento. Una mole è la quantità della determinata sostanza, la quale contiene un numero di atomi, molecole o ioni pari alla costante di Avogadro ($= 6,02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),
- La densità è il rapporto tra la massa e il volume di un determinato corpo. La massa, si ricorda, si riferisce alla quantità di materia presente all'interno del corpo stesso, mentre il volume allo spazio occupato da esso,
- La temperatura di fusione è il punto in cui una sostanza cristallina solida muta lo stato. Si tratta quindi della temperatura di passaggio di stato dalla fase solida a liquida,
- La temperatura di ebollizione rappresenta invece il passaggio di stato dalla fase liquida a gassosa di una determinata sostanza cristallina solida,
- La solubilità in acqua è la quantità massima di una sostanza, detta soluto, che si discioglie in una determinata quantità di un'altra sostanza, ossia il solvente. Entrambe formano una fase. Il processo avviene in determinate condizioni di temperatura e pressione,
- La resistività elettrica specifica di un determinato materiale indica la sua capacità di opporre resistenza al passaggio di corrente elettrica. I conduttori di elettricità possiedono un coefficiente di resistività $< 10^{-6} \Omega\text{m}$. La grafite è pertanto un ottimo conduttore di elettricità,
- Il coefficiente di conduttività elettrica, o conducibilità elettrica, misura l'attitudine di un materiale di essere attraversato da corrente,
- Il coefficiente di conduttività termica esprime la quantità di calore che attraversa un corpo a determinate condizioni di tempo, temperatura, pressione. Maggiore è il valore del coefficiente, migliore è la conduttività termica del solido e viceversa,
- La resistenza meccanica è il massimo sforzo a cui un materiale può essere sottoposto affinché subisca una rottura,
- Il modulo di elasticità è dato dal rapporto tra lo sforzo a cui viene sottoposto un materiale e la sua conseguente deformazione. Il rapporto è espresso dal modulo

di Young, che prende il nome dal medico e fisico inglese Thomas Young, il quale studiò tale fenomeno.

Note:

È essenziale sottolineare l'influenza di condizioni, quali la temperatura, la densità e la dimensione del materiale, l'ambiente in cui è inserito sul coefficiente di conduttività elettrica, termica e sulla resistenza meccanica. Ad esempio, la grafite risulta più resiliente agli sforzi meccanici con l'aumentare della temperatura o della densità. Un altro esempio è rappresentato dal rapporto tra la pressione e la resistività elettrica, la quale può aumentare o diminuire a seconda della variazione della pressione.

Proprietà termoelettriche

La grafite è l'unico conduttore di elettricità e di calore non metallico. La conducibilità elettrica della grafite è cento volte superiore rispetto agli elementi non metallici. La sua conducibilità termica supera invece quella dei metalli, come l'acciaio, il ferro e il piombo. Tuttavia, all'aumentare della temperatura, tale valore diminuisce. La grafite diventa infatti un isolante termico, se sottoposta ad elevate temperature.

La grafite è resistente a forti variazioni di temperatura improvvisi. Il suo volume non si altera né il corpo si crepa, se sottoposta ad un cambio di temperatura.

Proprietà morfologiche

La grafite ha una struttura stratificata di fogli in grafene legati tra di loro dalle forze di van der Waals ad una distanza di 0,34 nanometri ($= 0,34 \times 10^{-9} = 0,000000034$). Le proprietà peculiari della grafite sono dovute allo stato di ibridazione del grafene, ossia ibridazione sp^2 .

L'ibridazione sp^2 è caratterizzata da tre orbitali sp^2 equivalenti collocati sullo stesso piano ad una distanza di 120° e diretti verso i vertici di un triangolo equilatero. Il quarto orbitale p inalterato si distribuisce perpendicolarmente al piano. La geometria dell'atomo è trigonale planare.

All'interno di ciascuna molecola, tre elettroni di valenza sono legati a quelli nella loro prossimità mediante tre legami singolo-semplici sigma " σ ". L'elettrone delocalizzato dell'orbitale p inalterato forma un legame pi-greco. Gli atomi di carbonio sono disposti in celle esagonali accostate una all'altra in un reticolato assimilabile ad un alveare.

Le forze di van der Waals sono interazioni intermolecolari e atomiche deboli che si instaurano tra dipolo-dipolo. La loro forza si basa sulla distanza a cui sono disposti le molecole e gli atomi: maggiore è lo spazio che ripercorre loro, minore sono le forze di van der Waals e viceversa. Tuttavia, sulle forze agiscono anche la polarità e la distribuzione di una molecola/ di un atomo. La polarità è data dalla geometria di una molecola. Le molecole polari vedono l'annullamento del momento dipolare. Il momento dipolare è dato dalla distanza e dalla carica dei dipoli di una molecola. I dipoli elettrici possiedono una propria carica elettrica. Qualora le cariche elettriche di dipoli (due poli) si annullano, la molecola risulta polare. Nel caso contrario, la molecola è apolare.

La polarità è un concetto fondamentale nella determinazione della solubilità di una sostanza in un dato solvente, come la grafite e l'acqua. La grafite è un solido reticolare dotata di un reticolato tridimensionale stabile. Gli atomi di carbonio hanno una geometria trigonale planare, che non permette al momento dipolare di neutralizzarsi. Pertanto, la grafite apolare è insolubile in acqua.

Le forze di van der Waals sono talmente deboli da consentire il semplice sfaldamento dei diversi strati di grafene. In questo modo si spiega il carattere lubrificante della grafite.

La grafite in scaglie aderisce perfettamente su qualsiasi superficie, conferendo ad essa una grande lubrificazione. È importante sottolineare il ruolo delle dimensioni delle scaglie di grafite nella lubrificazione. Più grandi esse sono, migliore è la lubrificazione, perché il coefficiente di attrito diminuisce. Essendo inoltre resistente ad alte temperature, risulta un lubrificante assai più resistente rispetto a quelli a base di petrolio.

Una volta entrata in contatto con determinate sostanze chimiche, i legami di Van der Waals si indeboliscono. Tale intercalazione influisce sulle proprietà di dilatazione del cristallo di grafite a scaglie. La dilatazione può essere talmente

grande da superare di centinaia di volte il volume originale. Questa peculiarità viene sfruttata all'interno della grafite espandibile.

La grafite aderisce perfettamente su qualsiasi superficie, conferendo ad essa una grande lubrificazione. È importante sottolineare il ruolo delle dimensioni delle particelle di grafite nella lubrificazione. Più grandi esse sono, migliore è la lubrificazione, perché il coefficiente di attrito diminuisce. Essendo inoltre resistente ad alte temperature, risulta un lubrificante assai più resistente rispetto a quelli a base di petrolio.

Proprietà chimiche

La grafite è un materiale refrattario, quindi resiliente ad elevate temperature. La sua temperatura di fusione supera infatti i 3000°C. Le sue proprietà refrattarie sono influenzate inoltre dal bassissimo coefficiente di dilatazione termica. La dilatazione termica si manifesta nel momento in cui ad un corpo (o materiale) viene fornito calore. Il materiale, riscaldandosi, vede un aumento del proprio volume. A seconda del caso, la dilatazione termica si distingue in dilatazione lineare, superficiale e volumica.

Dal punto di vista chimico è inerte, ossia non si discioglie in acqua, non brucia sotto una certa temperatura e subisce una degradazione naturale. Non è soggetto a trasformazioni fisiche o chimiche. Assorbe infine bassissime quantità di raggi X. I raggi X, o raggi Roentgen, sono radiazioni elettromagnetiche ionizzanti dal potere di penetrazione elevato. La loro propagazione è lineare attraverso la materia, la quale li assorbe a seconda della propria tipologia. Maggiore è la densità di un corpo, maggiore è l'assorbimento dei raggi x. Minore è la densità, minore è l'assorbimento. Un valore alto di raggi X è causa di svariate patologie, tra cui neoplasie. I raggi X colpiscono la materia, provocando alterazioni atomiche.

Storia

La conoscenza della grafite risale al Neolitico (IV secolo a.C.). Popolazioni dell'Europa centro-settentrionali (degli Stati odierni della Romania e Bulgaria) impiegarono la grafite come colorante nella decorazione della ceramica.

Nel XVI secolo fu rinvenuto un giacimento di grafite a Borrowdale in Inghilterra. Tale materiale, applicato inizialmente nella marcatura del bestiame, assunse un ruolo sempre più preponderante nell'industria militare. La malleabilità e proprietà

lubrificante della grafite contribuirono alla performance e alla resa delle palle di cannone. L'estrazione, la lavorazione e la custodia della grafite fu strettamente sorvegliata dalla Corona.

Con il passare degli anni, gli studi scientifici e l'avanzamento della tecnologia, gli usi della grafite si espansero. Nel XIX secolo fu utilizzata come lubrificante, additivo nelle vernici, materia prima per le matite e così via. Va ricordato che produzione di massa delle matite contribuì alla scolarizzazione di molte popolazioni. L'acculturazione permise di conseguenza la promozione di studi mirati e quindi dello sviluppo di industrie importanti, quali metallurgica, balistica, militare, energetica, medica, farmacologica, ecc.

Durante il Novecento furono scoperti svariati depositi di grafite in tutto il mondo, dagli Stati Uniti ai continenti europeo ed africano. Nacque pertanto la concorrenza sul mercato. Fino ad allora l'Impero britannico aveva detenuto la supremazia dell'estrazione di grafite a causa del suo severo controllo sullo Sri Lanka (Ceylon), maggiore produttore di grafite all'epoca.

Tab. V - I maggiori Stati produttori di grafite nel 2022

Stato	Quantità in tonnellate metriche	Quantità in chilogrammi
Cina	850 000 t	850 000 000 kg
Madagascar	170 000 t	170 000 000 kg
Mozambico	110 000 t	110 000 000 kg
Brasile	87 000 t	87 000 000 kg
Corea del Sud	17 000 t	17 000 000 kg
Russia	15 000 t	15 000 000 kg
Canada	15 000 t	15 000 000 kg
Norvegia	10 000 t	10 000 000 kg
India	8 300 t	8 300 000 kg
Corea del Nord	8 100 t	8 100 000 kg

La grafite di origine naturale viene accostata, e talvolta sostituita dalla grafite sintetica. Il produttore sceglie in base alle proprie esigenze e all'uso destinato la tipologia di grafite da impiegare. Simile al capitolo precedente, verranno riportate le caratteristiche, la sintesi, le proprietà e gli impieghi della grafite sintetica.

Grafite sintetica

La grafite sintetizzata in laboratorio prende nome di “grafite sintetica”. Secondo la nomenclatura IUPAC, la grafite sintetica “è un materiale costituito da carbonio grafítico, ottenuto per grafitizzazione di carbonio non grafítico mediante la deposizione chimica in fase di vapore (CVD) da idrocarburi a una temperatura superiore a 2500 K, per decomposizione di carburi termicamente instabili o per cristallizzazione da fusioni metalliche sovratura di carbonio”. (Mat Mahmut, Geology Science, Minerale di grafite | Fisico: proprietà ottiche, usi, occorrenza, 2019)

I campi di applicazione della grafite sintetica sono principalmente la produzione di polvere di grafite, materiali adsorbenti e radar. Al momento vi sono in corso numerosi studi per comprendere come poterla impiegare anche in altri ambiti, come ad esempio la filtrazione dell'acqua.

La definizione IUPAC risale al 1995, motivo per cui le tecniche citate potrebbero risultare in parte obsolete. Lo sviluppo tecnologico, la ricerca e le esigenze economiche hanno permesso l'ideazione di nuove modalità di produzione. In questo capitolo verranno affrontate sia le nuove sia le “datate” metodologie di sintesi della grafite artificiale.

Tipologie di grafite sintetica:

La grafite sintetica si distingue in base al precursore, alla sintesi, alla forma e alla destinazione d'uso.

La grafite sintetica si presenta sotto forma di elettrodo e blocco. Il precursore dell'elettrodo è il coke petrolifero, riscaldato in un forno ad arco elettrico. È una fonte di energia nella fusione di rottami di ferro, nella raffinazione di alcuni tipi ceramici e nella produzione di sostanze chimiche, quali carburo di calcio (CaC₂). Il carburo di calcio è indispensabile nella fabbricazione dell'acetilene e della

calcio cianammide. L'acetilene (IUPAC: etino; formula bruta: C_2H_2) è un gas adoperato come combustibile nella saldatura dei metalli e nel taglio d'acciaio. Reagendo con l'ossigeno (O_2), dà origine ad una fiamma, di cui temperatura può raggiungere i $3000^\circ C$. La calcio cianammide è un fertilizzante a base azotata particolarmente prediletto nella cura di terreni argillosi poveri di calcio. La calcio cianammide libera ammoniaca, qualora entri in contatto con l'acqua. L'ammoniaca penetra nel terreno, migliorandone la fertilità.

Il blocco di grafite è costituito da grafite isotropica. Il suo precursore è il coke petrolifero. È particolarmente nota nell'industria di pannelli fotovoltaici grazie alla sua capacità di immagazzinare energia solare. L'aggettivo "isotropica" si riferisce ad un fenomeno fisico, per cui le proprietà fisiche di un materiale sono indipendenti dalla sua direzione. La sostanza analizzata risulta, quindi, omogenea in tutti i suoi punti distribuiti nello spazio. Un esempio concreto potrebbe essere conferito dal vetro. L'indice di rifrazione della luce dimostra la sua propagazione organica nel solido di vetro.

Dal punto di vista di sintesi, ci sono principalmente due tipologie di grafite artificiale: grafite isotropa e grafite pirolitica. La grafite isotropa è particolarmente impiegata dal punto di vista commerciale. Viene generata da un precursore, quale coke petrolifero, a cui viene aggiunto un legante, ossia pece di catrame. Le due componenti vengono fuse in una miscela, la quale subisce ulteriori lavorazioni: pressatura, carbonizzazione e grafitizzazione. La grafite pirolitica (PyG) è un prodotto di alta qualità, priva di impurità e dalle proprietà chimico-fisiche eccezionali. Viene sintetizzata mediante la deposizione chimica da vapore (Chemical Vapour Deposition) o il trattamento termico di grafitizzazione, in particolare mediante l'impiego del forno di Acheson. Le sue caratteristiche peculiari consentono di estrarre fogli di grafene di alta qualità.

In base all'uso industriale si riscontra la grafite sintetica "*primaria*" e "*secondaria*". La grafite sintetica primaria è una polvere usata per la produzione di batterie ioniche a litio. La grafite sintetica secondaria è un sottoprodotto in polvere, impiegato come lubrificante e nelle guarnizioni dei freni.

Sintesi

Le due tipologie principali di grafite sintetica, ossia la grafite isostatica e pirolitica, vengono prodotte mediante due metodi diversi. La prima è realizzata grazie al metodo Mersen, individuato dall'azienda francese "Le Carbone" nel 1893. La seconda è il prodotto della deposizione chimica in fase di vapore (Chemical Vapour Deposition, CVD).

Quanto riferito sopra, la definizione IUPAC in riferimento alla grafite sintetica potrebbe risultare obsoleta, in quanto indicherebbe soltanto il materiale ottenuto per grafitizzazione a determinate condizioni di temperatura e pressione. Il mercato odierno prevede diverse metodologie di sintesi della grafite, come nel caso di grafite isostatica, di cui il processo di pressatura si distingue in tre fasi diverse (estrusione, stampaggio a vibrazione e a stampo). L'avanzamento tecnologico, le richieste dei consumatori e la modernizzazione industriale hanno permesso l'individuazione di processi alternativi di sintesi della grafite sintetica in base alle esigenze specifiche del campo di applicazione.

A livello industriale la grafite sintetica viene maggiormente realizzata mediante il metodo Mersen, definito dall'azienda francese "Le Carbone" nel 1893. La procedura delineata permette l'ottenimento di grafite sintetica isostatica, ossia un materiale stabile in tutti i suoi punti. (Mersen Deutschland GmbH, SuhlHerstellung von Graphit - Mersen Deutschland)

Metodo Mersen (Le Carbone):

Il metodo Mersen si suddivide in:

- a. Scelta della materia prima;
- b. Frantumazione delle particelle;
- c. Setacciatura;
- d. Miscelazione;
- e. Frantumazione;
- f. Setacciatura;
- g. Pressatura isostatica;
- h. Combustione;
- i. Grafitizzazione;
- j. Controllo qualità.

Scelta della materia prima:

La grafite sintetica è composta da due materiali di base: coke petrolifero calcinato (CPC) e catrame di carbone. Le particelle di coke petrolifero calcinato (CPC) fungono da “riempitivo”, mentre quelle di catrame di carbone da “legante”.

Il coke di petrolio calcinato (CPC) è un materiale di carbonio ad alta purezza e dalla forma spugnosa, prodotto della calcinazione di “green coke”. Il “green coke” è la forma greggia del coke petrolifero. È privo di sostanze organiche volatili, acqua e altre impurità. Si tratta di un sottoprodotto della distillazione e della cokefazione (“coking”) del petrolio greggio. Il catrame di carbone è un sottoprodotto della distillazione a caldo del carbone fossile. È una sostanza liquida viscosa.

La scelta del precursore è essenziale, in quanto esso deve esser adatto per la formazione della grafite. I precursori vengono distinti in “*soft carbons*” (“carbonio tenero”) e “*hard carbons*” (“carbonio duro”). I termini non si riferiscono alla durezza del precursore.

Tab. VI - Distinzione tra il carbonio tenero e il carbonio duro

“Soft carbons” (“Carbonio tenero”)	“Hard carbons” (“Carbonio duro”)
Alta concentrazione di atomi di carbonio (C) e idrogeno (H)	Alta concentrazione di eteroatomi, ossia atomi diversi dal carbonio (C) e idrogeno (H), presenti nei legami organici (zolfo, fosforo, ossigeno, azoto)
Struttura prevalentemente semplice	Struttura particolarmente reticolata
Ordine a raggio-lungo	Ordine a raggio-corto
Basso peso molecolare	Rigidità interna
Basso punto di ebollizione	Incapacità degli atomi di muoversi
Grafitazione veloce	Grafitazione nulla o parziale
Esempio: pece di catrame di carbone, derivati del coke petrolifero, ecc.	Esempio: asfaltene.

Da una osservazione della tabella sopra riportata, il “carbonio tenero” risulta prediletto nella sintesi della grafite. La sua struttura particolarmente semplice consente il superamento della “mesofase”, ossia il passaggio da fase solida a fase liquida durante la combustione (h).

Durante il passaggio di stato, gli atomi del “carbonio tenero” si collocano in una matrice cristallina “pre-grafitica”. Tale matrice è gelatinosa, semi-ordinata, a lungo-raggio e colma di molecole aromatiche.

La “mesofase” dà origine ad un precursore adatto alla formazione di grafite. È seguita da ulteriori trattamenti termici, nei quali gli atomi di carbonio si legano in un l’atrice cristallizzato di grafite dagli strati di grafene ben definiti.

Frantumazione e setacciatura delle particelle:

Scelte le materie prime in base al prodotto finale desiderato, il coke di petrolio calcinato viene macinato in granuli desiderati. Nell’industria è prediletto un materiale con una granulometria 4 μ a 20 μ . Le particelle polverosa vengono catturate da un grande sistema di estrazione e raccolte in un contenitore, dove vengono setacciate.

Miscelazione:

In seguito alla macinazione, le particelle di coke petrolifero calcinato, il catrame di carbone e additivi vengono immessi in un miscelatore riscaldato. La temperatura e l’aggiunta di additivi facilitano la lavorazione del materiale. Il catrame si scioglie, mescolandosi al coke petrolifero.

A seconda dei requisiti del produttore, vengono utilizzati tempi e parametri di miscelazione diversi. Dopo il completamento di questa fase, la miscela viene raffreddata e solidificata nelle cosiddette "sfere di miscelazione". Il risultato è un materiale greggio, ossia “green coke”.

Frantumazione, polverizzazione e setacciatura:

La miscela viene introdotta in un complesso di frantumazione e di macinazione per diventare polvere. Essa viene sottoposta al setaccio con lo scopo di rimuovere eventuali particelle grossolane.

A questo punto il “green coke” viene preparato per lo stampaggio.

Pressatura isostatica:

Il materiale macinato viene inserito all'interno di un contenitore elastico, il quale ne determina la forma e le dimensioni. La forma viene poi compressa nella pressa isostatica a freddo ad una pressione fino a 1400 Bar (14×10^7 Pa). La pressa isostatica conferisce una pressione uniforme grazie ad un fluido idraulico. Il lingotto risulta regolare e uniforme. I granuli non sono visibili. La pressatura isostatica a freddo è il metodo preferito per formare grafiti speciali a grana fine.

Combustione e cottura:

I blocchi del "green coke" vengono riscaldati ad una temperatura di circa 1000°C in forni controllati e in assenza di ossigeno. Il tempo di cottura è stabilito dall'esigenza del produttore.

Il catrame legante viene trasformato in un solido cemento di carbonio, unendosi alle particelle del coke petrolifero calcinato. È fondamentale rispettare la curva tempo-temperatura per evitare la formazione di crepe nei lingotti. Il tempo di lavorazione per la grafite a grana più fine varia da uno a due mesi. Successivamente, il materiale è un carbone ad alta resistenza, duro e abrasivo con bassa conduttività termica ed elettrica. Esso ha già un valore nel mercato e può essere impiegato in diversi ambiti senza subire la successiva fase di grafizzazione. Nel caso di produzione della grafite, è necessaria tale lavorazione.

Grafitizzazione:

La grafitazione permette la generazione di grafite artificiale a partire da un substrato ad alto contenuto di carbonio, come i derivati dal petrolio, il carbon fossile oppure il materiale organico naturale o sintetico. Nell'industria viene comunemente usato il coke di petrolio calcinato (CPC), il quale possiede una notevole purezza chimica. Le sostanze carboniose sono caratterizzate da una struttura cristallina peculiare. Le fibre di carbonio sono svasate, poste casualmente o ripiegate all'uniscono. La grafitazione permette la variazione della morfologia grazie all'impiego di temperature elevate. Il coke di petrolio calcinato (CPC) viene posto infatti in un forno elettrico ad arco (o in un forno ad alta resistenza) e riscaldato ad una temperatura di 2300-3000°C a pressione atmosferica (101325 Pa). In queste condizioni la sua struttura subisce delle variazioni, disponendosi in un reticolo grafítico cristallino tridimensionale.

Il prodotto finale della grafitizzazione è la grafite pirolitica. I forni utilizzati per la grafitizzazione sono il forno di Acheson e il forno di grafitizzazione longitudinale (“*Lenghtwise graphitization furnace*”, *LWG*).

Forno di Acheson e forno di grafitizzazione longitudinale:

Il forno di grafitizzazione di Acheson fu inventato e brevettato nel 1895 dal chimico statunitense E. G. Acheson, nonché il “primo inventore” della grafite artificiale (di cui si discuterà nella sezione storica).

La fornace presenta una conformazione semplice, costituita da un corpo longitudinale, una cappa e un circuito di elettrodi conduttivi. Il corpo del forno è costruito con materiali refrattari. Un materiale refrattario non subisce alcuna variazione (o in minima parte), se esposto ad alte temperature. Al suo interno è presente un nucleo, attorno al quale viene formato un ulteriore “nucleo conduttivo” mediante l’inserimento coke petrolifero calcinato o altri materiali carboniosi.

Il corpo del forno è sovrastato da una cappa. Sulle due pareti superiori della cappa sono disposti degli elettrodi conduttivi. Essi sono collegati con la sorgente di alimentazione in modo tale da formare una sorta di arco elettrico. In questo caso la matrice carboniosa stessa funge da conduttore: viene riscaldata dalla resistenza elettrica alla completa grafitizzazione.

Una volta alimentata la macchina con energia elettrica continua, il nucleo del forno si riscalda. La temperatura interna raggiunge i 2200-2300°C, condizione sotto la quale il coke petrolifero calcinato si converte in grafite pirolitica.

Il forno Acheson è ampiamente usato nell’industria della grafite artificiale, perché semplice, robusto, durevole e di facile manutenzione. Tuttavia, la capacità produttiva è ridotta e il consumo energetico elevato.

La macchina è un complesso di 5-7 forni, uniti in una singola unità di produzione. Solo un forno viene alimentato, mentre gli altri vengono caricati di materia prima, raffreddati, scaricati e puliti. Il riscaldamento del forno richiede da 3 a 5 giorni, mentre il ciclo di produzione avviene nell’arco di 12-15 giorni. La longevità del ciclo di produzione influenza la capacità produttiva (bassa) e l’efficienza termica (bassa). Una grande quantità di calore viene consumata durante il riscaldamento e un’altra dispersa. Durante il funzionamento del forno vengono rilasciati gas nocivi,

come il monossido di carbonio (CO) e anidride solforosa (SO₂), che rendono pericoloso l'ambiente operativo.

È essenziale sottolineare la pericolosità del metodo di Acheson. Il carburo di silicio (CSi) è classificata “cancerogena”. Le nanoparticelle, inalate durante la loro lavorazione, comporterebbero la comparsa di neoplasie polmonari nei lavoratori esposti. Pertanto, sono state sviluppate delle alternative più sicure di produzione della grafite artificiale.

Il forno di grafitizzazione longitudinale (Lenghtwise graphitization furnace, LWG) sfrutta la resistività elettrica del carbonio per generare energia termica. Il materiale carbonico viene posto all'interno della fornace tra due elettrodi, i quali vengono attraversati da corrente elettrica. La temperatura di grafitizzazione longitudinale è di circa 3000K e il consumo energetico è particolarmente elevato. Tuttavia, il processo di Castner (in onore al suo ideatore, 1896) è più omogeneo rispetto alla sintesi di Acheson. Il substrato viene, infatti, percusso da un flusso di corrente meno disequilibrato. L'arco temporale di produzione di grafite isotropica per LWG è, inoltre, minore da quella di Acheson. In questo modo, l'impiego di corrente elettrica verrebbe monitorato scrupolosamente ed efficacemente.

Controllo qualità:

Il controllo della qualità è un passaggio fondamentale per stabilire la densità, la resistenza elettrica, la durezza e la quantità di polveri residuale del materiale. Il produttore si può avvalere di test aggiuntivi, come la resistenza alla compressione o la velocità di ossidazione. Superato il controllo qualità, il blocco viene pulito ulteriormente. Le superfici esterne vengono lavorate ed eventuali impurità rimosse.

Quanto riferito precedentemente, il precursore per la sintesi della grafite artificiale deve fare parte del gruppo dei “carboni morbidi”. A livello industriale viene impiegato il coke di petrolio (“*pet coke*” o “*petroleum coke*”).

Il coke petrolifero è un sottoprodotto sorto durante la raffinazione (“*coking*”) del petrolio grezzo o di fluidi di raffineria a base di petrolio grezzo (processo che permette di ricavare benzina, gasolio, ecc.).

Il “*coking*” ha lo scopo di rimuovere le componenti ad alto peso molecolare, a basso punto di ebollizione, impure e difficili da affinare dal petrolio grezzo o da sottoprodotti di raffinazione dell’olio grezzo. Esistono tre metodi di *coking*: *coking* ritardato (“*delayed coking*”), *coking* fluido (“*fluid coking*”) e *coking* flessibile (“*flexi-coking*”).

Coking ritardato (“delayed coking”):

Il *coking* ritardato è il processo con maggiore notorietà nell’industria di raffineria petrolifera, soprattutto negli Stati Uniti.

Il petrolio greggio viene versato in una torre di frazionamento preriscaldato, dove la componente idrocarburica più “leggera” viene aspirata. Le molecole più “pesanti” vengono rielaborate all’interno di un tamburo di coke (“*coking drum*”) ad una temperatura di 400-450°C e ad una pressione pari a 6×10^5 Pa. Tali condizioni inducono la “*pirolisi*” (“*cracking termico*”), e la conseguente formazione del coke petrolifero. Nell’industria petrolifera, la *pirolisi*, denominata anche *piroscissione* o *cracking termico*, si riferisce ad un fenomeno, in cui il calore e la temperatura promuovono la scissione degli idrocarburi particolarmente complessi in idrocarburi a peso molecolare modico.

Il coke petrolifero viene collocato in un tamburo di coke privo di ossigeno parallelo a quello iniziale. Nell’ambiente vuoto viene iniettato vapore con lo scopo di rimuovere gli idrocarburi leggeri scissi, l’idrogeno solforato e l’ammoniaca provenienti dalla *piroscissione*. Il risultato è la realizzazione del “*green coke*”, sostanza residuale solida non fondente e ad un alto contenuto di materia volatile. Il *green coke* contiene, infatti, all’incirca 10-20% acqua e idrocarburi. A causa della loro natura volatile, tali componenti devono essere sottratte mediante la

“*calcinazione*” in modo tale da garantire la massima resa nella fase di “*grafitizzazione*”. È fondamentale sottolineare la libertà di scelta del produttore di sottoporre il “green coke” alla successiva lavorazione di calcinazione. Tale prassi non è essenziale e dipende solo ed esclusivamente dalla destinazione d’uso della materia. La produzione di grafite richiede un coke petrolifero calcinato per i motivi sopra citati.

Il green coke si deposita sul fondo del tamburo, solidificandosi. Deve essere quindi temprato e tagliato con acqua ad alta pressione. L’acqua di taglio e le molecole di coke rimanti passano in un recipiente di deposito (delle molecole) e di riciclo (dell’acqua). Il coke verde umido viene convogliato in appositi depositi ed è pronto per essere venduto e utilizzato.

Coking fluido (“fluid coking”):

Il coking fluido è un processo a letto fluido dedito alla conversione termica di idrocarburi pesanti in sostanze organiche a minore peso molecolare.

Gli idrocarburi pesanti impiegati sono solitamente:

- Residuo sottovuoto, prodotto solido ottenuto dalla distillazione del petrolio greggio a pressione inferiore rispetto a quella atmosferica. La distillazione è la prima fase della raffinazione del petrolio greggio. La materia prima viene riscaldata ad una temperatura di 350°C a pressione atmosferica (101325 Pa). Il petrolio greggio attraversa la colonna di distillazione, all’interno del quale la componente liquida scende e quella gassosa sale. La colonna è dotata di piatti cilindrici di temperature diversificate. Le componenti del petrolio greggio hanno un punto di ebollizione specifico, per cui si soffermano ad un livello specifico, come ad esempio la benzina (punto di ebollizione di 70-100°C). La frazione dal punto di ebollizione più alto, il bitume, si sedimenta sul fondo della colonna,
- Residuo atmosferico, sottoprodotto privo di componenti volatili, rimosse durante la distillazione del petrolio greggio a pressione atmosferica,
- Residuo di deasfaltazione, miscela di catrame e asfalto rimossa dai residui del petrolio greggio in seguito alla distillazione,
- Residuo del cracking catalitico a letto fluido (Fluid Catalytic Cracking, FCC). Il cracking catalitico prevede la rottura di molecole idrocarburiche alifatiche

pesanti in molecole idrocarburiche alifatiche leggere grazie a catalizzatore in alluminio silicato (zeolite). Il catalizzatore è collocato all'interno di una colonna principale e mantenuto ad una temperatura di 650-760°C. Gli idrocarburi vengono immessi nella colonna, vaporizzati e decomposti in idrocarburi leggeri. La miscela di idrocarburi subisce in seguito una successiva lavorazione di raffinazione sulla scelta del produttore. La raffinazione del petrolio si verifica in stabilimenti specifici e include tutti i processi successivi alla distillazione. Mediante lavorazioni complesse viene ottenuto il prodotto finale, derivante dal petrolio greggio,

- Sabbia bituminosa, ossia roccia sedimentaria contenente sabbia, argilla, acqua e bitume. Il bitume può essere di origine naturale sotto forma di idrocarburo naturale, oppure un residuo di processi industriali, quali la distillazione e la raffinazione del petrolio greggio,
- Petrolio greggio “pesante”.

Il fulcro del processo di coking fluido sono il reattore e il bruciatore. Il petrolio greggio viene versato e riscaldato a 260°C in una colonna di lavaggio. Quest'ultima sovrasta il reattore. Nella colonna di lavaggio vengono recuperate le particelle fini di coke dai vapori generati durante il preriscaldamento. Le particelle fini di coke migrano nel reattore. All'interno del reattore avviene il “cracking termico”, ossia la scissione degli idrocarburi particolarmente complessi in idrocarburi a peso molecolare inferiore. Nel reattore viene immesso vapore con lo scopo di rendere fluido il letto. Il vapore fuoriesce da un ciclone apposito nella colonna di lavaggio. Il coke “crackizzato” viene depositato gradualmente sul letto di coke fluidizzato nel reattore. Le particelle di coke del reattore sono fredde, per cui vengono riscaldate per contatto diretto del vapore. Vengono poi trasferite gradualmente nel bruciatore, mantenuto ad una temperatura 595–675°C a pressione atmosferica (101325 Pa). Allo stesso tempo, il coke caldo fluido del bruciatore migra nel reattore per mantenere la temperatura desiderata di reazione, pari a 510-570°C. Una parte del coke prodotto nel reattore (15-30%) viene riciclata nel bruciatore, e adoperata come combustibile per il mantenimento del processo di coking. Una parte delle particelle viene restituita al reattore e il resto viene estratto come prodotto finito di coke fluido dalla sezione di riscaldamento. I vapori e le particelle fini di coke provenienti dal reattore vanno raffreddati e convertiti in svariati sottoprodotti nella colonna di lavaggio.

Il coke petrolifero ottenuto viene utilizzato come combustibile per l'industria del cemento e come alimentazione di ossidazione parziale.

Coking flessibile (“flexi-coking”):

Il processo di flexi-coking è simile al coking fluido con l'inserimento di un ulteriore recipiente. Le tre componenti essenziali sono, infatti, il reattore, il bruciatore e il “gassificatore”. La tecnica “flexi-coking” è stata ideata dalla Exxon Research and Engineering Company.

Il residuo sottovuoto viene preriscaldato e inserito nel reattore, dove subisce il “cracking termico” ad una temperatura di circa 510-540°C. Il calore è conferito dal coke fluido proveniente dal bruciatore. Le particelle di coke “neoformate” si collocano sul letto fluido preesistente del reattore, mentre i vapori organici di reazione migrano nello scrubber. Al suo interno, i vapori vengono raffreddati e “filtrate”. Le frazioni più pesanti vengono condensati per formare il coke. Le particelle più leggere passano in un sistema di frazionamento, dove vengono rielaborate per ottenere diesel, nafta e gas.

Il coke fluido si muove di continuo dal reattore al bruciatore, riscaldato dal coke e dai gas provenienti dal gassificatore. Una parte del coke del bruciatore viene trasferito nel gassificatore, di cui temperatura è 850-1000°C. Essa reagisce con aria, dando origine ad una miscela di idrogeno (H^2), monossido di carbonio (CO), anidride carbonica (CO^2) e azoto (N^2). Il processo flexi-coking impiega aria, anziché ossigeno puro, per ottenere un gas dal potere calorifico basso. Il “Flexigas” viene restituito al bruciatore e raffreddato dal coke freddo del reattore, fornendo energia al sistema.

I vapori del cracking termico migrano nella colonna di lavaggio per essere raffreddati e “ripuliti” dalle particelle fini di coke. Le particelle idrocarburiche a maggiore temperatura di ebollizione vengono riciclate nel reattore, mentre quelle a minore temperatura di ebollizione subiscono ulteriori lavorazioni di frazionamento.

Tipologie di coke petrolifero (“pet-coke”) e i loro impieghi:

Il coke petrolifero (“pet-coke”) è un materiale solido ad alto contenuto di carbonio (C) e materie organiche volatili (10-20%). In particolare, è un sottoprodotto della piroschissione del petrolio greggio o del bitume, processo in cui le catenelle idrocarburiche complesse vengono frazionate in unità semplici. Altre tipologie di coke derivano dal carbone e vedono impieghi industriali diversi.

La classificazione del coke petrolifero si basa sulla destinazione d’uso, sulle proprietà chimico-fisiche e sulla struttura cristallina. La forma grezza del coke petrolifero prende nome di “green coke”. Quest’ultimo può essere rielaborato ulteriormente mediante il processo di “calcinazione”, dedito alla rimozione degli scarti volatili, alla raffinazione del prodotto e alla generazione di “coke petrolifero calcinato” (“calcinated petroleum coke”, CPC).

Generalmente si tende a suddividere il coke petrolifero sulla base della sua forma microcristallina. In questo caso, si possono riscontrare quattro tipologie:

- a. “*Sponge coke*” da un aspetto spugnoso, opaco e poroso;
- b. “*Shot coke*” a forma di pastiglie sferiche dure di diametro inferiore a 5 mm.

Entrambi fanno parte del macro-gruppo “fuel-grade coke”, ossia coke petrolifero di combustione. Il pet-coke di combustione possiede un alto contenuto di zolfo (S), carbonio (C) e metalli, bassa frazione di polveri e trascurabile volatilità. Risulta particolarmente economico rispetto al carbone, motivo per cui viene impiegato come combustibile nella generazione di energia elettrica, nei forni di produzione del cemento, nelle caldaie industriali e di raffinerie.

c. “*Needle coke*”, “*acicular coke*”, “*premium coke*” o “*graphite-coke*” manifesta una struttura altamente cristallina aghiforme. Si tratta della forma di coke più pregiata, ricca di molecole aromatiche. È prodotta mediante il “Cracking catalitico” (“Fluid catalytic cracking”, FCC) del petrolio di decantazione o della pece di catrame di carbone*. Il cracking catalitico è simile al cracking termico, ma differisce per l'uso di un catalizzatore che migliora l'efficienza del processo. Il petrolio di decantazione è povero in acqua, sali, gas disciolti e sostanze in sospensione. La pece di catrame di carbone è la fase residuale della distillazione del catrame. È una sostanza liquida nera aromatica. Viene adoperata nella produzione

di asfalto, vernici, rivestimento, pavimentazione e coibentazione. È un cancerogeno a causa della presenza di anelli di benzene al suo interno.

Il “needle” coke viene utilizzato per la produzione di elettrodi nell’industria dell’acciaio e dell’alluminio a causa dei bassi resistività elettrica e coefficiente di espansione termica. L’elettrodo è un apparecchio dedito al trasporto di corrente elettrica. La resistività elettrica, o la resistenza elettrica specifica, indica la capacità di un materiale di opporre resistenza al passaggio della corrente elettrica. La dilatazione termica si manifesta nel momento in cui ad un corpo (o materiale) viene fornito calore. Il materiale, riscaldandosi, vede un aumento del proprio volume. A seconda del caso, la dilatazione termica si distingue in dilatazione lineare, superficiale e volumica.

d. “*Honeycomb coke*” è una forma intermedia dai pori ellissoidali uniformi. I suoi coefficienti di dilatazione termica e di conducibilità elettrica sono inferiori rispetto al “needle coke”.

La distinzione del “green coke” avviene sulla base del contenuto di zolfo. Pertanto, si riscontrano:

- “*Fuel-grade coke*” o “*coke ad alto contenuto di zolfo*”. In relazione a quanto visto prima, il “fuel-grade coke” possiede un alto contenuto di zolfo (S) e di metalli, fattore che lo rende economico e inadatto per la fabbricazione di componenti, quali anodi di carbonio. (Wikipedia, Coke petrolifero, 2023) È però prediletto sotto forma di combustibile a causa dell’alto potere calorifico. Il potere calorifico “è la quantità di calore espressa in calorie [...] che si sviluppa dalla combustione completa di un [...] combustibile. Il potere calorifico è l’elemento che meglio [...] caratterizza il valore di un combustibile.” (Enciclopedia Treccani, Potere calorifico)
- “*Coke a basso contenuto di zolfo*” a bassissimo contenuto di zolfo (Z) e impurità, particolarmente prediletto nell’industria per la possibilità di rielaborarlo ulteriormente. (Wikipedia, Coke petrolifero, 2023) Può subire una successiva “calcinazione” o “cristallizzazione”. Questa tipologia di coke può essere usata nella creazione di anodi per l’estrazione di alluminio o diossido di titanio (TiO₂). Fa infatti parte del macro-gruppo degli “anode-grade coke”,

- “*Steel-grade coke*”, ossia un agente di ossidazione del ferro (FE). È riscontrato nei segmenti delle macchine di produzione del pellet e di carburi (composti del carbonio colmo di metalli).

È essenziale porre attenzione alla variabilità del coke di petrolio. La disomogeneità del petrolio influenza le caratteristiche dei sottoprodotti, dei residui e altri scarti di raffineria. Il coke prodotto da un sottoprodotto di un greggio può essere completamente diverso da un coke proveniente da un altro greggio. Generalmente il coke di petrolio prodotto non è adatto alla produzione di grafite, la quale richiede materie prime ricche di sostanze organiche aromatiche. Di conseguenza, la scelta del coke di petrolio deve essere accurata e il “*coking*” severamente monitorato. La decisione di sottoporre il coke ad ulteriori lavorazioni in seguito alla “*coking*” è a discrezione del produttore e dalle sue necessità. Il coke di petrolio destinato alla grafitizzazione è tipicamente calcinato (“*calcinated coke*”).

Il coke di petrolio calcinato (CPC) è un materiale di carbonio ad alta purezza e dalla forma spugnosa, prodotto della calcinazione di “*green coke*”. È privo di sostanze organiche volatili, acqua e altre impurità. Viene adoperato come/ nella:

- Additivo nella produzione di alluminio: incrementa la conduttività elettrica dell’alluminio e riduce l’emissione di scarto di produzione, in particolare dell’anidride carbonica (CO²),
- Agente riducente nella produzione di acciaio: riduce l’ossigeno dal ferro,
- Materia prima nella produzione di elettrodi in grafite, purificatori dell’aria e dell’acqua,
- Materia prima nell’industria chimica per la realizzazione di nerofumo, vernici e materie plastiche. L’elettrodo è un “*conduttore che trasporta corrente o crea un campo elettrico in un mezzo*”. (Enciclopedia Treccani, Elettrodo) Il nerofumo viene usato come pigmento nella fabbricazione di inchiostri,
- Potenziale combustibile per le celle a combustibile, dispositivi che generano energia elettrica mediante la reazione chimica tra idrogeno e ossigeno.

Calcinazione:

L’eliminazione della materia volatile prende luogo con la calcinazione (“*calcining*”). Il “*green coke*” viene inserito all’interno di un forno rotativo a gas o

elettrico (“calciner”) ad una elevata temperatura (1250-1350 °C). Il riscaldamento favorisce la volatilizzazione delle matrici acquatiche e idrocarburiche con la conseguente modifica della struttura cristallina del materiale. Il risultato è il coke di petrolio calcinato (CPC), prodotto denso ed elettricamente conduttivo. In seguito al raffreddamento (-200°C), il coke di petrolio calcinato viene stoccato in container e trasportato al produttore, il quale decide poi la sua destinazione d’uso e una eventuale rielaborazione.

Deposizione chimica in fase di vapore (CVD)

La deposizione chimica in fase di vapore (CVD) rappresenta il metodo principale di sintesi della grafite sintetica secondo lo IUPAC. Il prodotto, ricavato attraverso tale processo industriale, prende il nome di grafite pirolitica (PyG). Essa presenta una forma cristallina pura e proprietà chimico-meccaniche eccezionali.

Al giorno d'oggi sono stati sviluppati processi di deposizione chimica in fase di vapore diversi, caratterizzati da substrati, precursori e condizioni ambientali specifici. In questa sezione verrà descritto lo svolgimento di sintesi più comune. (A.N. Obraztsov, E.A. Obraztsova, A.V. Tyurnina, A.A. Zolotukhin, Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness, 2007)

Un wafer quadrato rivestito da un substrato di nichel (Ni) e silicio (Si) viene trattato in plasma di idrogeno. La pre-lavorazione è dedicata alla rimozione della patina di ossido dalla superficie, la quale interagisce con il precursore in metano. Il blocco viene poi collocato all'interno del reattore posto a condizione di sottovuoto. Nel forno viene quindi emesso idrogeno puro (H_2) ad una pressione di circa 10^3 Torr. Allo stesso tempo viene conferita energia elettrica al sistema, che aumenta la pressione dell'idrogeno. La temperatura interna del reattore raggiunge i $950^\circ C$. Dieci minuti dall'inizio del processo viene introdotto metano (CH_4) in rapporto di $H_2:CH_4 = 92:8$. La pressione generale della miscela è di circa 80 Torr, mentre la corrente elettrica affluisce ad un valore di $0,5 A/cm^2$. La deposizione di strati di grafite si protrae per un'ora.

Tale metodo permette l'ottenimento di film sottili di grafite, la quale si depone in un modo migliore sul nichel. L'interazione tra gli atomi del carbonio e il silicio risulta meno ordinata, dando origine ad una struttura amorfa priva di direzione spaziale. È pertanto importante monitorare attentamente l'intero processo, in quanto una minima variazione potrebbe innescare dei meccanismi di deposizione errati.

Usi e proprietà

La grafite sintetica presenta le medesime proprietà della grafite naturale, dalla quale si distingue per due caratteristiche ben specifiche:

- Maggiore purezza,
- Prevedibilità del suo comportamento.

La sintesi della grafite sintetica è maggiormente laboriosa rispetto a quella naturale. Tuttavia, i produttori la prediligono per la conformazione particolarmente pura. Il suo comportamento, quale l'interazione con altri materiali o il contatto con determinate specie chimiche, è prevedibile. La grafite sintetica è un prodotto di sintesi ex novo, basato su procedure sviluppate ad hoc. L'industriale genera grafite in base alle proprie esigenze, ed è quindi a conoscenza delle qualità che essa deve possedere.

Proprietà termoelettriche

La grafite è l'unico conduttore di elettricità e di calore non metallico. La conducibilità elettrica della grafite è cento volte superiore rispetto agli elementi non metallici. La sua conducibilità termica supera invece quella dei metalli, come l'acciaio, il ferro e il piombo. Tuttavia, all'aumentare della temperatura, tale valore diminuisce. La grafite diventa infatti un isolante termico, se sottoposta ad elevate temperature.

La grafite è resistente a forti variazioni di temperatura improvvisi. Il suo volume non si altera né il corpo si crepa, se sottoposta ad un cambio di temperatura.

Proprietà morfologiche

La grafite ha una struttura stratificata di fogli in grafene legati tra di loro dalle forze di van der Waals ad una distanza di 0,34 nanometri ($= 0,34 \times 10^{-9} = 0,000000034$). Le proprietà peculiari della grafite sono dovute allo stato di ibridazione del grafene, ossia ibridazione sp^2 .

L'ibridazione sp^2 è caratterizzata da tre orbitali sp^2 equivalenti collocati sullo stesso piano ad una distanza di 120° e diretti verso i vertici di un triangolo equilatero. Il quarto orbitale p inalterato si distribuisce perpendicolarmente al piano. La geometria dell'atomo è trigonale planare.

All'interno di ciascuna molecola, tre elettroni di valenza sono legati a quelli nella loro prossimità mediante tre legami singolo-semplici sigma " σ ". L'elettrone delocalizzato dell'orbitale p inalterato forma un legame pi-greco. Gli atomi di carbonio sono disposti in celle esagonali accostate una all'altra in un reticolato assimilabile ad un alveare.

Le forze di van der Waals sono interazioni intermolecolari e atomiche deboli che si instaurano tra dipolo-dipolo. La loro forza si basa sulla distanza a cui sono disposti le molecole e gli atomi: maggiore è lo spazio che ripercorre loro, minore sono le forze di van der Waals e viceversa. Tuttavia, sulle forze agiscono anche la polarità e la distribuzione di una molecola/ di un atomo. La polarità è data dalla geometria di una molecola. Le molecole polari vedono l'annullamento del momento dipolare. Il momento dipolare è dato dalla distanza e dalla carica dei dipoli di una molecola. I dipoli elettrici possiedono una propria carica elettrica. Qualora le cariche elettriche di dipoli (due poli) si annullano, la molecola risulta polare. Nel caso contrario, la molecola è apolare.

La polarità è un concetto fondamentale nella determinazione della solubilità di una sostanza in un dato solvente, come la grafite e l'acqua. La grafite è un solido reticolare dotata di un reticolato tridimensionale stabile. Gli atomi di carbonio hanno una geometria trigonale planare, che non permette al momento dipolare di neutralizzarsi. Pertanto, la grafite è apolare e insolubile in acqua.

Le forze di van der Waals sono talmente deboli da consentire il semplice sfaldamento dei diversi strati di grafene. In questo modo si spiega il carattere lubrificante della grafite.

La grafite in scaglie aderisce perfettamente su qualsiasi superficie, conferendo ad essa una grande lubrificazione. È importante sottolineare il ruolo delle dimensioni delle scaglie di grafite nella lubrificazione. Più grandi esse sono, migliore è la lubrificazione, perché il coefficiente di attrito diminuisce. Essendo inoltre resistente ad alte temperature, risulta un lubrificante assai più resistente rispetto a quelli a base di petrolio.

Una volta entrata in contatto con determinate sostanze chimiche, i legami di Van der Waals si indeboliscono. Tale intercalazione influisce sulle proprietà di dilatazione del cristallo di grafite a scaglie. La dilatazione può essere talmente

grande da superare di centinaia di volte il volume originale. Questa peculiarità viene sfruttata all'interno della grafite espandibile.

La grafite aderisce perfettamente su qualsiasi superficie, conferendo ad essa una grande lubrificazione. È importante sottolineare il ruolo delle dimensioni delle particelle di grafite nella lubrificazione. Più grandi esse sono, migliore è la lubrificazione, perché il coefficiente di attrito diminuisce. Essendo inoltre resistente ad alte temperature, risulta un lubrificante assai più resistente rispetto a quelli a base di petrolio.

Proprietà chimiche

La grafite è un materiale refrattario, quindi resiliente ad elevate temperature. La sua temperatura di fusione supera infatti i 3000°C. Le sue proprietà refrattarie sono influenzate inoltre dal bassissimo coefficiente di dilatazione termica. La dilatazione termica si manifesta nel momento in cui ad un corpo (o materiale) viene fornito calore. Il materiale, riscaldandosi, vede un aumento del proprio volume. A seconda del caso, la dilatazione termica si distingue in dilatazione lineare, superficiale e volumica.

Dal punto di vista chimico è inerte, ossia non si discioglie in acqua, non brucia sotto una certa temperatura e subisce una degradazione naturale. Non è soggetto a trasformazioni fisiche o chimiche. Assorbe infine bassissime quantità di raggi X. I raggi X, o raggi Roentgen, sono radiazioni elettromagnetiche ionizzanti dal potere di penetrazione elevato. La loro propagazione è lineare attraverso la materia, la quale li assorbe a seconda della propria tipologia. Maggiore è la densità di un corpo, maggiore è l'assorbimento dei raggi x. Minore è la densità, minore è l'assorbimento. Un valore alto di raggi X è causa di svariate patologie, tra cui neoplasie. I raggi X colpiscono la materia, provocando alterazioni atomiche.

Usi

Considerate le proprietà della grafite sintetica (simili a quella naturale), si può dedurre che essa venga prediletta nell'industria chimica, elettrotecnica, refrattaria, metallurgica, ecc. Funge da componente all'interno di vernici dal carattere antiossidante, in lubrificanti, nelle matite e nei rivestimenti di altiforni dediti alla lavorazione dell'acciaio. La grafite sintetica è, infine, essenziale per la produzione di dispositivi elettronici, elettrodi, spazzole e batterie al carbonio, pannelli solari.

Storia grafite sintetica:

Il XIX secolo è emblematico nella storia, in quanto protagonista di importanti scoperte, tra cui la sintesi della grafite. Nel 1893, Charles Street, un ingegnere presso la società elettrica “Le Carbone” individua un processo per la produzione di grafite artificiale come fonte di energia. Tale metodo prende il nome di “Carbone Lorraine”, e dal 2010 “Mersen”.

Nello stesso periodo nell'altra parte del mondo, Edward Goodrich Acheson (1856-1931), un chimico statunitense, coglie i frutti dei suoi esperimenti chimici. Nel 1890 tenta di sintetizzare il diamante, utilizzando una miscela di silice (Si) e carbonio amorfo. La sostanza si rivela invece di essere carburo di silicio, denominato “Carborundum”. Il carborundum è stato inserito in un forno elettrico ad una temperatura di circa 4.150 °C, dando origine ad un prodotto di reazione peculiare, ossia ai cristalli di grafite. L'elevata temperatura induce, infatti, la vaporizzazione della silice e la conseguente formazione di grafite sintetica altamente cristallina. È indispensabile sottolineare quanto la qualità della grafite sia strettamente dipendente dalla tipologia del substrato. Negli anni successivi il metodo è stato affinato e un forno efficiente ideato. Essi prendono nome di “Processo Acheson” e di “Forno Acheson”, usato in larga scala tuttora. La grafite di “Acheson” si è rivelata un prezioso lubrificante. Nel 1896 il metodo di sintesi della grafite di Acheson riceve un brevetto. Nel 1897 inizia la produzione commerciale della grafite mediante tale metodo. Nel 1899 viene fondata la Acheson Graphite Co.

Nel Novecento la grafite diventa popolare in diversi ambiti d'applicazione, tra cui industriale e d'istruzione. La grafite ricopre altiforni delle fonderie, costituisce la componente di molti lubrificanti e vernici. Diventa una componente essenziale nella diffusione dell'alfabetizzazione della popolazione sotto forma di matita, strumento dedito alla scrittura. In questo periodo aziende come la Faber Castell, fondata nel 1761 a Norimberga, o la Staedler Mars GmbH&Co. KG (1835) vedono il picco di produzione dei propri prodotti. La scolarizzazione obbligatoria, frutto delle politiche sociali di questo secolo, induce un numero crescente di persone di studiare, e quindi di attingere alla cancelleria. Allo stesso tempo, grazie alla rivoluzione industriale di fine Ottocento, vengono aperte aziende dedite, inducendo gli industriali a promuovere lo sviluppo tecnologico, soprattutto nel campo energetico. La realizzazione di macchine sempre più sofisticate e l'esigenza di

ridurre i consumi di energia permette l'ideazione di sistemi delicati in grafite, la quale viene sfruttata per la sua alta conducibilità termoelettrica.

Al giorno d'oggi la domanda di grafite raggiunge le 800000 tonnellate metriche (MT) all'anno. Il 25% di tale quantità viene impiegata nella produzione di batteria agli ioni di litio. I ricercatori prevedono un incremento sostanziale della richiesta di grafite, la quale può attingere a valori, come 4 milioni tonnellate metriche nel 2030. La nostra generazione è nota per l'estrema promozione della tecnologia in qualsiasi ambito di vita quotidiana, industriale, medica, energetica, ecc. Di conseguenza, la previsione è comprensibile, se contestualizzata all'effettiva realtà.

Grafene

Il grafene è “*un singolo strato di atomi di carbonio con ciascun atomo legato a tre vicini in una struttura a nido d’ape*”. (European Committee for Standardization, PD CEN ISO/TS 80004-13:2020, Nanotechnologies-Vocabulary, Part 13: Graphene and related two-dimensional (2D) materials, 2017)

L’Unione internazionale di chimica pura e applicata (“*International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*”) definisce il grafene come “*un singolo strato di carbonio della struttura di grafite, che descrive la sua natura per analogia a un idrocarburo aromatico policiclico di dimensioni quasi infinite*”. (Chemistry (IUPAC), The International Union of Pure and Applied. «IUPAC - graphene layer (G02683)»)

La comunità scientifica suggerisce, inoltre, l’errata descrizione con cui ci si riferiva al grafene, ossia uno strato di grafite o un foglio di carbonio. Il termine grafite indica una struttura tridimensionale del materiale, costituita dalla sovrapposizione parallela di fogli planari di atomi di carbonio impigliati tra di loro in un latice simile ad un alveare. Si comprende pertanto l’errore di attribuire una terza dimensione al grafene che possiede lo spessore di un atomo. L’Unione stabilisce infine di dovere impiegare la terminologia “*grafene*”, qualora si discuta delle “*reazioni, delle relazioni strutturali o di altre proprietà dei singoli strati*” costituenti la grafite. (Fitzer, E., K.-H. Kochling, H. P. Boehm, e H. Marsh. «Recommended Terminology for the Description of Carbon as a Solid (IUPAC Recommendations 1995)». *Pure and Applied Chemistry* 67, fasc. 3 (1° gennaio 1995): 473–506.)

Considerate le definizioni conferite dalla norma ISO/TS 80004-13:2020 e dall’Unione internazionale di chimica pura e applicata, si può affermare che il grafene è un materiale bidimensionale dallo spessore di un atomo. La sua struttura molecolare è assimilabile ad un nido d’ape grazie alla disposizione ordinata delle molecole esagonali. La geometria equilibrata conferisce stabilità e proprietà peculiari al grafene. Gli atomi del carbonio sono ibridati nella forma sp^2 : tre dei quattro elettroni di valenza sono ibridi sp^2 , mentre il quarto p risulta inalterato (legame π). Gli elettroni ibridi sono impegnati in legami semplici sigma “ σ ” con altri elettroni ibridi sp^2 adiacenti. Il quarto elettrone è delocalizzato, e quindi libero di muoversi. Gli orbitali ibridati sp^2 sono disposti sullo stesso piano

ad una distanza di 120° e direzionati verso i vertici di un triangolo equilatero. (Kotakoski, «2 - Atomic and electronic structure of graphene», 2021)

L'orbitale p si erige perpendicolarmente al piano. La morfologia atomica è un triangolo planare.

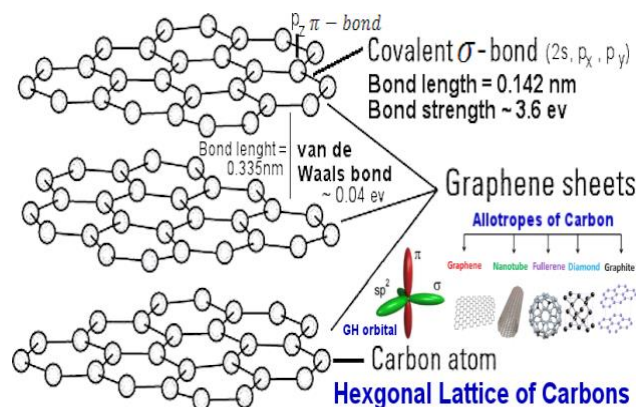


Fig. 11 - Struttura del grafene

Il termine grafene è stato coniato nella seconda metà del Novecento grazie a numerose osservazioni della grafite al microscopio elettronico a trasmissione (TEM, Transmission Electron Microscope). Esso deriva dalla combinazione della parola “grafite” e il suffisso “ene”, il quale si riferisce agli idrocarburi policiclici aromatici (IPA). Probabilmente il gruppo degli scienziati, guidato dal chimico tedesco Hanns-Peter Boehm, hanno presupposto una probabile somiglianza strutturale tra le molecole esagonali del carbonio del grafene e le molecole idrocarburiche ad anello. Tale ipotesi potrebbe essere rafforzata dalla eguale ibridazione sia degli atomi di carbonio del grafene sia degli atomi del carbonio degli idrocarburi policiclici aromatici. Tuttavia, si tratta di una supposizione personale basata sui dati disponibili e sulle conoscenze personali.

Supposizioni, teorie e tentativi alla scoperta del grafene

Lo studio della grafite e dei suoi precursori risale non solo ai decenni precedenti, bensì a secoli addietro. Gli scienziati hanno sempre tentato di ottenere un materiale sottile e resistente. Nel 1940, si cercò di predire l'esistenza di un monostrato grafítico dalle proprietà elettroniche inusuali. In molti presupposero l'impossibilità di riscontrare in natura un materiale del genere, mentre altri ritennero che tale materiale fosse altamente instabile. Nel 1962, i chimici di cui a capo Hanns-Peter Boehm, hanno deciso di abbandonare la strada teorica. Essi hanno esfoliato meccanicamente la grafite mediante il “disegno”, ossia un metodo alternativo.

All'epoca i risultati furono deludenti, in quanto essi riuscirono ad isolare fogli di grafite dallo spessore di 10 nanometri (10×10^{-9} metri). Il valore riscontrato equivale ad uno strato duemila volte più sottile rispetto ad un capello umano (da 0,06 a $0,1 \times 10^{-3}$ metri) e trenta volte più spesso di un effettivo foglio in grafene ($0,345$ nanometri = $0,345 \times 10^{-9}$ metri). Risulta fondamentale sottolineare l'importanza del lavoro eseguito dai predecessori di coloro che hanno scoperto il grafene, ossia Konstantin Novoselov e Andre Geim.

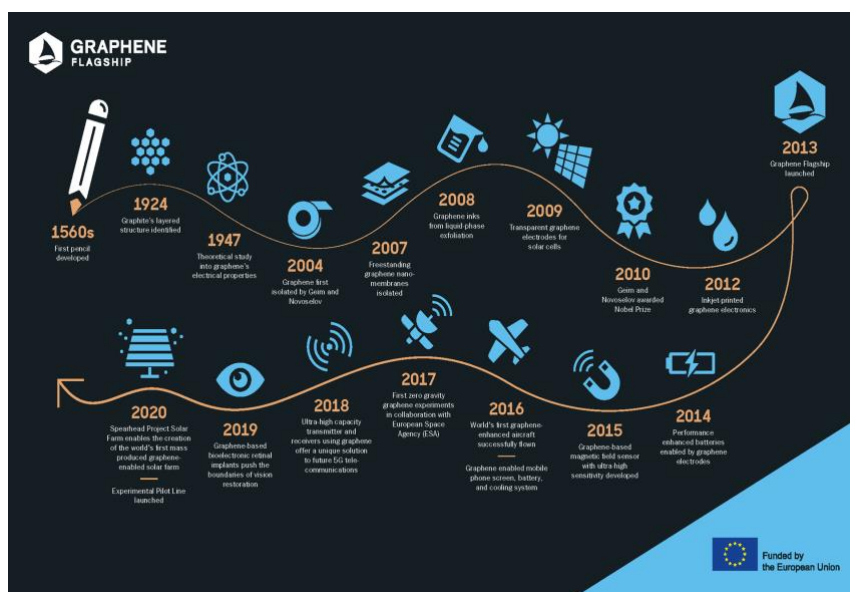


Fig. 12 - Dalla prima matita commerciale alla scoperta del grafene e oltre

2004: da una semplice curiosità ad una vera e propria rivoluzione

La scoperta ufficiale del grafene risale al 2004. Agli inizi degli anni Duemila, il fisico Andre Geim ha tentato svariate volte l'isolamento del grafene, basandosi sui dati riscontrati in letteratura. I primi tentativi furono vani a causa della materia prima impiegata. Andre Geim e il suo assistente Da Jiang hanno esfoliato un blocco di grafite pirolitica ad alta densità con scarsi risultati. La densità elevata ha reso infatti difficile la separazione di uno strato bidimensionale di grafene. La svolta è arrivata grazie al suggerimento di un ricercatore post-dottorato Oleg Shklyarevskii. Essendo a conoscenza del budget ridotto e della natura effettiva della ricerca, ossia una curiosità pungente del fisico stravagante Geim, il ricercatore ha indicato gli scarti di scotch di altre reazioni come possibile fonte primaria per la ricerca del grafene. Gli scienziati pulivano la superficie dei blocchi di grafite con delle strisce di nastro adesivo in modo tale da creare un campione incontaminato per la calibrazione del microscopio. La grafite è tuttora usata come riferimento standard

durante l'allestimento di un microscopio. Le strisce del nastro adesivo rimuovevano uno strato sottile di carbonio e venivano poi cestinate. Geim e Shklyarekii hanno recuperato e osservato al microscopio a forza atomica, ottico e a scansione elettronica alcuni nastri adesivi, notando lo spessore fino dello strato di carbonio. Nonostante esso fosse ancora grossolano, risultava comunque meno spesso rispetto a quanto ricavato da Da. Novoselov e Geim hanno proseguito con la separazione di strati sottili di grafite per un anno intero. Il processo consisteva nella rimozione di uno strato di grafite mediante l'uso del nastro adesivo, il quale veniva poi collocato su un wafer di silicio ossidato.

L'utilizzo dello scotch per il ricavo del grafene viene erroneamente indicato come "metodo del nastro adesivo", termine sgradito dalla comunità scientifica, la quale impiega invece "micromechanical cleavage technique" (lett. "tecnica di clivaggio micromeccanico", quindi tecnica di sfaldatura meccanica a livello microscopico). (Clegg Brian, *The Graphene Revolution: The Weird Science of the Ultra-thin* (Hot Science), October 16, 2018) Lo scotch favoriva l'instaurazione di interazioni interatomiche, ossia le forze di van der Waals, tra uno strato di grafene costituente la grafite e il wafer stesso. Una volta rimosso il nastro adesivo, sul substrato isolante si estendeva un sottile strato di grafene. Lo stupore era immenso: nessun studioso avrebbe mai creduto nella possibilità di ottenere un materiale talmente esile e stabile allo stesso tempo a temperatura e pressione ambientali. Ciò che inizialmente era una sorta di scommessa, è diventato ben presto una rivoluzione, che ha garantito il premio Nobel per la fisica ai due ricercatori nel 2010. L'Accademia reale svedese delle scienze ha riconosciuto il valore della pubblicazione dei due scienziati russi.

Tre anni dopo la Commissione Europea ha stanziato un miliardo di euro per la ricerca sul grafene, sui suoi derivati e su altri nano-materiali. Il progetto multidisciplinare "Graphene Flagship" ha radunato numerosi studiosi, ricercatori, scienziati con lo scopo di approfondire le conoscenze sul grafene, e soprattutto sulle sue possibili applicazioni in ambiti, quali medico, elettronico, energetico, chimico, e così via. Grazie all'iniziativa europea sono stati, infatti, realizzati elettrodi, batterie, sensori magnetici, sistemi di raffreddamento aereo, trasmettitori, ricevitori, impianti di retina bio-elettrici, pannelli solari in grafene. Sono stati perfino avviati dei programmi di sperimentazione della resa del grafene nello spazio in collaborazione con l'agenzia spaziale europea (2017). (Graphene Flagship | Shaping Europe's Digital Future»)

Nel 2020, è stato inaugurato “2D Experimental Pilot Line” (2D-EPL), ossia un progetto dedito alla realizzazione di blocchi di silice mista al grafene e ai suoi derivati (graphene and related materials, GMR) per poi essere commercializzati a livello industriale. (Graphene Flagship. «2D-Experimental Pilot Line | 2D-EPL»)

Quanto piccolo quanto forte: il grafene e le sue proprietà

Superato lo sbalordimento iniziale, Novoselov e Geim hanno proceduto immediatamente con l'analisi delle proprietà del nuovo nanomateriale. Il grafene si è dimostrato una risorsa rara e preziosa per la sua forza, lo spessore e la conduttività elettrica. Ulteriori ricerche hanno rafforzato le dimostrazioni dei due chimici, rivelando altre peculiarità.

Lo strato di grafene è trecentomila volte (3×10^5) inferiore rispetto ad un foglio di carta media, di cui spessore medio equivale a 82-105 grammi su un metro quadro. Nonostante la dimensione bidimensionale, il grafene manifesta una grande stabilità a temperatura e pressione ambientali di 25°C e 1 atmosfera.

Conducibilità e resistività elettrica

A temperatura ambiente, la conducibilità elettrica del grafene è pari a 1×10^6 S/cm. Tale caratteristica è strettamente correlata alla struttura del lattice del grafene e ai legami instaurati tra gli atomi di carbonio.

Il grafene è uno strato di atomi di carbonio legati tra di loro in un lattice cristallino simile ad un alveare. Gli atomi di carbonio sono ibridati sp^2 : tre dei quattro orbitali ibridi sono disposti ad una distanza di 120° nella direzione dei vertici di un triangolo equilatero, mentre il quarto orbitale inalterato si erige perpendicolarmente al piano. La geometria atomica risultante è un triangolo planare. I tre elettroni di valenza degli orbitali ibridati sp^2 sono impegnati in un legame covalente (sigma semplice) con altri tre elettroni di valenza degli atomi di carbonio vicini. L'interazione dà origine ad una struttura ad esagono. L'elettrone delocalizzato dell'orbitale p inalterato forma un legame pi-greco, responsabile delle proprietà elettro-termiche peculiari del grafene.

Gli orbitali di legame sigma sono completamente riempiti. Al contrario, l'orbitale di legame pi-greco è occupato parzialmente, ossia da un unico elettrone per atomo. La banda di valenza è piena a metà.

Lo spostamento dell'elettrone tra due atomi vicini è rappresentato dalla seguente integrale di trasferimento (y_0):

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \sqrt{4 \cos\left(a\sqrt{3}k_x/2\right) + \cos\left(ak_y/2\right) + 4 \cos^2\left(ak_y/2\right)}$$

Fig. 12 - Integrale di trasferimento (y_0) degli elettroni di valenza nello spazio

Dove

- k_x e k_y indicano le coordinate della posizione dell'elettrone nello spazio;
- a definisce la costante reticolare del grafene, quindi la distanza che separa le celle di un reticolo cristallino;
- Un valore di $E=0$ corrisponde all'energia di Fermi, ossia il livello più alto di energia di un sistema di fermione alla temperatura di 0 K (= -273,15°C, zero assoluto, temperatura minima possibile teorica). Il fermione è una particella dalla massa inferiore rispetto a quella di un atomo che segue i principi della statistica di Fermi-Dirac. Il fermione possiede uno spin semi-intero. Lo spin è una grandezza impiegata nella meccanica quantistica per definire lo stato quantico delle particelle. Lo spin coincide con il momento angolare, noto come momento della quantità di moto. Si tratta di una grandezza fisica vettoriale caratterizzata da direzione, verso e modulo e rappresentata da un vettore. Essa indica la quantità di moto conservata in un sistema fisico sottoposto a rotazioni. Lo stato quantico è una entità matematica essenziale per la rappresentazione di un sistema quantistico mediante la previsione di misurazioni e di probabilità sul sistema stesso.

Gli atomi di carbonio costituenti il grafene sono accostati strettamente tra di loro da incastrare i propri orbitali di valenza, dando origine ad una struttura elettrica a bande originale. La struttura elettrica a bande definisce l'energia di un elettrone di un determinato solido, e in particolare la sua capacità di compiere lavoro (esempio: salto da un orbitale all'altro). Il contatto tra gli orbitali di valenza e le bande di conduzione permette agli elettroni di interagire con le vibrazioni generate all'interno del lattice con il risultato di generare "quasi-particelle" senza massa. Solitamente gli elettroni responsabili di trasportare carica viaggiano lentamente in un conduttore. La bassa velocità è dovuta dall'influenza che hanno le cariche elettriche degli atomi sugli elettroni. Contrariamente alla situazione regolare, gli

elettroni del grafene si spostano ad una velocità paragonabile a quella della luce pari a 3×10^8 metri al secondo. La carica elettrica risulta essere trasportata da particelle prive di massa, fattore che risponde all'equazione di Dirac. L'equazione di Dirac ne descrive il moto mediante un'equazione d'onda. I trasportatori di carica del grafene imitano le particelle relativistiche prive di massa, i fermioni rilevati da Fermi e Dirac. Il reticolo cristallino funge regolarmente da barriera per il passaggio degli elettori, mentre le quasi-particelle non riscontrano alcun tipo di impedimento (a causa della loro massa trascurabile). La bidimensionalità del grafene rende possibile la generazione di quasi-particelle a velocità supersonica. Esperimenti su grafene depositato su un wafer di silicio (SiC) e collegato ad una sorgente di corrente elettrica hanno calcolato una mobilità elettronica di $40000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Altri studi sperimentali a condizioni ideali, ossia in presenza di soli cristalli in grafene senza alcun substrato, hanno rilevato una mobilità di elettroni di $200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. È importante sottolineare che tale valore è prettamente teorico e deve essere approfondito.

Dalle osservazioni sopra citate risulta evidente il carattere del grafene: è un conduttore a “gap nullo”.

Gli orbitali di valenza degli atomi costituenti un solido interagiscono uni con altri, sovrapponendosi. In questo modo, nel materiale viene generata una serie di orbitali “possibili”, che è maggiore rispetto agli orbitali effettivi di un atomo. Ad esempio, se il grafene dovesse essere costituito da cento atomi, allora ogni atomo di carbonio avrebbe cento possibili orbitali diversi per ciascun suo orbitale originale. I valori indicati possono fare presumere la presenza di una banda continua da valori infiniti. In realtà, negli atomi vi sono spesso due bande separate tra loro ad una distanza definita “gap di banda”. Se gli elettroni di valenza si trovano all'interno della banda di valenza (inferiore), essi risultano legati all'atomo e tendono ad essere coinvolti nella formazione di legami intermolecolari. Al contrario, se sono presenti nella banda di conduzione (superiore), il loro attaccamento all'atomo è debole, per cui possono fluttuare attraverso la sostanza e condurre energia elettrica. In un materiale isolante, tutti gli elettroni di valenza sono ben saldi all'interno della banda di valenza: l'energia di salto da un orbitale all'altro è trascurabile, motivo per cui essi non raggiungono la banda di valenza. Un semiconduttore è dotato di un intervallo (“gap”) sufficientemente piccolo da consentire il passaggio di elettroni. I

conduttori, quali il grafene, possiedono un intervallo (“gap”) di banda particolarmente stretto oppure ne sono privi o hanno già elettroni nella banda di conduzione. Nel caso del grafene, la banda di valenza è interamente occupata, mentre quella di conduzione parzialmente. (Kotakoski Jani, Graphene (Second Edition), 2 - Atomic and electronic structure of graphene, 2021)

Conducibilità termica

Oltre ad essere un ottimo conduttore elettrico, il grafene mostra proprietà di conduzione termica. La conducibilità termica è la quantità di calore che attraversa un materiale lungo un metro e di sezione un metro quadrato in un determinato arco temporale, qualora la differenza di temperatura ai due lati fosse uguale a 1K. La conducibilità termica determina il comportamento di un determinato corpo al passaggio di calore per conduzione. La conducibilità termica indica la capacità di un materiale di condurre calore per conduzione. I materiali con una bassa conducibilità termica sono isolanti, mentre i materiali ad alta conducibilità termica non oppongono resistenza al passaggio di calore.

Il lavoro effettuato da un corpo genera calore. Sollecitazioni di questo tipo inducono una vibrazione all'interno del reticolo cristallino ai due lati di temperatura diversa del corpo. Le vibrazioni sono trasmesse lungo il corpo dai fononi. Il fonone è infatti una quasi-particella che descrive la quantità di onde sonore (vibrazioni) che si propagano all'interno di una nanostruttura dal reticolo cristallino rigido. La quantità di onde sonore è definita dal quanto. La vibrazione è un'oscillazione meccanica. I fononi possono attraversare il materiale seguendo la traiettoria rettilinea o disperdersi. Nel primo caso, i fononi sono diretti verso il piano esterno, mentre nel secondo rimbalzano in direzioni diverse. La dispersione del fonone può ridurre in alcuni casi la conducibilità termica ed è strettamente legata alla conformazione strutturale della molecola. Il grafene è soggetto a una minima dispersione fononica perché dotato di una struttura cristallina altamente ordinata. La conducibilità termica del grafene varia il $4,84 \pm 0,44 \times 10^3$ W/Km e lo $5,30 \pm 0,48 \times 10^3$ W/Km.

Il grafene ha infine un coefficiente Seebeck alto di 30 mV/K. L'effetto Seebeck, studiato dapprima da Alessandro Volta e riscoperto dopo dal fisico estone Thomas Johann Seebeck, è un effetto termoelettrico. Due conduttori di temperatura diversa sviluppano una forza elettromotrice (f.e.m), ossia la forza necessaria del conduttore di trasportare una carica elettrica da un polo ad alto potenziale elettrico ad uno basso. Il coefficiente di Seebeck è definito dal rapporto tra la forza elettromotrice e la differenza di temperatura tra i due conduttori. Viene quindi misurata la differenza di potenziale tra il conduttore più caldo e quello più freddo. Maggiore è la differenza di potenziale, maggiore è la variazione di temperatura. L'effetto Seebeck è utile nella determinazione del comportamento di un conduttore e/o semiconduttore, in

quanto misura la differenza di potenziale ai due lati esterni di temperatura diversa.
Il grafene è quindi un conduttore termoelettrico efficiente.

Proprietà meccaniche:

resistenza meccanica, elasticità e densità

La resistenza meccanica indica la capacità di un materiale di resistere ad una massima forza prima della sua rottura. Il corpo può essere sottoposto a sollecitazioni esterne, quali ad esempio la compressione, il taglio o la trazione, che possono comportare una deformazione plastica, abrasione, frattura, quindi una deviazione delle proprietà fisiche-meccaniche. L'elevata resistenza meccanica del grafene è legata ai legami saldi tra gli atomi di carbonio del lattice, ed equivale a circa 130 GPa ($=130 \times 10^9$ Pa). Il grafene viene considerato maggiormente resistente all'acciaio strutturale di circa cento volte ($=1,2$ GPa).

La forza agente su un unico asse di un materiale "elastico" provoca una eventuale deformazione. Il rapporto tra la pressione applicata (σ) e la deformazione (ϵ) è descritto dal modulo di elasticità, o modulo di Young ($E = \sigma/\epsilon$). La deformazione è un coefficiente adimensionale che confronta la variazione di lunghezza del materiale alla sua lunghezza iniziale inalterata. I materiali particolarmente elastici presentano un alto valore del modulo di Young. Di questo gruppo fa parte anche il grafene, di cui modulo di Young è uguale a $1,0 \pm 0,1$ TPa ($1,0 \pm 0,1 \times 10^{12}$ Pa). Per contro il modulo di Young dell'acciaio inossidabile è di 0,2 TPa. (Papageorgiou, Dimitrios G., Ian A. Kinloch, e Robert J. Young. «Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites», 1 ottobre 2017)

Queste caratteristiche vengono sfruttate in industria, in particolare nella produzione dei guanti protettivi trattati in questa ricerca. Sollecitazioni esterne dell'ambiente lavorativo pongono le parti del corpo del lavoratore a un determinato rischio, tra cui quello meccanico. Mansioni di un determinato tipo, quale la manipolazione di lamiere o la produzione di parti affilate, aumentano il rischio della persona a subire un infortunio alle mani.

Il grafene è resistente e leggero allo stesso tempo. Un foglio in grafene largo un metro pesa solamente $0,77$ mg/m² e potrebbe paradossalmente sostenere un peso di quattro chilogrammi. (Cardoni Massimo, Grafene: proprietà, sintesi e trasferimento con il ciclododecano, 2015) Il foglio, seppur leggero, mostra un grande coefficiente di rigidità. Si oppone quindi fortemente a forze esterne subendo deformazioni elastiche trascurabile se non nulle. La rigidità del grafene equivale a 340 ± 50 N/m.

(Piergiorgio Maurizio, Grafene e ossido di grafene: applicazioni in elettrochimica e catalisi, 2014)

Proprietà optoelettroniche

Un corpo viene attraversato da una radiazione elettromagnetica, che si propaga al suo interno e l'energia della quale viene assorbita dal corpo stesso. In particolare, l'onda luminosa attraversa un materiale con la sua conseguente dispersione, assorbimento o riflessione. Il coefficiente di assorbimento, noto come coefficiente di attenuazione lineare, indica la quantità di luce, suono, particelle o energia può penetrare all'interno di un materiale. Un coefficiente elevato suggerisce un assorbimento totale di fotoni, la quantità (quanto) dell'energia della radiazione elettromagnetica. Al contrario, i corpi con un basso coefficiente di assorbimento sono attraversati totalmente (o quasi) dalla luce. Il coefficiente di assorbimento del grafene è 2,3%. Soltanto il 2,3% di luce dalla lunghezza d'onda tra il 200 e i 2300 nm (dagli ultravioletti agli infrarossi) viene trattenuta dal grafene. Il restante 98% circa viene trasmesso al di fuori del materiale. Il grafene è trasparente e visibile ad un microscopio ottico.

Criticità

Una delle criticità del grafene riguarda il fatto che non può essere adoperato da solo. Deve essere sempre incorporato ad un substrato, di cui tipologia ne determina il suo successivo comportamento. Per questo motivo deve essere trasferito su un substrato o sottoposto ad ossidazione e poi riduzione.

La compatibilità del grafene è dovuta dalla sua interazione con il substrato, il quale può essere un solido duro o plastico. La coesione tra i due materiali dipende dalle forze di van der Waals instauratesi. La sintesi del grafene su wafer di silicio (SiC) aumenta la probabilità di una deposizione irregolare del film, così come il decremento delle sue proprietà elettriche. Substrati, come il nitruro di boro (BN), sono invece più adatto per la stesura del film in grafene. L'attrazione tra il grafene e il suo substrato è data dalla congiunzione degli atomi adiacenti e dall'effetto quantistico.

Sintesi grafene

La sintesi del grafene avviene mediante diverse metodologie, le quali sono continuamente rivisitate.

Il primo campione di grafene è stato isolato mediante l'esfoliazione meccanica di un blocco di grafite con nastro adesivo, e la sua conseguenza rielaborazione su un substrato di silicio. Il metodo, semplice e con ottimi risultati, non permette l'ottenimento di grafene necessaria per gli impieghi industriali. Il grafene, seppur di ottima qualità, presenta una bassa resa. Di conseguenza, è stato necessario individuare un'alternativa. Con il trascorrere del tempo e l'avanzamento tecnologico sono state ideate, infatti, due principali modalità di sintesi del grafene:

- a. Bottom-up,
- b. Top-down.

La tecnica bottom-up prevede la genesi diretta del grafene a partire da un substrato e include la:

1. Deposizione chimica da vapore (Chemical Vapour Deposition, CVD),
2. Crescita del grafene su un substrato di carburo di silicio (SiC),
3. Epitassia da fasci molecolari.

Il metodo top-down consente di ricavare il grafene a partire da un blocco in grafite e ingloba la:

- Esfoliazione meccanica della grafite,
- Esfoliazione della grafite in fase liquida,
- Esfoliazione chimica della grafite, che viene prima ossidata a ossido di grafene (Graphene Oxide, GO) e poi ridotta a ossido di grafene ridotto (Reduced Graphene Oxide, rGO). L'ossidazione dell'ossido di grafene (GO) e la sua riduzione (rGO) si sono rivelate essenziali per la produzione di fogli in grafene in grandi quantità, fattore promettente per le industrie.

Deposizione chimica da vapore (CVD)

La deposizione chimica da vapore (Chemical Vapour Deposition, CVD) è un processo industriale per la produzione di singoli strati in grafene a partire da un precursore idrocarburico in forma gassosa, depositato su un substrato catalitico in rame o nichel. La deposizione è favorita per la possibilità di controllare le condizioni di processo all'interno della fornace e di ampia produzione di grafene.

Un foglio rettangolare in rame (o nichel) viene ritagliato in modo tale da presentare i minimi (o quasi nulli) difetti possibili. In presenza di imperfezioni, il foglio di grafene potrebbe essere alterato nella sua forma con conseguenze sulle proprietà. Il blocco in rame subisce inoltre un lavaggio un triplo lavaggio. Il rame è un metallo facilmente ossidabile, motivo per cui la sua manipolazione all'esterno della fornace deve avvenire in tempi brevi.

Il substrato viene immerso ripetutamente in un bagno in acido acetico (CH_3COOH) e in acido nitrico (HNO_3). Il blocco in rame viene lavato prima con acido acetico per tre minuti, e sciacquato poi con acqua deionizzata. Poi, viene inserito in acido nitrico per dieci secondi e pulito con acqua deionizzata. Viene nuovamente intinto con acido acetico per tre minuti e lavato con acqua deionizzata. Viene infine asciugato con cura con una pistola ad azoto.

Come substrato possono essere impiegati fogli, lamine o schiume metalliche in rame o in nichel. In particolare, le schiume sono adatte per la deposizione di strutture tridimensionali porose in grafene impiegate come filtri e accumulatori di energia elettrica (supercondensatore).

L'acqua è soggetta all'autoionizzazione. Due molecole di acqua (H_2O) interagiscono tra loro, dando origine ad un catione idrossonio (H_3O^+) e un anione idrossido (OH^-). In ambito farmaceutico e industriale può subire la deionizzazione: viene fatta fluire all'interno di recipienti in resina a scambio ionico. Di conseguenza, vengono eliminati gli ioni idrossonio e idrossido. L'acqua deionizzata è ideale per la pulizia di superfici delicate, in quanto non la altera.

Il foglio in rame ripiegato a formare una U rovesciata e collocata sul suo supporto in quarzo all'interno della fornace. Il ripiegamento evita il diretto contatto del

precursore con le pareti della fornace, le quali possono presentare eventuali contaminanti. Il quarzo è un ottimo materiale refrattario resistente a temperature elevate di oltre mille gradi centigradi. I fogli di grafene vengono raccolti dalla parte inferiore del precursore in rame. Il grafene sviluppatosi sulla faccia esterna viene rimosso.

La scelta del substrato è legata alla solubilità del carbonio, che è superiore nel nichel (0,9%). A temperature di circa 1000°C un atomo di carbonio su cento sprofonda nella massa del nichel per poi migrare in superficie durante il raffreddamento. In questo modo, il foglio in grafene può essere contaminato da atomi di carbonio indesiderati.

La fornace è costituita da:

- Riscaldatore,
- Supporto per il substrato,
- Pompa per creare il vuoto nella fornace,
- Linea di rifornimento di substrato gassoso,
- Linea di scarico di residui gassosi,
- Sezione d'uscita del materiale in grafene.

Parametri come quantità di substrato, temperatura, pressione, ecc. vengono continuamente monitorati da un sistema digitalizzato preimposto. Prima dell'inserimento del substrato, la fornace viene sottoposta a una pulitura veloce con un flusso di 1000 sccm di argon (Standard cubic centimeter per minute, centimetro cubo standard al minuto). Vengono poi aggiunti 10 sccm di idrogeno. La pressione all'interno della fornace raggiunge un valore di 0,1 Torr ($1,3 \times 10^{-4}$ atm, 13,3 Pa). A questo punto viene inserito il substrato in rame all'interno della fornace. Nei primi sessanta minuti viene gradualmente aumentata la temperatura a 1000°C a pressione e flusso di gas costanti. La regolazione e il controllo della temperatura sono essenziali per evitare la fusione del substrato in rame, che avviene a 1085°C. Raggiunto il punto stazionario, nei trenta minuti successivi prende luogo l'annealing.

L'annealing è un processo indispensabile per la rimodulazione del rame. La superficie di quest'ultimo è dotata di più facce cristalline. Il trattamento termico permette la ridisposizione degli atomi del cristallo con una configurazione energetica migliore, la geometria esagonale.

L'annealing è suddiviso in tre passaggi:

- a. Recupero, ossia rimodulazione del metallo e il suo ammorbidimento.
- b. Ricristallizzazione, che permette la cristallizzazione di un nuovo reticolato.
- c. Crescita dei grani privi di ossidazione. I grani stressati sono stati rimossi dall'alta temperatura, dando origine ad un nuovo substrato in rame metallico, ridotto dal precursore di idrogeno.

Ottenuto un substrato in rame dalla geometria esagonale, prende luogo la deposizione del grafene (in rapporto 10:1). La modalità di decomposizione del metano è tuttora oggetto di studio. Vi sono delle supposizioni sulla deidrogenazione del gas idrocarburico, ossia la perdita di atomi di idrogeno con il conseguente ottenimento di un singolo atomo in carbonio. La deidrogenazione è un processo endotermico per il rame, da cui viene assorbita energia. Al contrario, per il nichel risulta ottimale dal punto di vista energetico. L'aggiunta di idrogeno a temperatura di 1000°C attiva il metano, e quindi l'accrescimento del grafene.

Conclusa la deposizione, il foglio di grafene viene rimosso dalla fornace e lasciato a raffreddare a pressione ambiente con un costante flusso di argon.

Esfoliazione meccanica di grafite pirolitica HOPG

L'esfoliazione meccanica è uno dei metodi più veloci e semplici di sintesi del grafene, nonché la modalità originaria con cui questo materiale è stato scoperto da Andre Geim e Konstantin Novoselov. In questo processo è essenziale l'impiego di grafite sintetica HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, lett. Grafite Pirolitica Altamente Orientata). La peculiarità di questo tipo di grafite insita nella sua elevata purezza e nella struttura altamente ordinata. Ciascun strato è una lamella mosaica di policristalli.

L'esfoliazione meccanica si basa sull'impiego di un nastro adesivo per la sottrazione di singoli tratti di grafene, i quali vengono poi trasferiti su un wafer di silicio. Con l'aiuto dell'adesivo viene rimosso lo strato superiore del blocco grafiteo con lo scopo di rimuovere eventuali contaminazioni dell'ambiente esterno. In seguito, si procede con la sottrazione di altri strati. Questi vengono premuti per almeno venti volte contro un'altra striscia di nastro adesivo.

Il grafene ottenuto mediante l'esfoliazione meccanica presenta un'ottima resa. Ciononostante, tale metodo non può essere applicato su larga scala per la meticolosità richiesta nell'estrazione manuale del grafene. Essendo ricavati uno ad uno, gli strati di grafene si differenziano tra di loro, presentando un diverso peso molecolare. La quantità di materiale finito risulta, inoltre, insufficiente per soddisfare la richiesta del mercato in continuo sviluppo.

Crescita del grafene su un substrato di carburo di silicio (SiC)

La sintesi del grafene mediante la decomposizione termica del carburo di silicio (SiC) è un processo che rende impossibile la rimozione del materiale dal suo substrato.

Un substrato in carburo di silicio (SiC) viene inserito in una fornace a zero millibar e 1300°C circa. L'alta temperatura induce la sublimazione del silicio, ossia il passaggio di stato da solido ad aeriforme. Gli atomi del carbonio subiscono, invece, una riorganizzazione strutturale. Si viene così a formare un reticolato a nido d'ape, caratteristico del grafene. L'aumento di temperatura a 1650°C e l'aggiunta di argon a 900 mbar permette di ottenere uno strato singolo di grafene di ottima resa e proprietà chimico-fisico.

La grafitizzazione dipende principalmente dalla temperatura dell'ambiente di prova e dalla faccia del substrato su cui essa avviene. Il grafene, depositatosi sulla faccia in silicio, funge da barriera per gli atomi in silicio. Quest'ultimi vengono quindi così trattenuti all'interno del campione. Al contrario, la grafitizzazione sul lato di carbonio, la quale è logicamente più adatta, può comportare una stesura di grafene spessa e disomogenea. La causa di tale fenomeno insita nella stabilità del silicio.

Epitassia da fasci molecolari di carbonio (CMBE)

L'epitassia da fasci molecolari di carbonio, nota come Carbon Molecular Beam Epitaxy, risulta un metodo alternativo di produzione di grafene di ottima resa. La deposizione chimica da vapore (CVD) e la crescita del grafene su un substrato di carburo di silicio (SiC) sono noti per l'ottenimento di grafene con proprietà eccellenti. Tuttavia, la possibilità di contaminazione del campione nella deposizione chimica, così come la disomogeneità dello strato di grafene su substrato di carburo di silicio hanno indotto gli scienziati a sviluppare un metodo efficace che possa superare tali difficoltà.

L'epitassia è un procedimento in cui uno strato di grafene si depone su un substrato cristallino in condizioni di ultralto vuoto (UHV), pressione più bassa di 10^{-7} o 10^{-10} Pascal. Essendo in continua evoluzione, molteplici substrati sono stati presi in considerazione. Ci sono svariati studi dediti a dimostrare i vantaggi e gli svantaggi di un metodo, anziché altro. In questo studio è stato analizzato il processo generale maggiormente diffuso nel mondo industriale: grafitizzazione su un film in nichel (Ni) e ossido di magnesio (MgO). La scelta è dovuta sia dalla vasta applicabilità del metodo sia dall'elevato livello di controllo sul processo di crescita.

Il grafene si sviluppa su un film epitassiale in nichel (Ni), depositato a sua volta su un substrato di ossido di magnesio (MgO). Il substrato viene inserito all'interno di un reattore MBE a temperatura di 600° e a pressione di $2,5 \times 10^{-10}$ Torr (circa 28 millibar, quindi 0,028 Bar). Il substrato viene dapprima lucidato da un lato e rivestito con titanio su un altro.

La prima fase è caratterizzata da deposizione di uno strato tampone di nichel a 300°C . Un film spesso 50 nm di nichel si depone sull'ossido di magnesio. Le piccole particelle cristalline di nichel vengono bloccate all'interno dell'ossido di magnesio. La temperatura viene quindi aumentata a 600°C per permettere l'accrescimento del film in nichel. Uno strato di 100 nm si sviluppa sulla struttura cristallina primaria dello strato tampone. Si procede quindi con lo sputtering e l'annealing del nichel.

Il substrato in nichel viene bombardato mediante la diffrazione elettronica a bassa energia (LEED). Low energy electron diffraction (LEED) è la deviazione della

traiettoria delle onde nel momento in cui queste si scontrano con un ostacolo. Le particelle energetiche inducono l'emissione di atomi, ioni o frammenti molecolari da parte del bersaglio. Gli atomi di nichel vengono colpiti da una moltitudine di ioni, che ne provocano la loro dispersione in ambiente. L'erosione del substrato è utile per la sua pulizia da contaminazioni esterne. L'annealing permette la rimodulazione termica del substrato a 800°C. L'alta temperatura provoca alterazioni chimico-fisiche nel film di nichel con la conseguente ricomposizione della sua struttura cristallina.

A questo punto viene emesso propilene (C_3H_6) nel reattore. La collisione delle particelle gassose con il fascio ionico provoca la loro decomposizione sul substrato. Gli ioni catalizzano, ovvero accelerano, la deposizione degli atomi di carbonio, rompendo il loro legame con l'idrogeno. La grande solubilità del nichel al carbonio (0,9%) migliora l'accoglimento degli atomi del carbonio sulla sua superficie. L'uso di ioni a bassa energia permette di ottenere un foglio in grafene ordinato. La produzione di grafene si protrae da un minimo di 40 a un massimo di 200 minuti.

Il campione viene raffreddato con una velocità di 10°C al minuto fino al raggiungimento della temperatura ambiente. Il nichel potrebbe presentare delle imperfezioni, se si eccede con la temperatura. Il bilanciamento termico è fondamentale anche in questo caso. L'alta solubilità del carbonio all'interno del nichel può risultare equamente utile e dannosa durante la sua deposizione. A 900°C, temperatura vicina a quella di prova (800°C), un atomo su cento di carbonio sono assorbiti dal nichel. In seguito con il raffreddamento possono riemergere in superficie contaminando il foglio in grafene. A causa di questo fenomeno, l'esaminatore deve mantenere una condizione di equilibrio termico in cui non si verifica una netta dissoluzione del carbonio.

Esfoliazione della grafite in fase liquida (LPE)

L'esfoliazione della grafite in fase liquida (LPE) rappresenta la metà dei metodi brevettati per la produzione del grafene grazie alla sua economicità e larga quantità di materiale finito. Non esiste un procedimento univoco, perché le aziende, preposte alla ricerca del grafene, hanno individuato dei solventi, tempistiche e altri fattori di processo singolari. Tuttavia, lo scopo principale dell'esfoliazione della grafite in fase liquida è la rottura delle interazioni van der Waals. Essa si suddivide generalmente in tre fasi:

- a. Dispersione in solvente,
- b. Sonicazione,
- c. Purificazione.

La descrizione indicata è stata ricavata, consultando l'Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile (ENEA). La ricerca è di tipo sperimentale, quindi si basa su quanto riscontrato dall'agenzia stessa. (Grilli M.L., Mancini R.M., Petrucci L., Stendardo S. (ENEA), Sintesi di Grafene e Ossido di Grafene (GO) mediante metodi di esfoliazione chimica e ossidazione della grafite commerciale, 2016)

La grafite è il risultato della sovrapposizione di strati in grafene, legati dalle forze elettriche deboli ad una distanza di 0,335 nm ($0,335 \times 10^{-9}$ metri). Questo metodo colpisce tali interazioni interatomiche mediante l'utilizzo di un solvente. Affinché l'esfoliazione avvenga più facilmente, il solvente deve avere una tensione ed energia superficiale rispettivamente di circa 0,040 N/m e 53 mJ/m², valori simili a quelli della grafite.

Le forze di un liquido sono sbilanciate, in quanto le molecole superficiali presentano legami interni e laterali, mentre quelle interne in ogni direzione. Nonostante le particelle siano attratte verso l'interno, esse sono compresse e tenute in superficie da una tensione superficiale. L'energia superficiale indica il grado di attrazione intermolecolare di una specie chimica rispetto alle molecole di un'altra specie. Un'alta energia superficiale favorisce l'adesione delle molecole di un materiale ad un altro, e viceversa.

Nell'industria estrattiva del grafene vengono utilizzati solventi prevalentemente tossici con un punto di ebollizione alto, come l'N-Metil-Pirrolidone (NMP) o la Dimetil-Metil-Formammide (DMF). Nonostante siano efficienti, risultano difficili da rimuovere dagli strati di grafene anche in seguito alla centrifugazione. Altri solventi noti sono l'acetone, l'isopropanolo e il cloroformio. L'esigenza di trovare una soluzione assai più eco-sostenibile e meno nociva, gli scienziati si sono focalizzati sull'acqua e su opzioni "sperimentali". L'acqua non è adatta come solvente a causa della sua elevata tensione superficiale, la quale è pari allo 0,075 N/m a temperatura ambiente. Gli strati in grafene repellano le molecole idriche. Si è quindi ritenuto valido aggiungere all'acqua soluzioni surfattanti, come l'alcol n-butilico (1-butanolo). L'1-butanolo abbassa la tensione superficiale dell'acqua per la metà del suo valore. In particolare, una soluzione di acqua e butanolo 1,5% wt ha mostrato di avere una tensione superficiale simile alla grafite. Il suo valore è infatti 0,042 N/m a 60°C. La percentuale % wt (percentage by weight) indica in percentuale la concentrazione di una determinata specie chimica all'interno di una miscela. È data dal rapporto tra la massa dell'1-butanolo e la massa totale del solvente (acqua e 1-butanolo).

Il solvente acqua e 1-butanolo 1,5% wt viene aggiunto al campione di grafite ad una condizione di temperatura pari a 60°C. La quantità di sostanza aggiunta rispetta il seguente rapporto: un grammo di grafite per un millilitro di soluzione (1mg/mL). L'acqua (e l'1-butanolo 1,5% wt) migra tra i fogli di grafene. La sua attività viene potenziata da onde ultrasoniche. Le vibrazioni meccaniche rompono le forze di van der Waals, permettendo l'esfoliazione della grafite. I fogli in grafene, sospesi in soluzione, vengono così isolati uno dall'altro.

L'1-butanolo, o l'alcol n-butanolo, è un alcol primario applicato come solvente in diversi ambiti industriali, tra cui le operazioni di estrazione. Si presenta come un liquido incolore, corrosivo, infiammabile e dannoso per la salute. Nonostante sia irritante per gli occhi e depressivo per il sistema nervoso centrale (SNC), l'Agenzia di Protezione Ambientale degli Stati Uniti (United States Environmental Protection Agency, EPA) individua l'1-butanolo (CAS n. 71-36-3) (United States Environmental Protection Agency (EPA), U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC, Toxicological review of n-butanol, 2011) come "non classificabile per la cancerogenicità umana". Il numero CAS è il numero identificativo di una sostanza

chimica, emanata dalla Chemical Abstracts Service della American Chemical Society. Non sono stati riscontrati dati né sugli animali né sugli esseri umani. Di conseguenza, si deduce la predilezione della comunità scientifica nell'uso dell'1-butanololo come solvente, a differenza dell'NMP, fetotossico per le donne in gestazione, e del DMF, probabile cancerogeno.

Le onde sonore ad alta intensità provocano tre effetti sui solventi a base d'acqua: espansione, compressione ed implosione. La prima fase è caratterizzata dalla cavitazione del solvente, ossia dalla formazione e dall'ingrandimento di bolle microscopiche di gas, note come "cavità". Durante la compressione la temperatura delle cavità gassose aumenta. La pressione applicata induce la bolla a comprimersi fino al suo collasso (implosione). Il campione viene colpito da una sonda di potenza di 100 W per quaranta minuti. La frequenza delle onde sonore possono variare da un minimo di 37 a un massimo di 80 kHz. Non è possibile definire un tempismo e una frequenza standard per tutti i processi di esfoliazione in fase liquida. Alcuni studi hanno mostrato una concentrazione di grafene sospesa in un campione di grafite, che è stato:

- Immerso in una quantità inferiore di acqua e 1-butanololo 1,5%wt (rapporto campione/soluzione di 20 mg/mL),
- Sottoposto a due sonicazioni di un'ora cadauna,
- Colpito da ultrasuoni di frequenza e potenza di 37 kHz (37×10^3 Hz) e 100 W.

Gli ultrasuoni sono delle onde sonore meccaniche. Sono definiti da determinati parametri, come la frequenza, la lunghezza d'onda, la velocità di propagazione e intensità. La frequenza è la ripetitività con cui le onde si manifestano. La frequenza degli ultrasuoni varia dai 20 kHz (20×10^3 Hz) ai 2 MHz (2×10^6 Hz, non sono udibili all'orecchio umano). La lunghezza d'onda è data dal rapporto tra la velocità di propagazione dell'onda e dalla sua frequenza. È la distanza tra due creste di due onde. Gli ultrasuoni sono usati in medicina, industria chimica e saldatura per le proprietà distruttive.

Il solvente e il soluto vengono purificati. La centrifugazione è un processo di separazione di corpi che si differenziano per la loro densità. I campioni vengono posti nell'apposita macchina dal moto circolare. La forza centrifuga agente induce

il distacco del materiale di scarto e di residui di grafite dai fogli di grafene. Tale processo è assiduo. La qualità della grafite esfoliata e il tempo di sonicazione influenzano il tempo e la durata di centrifugazione. È comprensibile quanto sia difficile attuare una procedura standard per una vasta gamma di prodotti grafitici, che differiscono tra loro. Il tempo e/o la velocità di centrifugazione possono essere insufficienti per la purificazione totale delle particelle, così come particolarmente elevate. In questo caso si rincorrerebbe nella precipitazione del grafene.

Esfoliazione della grafite tramite intercalanti

L'esfoliazione della grafite tramite intercalanti ha un funzionamento simile all'esfoliazione della grafite in fase liquida (LEP). È però un processo meno invadente, perché evita l'ausilio degli ultrasuoni. Allo stesso modo, impiega delle specie chimiche "intercalanti", capaci a porsi tra i diversi fogli di grafene. Gli intercalanti sono atomi o molecole dal raggio ionico inferiore rispetto alla distanza che separa due strati di grafene (0,335 nm). Tale specie chimiche sono distinte dal proprio indice di staging m , ossia il numero di strati di grafene racchiusi fra due strati di intercalante. Tra gli intercalanti più noti rientrano alcuni metalli alcalini del I gruppo della tavola periodica di Mendeleev. Il litio, il primo elemento del gruppo, ha un raggio ionico di 182 pm (0,182 nm), mentre l'ultimo francio ha un raggio ionico di 348 pm (0,348 nm). È deducibile, pertanto, che il litio è ha un 1 GIC (Graphite Intercalation Compound): tra due strati di litio è racchiuso soltanto uno di grafene. Maggiore è l'indice m , minore è la rottura delle forze di van der Waals. Specie chimiche, come il litio, vanno ad intercalarsi tra ciascun strato di grafene, influenzando negativamente le deboli forze elettriche interplanari. Il dimetilsolfossido (DMSO), di raggio ionico di 0,9 nm, si introduce nella grafite con maggiore difficoltà. Tra due strati di dimetilsolfossido è raggruppata una quantità fino a tre volte superiore di grafene, rispetto a quella isolata dal litio.

La rottura delle forze di van der Waals avvengono grazie al conferimento di energia di mescolamento al sistema. L'esfoliazione mediante intercalanti evita danni meccanici dei fogli di grafene, indotti da eventuali onde sonore. Ciononostante, il processo è difficilmente riportabile a livello industriale perché la maggior parte degli intercalanti sono soggetti all'ossidazione. Ad esempio, i metalli alcalini perdono facilmente l'elettrone di valenza dal guscio esterno. La loro elettronegatività è assai minore rispetto a quella dell'ossigeno, di cui ne risentono l'influenza. Seppur di difficile riproduzione, gli studi continuano.

Esfoliazione chimica della grafite, che viene prima ossidata a ossido di grafene (Graphene Oxide, GO) e poi ridotta a ossido di grafene ridotto (Reduced Graphene Oxide, rGO)

Lo spostamento del grafene dall'ambiente di prova in un altro risulta difficoltoso, così come la sua applicazione come substrato. Spesso risulta incompatibile con la matrice a cui viene accostata. Il foglio di grafene è idrosolubile e tende infatti ad isolarsi. È quindi necessario trovare una soluzione, in particolare un materiale di sua derivazione che sia compatibile a livello industriale e presenti le proprietà spettacolari allo stesso tempo. Per questo motivo vengono sintetizzati l'ossido di grafene (GO) e l'ossido di grafene ridotto (rGO). Non vi è un metodo univoco per l'ossidazione e la riduzione del grafene. Dal XIX secolo in poi sono stati sviluppati processi chimici diversi, i quali fungono da base agli scienziati odierni. L'ossidazione del grafene più comune è il metodo Hummers modificato.

Sulla grafite in polvere viene versato acido solforico (H_2SO_4) a temperatura ambiente. Essa viene inserita in un agitatore per quindici minuti. Alla grafite con acido solforico agitata viene aggiunto a intervalli di quindici minuti il permanganato di potassio. La soluzione viene agitata per diverse ore a temperatura ambiente. La grafite viene quindi lavata con acqua distillata. I residui di permanganato e permanganato diossido vengono ridotti da perossido di idrogeno (H_2O_2). Il campione viene purificato per tredici volte mediante acqua distillata e centrifugazione, necessaria per la rimozione della fase liquida sovrastante la fase solida (surnatante). L'ossido di grafene è un materiale gelatinoso, che deve essere depositato su un ulteriore substrato.

È importante sottolineare che la tipologia del substrato, così come la temperatura e le componenti di reazione dipendono dal singolo produttore e dalle sue esigenze industriali. Ad esempio, un'altra semplificazione del metodo Hummers poggia le sue basi sull'ossidazione diretta del grafene anziché della grafite. Il grafene viene agitato per due ore in una soluzione di acido solforico (H_2SO_4) e acido nitrico (HNO_3). Alla soluzione viene poi versata gradualmente dell'acqua, per poi essere riscaldata a $100^\circ C$. Viene quindi nuovamente agitata e neutralizzata con idrossido di sodio (NaOH). A questo punto il campione viene risciacquato con acqua deionizzata per cinque volte, filtrata ed essiccata in forno. Questo metodo permette

di ottenere ossido di grafene particolarmente ossidato, integro e con proprietà elettro-termiche inalterate.

L'ossido di grafene è un materiale idrofilo e isolante dal punto di vista elettrico. Di conseguenza, perde le peculiarità del grafene altamente conduttivo. Per renderlo un materiale applicabile nell'ambito elettrotecnico e termico, viene ridotto parzialmente o totalmente dei gruppi funzionali che caratterizzano la sua alta resistività. Viene quindi sottoposto sia a processi chimici sia elettrochimici. Il metodo maggiormente usato è il metodo Tour semplificato.

Il metodo di Tour semplificato riduce l'ossido di grafene con acido ascorbico ($C_6H_8O_6$). La polvere di ossido di grafite viene dispersa in acqua, a cui viene poi aggiunto acido ascorbico. La miscela viene agitata a $60^\circ C$ per trenta minuti. Viene quindi centrifugata a 4000 giri per secondo per quaranta minuti. La centrifugazione ha lo scopo di rimuovere lo surnatante. Il campione viene nuovamente agitato a $60^\circ C$ per trenta minuti con perossido di ossigeno (H_2O_2), che ossida maggiormente l'acido ascorbico. All'agitazione seguono tre giri centrifugazione a 4000 giri per secondi. Le centrifugazioni sono scandite da lavaggi con etanolo (C_2H_6O) e acqua distillata. La miscela viene essiccata a $120^\circ C$ per ventiquattrore.

La preparazione di ossido di grafene ridotto (*r*GO) secondo il metodo Tour semplificato è caratterizzata da tre fasi:

- Ossidazione o intercalazione, in cui la grafite viene ossidata con acido solforico (H_2SO_4) e acido fosforico (H_3PO_4) in rapporto 9:1. La miscela viene scaldata a $50^\circ C$ in bagnomaria per dodici ore. L'acido solforico funge da intercalante. Gli acidi penetrano tra i piani basali, aumentandone la distanza, e rompendo conseguentemente le forze di van der Waals. La grafite ossidata è idrofila, caratteristica che favorisce l'introduzione dell'acqua tra i diversi fogli di grafene,
- Esfoliazione della forma ossidata della grafite, dispersa in acqua distillata. Il risultato della dispersione è la formazione di fogli in ossido di grafene. Il campione viene poi riscaldato a bagnomaria in un agitatore per dodici ore a $60^\circ C$. Subisce quindi la filtrazione mediante la centrifugazione. Viene infine essiccata per ventiquattrore a $60^\circ C$. L'ossido di grafite si disperde facilmente in acqua e solventi organici. Il distacco dei vari fogli in grafene viene favorito talvolta dall'aggiunta di sonicazione, ossia onde sonore,

- Riduzione. L'ossido di grafene viene disperso in acido ascorbico per essere poi riscaldato a 60°C per trenta minuti. Il prodotto ridotto viene centrifugato per essere filtrato. Viene sottoposto a tre lavaggi con etanolo e acqua distillata, intercalati dalla centrifugazione. L'ossido di grafene ridotto viene essiccato a 120°C per ventiquattrore.

Seppur il metodo sia schematicamente simile, non è possibile standardizzare i passaggi. La ricerca continua, la tecnologia è in evoluzione, le conoscenze relative al grafene sono ancora effimere. Ciascun processo di produzione presenta dei vantaggi e svantaggi. L'applicabilità è interconnessa allo scopo finale, all'utilizzo industriale e all'esigenza del produttore.

Trasferimento di grafene su substrato

Il metodo principale di trasferimento del grafene prevede l'impiego del polimetilmetacrilato (PMMA), un polimero da ottime proprietà termiche e meccaniche. Il grafene trasferito è il risultato della sintesi mediante la deposizione chimica da vapore (CVD) su un substrato in rame. Il film di grafene privato del substrato in rame potrebbe piegarsi su se stesso, se lasciato solo. Il polimetilmetacrilato (PMMA) evita tale fenomeno, conferendo al grafene un supporto fisico. Il polimero funge da ponte dal substrato in rame ad un altro. Esso deve essere successivamente rimosso mediante reazioni chimiche specifiche.

Il foglio in rame e in grafene subisce un trattamento sonico in plasma di ossigeno (O_2) per circa dieci secondi con una potenza della radiofrequenza di 40 W. Sul grafene viene versato polimetilmetacrilato (PMMA), che viene steso grazie all'inserimento del campione in una centrifuga a 3000 giri al minuto per trenta secondi. La forza centripeta permette la stesura omogenea di uno strato in polimetilmetacrilato (PMMA). Il campione viene immerso per quattro ore in una soluzione di persolfato di ammonio $[(NH_4)_2S_2O_8]$. In questa fase il grafene rivestito da PMMA si distacca dal substrato in rame. Il PMMA/grafene galleggiante viene posto in un bicchiere con acqua deionizzata purificata per lavare eventuali residui. Il complesso viene nuovamente lavato con acqua deionizzata per dodici ore. In seguito ai cicli di lavaggio, lo strato PMMA/grafene viene trasferito su un substrato di silicio e diossido di silicio (SiO_2/Si) per essere essiccato per un'ora a temperatura ambiente. Il polimero PMMA viene rimosso grazie ad un bagno di acetone lungo una notte. Ad esso seguono il lavaggio del grafene con isopropanolo ed essiccazione con azoto. Il grafene viene nuovamente trattato con plasma in ossigeno (O_2) per circa due minuti ad una potenza di 20 W.

Un altro metodo per il trasferimento del grafene è basato su reazioni elettrochimiche. In questo caso, il foglio in grafene e rame viene delaminato dalla forza di bolle di ossigeno (O_2) e idrogeno (H_2). Le bolle vengono prodotte da reazioni elettrochimiche. Il complesso rame-grafene funge da elettrodo responsabile di tali reazioni elettrochimiche. Il metodo citato può essere impiegato solo con substrati conduttivi, quale il rame. Il foglio del grafene ottenuto è pulito e privo di danni meccanici.

Il foglio in grafene può essere recuperato mediante bolle senza l'induzione elettrochimica. Si tratta di una metodologia sperimentale, basata sulla generazione di bolle di ossigeno (O_2) dalla reazione chimica tra il perossido di idrogeno (H_2O_2), l'acqua (H_2O) e l'idrossido d'ammonio (NH_4OH). Il foglio di grafene rivestito da PMMA si distacca liberamente dal rame, mostrando danni meccanici trascurabili.

Tecniche di trasferimento a secco rappresentano un'alternativa per substrati non conduttivi o per evitare eventuali contaminazioni/difetti, indotte da soluzioni liquide. Il grafene viene sollevato da uno strato di un composto organico, in particolare dal triossido di molibdeno (MoO_3). L'energia di legame del substrato metallico è bassa. Esso può essere rimosso da un successivo lavaggio del grafene con acqua. La tecnica ha un carattere sperimentale e si mostra come metodo di trasferimento del grafene su un alcol polivinilico. Uno step successivo di pressatura a caldo e l'introduzione di 3-amminopropiltrimetossisilano (APTMS) e poliimmide (PI) hanno aumentato la qualità del grafene estratto. Un'altra modalità prevede l'immersione del substrato grafene/rame in acqua per cinque ore ad una temperatura di $95^\circ C$. Il rame viene rimosso grazie allo strato di ossidazione formatosi tra esso e il grafene. Il campo di ricerca brulica di idee e sperimentazioni per l'isolamento del grafene. Ciascun metodo è caratterizzato da una serie di vantaggi e svantaggi. Al giorno d'oggi, il grafene viene trasferito maggiormente grazie al polimero PMMA.

Ossido di grafene (GO)

L'ossido di grafene (*“graphene oxide”, GO*) è *“grafene chimicamente modificato preparato per ossidazione ed esfoliazione di grafite, con una estensiva modifica ossidativa del piano basale”*. (Punto 3.1.2.13, «ISO/TS 80004-13:2020»)

A differenza del grafene, la conoscenza dell'ossido di grafene (GO) è più datata. La sua scoperta risale al XIX secolo. Nel 1859, Sir Benjamin Collins Brodie, noto chirurgo e fisiologo britannico, ricavò l'ossido di grafene, denominato all'epoca come “acido grafítico” o “ossido di grafite”, mediante l'aggiunta di clorato di potassio ($KClO_3$) e di acido nitrico fumante (HNO_3) alla grafite. Con il passare del tempo altri studiosi hanno conferito il loro contributo grazie agli studi promossi. Gli scienziati, che hanno contribuito alla sua sintesi e alla semplificazione di tale processo, sono Brodie, L. Staudenmaier, William S. Hummers e Richard E. Offeman, James Tour e il suo gruppo di ricercatori. Ciascuno di essi ha migliorato la tecnica di ossidazione e della dispersione della grafite. Negli anni tali metodi sono stati modificati. Le esigenze del mercato sono cambiate, così come le misure di sicurezza, la tecnologia, la conoscenza inerente alla chimica. È prassi riscontrare nella letteratura metodi originali alterati da eventuali aziende produttrici di ossido di grafene. (Gao Wei, *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*, 2015)

Sintesi dell'ossido di grafene (GO)

Metodo Brodie, Staudenmaier, Hummers, Kovtyukhova e Tour

A metà del XIX secolo, Sir Benjamin Collins Brodie, assiduo studioso della grafite, scopre casualmente l'ossido di grafene. Egli versa acido nitrico (HNO_3) fumante su una miscela di grafite allo stato solido e di clorato di potassio (KClO_3). Il campione viene lasciato riposare per una notte intera. Esso viene poi riscaldato lentamente a una temperatura di 60°C con lo scopo di evaporare l'acido nitrico in eccesso. La reazione prende luogo in un recipiente aperto per evitare l'accumulo di scarto, come il diossido di cloro (ClO_2). Un abbondante accumulo di diossido di cloro comporta la decomposizione dell'ossido di grafene. Il carattere aperto della reazione permette di controllare l'interazione tra il diossido di cloro gassoso con l'acido nitrico e la grafite. In questo modo si riesce a prevenire la sovra-ossidazione dell'ossido di grafene. Il processo viene ripetuto tre volte.

Nel 1898, L. Staudenmaier perfeziona il metodo Brodie, rendendolo più semplice. Egli aggiunge acido solforico (H_2SO_4) per aumentare l'acidità della miscela e clorato di potassio (KClO_3) per una migliore ossidazione della grafite. Come agente ossidante viene usato alternativamente il clorato di sodio (NaClO_3). L'acido solforico migliora le proprietà di ossidazione dell'acido nitrico (HNO_3), componente indispensabile per la miscela ossidativa. Il risultato finale è infatti un ossido di grafene con un rapporto C:O più elevato rispetto a quello ottenuto con il metodo Brodie. Nonostante i passaggi del processo siano ridotti, sia il sistema di Brodie sia quello di Staudenmaier sono rischiosi e laboriosi. La reazione della grafite con il clorato di potassio si protrae per più di una settimana. L'extrapolazione del diossido di cloro (prodotto di scarto) prevede l'uso di un gas inerte, fattore che può innescare un'esplosione.

Nel 1958, due ricercatori del Mellon Institute of Industrial Research, William S. Hummers e Richard E. Offeman, sviluppano un metodo diverso per la sintesi dell'ossido di grafene. Sviluppano un breve processo di produzione di sole due ore senza l'utilizzo di soluzioni a base di acqua. La grafite viene immersa in una miscela di acido solforico (H_2SO_4), permanganato di potassio (KMnO_4) e nitrato di sodio (NaNO_3) ad una temperatura inferiore a 45°C . L'acido solforico disperde gli strati di grafene (costituenti la grafite), che vengono ossidati dal permanganato di potassio disciolto. Il prodotto finito è un ossido di grafene più ossidato rispetto a

quello di Brodie e Staudenmaier. Tuttavia, diversi studi evidenziano molti tentativi in cui l'ossidazione della grafite è incompleta. Tale procedimento è inoltre evitato a causa di rilascio di prodotti di scarto tossici, come l'ossido di azoto (NO_x) e il diossido di cloro (ClO_2). Il metodo Hummers ha quindi subito delle modificazioni.

Nel 1999, Nina I. Kovtyukhova deduce che un pretrattamento della grafite possa aumentare il suo grado di ossidazione con il metodo Hummers. Polvere di grafite viene inserita per sei ore in una miscela di acido solforico (H_2SO_4), perossodisolfato di potassio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) e anidride fosforica (P_2O_5) a 80°C . La miscela viene poi raffreddata e diluita in acqua deionizzata. Viene quindi lavata finché non viene rimosso l'acido solforico, e poi filtrata con una membrana idrofilica. La miscela viene asciugata per tutta la notte ad una temperatura di 40°C . Concluso il pretrattamento, si procede con il metodo Hummers. Negli anni si comprende la correlazione tra la dimensione dei fiocchi di grafite e il suo grado di ossidazione. Se la grafite è espansa o sotto forma di piccolissimi fiocchi, non deve subire la lavorazione prevista da Kovtyukhova. Altre alterazioni sono:

- Rimozione del nitrato di sodio (NaNO_3),
- Introduzione di una fase di pre-ossidazione prima di quella con permanganato di potassio (KMnO_4), in assenza di nitrato di sodio.
- Aumento della quantità di permanganato di potassio e riduzione del nitrato di sodio.
- Sostituzione del permanganato di potassio con ferrato di potassio (K_2FeO_4), in assenza di nitrato di sodio.

Nel 2010, il gruppo di studiosi guidati da James Tour presso la Rice University sviluppa un nuovo metodo meno rischioso e laborioso di ossidazione del grafene.

Viene preparata una miscela di acido solforico (H_2SO_4) e acido fosforico (H_3PO_4) con un rapporto di concentrazione pari a 9:1, ossia 9 millilitri di acido solforico per 1 millilitro di acido fosforico. L'acido fosforico diminuisce la possibilità di eventuali ossidazioni della grafite. La miscela viene versata su un substrato in polvere di grafite e permanganato di potassio (KMnO_4). L'insieme viene riscaldato a 50°C in un bagnomaria da laboratorio per essere poi posto in un agitatore per 12 ore. Dopo l'agitazione, la pasta formatosi viene raffreddata a temperatura ambiente.

Viene lavata con acqua distillata e immersa dopo in perossido di idrogeno (H_2O_2). Il perossido di idrogeno riduce lo ione manganese a solfato ($MnSO_4$) e ossido di manganese solubili. Si tratta di una fase in cui avviene il massimo grado di ossidazione. La soluzione viene privata del solfato di manganese attraverso il filtraggio, il lavaggio con soluzione acquosa di acido cloridrico e l'aggiunta di cloruro di bario ($BaCl_2$). Il processo di pulizia viene effettuata in una centrifuga a 4000 giri/minuto per 4 ore. Il prodotto finale viene esfoliato in un agitatore a bagnomaria con acqua distillata a $60^\circ C$ per dodici ore. La rimozione del nitrato di sodio ($NaNO_3$), e quindi la conseguente generazione di prodotti di scarto come il diossido di nitrato (NO_2), il tetrossido di diazoto (N_2O_4) o diossido di cloro (ClO_2), rende l'ambiente di prova assai più sicuro. L'acido fosforico induce il distacco dei fogli di grafene senza arrecare loro danni nella conformazione. L'agitazione e la centrifugazione favoriscono la rimozione del surnatante, ossia della fase liquida che sovrasta quella solida dell'ossido di grafene.

Tuttavia, è indispensabile sottolineare come questi metodi fungano da base per i processi industriali. Al giorno d'oggi ci sono diversi protocolli modificati. È evidente come i parametri, quali la temperatura, la qualità e la grandezza dei fiocchi di grafite, la tipologia del precursore e la densità del substrato, abbiano un ruolo fondamentale nel prodotto finale. La scoperta del grafene e dei suoi derivati ha conferito la massima libertà di sperimentazione. Tuttora non si comprende l'effettivo meccanismo di ossidazione, fattore che porta soltanto alla supposizione di ipotesi su quanto riscontrato in letteratura.

Ricapitolando, ci sono due metodi principali di ossidazione della grafite:

- a. Soluzione di clorato di potassio ($KClO_3$) e acido nitrico (HNO_3),
- b. Soluzione di permanganato di potassio ($KMnO_4$) e acido solforico (H_2SO_4).

L'utilizzo di acido nitrico mostra un'ottima interazione con superfici di carbonio aromatico, come i nanotubi di carbonio e i fullereni. Risulta però tossico per il rilascio di residui gassosi come il diossido di nitrato e il tetrossido di diazoto. I sali di potassio sono altamente infiammabili, motivo per cui l'ambiente di prova è rischioso.

Il permanganato di potassio permette una migliore ossidazione della grafite, con la generazione del reattivo diossigeno. A temperature superiori di 50°C, il permanganato può esplodere.

In seguito a delle osservazioni, si presume che l'acido fosforico non arreca danni alla struttura molecolare del prodotto finale (ossido di grafene).

L'ossido di grafene è un monostrato di atomi di carbonio. A differenza del grafene, gli atomi del carbonio sono ibridati sia sp^2 sia sp^3 . Il lattice in carbonio è composto da molecole esagonali. Tre dei quattro elettroni di valenza del carbonio sono ibridi sp^2 e impegnati in un legame semplice sigma "σ" con gli altri elettroni ibridi sp^2 adiacenti. Il quarto elettrone di valenza non ibridato è delocalizzato. Gli orbitali ibridati sp^2 sono disposti sullo stesso piano ad una distanza di 120° e direzionati verso i vertici di un triangolo equilatero. L'orbitale p si erige perpendicolarmente al piano. La morfologia atomica è un triangolo planare. Gli atomi di carbonio dell'ossido di grafene presentano una parziale ibridazione sp^3 . L'ibridazione sp^3 determina l'instaurazione di un singolo legame semplice sigma "σ" tra gli atomi di carbonio. Gli atomi ibridati sp^3 sono responsabili del loro legame con gruppi ossidrilici ed epossidici (sul piano basale) e carbossilici (sul piano marginale). Tali regioni sono ossidate. I gruppi funzionali sono rialzati leggermente sopra il livello del foglio di grafene. Il grado di ossidazione definisce le proprietà dell'ossido di grafene.

Il gruppo ossidrilico -OH (gruppo alcolico) forma un legame polare con la sostanza a cui si lega. L'elevata elettronegatività dell'ossigeno sovrasta la carica positiva dell'atomo di idrogeno. I composti contenenti un gruppo ossidrilico sviluppano legami a idrogeno. Le specie chimiche con gruppo ossidrilico hanno un punto di ebollizione più alto, sono solubili in acqua.

Il gruppo epossidico indica la posizione intermedia dell'ossigeno tra due specie chimiche. La sua formula è $R_1R_2C(O)CR_3R_4$. Il radicale può essere arilico, se deriva da un idrocarburo aromatico, o alchilico, se alcane privo di ossigeno. Gli epossidi sono solitamente gas o liquidi incolori, inodori, solubili in acqua e infiammabili. Non sono particolarmente polari.

Il gruppo carbossilico è dato da un gruppo carbonilico (C=O) e dal gruppo ossidrilico (-OH). Il carbonio è ibridato sp^2 . Presenta quindi un angolo di legame di circa 120° . Il gruppo carbossilico ha un comportamento acido debole. È una molecola polare che forma legami idrogeno con altre specie chimiche. È caratterizzato da un alto punto di ebollizione e da una solubilità in acqua superiore e/o uguale a quella dei calcoli. (Jiříčková, Adéla, Ondřej Jankovský, Zdeněk Sofer, David Sedmidubský. «Synthesis and Applications of Graphene Oxide», 2022)

Proprietà dell'ossido di grafene (GO)

Proprietà meccaniche

Le proprietà elettriche dell'ossido di grafene dipendono dal suo grado di ossidazione. La resistenza meccanica indica la capacità di un materiale di resistere ad una massima forza prima della sua rottura. Il corpo può essere sottoposto a sollecitazioni esterne, quali ad esempio la compressione, il taglio o la trazione, che possono comportare una deformazione plastica, abrasione, frattura, quindi una deviazione delle proprietà fisiche-meccaniche. L'elevata resistenza meccanica del grafene è legata ai legami saldi tra gli atomi di carbonio del lattice, ed equivale a circa 120 MPa ($=120 \times 10^6$ Pa). Nonostante sia un valore di tre ordini inferiore a quello del grafene (130 GPa, 130×10^9 Pa), esso è comunque alto. (Francisco Rodriguez-Gonzalez, Guadalupe Neira, e Saúl Sanchez-Valdes. «Structure and mechanical properties of graphene oxide-reinforced polycarbonate», 2021)

La forza agente su un unico asse di un materiale "elastico" provoca una eventuale deformazione. Il rapporto tra la pressione applicata (σ) e la deformazione (ϵ) è descritto dal modulo di elasticità, o modulo di Young ($E = \sigma/\epsilon$). La deformazione è un coefficiente adimensionale che confronta la variazione di lunghezza del materiale alla sua lunghezza iniziale inalterata. I materiali particolarmente elastici presentano un alto valore del modulo di Young. Il modulo di Young dell'ossido di grafene è di circa 207 GPa. Tuttavia, il valore può superare i 400 GPa. Più ordinata è la struttura molecolare dell'ossido di grafene, più elevati sono il suo modulo di Young e la resistenza. Al contrario, tali valori diminuiscono con l'incremento di ossidazione dell'ossido di grafene. La presenza di gruppi funzionali rende la base planare del grafene meno stabile. (Khoei, A.R., e Mohammad Sarkari Khorrami. «Mechanical properties of graphene oxide; A molecular dynamics study». «Mechanical properties of graphene oxide; A molecular dynamics study», 2016)

La rigidità ipotetica dell'ossido di grafene è di circa 40 N/m. I valori sopra citati sono prettamente sperimentali e dipendono fortemente dalla conformazione dell'ossido di grafene. Uno studio ha infatti rilevato, che l'aggiunta di solo 0,1% wt di ossido di grafene a un film di poliuretano incrementa il suo carico di rottura da 42,4 a 49,3 MPa (10^7 Pa). A parità di quantità, il modulo di Young può raggiungere valori quali 30,15 MPa. Il carico di rottura alto indica che il quanto in ossido di grafene resiste ad un'alta forza applicata su di esso. La sua deformazione pertanto

non è facile da eseguire. Il modulo di Young, ossia il rapporto tra la tensione e la deformazione del materiale, suggerisce la difficoltà di indurre dei danni elastici al guanto rafforzato in ossido di grafene. I dati scientifici relativamente all'interazione tra l'ossido di grafene e nitrile sono carenti. Emerge però una correlazione tra il grado di ossidazione del grafene e la sua proprietà meccanica. Un foglio maggiormente ossidato conserva ottima resistenza a sollecitazioni fisiche esterne. Nonostante il modulo di Young e il carico di rottura dei derivati in grafene siano inferiori rispetto al loro precursore, essi si mostrano comunque favorevoli per impieghi come materiale rafforzante. (Liu, Lizhao, Junfeng Zhang, Jijun Zhao, e Feng Liu. «Mechanical properties of graphene oxides», 2012)

Queste caratteristiche vengono sfruttate in industria, in particolare nella produzione dei guanti protettivi trattati in questa ricerca. Sollecitazioni esterne dell'ambiente lavorativo pongono le parti del corpo del lavoratore a un determinato rischio, tra cui quello meccanico. Mansioni di un determinato tipo, quale la manipolazione di lamiere o la produzione di parti affilate, aumentano il rischio della persona a subire un infortunio alle mani.

Proprietà elettriche

A differenza del grafene, l'ossido di grafene funge da isolante o semiconduttore. Esso oppone resistenza all'attraversamento di carica elettrica a causa della presenza di gruppi funzionali sulla sua struttura. La sintesi dell'ossido di grafene prevede l'impiego di ossidanti forti, come il permanganato di potassio (KMnO_4). L'ossidazione del grafene arreca danni strutturali al piano basale, riducendo la sua conduttività elettrica. Il comportamento isolante e da semiconduttore sono oggetto di studio per comprendere l'applicazione dell'ossido di grafene nell'industria. Gli studi hanno rilevato l'influenza dei gruppi ossidrilici e delle discrepanze cristalline sulla ridotta conducibilità termica, motivo per cui l'ossido di grafene viene ridotto. L'ossido di grafene ridotto è la controparte che recupera le proprietà elettrotermiche del grafene.

Proprietà termiche

La conducibilità termica è la quantità di calore che attraversa un materiale lungo un metro e di sezione un metro quadrato in un determinato arco temporale, qualora la differenza di temperatura ai due lati fosse uguale a 1K. La conducibilità termica determina il comportamento di un determinato corpo al passaggio di calore per conduzione. La conducibilità termica indica la capacità di un materiale di condurre calore per conduzione. I materiali con una bassa conducibilità termica sono isolanti, mentre i materiali ad alta conducibilità termica non oppongono resistenza al passaggio di calore.

Il lavoro effettuato da un corpo genera calore. Sollecitazioni di questo tipo inducono una vibrazione all'interno del reticolo cristallino ai due lati di temperatura diversa del corpo. Le vibrazioni sono trasmesse lungo il corpo dai fononi. Il fonone è infatti una quasi-particella che descrive la quantità di onde sonore (vibrazioni) che si propagano all'interno di una nanostruttura dal reticolo cristallino rigido. La quantità di onde sonore è definita dal quanto. La vibrazione è un'oscillazione meccanica. I fononi possono attraversare il materiale seguendo la traiettoria rettilinea o disperdersi. Nel primo caso, i fononi sono diretti verso il piano esterno, mentre nel secondo rimbalzano in direzioni diverse. La dispersione del fonone può ridurre in alcuni casi la conducibilità termica ed è strettamente legata alla conformazione strutturale della molecola. Un singolo strato di ossido di grafene è soggetto a una minore dispersione di fononi, rispetto a una matrice multi-stratificata, in quanto (teoricamente) presenta una quantità di irregolarità strutturali inferiore. La conducibilità termica dell'ossido di grafene con un grado di ossidazione di 0,35 è pari a 72 W/Km. La conducibilità termica è legata inoltre al grado di ossidazione. Meno ossidato è il grafene, più è alto il suo coefficiente di conducibilità termica. Uno strato in ossido di grafene con un grado di ossidazione di 0,05 ha una conducibilità termica di 670 W/Km.

L'ossido di grafene può costituire un materiale isolante, impedendo la dispersione del calore. Dall'altro lato può favorire il suo passaggio ai due lati del materiale.

L'aggiunta di limitate quantità di ossido di grafene a materiali, che convertono energia elettrica in calore, aumenta la conduttività elettrica tra due elettrodi. I gruppi funzionali incrementano la concentrazione e la mobilità dei fononi. Tuttavia, tale

proprietà è favorevole soltanto per materiali con una conduttività elettrica bassa in quanto ne migliora le proprietà intrinseche.

Batteriostaticità

I gruppi funzionali dell'ossido di grafene interagiscono con specie batteriche, inducendo la loro inibizione. L'estremità affilata di gruppi ossidrili, epossidici e carbossilici, rompono la membrana cellulare batterica. La componente citoplasmatica del batterio viene dispersa con la sua conseguente morte. La presenza di atomi di ossigeno provoca inoltre uno stress ossidativo per i patogeni. Uno studio ha infine evidenziato come i batteri vengono intrappolati all'interno di soluzioni di ossido di grafene, e privati del loro nutrimento. Tuttavia, questo comportamento non è stato evidenziato su superfici.

Proprietà optoelettroniche

L'assorbimento della luce dell'ossido di grafene dipende dal comportamento degli elettroni di valenza a raggi ultravioletti (UV). La lunghezza d'onda dei raggi ultravioletti varia dai 100 ai 400 nanometri. In particolare, ha un ruolo indispensabile il legame doppio pi-greco tra gli atomi di carbonio, e quindi la sovrapposizione degli orbitali p non ibridati. Alcuni orbitali sono a maggiore energia rispetto all'altro, permettendo il salto dei fotoni da un orbitale a maggiore energia a uno a minore. Tale fenomeno influenza lo spettro di assorbimento dell'ossido di grafene.

Un corpo viene attraversato da una radiazione elettromagnetica, che si propaga al suo interno e l'energia della quale viene assorbita dal corpo stesso. In particolare, l'onda luminosa attraversa un materiale con la sua conseguente dispersione, assorbimento o riflessione. Il coefficiente di assorbimento, noto come coefficiente di attenuazione lineare, indica la quantità di luce, suono, particelle o energia può penetrare all'interno di un materiale. Un coefficiente elevato suggerisce un assorbimento totale di fotoni, la quantità (quanto) dell'energia della radiazione elettromagnetica. Al contrario, i corpi con un basso coefficiente di assorbimento sono attraversati totalmente (o quasi) dalla luce.

Lo spettro di assorbimento dell'ossido di grafene è di circa 230 nanometri. L'ossido di grafene assorbe quindi radiazioni di una lunghezza d'onda assimilabile ai raggi ultravioletti. Un elevato grado di ossidazione, come quello nell'ossido di grafene preparato con il metodo Hummers modificato, aumenta il suo spettro di assorbimento a 300 nanometri. Un elettrone di un orbitale di non legame viene promosso all'orbitale di antilegame a minore energia. Questo è possibile grazie all'assorbimento dei fotoni.

Curiosità e difficoltà di ricerca

La recente scoperta del grafene e dei suoi derivati ha aperto la pista a ipotesi, teoremi e sperimentazioni di qualunque tipo. A distanza di quasi vent'anni è ancora difficile stabilire o spiegare con certezza il comportamento di una specie anziché di un'altra. Il 98% dei brevetti relativi alla sintesi e all'applicazione in certi ambiti del grafene e dei suoi derivati è detenuto dal Repubblica Popolare Cinese, seguita dalla Corea del Sud, Stati Uniti e Regno Unito. I Paesi produttori sono la Spagna, il

Regno Unito, India e Cina. Soltanto nell'Unione Europea sono stati istituiti centocinque gruppi di ricerca accademica e industriale. Da un lato i dati sono incerti a causa di fattori intrinseci del materiale, come la correlazione tra il grado di ossidazione dell'ossido di grafene e le sue proprietà termoelettriche. Dall'altro, la difficoltà di reperire le informazioni inerenti è legata alla segretezza industriale, al tempo necessario per lo svolgimento di test.

Norme europee, statunitensi e cinese d'interesse

La seguente sezione è dedicata all'analisi delle norme di standardizzazione a cui rispondo i guanti in Kyorene dell'azienda QS Safety. La consultazione di queste fonti permette una migliore comprensione del prodotto.

EN ISO 21420:2020 - “Guanti di protezione - Requisiti generali e metodi di prova”

La norma EN ISO 21420 abroga la EN420, rinnovando i requisiti generali e i metodi di prova dei guanti di protezione. (European Committee for Standardization – (CEN), Protective gloves – General requirements and test methods, 2020)

Prima di procedere con la descrizione del metodo di test dei guanti protettivi, è essenziale porre attenzione su ciascuna parte anatomica che costituisce la zona rivestita dal guanto. La norma prende in considerazione la circonferenza e lunghezza della mano. Il guanto è costituito dalla mano, dal palmo e dal retro. La mano è “la parte del corpo dalla punta del dito medio al polso”. Il palmo e la sua parte posteriore sono “le parti del corpo dal polso alla base delle dita”.

Il guanto è un dispositivo di protezione individuale (DPI) che protegge la mano o le sue parti contro rischi specifici. Il guanto può coprire ulteriormente il braccio e l'avambraccio (manicotto). Tale dispositivo di protezione deve ideato e realizzato per gli usi a cui è destinato. Deve garantire destrezza e protezione adeguate al lavoratore, il quale deve svolgere le sue mansioni in sicurezza. Il guanto non deve rivelarsi fonte di ulteriori rischi per la salute, l'igiene della persona o per l'ambiente circostante. Deve essere realizzata in materiali innocui atossici, non corrosivi, sensibilizzante, irritante, allergenico, mutageno o teratogeno. Il suo smaltimento deve avere il minor impatto ecologico sull'ambiente. In particolare, il produttore deve porre attenzione sulle seguenti specie chimiche:

- Cromo esavalente (VI), di cui quantità deve essere inferiore a 3,0 milligrammi per un chilogrammo di pelle. Il cromo è un metallo presente in natura (rocce, gas vulcanici, piante, animali, polveri, ecc.) e nell'industria. Si trova sotto forma di un gas, liquido o solido inodore e insapore. È particolarmente comune come prodotto di scarto nella saldatura e il taglio di acciaio inossidabile e di leghe in cromo, nonché nella loro fabbricazione. Il cromo esavalente è classificato nel gruppo 1 come “cancerogeno per l'uomo” dall'International Agency for

Research on Cancer (IARC). Molteplici studi hanno rilevato una correlazione tra la comparsa di tumori al naso, ai seni nasali e ai polmoni. Ciononostante, non è esclusa una eventuale possibilità di generazione di malattie cancerogene alla cavità orale e alla pelle. Il cromo esavalente è noto per l'insorgenza di dermatite allergica da contatto. (Istituto Superiore di Sanità – ISS, Cromo, 2020)

- Materiali metallici a contatto prolungato con la pelle, di cui degradazione di nickel deve essere inferiore a $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Il National Cancer Institute (NCI) associa all'esposizione a componenti di nickel l'insorgenza di neoplasie al naso e ai polmoni. Il nickel è un noto sensibilizzante cutaneo che provoca dermatiti da contatto. (National Cancer Institute – NCI, Nickel Compounds - Cancer-Causing Substances, 2022)
- Coloranti azoici che rilasciano ammine cancerogene (elenco della norma ISO 14362-1) (European Committee for Standardization – (CEN), Textiles. Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants. Detection of the use of certain azo colorants accessible with and without extracting the fibres, 2017) non devono essere categoricamente presenti. I coloranti azoici sono composti che presentano uno o più gruppi azoici (-N=N-) legati a radicali fenilici o nafatlinici. Rappresentano il 70% dei coloranti tessili impiegati. La problematica di tale specie chimica è legata al suo rilascio di ammine aromatiche cancerogene. Sono genotossici, mutageni e colpiscono la vescica. Sono idrofobi e penetrano facilmente nella cute. Sono inoltre difficili da smaltire e pericolosi da immettere in ambiente. La Direttiva CE 2002/61, sostituita dal Regolamento REACH, applica delle restrizioni sulla sua produzione, sull'impiego e distribuzione. (Derick Lucas, Agilent Technologies, Inc., Determinazione di ammine aromatiche derivate da coloranti azoici mediante GC/MS usando cartucce Chem Elut S per estrazione liquida su supporto)
- Dimetilformammide (DMFa) nei guanti in poliuretano (PU) deve essere inferiore a mille milligrammi per un chilogrammo di pelle. Il rapporto tra la quantità di DMFa e il peso corporeo deve essere inferiore allo 0,1%. La dimetilformammide è una sostanza organica che può penetrare la cute della persona esposta. A contatto con la pelle, causa irritazioni, mentre con l'assorbimento può raggiungere il fegato e i reni. (PubChem, National Library of Medicine, N,N-Dimethylformamide) Alcuni studi hanno inoltre dimostrato dei

danni al sistema nervoso di lavoratori esposti a tale sostanza chimica, così come cefalea, nausea, vertigini e vomito. (New Jersey Department of Health – NJ Health, Dimethylformamide - Right to Know - Hazardous Substance Fact Sheet, 2003)

- Idrocarburi policiclici aromatici (IPA), come il benzopirene (BP) o la chrysene (CHR), presenti in gomma o plastica destinata al contatto con la pelle, devono essere inferiori ad 1 milligrammo per un chilogrammo di pelle. Il rapporto tra le due componenti deve essere inferiore allo 0,0001%. Gli IPA hanno un alto valore di assorbimento cutaneo, grazie al quale entrano in circolo e colpiscono il fegato. Gli agenti sono genotossici: danneggiano inoltre il DNA, determinandone la mutagenesi e la consecutiva cancerogenesi mutazionali. Le mutazioni del DNA e/o dei geni possono innescare un processo di formazione di cellule cancerogene. (Wikipedia, Idrocarburi policiclici aromatici, 2023)

La manipolazione di acqua, sostanze chimiche, o la sudorazione, possono dare origine ad un ambiente ideale per la proliferazione di funghi cutanei, così come influenzarne il pH della pelle. Il valore del pH per tutti i guanti deve essere compreso tra il 3,5 e il 9,5. La determinazione del pH è normata dalla UNI EN ISO 3071:2020 “Tessili- Determinazione del pH dell’estratto acquoso”. (European Committee for Standardization – (CEN), Textiles - Determination of pH of aqueous extract, 2020) Il campione viene ritagliato dalla zona del palmo, parte anatomica predisposta ad un accumulo abbondante di sudore. Ogni materiale diverso deve essere testato. Se il un materiale risulta stratificato, deve essere verificato nell’insieme.

Il sudore viene secretato dalle ghiandole sudoripare di una persona. Si tratta di un liquido leggermente acido a base di acqua (99,1% circa) ricco di sostanze organiche (creatina, acido lattico, acido urico, ecc.) e inorganiche (cloruro di sodio, solfati, fosfati, ecc.). Il valore del suo pH è tra il 4 e il 6,5. Il movimento, l’esposizione al calore e la termoregolazione del corpo umano inducono il soggetto a sudare. Il sudore accumulatosi nei guanti del lavoratore può generare un habitat particolarmente favorito da patogeni fungini, i quali colonizzano la cute, la pelle e le unghie. In un uso prolungato e scorretto di dispositivi protettivi l’utente può riscontrare infezioni, micosi e sviluppare malattie della pelle. Il produttore deve pertanto ridurre al minimo la possibilità di tali avvenimenti.

Misura della mano e del guanto:

La circonferenza e la lunghezza della mano sono due misure indispensabili da calcolare. La norma e le indagini antropomorfe, condotte in diversi Paesi, individuano dieci dimensioni della mano. Le mezze taglie o eventuali casi di dimensioni più piccole/grandi possono derivare dall'analisi e dall'interpolazione delle taglie intere. Registrata la misura della mano, si procede con quella del guanto.

Tab. VII - Taglia dei guanti secondo la norma EN ISO 21420:2020

<i>Taglia della mano (a)</i>	<i>Circonferenza della mano in millimetri</i>	<i>Lunghezza della mano in millimetri</i>
4	101	< 160
5	127	< 160
6	152	160
7	178	171
8	203	182
9	229	192
10	254	204
11	279	215
12	304	> 215
12	329	> 215

(a) è un codice convenzionale della dimensione della mano, che corrisponde alla circonferenza della mano stessa espressa in pollici. Un pollice equivale a 2,54 centimetri, quindi a 25,4 millimetri.

Le taglie dei guanti sono infatti definite in relazione alle taglie delle mani a cui devono ovviamente adattarsi. Nel caso delle mezze taglie dei guanti, la loro lunghezza minima corrisponde a quella della taglia intera immediatamente superiore. Le misurazioni effettive sono determinate dal produttore, il quale tiene conto del comportamento del materiale dei guanti e dell'uso previsto.

La misurazione della mano segue un procedimento ben specifico. Tre guanti vengono tenuti per almeno ventiquattrore a condizione di temperatura di $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e ad un'umidità di $50\pm 5\%$. La valutazione prevede la sospensione libera dei guanti

su un righello graduato dalla punta arrotondata. Il calcolo della lunghezza si basa dal polso alla punta del dito medio.

Oltre alla dimensione del guanto, viene valutata anche la sua destrezza. Si tratta di un parametro fondamentale per la performance del lavoratore, il quale deve svolgere le proprie mansioni con agilità e libertà. In questo caso vengono sottoposti a prova quattro guanti della mano destra o sinistra, che vengono pre-lavorati per almeno ventiquattrore a condizione di temperatura di $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e ad un'umidità di $50\pm 5\%$.

Non devono essere ammorbiditi e non devono subire alcun tipo di trattamento pre-test, quale il picchietto del martello o la compressione dei rulli.

Cinque puntali di prova in acciaio inossidabile solido e rettificato senza centro vengono posizionati su una superficie piana. Ciascun puntale deve essere lungo 40 millimetri e con diametro rispettivo di 5, 6.5, 8, 9.5 e 11 millimetri. I puntali vengono posti su una superficie piana, come ad esempio un tavolo. Un operatore addestrato con indosso i guanti deve afferrare il perno appropriato per la sua circonferenza tra l'indice e il pollice agguantati. In questa operazione non deve essere alcun mezzo di assistenza dell'operatore. Quest'ultimo deve raccogliere ciascun puntale tre volte consecutive entro trenta secondi. Il risultato del test, ossia dell'agilità del dito, corrisponde al diametro più piccolo del perno prelevabile (e prelevato dall'operatore). Maggiore è il livello di prestazione (performance) del guanto, migliore è l'agilità del lavoratore.

Tab. VIII - Livello di prestazione dei guanti secondo la norma EN ISO 21420:2020

<i>Livello di prestazione</i>	<i>Diametro del perno* in millimetri</i>
1	11
2	9,5
3	8
4	6,5
5	5

* In riferimento al diametro più piccolo del perno, che soddisfa le condizioni di prova.

I guanti protettivi dovrebbero consentire un passaggio di vapore acqueo adeguato da consentire al lavoratore di lavorare manualmente in massimo comfort e sicurezza, qualora dovesse sudare o entrare in contatto con matrici a base di acqua. I guanti dovrebbero avere un coefficiente di permeabilità al vapore acqueo di almeno $30 \text{ m}^2\text{Pa/W}$. Se le caratteristiche di protezione del guanto impediscono la vaporizzazione di acqua, il guanto deve essere progettato in modo da ridurre il più possibile l'effetto della traspirazione. Quest'ultima sarebbe infatti sfavorevole per la persona. Il grip, la destrezza e i movimenti ne risentirebbero, peggiorando la qualità del lavoro e di conseguenza l'ergonomia, la sicurezza, la confortevolezza del lavoratore. I guanti dovrebbero inoltre avere un indice di assorbimento di vapore acqueo di almeno 8 mg/cm^2 per 8 ore. Il metodo di valutazione del comportamento del guanto al vapore d'acqua viene valutato in accordo con la norma ISO11092 "Tessili - Effetti fisiologici - Misurazione della resistenza termica e al vapore d'acqua in condizioni stazionarie (prova della piastra calda traspirante)", trattata dettagliatamente nell'apposito paragrafo. (European Committee for Standardization – CEN, Textiles. Physiological effects. Measurement of thermal and water-vapour resistance under steady-state conditions (sweating guarded-hotplate test), 2014) Il guanto viene posto su una piastra riscaldata e alimentata con vapore acqueo. I parametri, quali il coefficiente di resistenza termica (R_{et}) e resistenza al vapore d'acqua (R_{ec}), permettono comprendere, se il materiale è traspirante o meno. La resistenza termica di un materiale indica la sua capacità di dissipare il calore. La resistenza termica permette il calcolo di trasmittanza termica. La trasmittanza termica è *“una misura della capacità del materiale [...] di trasmettere il calore attraverso di essa. Indica il tasso di flusso di calore che attraversa un materiale per unità di area e per differenza di temperatura.”* (Lucibello Serena, Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile – ENEA, Trasmittanza termica, 2019) Maggiore è il valore della trasmittanza, minore è l'isolamento termico della mano. Minore è la trasmittanza, più elevato è l'isolamento termico. (Iperedilizia, Spessore del cappotto termico: calcolo, spessore minimo e ideale, 2023) La trasmittanza aumenta nei tessuti particolarmente fini. Essa subisce un aumento, qualora la conducibilità termica incrementi.

La norma ISO 21420 ha introdotto il riferimento alla norma EN 16350 per i guanti, destinati ad essere adoperati in zone esplosive o di fuoco. La norma EN 16350 “Guanti di protezione - Proprietà elettrostatiche” ha lo scopo di definire il metodo e i livelli di protezione di guanti protettivi contro i rischi legati all’esplosione. (European Committee for Standardization – CEN, Protective gloves. Electrostatic properties, 2014)

Da cinque guanti della stessa mano vengono ritagliati corrispettivi cinque campioni quadrati di 10 per 10 centimetri. La qualità dei dati ottenuti dipende dall’umidità relativa, motivo per cui i guanti devono essere testati in un ambiente di prova con le stesse condizioni ambientali dell’ambiente di condizionamento. La temperatura dell’aria deve essere di $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ e l’umidità relativa di $25\pm 5\%$. Le proprietà isolanti del guanto diminuiscono con l’aumento dell’umidità.

La prova valuta la resistenza verticale (R_v), espressa in Ohm, che attraversa il materiale. Il campione viene collocato tra due elettrodi diversi, a cui viene applicata corrente continua.

L’apparato di prova è costituito da:

- Elettrodo di prova in metallo dal diametro di 50,5 millimetri e dallo spessore di circa 3 millimetri. L’elettrodo è separato dalla piastra di protezione metallica da un disco in materiale isolante in polimetilmetacrilato (PMMA), polistirene (PS) o policarbonato (PC). Ad esso viene fornita energia elettrica da una spina coassiale. La massa dell’elettrodo deve essere di 460 grammi circa,
- Elettrodo anulare in metallo spesso 3 millimetri. Il diametro interno è pari a 69,2 millimetri e quello esterno a 89 millimetri. L’elettrodo anulare è collegato ad un anello schermante di diametro 100 millimetri con un materiale isolante in polimetilmetacrilato (PMMA), polistirene (PS) o policarbonato (PC). Anche l’elettrodo anulare viene fornito di energia da un connettore. La massa dell’elettrodo anulare deve essere di circa 560 grammi,
- Elettrodo di base a piastra. È un disco elettrico spesso 12 millimetri e con il diametro di circa 110 millimetri. La sua parte inferiore è in materiale in

polimetilmetacrilato (PMMA), polistirene (PS) o policarbonato (PC) con un potere di isolamento di 1014 V. È legata ad una presa elettrica,

- Ohmmetro o elettrometro. L'ohmmetro deve avere una resistenza che varia da 10^5 a 10^{14} Ohm. In alternativa, l'elettrometro deve avere un'impedenza d'ingresso superiore a 1014 V e un collegamento di corrente elettrica continua. L'impedenza è l'opposizione di un circuito al passaggio di corrente elettrica alternata,
 - Detergente come il propan-2-olo o l'etanolo per la pulizia dei dischi metallici.
- Tutte le parti devono essere costituite dallo stesso metallo.

L'elettrodo di prova è inserito al centro dell'elettrodo anulare. Tra la piastra di protezione metallica dell'elettrodo di prova e l'anello schermante dell'elettrodo anulare vengono poste molle a tre distanze definite. Lo scopo è l'incremento del contatto elettrico tra l'elettrodo di prova e l'elettrodo anulare. L'insieme delle parti deve esercitare una pressione di contatto sul guanto di dieci N.

Le superfici inferiori dell'elettrodo di prova e anulare e la superficie superiore dell'elettrodo di base vengono pulite con detergente. Prima della prova viene eseguito un test a "piastra nuda". Agli elettrodi viene applicato un potenziale di energia di cento V. La resistenza della piastra viene definita dopo quindici secondi dall'ohmmetro. Se la resistenza è inferiore a 105 Ohm, la tensione può essere abbassata. Le resistenze inferiori a 105 Ohm possono essere calcolate da un amperometro collegato in serie al campione. Viene definito il rapporto tra il potenziale applicato e l'intensità di corrente. Il potenziale elettrico è la "*quantità di energia necessaria per spostare un'unità di carica elettrica*". (Wikipedia, Potenziale elettrico, 2023) L'intensità di corrente è la quantità di corrente che attraversa una sezione di spazio in un determinato arco temporale.

L'elettrodo di base deve rivolgere il lato non isolato verso l'alto. Il campione viene posto sull'elettrodo di base. Viene quindi sormontato dal complesso "elettrodo di prova - elettrodo anulare". All'apparato viene applicato un potenziale di circa cento V. La resistenza del materiale viene definita quindici secondi dopo da un ohmmetro o da un elettrometro. Tale procedura viene ripetuta sugli altri quattro campioni di prova. Il risultato finale è dato dalla media aritmetica dei cinque valori ottenuti.

La resistenza è la capacità di un materiale di opporsi al flusso di elettroni. È strettamente legata alla resistività. La resistenza è direttamente proporzionale alla lunghezza e inversamente proporzionale alla sezione trasversale e all'area del materiale. La resistività con la resistenza elettrica di un materiale lungo 1 centimetro e di superficie 1 cm². Si basa invece sulla tipologia e sulla temperatura del materiale. La resistività e la resistenza sono due parametri indispensabili per la realizzazione di determinati dispositivi di protezione.

I guanti protettivi con un'alta resistenza verticale forniscono un elevato grado di isolamento elettrico della mano. La resistenza conferisce un'ulteriore protezione a dispositivi di protezione dissipativi.

Marcatura e informazioni:

Il produttore deve fornire in modo preciso ed esauriente tutte le informazioni, che devono essere nella lingua ufficiale del Paese di destinazione. (Certifico S.r.l., Vademecum Guanti di Protezione / DPI mani e braccia | New 2022, 2022)

Ogni guanto protettivo deve indicare le seguenti informazioni:

- Nome, marchio o altro mezzo di identificazione del produttore o del suo legale rappresentante,
- Nome commerciale o codice che consente all'utilizzatore di identificare distintamente il prodotto all'interno della gamma del produttore/legale rappresentate,
- Taglia del guanto,
- Shelf-life (lett. Periodo di conservazione), se le prestazioni protettive del guanto possono essere significativamente influenzate dall'uso e dall'invecchiamento. Talvolta, le proprietà vengono ridotte entro un anno dalla produzione del guanto e prima dell'uso, motivo per cui il produttore deve indicare una data di scadenza sul guanto o sul suo imballaggio. La shelf-life è il periodo che si estende dalla produzione alla vendita. Tale periodo si estende da tre a cinque anni, nei quali è necessario mantenere intatta la qualità totale del prodotto.
- Pittogramma specifico, qualora il guanto fosse conforme a una o più norme europee specifiche. Esso deve essere accompagnato dal riferimento alla norma specifica applicabile e ai livelli di prestazione, che devono sempre esser nella stessa sequenza fissa definita nella norma corrispondente.

La marcatura deve essere visibile, leggibile e indelebile per tutta la vita utile prevedibile del guanto. Il guanto non deve presentare ulteriori marchi o iscrizioni non previsti dalla norma e/o privi di alcuna utilità, in quanto potrebbero confondere il consumatore. Nel caso in cui non fosse possibile apportare le informazioni richieste sul guanto, esse dovrebbero essere riportate sulla confezione. È essenziale sottolineare come la marcatura, compreso il pittogramma, non siano esaurienti. Il produttore deve accostare la marcatura e il pittogramma alle altre informazioni da conferire al consumatore. (Maccarelli Marco, Marcatura e Informazioni Guanti di Protezione, 2020)

Ogni contenitore dell'imballaggio a contatto diretto con il guanto deve essere contrassegnato con:

- A) Nome e indirizzo completo del produttore o del suo legale rappresentante,
- B) Nome commerciale o codice che consente all'utilizzatore di identificare distintamente il prodotto all'interno della gamma del produttore/legale rappresentate,
- C) Riferimento a dove possono essere ottenute le informazioni fornite dal produttore,
- D) La protezione contro un rischio specifico, se previsto. Nel caso in cui il guanto proteggesse dai rischi minimi (Allegato A), sarebbe sufficiente indicare "Solo per rischi minimi" o un'espressione equivalente nella lingua ufficiale del Paese di destinazione,
- E) Conformità ad una norma specifica europea, e il pittogramma corrispondente. Ciascun pittogramma (Allegato B) deve essere accompagnato dai livelli di prestazione, che devono essere sempre nella stessa sequenza fissa definita dalla norma pertinente, e dal riferimento della norma europea applicabile.
- F) La menzione della destinazione del guanto alla protezione limitata ad una sola parte della mano, qualora fosse pertinente.

L'Allegato A della norma UNI EN ISO 21420:2020 indica la definizione di "Solo per rischi minimi", riferendosi ai guanti destinati alla protezione di:

- Effetti dannosi lievi in seguito ad un'azione meccanica,
- Effetti reversibili da parte di agenti di pulizia del guanto,
- Rischi riscontrati durante la manipolazione di componenti caldi (temperatura superiore a 50°C) o in seguito ad un urto,

- Esposizione ad agenti atmosferici di natura né eccezionale né estrema (abbigliamento stagionale),
- Presenza di piccoli urti e vibrazioni, che non colpiscono zone vitali del lavoratore e i cui effetti non possono causare lesioni irreversibili.

Tale allegato ha uno scopo informativo, così come l'Allegato B, il quale riporta la tabella delle misure della mano.

L'Allegato C ha un valore normativo. Esso riporta i pittogrammi in riferimento ai rischi indicati e alle norme corrispondenti.

L'Allegato D, informativo, esplica maggiormente i risultati del test e l'incertezza delle misure dei guanti. Le misurazioni devono essere accompagnate da una stima della loro incertezza, la quale deve essere dichiarata dal produttore al consumatore. L'incertezza del risultato permette, infatti, all'utente di valutare l'attendibilità dei dati.

Gli Allegati E ed E (informativi) trattano corrispettivamente l'accettabilità del materiale e gli aspetti ambientali, che devono essere considerati dal produttore nella fase di produzione, smaltimento, ecc.

IMBALLAGGIO	Taglia	Imballaggio per cartone	Colore del polso
	XS	72	
	S	72	
	M	72	
	L	72	
	XL	72	
	XXL	72	

Fig. 13 – Esempio di informazioni del produttore dei guanti protettivi sull'imballaggio (azienda QS Safety, guanti in Kyorene)

Il produttore deve conferire e mettere a disposizione del consumatore una serie di informazioni individuate dalla norma, come:

- Nome e indirizzo del produttore o del suo legale rappresentante,
- Nome commerciale o codice che consente all'utilizzatore di identificare distintamente il prodotto all'interno della gamma del produttore/legale rappresentate,
- Taglia del guanto, resistenza del guanto alla penetrazione dell'acqua, eventuali applicazioni speciali del guanto e l'agilità del guanto,

- Riferimento alle norme europee specifiche per una comprensione migliore dei relativi livelli di prestazione dei guanti,
- Pittogramma/i che indica la categoria di rischi e il livello di protezione del guanto. Lo “0” indica che il guanto scende al di sotto del livello minimo di prestazione per il dato rischio, mentre la “X” la mancanza o l’inadeguatezza del test al design o al materiale del guanto,
- Qualora la protezione fosse limitata solamente ad una parte specifica della mano, il consumatore dovrebbe essere avvisato,
- Avvertimenti contro ulteriori eventuali rischi, come ad esempio nel caso dei guanti ad alta resistenza allo strappo, che non devono essere usati in vicinanza a parti in movimento,
- Allergeni contenuti nei guanti. Il produttore dovrà rilasciare su richiesta del consumatore l’elenco delle materie prime e delle sostanze adoperate nella realizzazione dei guanti. Il materiale dei guanti, i prodotti di degradazione, le sostanze incorporate, le cuciture, i bordi e le parti del guanto a stretto contatto con la cute del lavoratore non devono pregiudicare la sua salute e igiene. Gli utilizzatori potrebbero manifestare, infatti, lesioni meccaniche della pelle, infezione fungina superficiale, reazioni allergiche e dermatite da contatto. L’uso prolungato del dispositivo di protezione individuale, così come la sudorazione, problematiche cutanee pregresse, attriti innescati durante le operazioni del lavoro, possono causare un ambiente astio, ideale per l’insediamento di funghi, la comparsa di infiammazioni e di macerazione cutanea. Il produttore deve tenere presente dell’utilizzo, della mansione, dell’ergonomia e di tutti i fattori citati durante l’ideazione, la progettazione e la realizzazione di guanti,
- Istruzioni per l’uso singolo o in concomitanza con altri dispositivi di protezione individuale,
- Istruzioni per la cura, la conservazione e la pulizia del guanto. Le spiegazioni inerenti alla pulizia di materiali tessili sono codificate dalla norma UNI EN ISO 3758:2012 “Tessili - Codice di etichettatura di manutenzione mediante simboli”. (European Committee for Standardization - CEN, Textiles. Care labelling code using symbols, 2012) Sul guanto viene quindi applicato un simbolo standardizzato, che racchiude il trattamento a cui il suo tessuto può essere sottoposto. I simboli sono cinque e riguardano l’asciugatura, il candeggiare con il cloro, il lavaggio ad umido e a secco, la stiratura. I test riguardanti l’efficacia e

l'innocuità della pulizia devono essere eseguiti secondo standard normati e su guanti non utilizzati, se non specificato diversamente. Qualora venissero fornite istruzioni per la cura del guanto, i test devono essere promossi sui guanti prima e dopo essere stati sottoposti ad un numero massimo di pulizia raccomandato. I livelli di performance ottenuti non devono essere influenzati in alcun modo per tutta la durata dei cicli di pulizia previsti,

- Ove necessario, il produttore deve indicare le proprietà elettrostatiche del guanto e i risultati standard rinvenuti durante il test per il calcolo di tali proprietà. Devono essere inoltre riportate le norme di riferimento, il metodo di test, l'area del guanto testato, la tensione applicata e la tipologia di elettrodo impiegato. Il consumatore deve essere avvertito del fatto che i guanti sono stati progettati, tenendo conto dell'elettricità statica accumulatasi nel materiale, la quale può innescare scosse, incendi ed esplosioni. Qualora fosse necessario, le proprietà elettrostatiche dovrebbero essere valutate, seguendo le indicazioni delle norme UNI EN 1149-1:2006 "Indumenti di protezione- Proprietà elettrostatiche- Parte 1: Metodo di prova per la misurazione della resistività di superficie" (European Committee for Standardization - CEN, Protective clothing. Electrostatic properties. Test method for measurement of surface resistivity, 2016), UNI EN 1149-2:1999 "Indumenti di protezione- Proprietà elettrostatiche- Metodo di prova per la misurazione della resistenza elettrica attraverso un materiale (resistenza verticale)" (European Committee for Standardization - CEN, Protective clothing. Electrostatic properties. Test method for measurement of the electrical resistance through a material (vertical resistance), 2016) o UNI EN 1149-3:2005 "Indumenti di protezione- Proprietà elettrostatiche- Parte 3: Metodi di prova per la misurazione dell'attenuazione della carica" (European Committee for Standardization - CEN, Protective clothing. Electrostatic properties. Test methods for measurement of charge decay, 2019). I test sono stati ideati per gli indumenti protettivi, anziché i guanti. Diversi studi hanno dimostrato discrepanze per i test citati. (EBER, EBAM, INAIL, Reg. Emilia Romagna, Reg. Marche, Impresa Sicura, Dispositivi di protezione) Qualora il produttore impiegasse un metodo o l'altro, egli dovrebbe indicarlo al consumatore,
- Riferimento a eventuali sostanze chimiche previste dalla norma o alla presenza di allergeni,
- Pulizia del dispositivo di protezione,

- Indicazioni di conservazione,
- Se presente, riferimento ad accessori e ricambi,
- Se presente, riferimento alle parti precise protette o a eventuali parti aggiuntive di dispositivi di protezione individuale,
- Se pertinente, indicare il tipo di imballaggio idoneo al trasporto per evitare danni al dispositivo di protezione individuale.

Pittogramma

EN 16350 “Guanti di protezione - Proprietà elettrostatiche

La presenza del seguente pittogramma indica la resistenza elettrica del materiale, la quale deve essere inferiore a $1,0 \times 10^8$ Ohm. Tale proprietà è stata provata in una condizione di temperatura di $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e ad un'umidità relativa di $25 \pm 5\%$. Questo



tipo di guanto è adatto per la protezione da fenomeni elettrici ed esplosivi.

Fig. 14 - Pittogramma dei guanti di protezione - Proprietà elettrostatiche

I guanti protettivi si distinguono in base alla destinazione d'uso, e quindi al rischio contro il quale proteggono la mano del lavoratore. Oltre a rispondere ai requisiti generali previsti dalla norma EN ISO 21420:2020, devono infatti sottostare ai parametri delineati da altri standard specifici. I guanti protettivi in Kyorene dell'azienda QS Safety sono normati secondo norme europee (EN388, EN511, EN407), statunitensi (ASTM F2992-15 ANSI/ISEA 105-16 e ASTM E2149-13A) e cinese (GB/T 11048-2008). Ciascuna di esse individua l'ambito di applicazione, il metodo e i valori di prova, i requisiti, ecc. da tenere in considerazione nella fase di ideazione, realizzazione, test di un determinato prodotto.

EN 388 - “Guanti di protezione contro rischi meccanici”

La norma UNI EN 388 racchiude in sé gli standard a cui si devono sottoporre i guanti di protezione contro i rischi meccanici ed è armonizzata al Regolamento (UE) 2016/425 riguardante i dispositivi di protezione individuale. (European Committee for Standardization - CEN, EN 388:2016+A1:2018, Protective gloves against mechanical risks, 2016) Come ben noto, il regolamento europeo è una norma vincolante attuativa negli Stati membri, i quali devono attuarla immediatamente alla sua pubblicazione secondo il codice legislativo nazionale proprio. Di conseguenza, risulta evidente che tutti i guanti di protezione contro i rischi meccanici, o comunque tutti i dispositivi di protezione individuale, emessi nel mercato unico europeo, debbano possedere il marchio identificativo CE. Nel caso particolare, i guanti analizzati in derivati del grafene soddisfano gli standard dell'Istituto nazionale americano di normalizzazione ANSI/ISEA 105. La scelta del produttore a sottoporsi a due standard diversi è legata non solo ad un motivo economica, bensì ad un ulteriore grado di sicurezza del prodotto.

La norma EN 388:2019 deve essere adoperata in congiunzione con la norma UNI EN 420:2003-A1+2009 “Guanti protettivi - Requisiti generali e metodi di prova”. La norma UNI EN 420:2003 è stata sostituita recentemente dalla norma EN ISO 21420:2020. Di conseguenza, i produttori di guanti protettivi devono sottostare alle nuove indicazioni standard. (European Committee for Standardization, Protective gloves against mechanical risks, 2016)

I rischi meccanici sono:

- Abrasione,
- Taglio,
- Strappo,
- Perforazione.

La resistenza al taglio è valutata da 1 a 5, mentre tutti gli altri rischi sono classificati da 1 a 4. I test di resistenza prevedono l'impiego dei metodi “Coup Test” e “TDM-100 Test” per un risultato più accurato della resistenza al taglio. È inoltre previsto un test di protezione dei guanti dagli impatti.

In linea generale, un guanto protettivo contro i rischi meccanici è un dispositivo che conferisce protezione contro uno dei rischi meccanici previsti dalla norma, quindi abrasione, taglio, strappo o perforazione. Un guanto protettivo contro un rischio specifico protegge l'intera parte anatomica o una frazione di essa da un'azione meccanica determinata, come ad esempio la protezione del palmo o la protezione al taglio.

Una serie di guanti si riferisce ad un tipo di guanto singolo o tipo di guanto con lo stesso materiale del palmo fino alla linea del polso. Le varianti prese in considerazione sono la dimensione, la lunghezza, la mano appartenente (destra/sinistra) e il colore. I guanti possono essere realizzati in più materiali stratificati. Gli strati possono essere "liberi", ossia scollegati, o incollati. Nel primo caso, gli strati non sono collegati tra di loro, mentre nel secondo sì. (Certifico S.r.l., Guanti di protezione rischi meccanici UNI EN 388:2019 (EN 388:2016+A1:2018), 2021)

I guanti protettivi trattati in questa norma devono soddisfare dapprima gli standard definiti dalla norma EN ISO 21420:2020 "Guanti protettivi - Requisiti generali e metodi di prova". I guanti contro il rischio meccanico devono avere:

- a. Una performance di livello 1 o superiore per almeno uno dei quattro rischi meccanici (abrasione, taglio, strappo, perforazione),
- b. Un livello A del metodo di prova "Tomodynamometer (TDM) - Tester di resistenza al taglio", normata dalla UNI EN ISO 13997:1999. (European Committee for Standardization - CEN, Protective clothing — Mechanical properties — Determination of resistance to cutting by sharp objects, 2023) La nuova versione della norma è stata emessa ed entrata in vigore il 31 agosto 2023.

I guanti resistenti alla perforazione possono comunque subire un danno da parte di oggetti particolarmente appuntiti, quali aghi ipodermici.

Per ciascun rischio meccanico la norma individua i corrispettivi livelli di protezione. La resistenza contro l'abrasione, lo strappo e la perforazione si suddivide in quattro categorie. La resistenza al taglio di lama è distinta da cinque (Coupe Test) o sei livelli (TDM 100-Cut Test). Il taglio di lama viene calcolato dal Coupe Test o dal TDM 100-Cut Test. La prima prova viene applicata su materiali particolarmente fini e sottili, mentre la seconda su tessuti più robusti e stabili. Le

tabelle riportate riassumono i livelli di ciascun rischio, indicati dalla norma UNI EN 388:2016+A1:2019.Tab. IX - Livelli di performance di protezione contro i rischi meccanici, calcolati secondo le indicazioni della norma UNI EN 388:2016+A1:2019

<i>Metodo di prova</i>	<i>Livello 1</i>	<i>Livello 2</i>	<i>Livello 3</i>	<i>Livello 4</i>	<i>Livello 5</i>
Resistenza all'abrasione (n° di sfregamenti abrasivi)	100 sfregamenti abrasivi	500 sfregamenti abrasivi	2 000 sfregamenti abrasivi	8 000 sfregamenti abrasivi	-
Resistenza al taglio da lama (Coup Test, indice)	1,2 (Indice)	2,5 (Indice)	5,0 (Indice)	10,0 (Indice)	20,0 (Indice)
Resistenza allo strappo (Newton)	10 N	25 N	50 N	75 N	-
Resistenza alla perforazione (Newton)	20 N	60 N	100 N	150 N	-

Tab. X - Livelli di resistenza al taglio da lama, calcolati secondo il metodo di prova TDM, previsto dalla norma UNI EN ISO 13997:1999

	<i>Livello A</i>	<i>Livello B</i>	<i>Livello C</i>	<i>Livello D</i>	<i>Livello E</i>	<i>Livello F</i>
Resistenza al taglio (metodo di prova TDM, Newton)	2 N	5 N	10 N	15 N	22 N	30 N

I due metodi sono indipendenti uno dall'altro, per cui i risultati non hanno alcun tipo di corrispondenza tra di loro. Qualora fosse necessario, il produttore dovrebbe

sottoporre alcune aree del guanto a ulteriori prove di resistenza, e registrare gli esiti per una consultazione successiva da parte del consumatore.

Ciascuna prova è preceduta da una fase preparatoria del campione e dei materiali di prova, come la carta abrasiva, le gomme sintetiche “EPDM” (Etilene-Propilene Diene Monomero, dall’inglese Ethylene-Propylene Diene Monomer), il cotone, ecc. I materiali vengono conservati per almeno ventiquattro ore ad una temperatura di $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e ad un’umidità relativa di $50\pm 5\%$. Tali condizioni devono essere mantenute anche durante la prova dei campioni. Nel caso contrario, ossia nel momento in cui viene cambiato l’ambiente e il test non supera il quarto d’ora, il campione deve essere messo a prova entro i cinque minuti dalla rimozione dalle condizioni preparatorie. Se il metodo di prova richiede delle condizioni specifiche diverse da quelle riportate, il produttore deve riportare all’utilizzatore il procedimento, i risultati ottenuti, una descrizione dell’ambiente di prova.

Metodo di prova per la resistenza all'abrasione:

Il metodo di prova si basa sull'abrasione di campioni circolari, sui quali vengono applicati una pressione e un moto ciclico planare. Un moto armonico semplice ad angolo retto si muove, infatti, sul campione in modo da riprodurre una figura di Lissajous.

L'apparato impiegato per il calcolo della resistenza all'abrasione è descritto dalla norma UNI EN ISO 12947-1:2000 "Tessili - Determinazione della resistenza all'abrasione dei tessuti con il metodo Martindale - Apparecchiatura Martindale per la prova di abrasione". (European Committee for Standardization - CEN, Textiles — Determination of the abrasion resistance of fabrics by the Martindale method - Part 1: Martindale abrasion testing apparatus, 1998) La macchina deve garantire una pressione sul campione di $9,0 \pm 0,2$ kPa ($= 0,9 \pm 0,2 \times 10^3$ Pa).

Il test prevede l'utilizzo di quattro campioni, ognuno del quale dev'essere prelevato da un guanto appartenente ad una determinata serie. Se il palmo dovesse presentare un disegno irregolare, allora il campione di prova dovrebbe essere ricavato dalla zona del guanto, dove il grado di protezione è minore. Se la zona del guanto alternativa dovesse essere rinforzata, si dovrebbe rimuovere gli rinforzi per una migliore qualità di prova. Il campione con strati di materiali "liberi" deve essere testato per ogni strato costituente. Allo stesso modo, anche un guanto con strati di materiali incollati tra di loro deve essere sottoposto ad un test indipendente per ogni strato costituente. In particolare, questo vale quando gli strati possono essere separati senza comportare alcun danno al materiale.

I campioni devono essere circolari e avere un diametro di $38,0 \pm 0,5$ millimetri. Vengono fissati centralmente su un inserto metallico grazie ad un nastro bi-adesivo, il quale impedisce un eventuale allentamento del campione e la realizzazione di bolle d'aria al suo interno. Il nastro bi-adesivo ricopre l'intera superficie della piastra di montaggio. Un peso di circa cinque chilogrammi "schiaccia" il campione per almeno cinque minuti. L'anello del porta-campione viene posizionato sulla piastra di montaggio, sita alla base della macchina di prova. Il diametro dell'anello di bloccaggio aumenta all'aumentare dello spessore del materiale da testare. Per alcuni materiali è richiesto un tempo di contatto più lungo in modo tale da garantire la massima adesione tra il campione e il nastro adesivo. Per altri, invece, è previsto

l'utilizzo di un trattamento superficiale, il quale, però, non deve intaccare le loro prestazioni durante la prova. Il produttore deve assicurare di riportare un tempo di contatto superiore a cinque minuti e/o un trattamento superficiale.

Inserito l'anello (con il campione al suo interno), viene saldata la presa dell'inserto metallico sulla piastra di montaggio. La parte superiore del porta-campione viene avvitata sull'anello, ponendo attenzione di non incrociare le filettature, e mantenendo una pressione contro la piastra di montaggio della macchina. Il campione risulta quindi trattenuto nel suo supporto.

Sfruttando la presenza del nastro bi-adesivo, viene conseguentemente fissato un materiale abrasivo. Quest'ultimo viene appiattito dal peso di dieci chilogrammi, disposta dalla macchina di prova. Se per il sostenimento del materiale abrasivo si impiega un telaio, esso deve essere serrato mediante viti diagonalmente opposte in sequenza. È importante assicurarsi dell'assenza di pieghe o creste nel materiale abrasivo.

I supporti dei campioni vengono montati sulla piastra superiore. Al complesso viene attribuita una pressione di $9,0 \pm 0,2$ kPa ($= 9, \pm 0,2 \times 10^3$ Pa). Viene quindi accesa la macchina per la prova alla resistenza del guanto all'abrasione. I quattro campioni devono essere testati contemporaneamente sulla stessa macchina. Nel caso di una prova diversa a quella prevista dalla seguente norma, il produttore deve dichiarare il motivo della propria scelta, il procedimento applicato, il risultato ottenuto.

L'apparecchio per l'abrasione "Martindale" sottopone i campioni a una pressione nominale di 9 kPa ($= 9 \times 10^3$ Pa). La macchina è costituita da:

- a. Una base piatta sulla quale sono sormontati le tavole abrasive,
- b. Un meccanismo di azionamento (due azionamenti esterni e uno interno). La piastra di guida del porta-campione viene spostata orizzontalmente dal meccanismo di azionamento in modo tale che ogni suo punto possa descrivere la stessa figura di Lissajous.

Ciascuna tavola delle tavole di abrasione, su cui poggia il campione, è descritta da quanto segue: - tavola di abrasione, - anello di serraggio, - meccanismo di bloccaggio per la fissazione dell'anello di serraggio, - peso pressante di $2,5 \pm 0,5$

chilogrammi. Sulla tavola di abrasione sono fissati dei cuscinetti, che ospitano i mandrini di guida del porta-campione. Nella parte superiore del mandrino viene montato il campione. La tavola è realizzata da un abrasivo, strato in feltro e schiuma. Prima di poggiare l'abrasivo, vengono stesi dei cerchi di feltro di lana intrecciata. L'abrasivo è un tessuto di lana a trama piatto contro il quale viene abraso il campione di prova. In caso di prova di tessuti aventi una massa per unità di aria inferiore a 500 g/m^2 , lo strato di schiuma di polietilene viene utilizzato come supporto per il campione di prova o per l'agente abrasivo. Cerchi di schiuma vengono posizionati tra il provino o l'abrasivo e l'inserito del porta-campione.

La movimentazione dei porta-campioni avviene mediante le unità di azionamento. La frequenza di rotazione delle due unità esterne di azionamento è pari a $47,5 \pm 2,5$ minuti, mentre quella dell'azionamento interno è di $44,5 \pm 2,4$ minuti. Il rapporto tra il moto di rotazione delle unità esterne e interna di azionamento deve essere di 16:15. Dopo sedici rivoluzioni delle unità esterne, l'unità interna ha effettuato quindici rivoluzioni ed è tornata alla posizione iniziale della figura di Lissajous.

Le unità di azionamento sono connesse alla piastra guida del porta-campione da tre guide di collegamento, le quali interagiscono in modo da garantire un movimento fluido, uniforme e con poche vibrazioni della piastra guida del campione. Il gruppo porta-campione è un insieme di: - mandrino porta-campione, - corpo porta-campione, - inserito porta-campione, e - dado porta-campione. I requisiti specifici di ciascuna componente permettono l'adattamento del campione nell'apposito spazio e la sua presa salda durante la prova. La macchina viene assemblata in base alle istruzioni del suo produttore nel rispetto delle indicazioni della norma.

Il campione viene steso sulla tavola abrasiva e percosso dalle unità di azionamento, il moto delle quali descrive la figura di Lissajous. In questo modo, il materiale è sottosto ad usura abrasiva. Il numero di sfregamenti abrasivi dipende dal tipo di materiale stesso e dal metodo di prova. Ad ogni ciclo di prova viene utilizzato un nuovo campione di materiale abrasivo.

Il materiale viene messo a prova per un ciclo di abrasioni, che va da un minimo di cento per il livello 1 a un massimo di ottomila sfregamenti per il livello 4. La robustezza e la resistenza del dispositivo di protezione individuale dipendono dal numero di sfregamenti a cui si è opposto prima di presentare un danno.

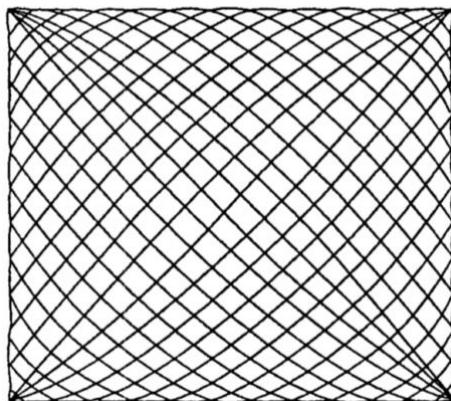


Fig. 15 – Figura di Lissajous impiegata nella valutazione della resistenza del guanto all’abrasione

La prestazione del campione è determinata dalla sua rottura, la quale equivale con il deterioramento causato da un numero determinato di sfregamenti. In particolare, nei tessuti non intrecciati la rottura di due fili separati, e la conseguente comparsa di un buco, rappresenta la fine della prova. Nei tessuti a maglia, questo si verifica, quando un singolo filo è completamente danneggiato. Negli strati incollati, la rottura è indicata dall’apparizione di un foro dal diametro di almeno un millimetro (esso deve attraversare tutti gli strati), così come in materiali diversi da quelli riportati.

La figura di Lissajous, o di Bowditch, indica un grafico di sistema che descrive un tipo particolare di un moto armonico complesso. Tale raffigurazione è stata denominata in onore del matematico statunitense Nathaniel Bowditch e del fisico francese Jules Antonine Lissajous, che contribuirono alla ricerca del fenomeno (XIX secolo). È una equazione che presenta la sovrapposizione di due oscillazioni perpendicolari nelle direzioni x , y e di frequenza angolare a , b . Secondo la norma di riferimento, ossia UNI EN ISO 12947-1:2000 “Tessili - Determinazione della resistenza all’abrasione dei tessuti con il metodo Martindale - Apparecchiatura Martindale per la prova di abrasione”, la figura di Lissajous è costituita da 31 curve simmetriche, che non si devono incontrare. In particolare, è *“una figura creata dal movimento che passa da un cerchio ad ellissi, che si respingono gradualmente fino a diventare una linea retta, dalla quale si sviluppano ellissi, che si allargano progressivamente, in direzione diagonale, opposta prima che il disegno si ripeta”*. (European Committee for Standardization - CEN, Textiles — Determination of the

abrasion resistance of fabrics by the Martindale method - Part 1: Martindale abrasion testing apparatus, 1998)

Ogni prova richiede il cambio dell'abrasivo. I campioni devono essere controllati regolarmente a partire da un ciclo minimo di cento sfregamenti. Se non si riscontrano alcune problematiche, la prova deve proseguire fino al raggiungimento del secondo livello di prestazione (cinquecento sfregamenti). Qualora non si presentassero delle complicazioni, l'esaminatore dovrebbe continuare il test finché non sia passato al livello di prestazione successiva (fino al massimo del quarto, e quindi di ottomila sfregamenti). I campioni vengono esaminati al numero di sfregamento richiesto per ciascun livello di prestazione.

Tab XI - Livelli di resistenza all'abrasione

<i>Metodo di prova</i>	<i>Livello 1</i>	<i>Livello 2</i>	<i>Livello 3</i>	<i>Livello 4</i>	<i>Livello 5</i>
Resistenza all'abrasione (n° di sfregamenti abrasivi)	100 sfregamenti abrasivi	500 sfregamenti abrasivi	2 000 sfregamenti abrasivi	8 000 sfregamenti abrasivi	-

Se un campione mostra una resistenza all'abrasione non tabellata, la sua classificazione rientra al livello di prestazione precedente. Qualora si verificassero una rottura a meno di due millimetri dal bordo del campione di prova o uno strappo, esso dovrebbe essere scartato con l'inizio di un nuovo ciclo di test. Se anche nella seconda prova il campione dovesse fallire, si dovrebbe registrare il valore più basso (della sua resistenza), registrato in entrambi i casi.

La resistenza all'abrasione di un guanto multistrato sarà data dalla somma dei risultati, riscontrati durante la prova con la macchina Martindale, di ciascun strato costituente. L'esaminatore deve riportare tutti i quattro valori ottenuti in modo indipendente. Il livello finale del guanto è definito come il più basso dei quattro risultati.

Il produttore deve quindi riportare nel rapporto di prova:

- A. Di aver rispettato gli standard della presente norma europea,
- B. Una descrizione del campione,
- C. Tutti i risultati individuati,
- D. Qualsiasi deviazione dal metodo di prova,
- E. Materia prima e materiali di prova impiegati,
- F. Qualsiasi cambiamento fisico osservato sul campione di prova,
- G. Il livello di prestazione in conformità a quanto definito dalla norma stessa.

La codesta sezione ha lo scopo di migliorare la comprensione dell'esecuzione del test con la macchina Martindale mediante l'esplicazione del materiale abrasivo. Vengono infatti riportate le sue caratteristiche specifiche e la modalità della sua applicazione nel metodo di prova per la valutazione della resistenza all'abrasione.

Abrasivo

Un abrasivo è un materiale sintetico o naturale, dalla durezza e dalla grana particolarmente favorevoli alla levigatura o alla lucidatura di una superficie. Esso deve possedere criteri specifici, come, indicati nell'indice A (di carattere normativo) della norma medesima:

- Grana pari a 180. La grana permette di classificare i materiali in base al loro potere abrasivo. Maggiore è il suo valore, più fine risulta il materiale. Di conseguenza, si può dedurre, che il materiale abrasivo, impiegato nella determinazione della resistenza del guanto, è fine.
- Grana in ossido di alluminio, uno dei minerali maggiormente impiegati come materiale abrasivo. Noto per la sua flessibilità, l'ossido di alluminio ha come precursore la bauxite fusa a 3000°C. La bauxite è una roccia sedimentaria molto dura e resistente a sollecitazioni meccaniche esterne.
- Cosparsione semi-aperta: il materiale abrasivo è costituito al 70-80% da grana con interstizi lievemente ampi. L'impiego di tale materiale (solitamente morbido in metallo non ferroso) permette la rimozione di residui del substrato. La densità di cosparsione rappresenta il carattere dell'abrasivo, il quale può essere aggressivo in maggiore o minore quantità. Gli abrasivi a cosparsione chiusa, quindi dalla superficie piena di grana, sono i più fini.
- Supporto: il materiale abrasivo ha una doppia matrice, materiale di supporto e grana, uniti da un adesivo. Il materiale di supporto deve essere una carta dal peso minimo di $110 \text{ g/m}^2 \pm 5\%$.
- La matrice abrasiva deve adoperare solo la grana che rispetta lo standard P della Federazione dei Produttori Europei di Abrasivi ("Federation of European Producers of Abrasives", FEPA).

La grana di un abrasivo si suddivide nel seguente modo:

- a. Molto grossa (da 16 a 60), adoperata nella rimozione di vernici, incrostazioni, imperfezioni, lavorazioni di superfici ruvide, rovinare,
- b. Grossa (da 50 a 60), prevista nella rimodulazione di superfici danneggiate,
- c. Media (da 80 a 100), indicata per la rimozione di difetti da superfici delicate,
- d. Medio-fine o fine (da 120 a 150), adatta per la lavorazione di scartavetratura intermedia o finale,

- e. Fine o molto fine (da 180 a 240), prediletta nella scartavetratura finale, la pulizia meccanica, la lucidatura,
- f. Extra-fine (da 200 a oltre 400), impiegata nelle operazioni di pulizia meccanica,
- g. Oltre i 400, nota nell'ambito della carrozzeria.

La federazione europea ha stabilito degli standard inerenti alla dimensione delle particelle della grana abrasiva. Gli abrasivi vengono distinti in base alla loro granulometria:

- Abrasivi legati: granulometria F. Gli abrasivi legati sono solidi flessibili ottenuti dall'unione di abrasivo in polvere e leganti dal potere densificante. Questo tipo di abrasivo si rompe facilmente durante la lavorazione.
- Abrasivi rivestiti: granulometria P. Gli abrasivi rivestiti indicano un substrato di carta, stoffa, feltro o pellicola, rivestito da uno strato aderente di abrasivo.
- Super-abrasivi: la lettera "D" e "B" precedono la grana. Esse indicano il diamante, ossia il materiale dal potere abrasivo maggiore in natura, e il nitruro di boro cubico (cubic Boron Nitride, cBN), un composto sintetizzato dalle proprietà abrasive eccellenti. Il nitruro di boro cubico è un solido dalla durezza simile a quella del diamante.

Secondo la federazione, il diametro medio delle grane è definito da un intervallo regolare. La granulometria è calcolata mediante la setacciatura, mentre la graniglia dalla sedimentazione.

Tab. XII - Tabella comparativa sommaria delle grane abrasive di materiali abrasivi rivestiti secondo i diversi istituti di standardizzazione mondiali (a)

<i>FEPA (P)</i>	<i>Micron (μ)</i>	<i>ANSI</i>	<i>Micron (μ)</i>	<i>JIS</i>	<i>Micron (μ)</i>	<i>Grana</i>
P100	162	-	-	-	-	Ultra spesso
P120	125	100	125	J100	125	Grossolan o
P150	100	-	-	-	-	Medio
P240	$58,5 \pm 2$	-	-	J320	57	Fine
P320	$46,2 \pm 1,5$	-	-	J360	48	Molto fine
P600	$25,8 \pm 1$	-	-	-	-	Super fine
P1000	$18,3 \pm 1$	-	-	J800	20	Ultrafine
P1500	$12,6 \pm 1$			J1200	13	Microfine

Tab. XIII - Tabella comparativa sommaria delle grane abrasive di materiali abrasivi rivestiti secondo i diversi istituti di standardizzazione mondiali (b)

<i>FEPA (P)</i>	<i>Micron (μ)</i>	<i>ANSI (Graniglia)</i>	<i>JIS (Maglia)</i>	<i>Grana</i>
P100	162	100	100	Ultra spesso
P120	125	120	120	Grossolano
P150	100	150	150	Medio
P240	58,5 \pm 2	220	240	Fine
P320	46,2 \pm 1,5	-	-	Molto fine
P600	25,8 \pm 1	-	-	Super fine
P1000	18,3 \pm 1	-	-	Ultrafine
P1500	12,6 \pm 1	1000	1500	Microfine

Leggenda:

- L'acronimo ANSI si riferisce all'istituto normativo americano (American National Standards Institute), mentre il JIS all'associazione giapponese di standardizzazione industriale (Japanese Industrial Standard),
- Il micron (μ) è una unità di misura corrispondente alla milionesima parte di un metro (= 1 x 10⁻⁶ metri = 0,0000001 metri),
- Le due tabelle si differenziano per le unità di misura di riferimento di ciascun istituto di standardizzazione. Nel primo caso si è preferita una distinzione della distribuzione granulometrica sulla base di un micron. Nel secondo, invece, si è attinto alla graniglia (per l'associazione americana) e alla maglia (per quella giapponese),
- La graniglia è una modalità per descrivere la granulometria. Più sono le graniglie, più fine e meno abrasivo è il materiale costituente. Le graniglie dal valore superiore a 240 sono fini e quindi adeguate alla lavorazione di superfici dure,
- Il mesh è strettamente correlato alla setacciatura. Essa indica il numero di fori distanziati in modo uniforme in un quadrato, di cui il lato è equivalente ad un pollice (= 2,54 centimetri = 0,0254 metri). Il metodo per il calcolo dei mesh si basa sulla setacciatura di materiale polveroso in maglie sempre più fini. Il

diametro delle particelle corrisponde con i fori del setaccio, da cui sono state bloccate.

Secondo la norma EN 388:2019, la carta abrasiva deve essere resistente a sollecitazioni che possono provocare la sua rottura. Il carico di rottura, nota come la forza di rottura, è il valore massimo della forza che può essere applicata ad un materiale affinché conservi la sua integrità. Superato il limite rappresentato dalla forza di rottura, la tensione interna del materiale si annulla con la sua conseguente spaccatura. Il Sistema Internazionale di unità di misura prevede il calcolo della forza di rottura in Pascal ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$). In particolare, la norma indica i valori minimi della forza di rottura della carta abrasiva impiegata nella valutazione del rischio meccanico “abrasione”:

- a. Forza applicata in direzione longitudinale = $500 \text{ N} / 50 \text{ m}^2 = 10 \text{ Pa}$,
- b. Forza applicata in direzione trasversale = $250 \text{ N} / 50 \text{ m}^2 = 5 \text{ Pa}$.

È doveroso sottolineare il carattere mono-assiale della forza di rottura.

Il peso della carta abrasiva deve essere pari a $300 \text{ g/m}^2 \pm 15\%$. La grammatura della carta è il suo peso distribuito su un metro quadrato.

I campioni vengono incollati e saldati da un nastro bi-adesivo secondo procedure stabilite dalla norma UNI EN ISO 11644 “Cuoio - Prova per l’adesione delle rifiniture”. (European Committee for Standardization - CEN, BS EN ISO 11644:2009 Leather. Test for adhesion of finish, 2009) Il nastro impiegato deve garantire un’ottima adesione del campione con lo scopo di impedire il suo spostamento, e quindi il sorgere del fenomeno di strappo (anziché dell’abrasione). Il valore di aderenza deve superare lo $0,20 \text{ N/m}^2$ (= $0,20 \text{ Pa}$). La norma EN 388:2019 riporta nell’Allegato C il “Test di validazione per il nastro adesivo impiegato nella prova di resistenza all’abrasione”. Il metodo si basa sulla norma UNI EN ISO 11644 “Cuoio - Prova per l’adesione delle rifiniture”. Il grado di aderenza del nastro viene accertato da una macchina apposita per le prove di trazione. Essa deve garantire:

- Un intervallo di forza adeguato applicato al campione esaminato,
- Una velocità uniforme di separazione delle ganasce, quindi dell’elemento mobile, pari a 100 mm/min (= $0,001 \text{ m/min}$).
- Mezzi idonei al fissaggio del supporto della piastra adesiva e del gancio di collegamento.

Un campione in cuoio viene applicato su una piastra aderente in policloruro di vinile (PVC) duro e con un alto assorbimento dei raggi infrarossi (IR). La piastra viene fissata da un supporto nella parte inferiore della macchina per le prove di trazione. Un gancio di collegamento, ossia un filo di acciaio di diametro di 1-2 millimetri e lungo 200 millimetri, lega l'estremità libera del campione di cuoio al morsetto superiore della macchina. Qualora si dovesse utilizzare il gancio di collegamento, il campione di cuoio dovrebbe presentare un foro di attaccamento di 2-3 millimetri, realizzata da un punzone. Quest'ultimo è un utensile in acciaio dall'estremità appuntita. Un pezzo di gomma sintetica "EPDM" (Etilene-Propilene Diene Monomero, dall'inglese Ethylene-Propylene Diene Monomer)" deve essere preparato, seguendo la prassi della UNI ISO 4649 "Gomma vulcanizzata o termoplastica - Determinazione della resistenza all'abrasione mediante dispositivo a tamburo cilindrico rotante". (International Organization for Standardization - ISO, Rubber, vulcanized or thermoplastic. Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device, 2010) Il campione in gomma deve essere un quadrato, di cui lati 100 millimetri \pm 2 millimetri per 10 millimetri \pm 1 millimetro. Il suo spessore deve essere pari a 1,5 millimetro. La superficie del campione è liscia. Essa viene sgrassata con etere di petrolio, un solvente idrocarburico comune (densità = 0,65 g/cm³), asciugata per circa due minuti e incollata al nastro adesivo.

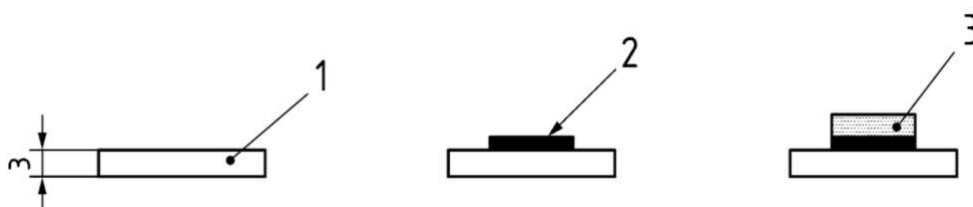


Fig. 16 – Procedimento di preparazione del campione

Leggenda:

1. Piatto in PVC,
2. Campione di nastro adesivo,
3. Gomma sintetica.

Il nastro adesivo costituisce il campione di prova principale. Esso, così come gli altri materiali di prova, viene condizionato per sedici ore in ambiente con

temperatura di $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e un'umidità relativa di $50\pm 5\%$. Le condizioni sono state citate precedentemente nella sezione introduttiva alla norma. Una volta pronta per la prova, la striscia di nastro adesivo (di dimensione 70 millimetri \pm 2 millimetri per 10 millimetri \pm 1 millimetro) va incollata sul piatto in PVC. Il nastro viene quindi sormontato dalla gomma sintetica.

Sopra il complesso di nastro adesivo e gomma sintetica viene posizionata per una durata di cinque minuti (\pm trenta secondi) una seconda piastra in PVC dal peso di dieci chilogrammi. Trascorso l'arco temporale e rimosso il peso, la prova può proseguire. Vengono quindi preparati due gruppi di prova.

Nel morsetto inferiore della macchina per prove di trazione viene fissato un supporto, sul quale viene fatto scorrere il campione condizionato (piastra in PVC, nastro adesivo e gomma sintetica). L'estremità della piastra deve coincidere con quella del supporto della macchina.

Un gancio collega l'estremità del morsetto superiore della macchina per prove di trazione al campione di cuoio. La macchina viene quindi impostata ad una velocità di separazione delle ganasce equivalente a 100 mm/min (= 0,001 m/min). Nel frattempo, l'esaminatore deve registrare i dati in un diagramma, che correla la forza e la distanza, nella separazione della gomma sintetica dal nastro adesivo. I risultati vanno raccolti, quando la distanza di separazione tra la gomma sintetica e il nastro adesivo cade nell'intervallo di 30 e 35 millimetri. La forza applicata deve permettere il distacco della gomma sintetica ad un angolo retto rispetto alla piastra in PVC. Il procedimento viene infine ripetuto su un secondo campione.

I dati, ricavati durante la prova, determinano la forza media riscontrata durante il distacco della gomma sintetica dal nastro adesivo. La forza coincide con il valore di adesione, espresso in Newton per millimetro e arrotondato al valore di 0,01 N/mm più vicino.

I calcoli vengono registrati in seguito alla manifestazione del primo picco massimo di forza. Tutti i picchi successivi di forza devono essere riportati. Tuttavia, la valutazione non prende in considerazione il primo picco, così come quelli sorti nell'ultima parte dello spostamento (10%). La forza di adesione è data, infatti, dal valore medio dei picchi e delle valli di forza. Qualora fossero assenti i picchi di forza, la distanza dello spostamento totale (esclusi il primo e l'ultima porzione del

10%) viene divisa in nove sezioni uguali. La forza di adesione viene rappresentata dal valore medio dei valori di forza, registrati all'inizio di ogni sezione. L'esaminatore deve calcolare e registrare tutti i valori di adesione ottenuti nella prova di entrambi i campioni. Il risultato finale è la media aritmetica dei due valori. La norma EN 388:2019 cita alcuni prodotti disponibili sul mercato (TESA® 56170-0004, Polyken® tape e 3MTM ref. 465), che hanno superato la prova. La scelta dell'istituto di standardizzazione è dovuta dalla volontà di facilitare la scelta del produttore di guanti protettivi. È però doveroso segnalare, che il suggerimento non costituisce un'approvazione da parte della Commissione Europea di Normazione (CEN). Si può utilizzare dei prodotti equivalenti, se si riesce a dimostrare la loro pertinenza al test sopra citato.

Metodo di prova per la resistenza al taglio:

La norma EN 388:2019 fa ricorso a due metodologie per la valutazione della resistenza del guanto al taglio da lama:

- a. Coup Test proposto dalla norma stessa,
- b. Tomodynamometer (TDM) - 100 in riferimento alla norma UNI EN ISO 13997:1999.

Coup Test

Il funzionamento generale del Coup Test prevede il taglio dei campioni di prova da parte di una lama circolare contro-rotante, la quale si muove con un moto alternato condizionato da un peso specifico. Viene impiegata una macchina da taglio specifica, di cui standard sono definiti dalla seguente norma di riferimento.

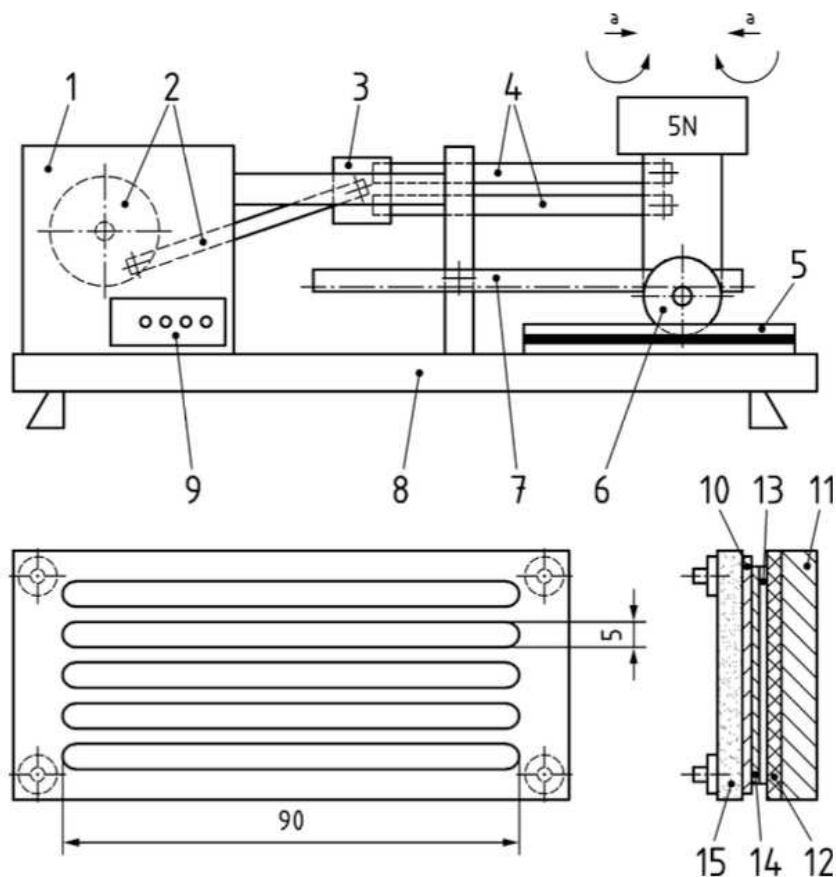


Fig. 17 - Sommara descrizione grafica della macchina da taglio per il calcolo della resistenza al taglio di lama dei guanti (Coup Test)

Leggenda:

- a. Moto alternato della lama,
4. Comparto dedito alla custodia del motore elettrico,

5. Ruota collegata ad un'asta motrice,
6. Sistema di scorrimento,
7. Barre,
8. Zona di appoggio del campione,
9. Lama da taglio circolare,
10. Rastrelliera dentata,
11. Piastra di supporto,
12. Contatore dei cicli impiegati per tagliare il guanto (tarato a decimo ciclo),
13. Campione,
14. Supporto isolato del campione,
15. Gomma conduttiva come la gomma sintetica ETDM (Etilene-Propilene Diene Monomero, dall'inglese Ethylene-Propylene Diene Monomer),
16. Foglio in alluminio,
17. Carta da filtro,
18. Parte superiore.

La descrizione visiva della macchina da taglio per il Coup Test è stata estrapolata dalla norma EN388:2019, in particolare “Figura 2 - Appartato per la prova di resistenza del guanto al taglio da lama”, punto 6.2.2 “Attrezzatura”. Essa deve rafforzare la descrizione del funzionamento del Coup Test e non si presenta in alcun modo come sostituzione di tale.

Il Coup Test impiega una macchina da taglio con lama in acciaio a disco da banco. La lama ruota a 360° ad una velocità di 8 ± 2 cm/s nella direzione opposta del suo movimento assiale. Se il disco della lama gira verso destra (senso orario), allora il braccio a cui essa è collegata la sposta verso sinistra. Sulla lama è applicata una forza di $5 \pm 0,5$ N ($= 5 \pm 0,5$ Pa). L'angolo di taglio oscilla tra 30 e 35° , mentre il taglio è di tipo sinusoidale. Esso descrive una curva, rappresentata dal grafico seno. La durezza dell'acciaio deve essere compresa (tra 700 e 720) sulla scala Vickers, ideata all'inizio del Novecento da due scienziati inglesi Robert L. Smith e George E. Standland per offrire un metodo alternativo al calcolo di durezza dei materiali. I valori vanno da un minimo di 22 per l'oro a un massimo di 8 400 per il diamante, il materiale più duro presente in natura. I calcoli si basano su una formula specifica.

La gomma conduttiva è unita ad alluminio, ricoperto da un foglio di carta da filtro. Il complesso è dedito a limitare le oscillazioni del campione durante la prova, così come imprevisti legati al materiale del campione stesso. La maggior parte dei guanti protettivi presenti sul mercato sono, infatti, realizzati in tessuti con fili d'acciaio e vetro. La presenza di trame di questo tipo deteriorare la qualità e il risultato della prova.

Due strisce, larghe 60 ± 6 millimetri e lunghe 100 ± 10 millimetri, vengono tagliate da un guanto. I campioni di prova devono appartenere a due guanti separati. Qualora i guanti fossero un insieme di strati "liberi" (non legati tra loro), la loro resistenza al taglio di lama dovrebbe essere valutata nell'uniscono. Se sul palmo dovesse presenziare un disegno irregolare, che potesse influire sulla resa del dispositivo di protezione individuale, il campione dovrebbe essere sezionato dalla medesima zona, dove è però prevista una protezione minore. Le dimensioni del campione corrispondono ad un campione di controllo, ricavato da una tela di cotone, di cui trama e ordito devono sottostare agli standard della norma EN388:2019. I parametri della tela in cotone sono molteplici, tra cui il modello del tessuto, la massa per unità di area, la densità, ecc. Ogni caratteristica è di rimando ad una ulteriore norma di standardizzazione. Per facilitare il processo di prova, la EN388 cita al produttore l'idoneità della tela (numero 14861), realizzata da "TENTHOREY DE LA PLAINE" (Eloyes, Francia), come eventuale scelta per il campione di controllo. Tuttavia, il suggerimento non corrisponde ad un'approvazione da parte della Commissione Europea di Normazione (CEN). I produttori possono infatti impiegare materiali equivalenti, se riescono a mostrare una performance simile a quanto previsto.

La prova si distingue in tre sequenze:

1. Test sul campione di controllo,
2. Test sul campione di prova,
3. Test sul campione di controllo.

Il campione di controllo viene collocato sul complesso in gomma conduttiva, alluminio e carta da filtro. Quest'ultimo viene inserito a sua volta nel telaio di bloccaggio del tavolo di prova.

Sul campione di prova viene abbassata la lama, di cui i cicli (C) vengono numerati. Nella prima sequenza il numero di cicli di taglio deve essere compreso tra 0,8 e 1,4. In seguito alla prima (sequenza), il valore di cicli varia da 0,8 e 2,0 ogni altre quattro sequenze. Se il numero di cicli di taglio è inferiore a 0,8, la nitidezza della lama deve essere ridotta (mediante movimenti da taglio su tre strati del campione di controllo). Se esso è superiore a 2,0 dopo ogni sequenza di prova, allora la lama deve essere cambiata. Al termine di ciascuna prova (costituita da tre sequenze) la lama deve essere sostituita.

Il campione di prova è soggetto allo stesso procedimento. Il calcolo dei cicli di taglio è espresso in T. Il numero massimo di cicli, a cui il campione può essere sottoposto, è sessanta. Sul campione di prova devono essere effettuati cinque prove, ciascuna della quale è suddivisa in tre sequenze. Un campione di prova subisce quindi quindici passaggi (tre passaggi per una prova x cinque prove). I campioni in materiali smussanti sono particolari. Se in seguito alla prima prova di controllo il numero di cicli da taglio (C_{n+1}) fosse superiore a tre volte C_n rispetto al campione di prova, allora si dovrebbe procedere con il metodo di resistenza al taglio della norma UNI EN ISO 13997:1999 (TDM-100). I risultati sono conferiti da una tabella.

Tab. XIV - Calcolo dell'indice per la resistenza al taglio secondo il punto 6.2.7 della EN 388:2019

<i>Sequenza</i>	<i>C_n</i> <i>(Campione di controllo)</i>	<i>T</i> <i>(Campione di prova)</i>	<i>C_{n+1}</i> <i>(Campione di controllo)</i>	<i>I</i> <i>(Indice)</i>
1	C1	T1	C2	i1
2	C2	T2	C3	i2
3	C3	T3	C4	i3
4	C4	T4	C5	i4
5	C5	T5	C6	i5

\bar{C}_n indica la media aritmetica dei cicli eseguiti sul campione di controllo prima e dopo il test di taglio del campione di prova. È calcolato nel seguente modo:

$$\bar{C}_n = \frac{(C_n + C_{n+1})}{2}$$

Fig. 18 - Calcolo della media aritmetica dei cicli di taglio secondo il Coupe Test

L'indice finale (I) viene numerato per ciascun campione di prova:

$$I = \frac{1}{5} \sum_{n=1}^5 i_n$$

Fig. 19 - Calcolo dell'indice finale (I) secondo il Coupe Test

con

$$i_n = \frac{(\bar{C}_n + T_n)}{C_n}$$

Fig. 20 - Calcolo dell'indice finale (I) secondo il Coupe Test

Il valore minimo di I è pari a 1, se T è uguale a zero. I è un numero privo di unità di misura. Il produttore deve riportare la tabella di calcolo, applicata su due campioni di prova. Egli deve dimostrare dieci risultati di i_n , così come i due valori

di Cn del campione di controllo. Il livello di resistenza del guanto al taglio da lama è definito dal valore più basso di quelli due calcolati.

I livelli di protezione del rischio da taglio di lama sono cinque.

Tab. XV - Livelli di resistenza al taglio di lama secondo il Coupe Test

<i>Metodo di prova</i>	<i>Livello 1</i>	<i>Livello 2</i>	<i>Livello 3</i>	<i>Livello 4</i>	<i>Livello 5</i>
Resistenza al taglio da lama (Coup Test, indice)	1,2 (Indice)	2,5 (Indice)	5,0 (Indice)	10,0 (Indice)	20,0 (Indice)

Il Coup Test misura i cicli necessari per il taglio del guanto da parte della lama. L'indice è basato sul rapporto di rotazioni dedite al taglio del campione di prova rispetto al campione di controllo.

Anche in questo caso, il produttore deve dichiarare la norma europea di riferimento, il campione, i risultati ottenuti mediante il Coup Test, qualsiasi deviazione dalle indicazioni della norma, i materiali impiegati e il livello di protezione da taglio calcolato.

Metodo per il calcolo della resistenza al taglio secondo la norma UNI EN ISO 13997:1999

Qualora il materiale di prova fosse particolarmente robusto e stabile, il produttore dovrebbe attenersi alle indicazioni del TDM-100 Cut Test della norma UNI EN ISO 13997:1999, a cui rimanda la norma EN 388.

Il TDM-100 Cut Test si basa sull'attraversamento di una lama affilata su un campione. Una forza variabile tra 1,0 e 200 Newton viene applicata al supporto della lama (numero 4) o al porta-campione (numero 7) per generare il taglio. Il risultato finale prende in considerazione la lunghezza del movimento della lama, che penetra il materiale e ne causa il taglio. La distanza calcolata indica il movimento della lama dalla sua posizione stazionaria iniziale a contatto con il campione fino al punto in cui avviene il taglio. Il punto in cui la lama tocca il porta-campione coincide con il punto di contatto elettrico dei due elementi.

La lama deve essere in acciaio inossidabile. La sua durezza deve superare il valore 45 HRC della scala di Rockwell, corrispondente a una pressione di 1463 Newton per millimetro quadrato ($=1,463 \times 10^5 \text{ N/cm}^2$). La scala di Rockwell indica un metodo statunitense, ideato da Hugh M. Rockwell e Stanley P. Rockwell, per la determinazione della durezza dei materiali. Esso prevede la deformazione elastica e plastica di un determinato materiale mediante un meccanismo di penetrazione dalla forma conica in diamante (Hardness Rockwell Cone, HRC) o sferica in carburo di tungsteno (Hardness Rockwell Ball, HRB). La durezza viene classificata in scale letterarie dell'alfabeto in base alla prova impiegata, alla forza applicata, alla tipologia del materiale, ecc. Il risultato finale viene ottenuto mediante un calcolo specifico.

Lo spessore della lama deve essere di circa $1,0 \pm 0,5$ millimetri, mentre la larghezza dello smusso (parte arrotondata) di $2,5 \pm 0,2$ millimetri. Deve essere garantito un angolo di circa 22° sulla parte tagliente della lama, la quale deve avere una lunghezza e larghezza corrispettivamente superiore a 65 e 18 millimetri. La nitidezza della lama deve essere verificata dall'esaminatore prima dell'inizio della prova. Ogni venti lame di un lotto da duecento lame viene testato (con il risultato di dieci test a lotto). La lama in questione viene impiegata per tagliare un materiale di calibrazione in neoprene, mentre viene sottoposta ad una forza di $5 \pm 0,02$ Newton.

Il neoprene è una gomma sintetica in policloloroprene nota per la sua peculiare resistenza al taglio. Il neoprene viene prodotto su larga scala dall'azienda statunitense "E.I. du Pont de Nemours and Company". In questo caso viene usato come materiale di calibrazione, motivo per cui deve sottostare a determinati parametri, come lo spessore e durezza. Il campione in neoprene deve essere spesso $1,57 \pm 0,05$ millimetri e duro 50 ± 5 secondo il durometro Shore. Quest'ultimo è uno strumento realizzato dallo specialista metallurgico statunitense Albert Ferdinand Shore nel XX secolo. Il durometro Shore viene prediletto nella misurazione della durezza di elastomeri e polimeri termoplastici, categorie capaci di subire facilmente deformazioni plastiche. Il durometro ne calcola infatti la profondità del suo sprofondamento nel materiale testato. Le due scale più comuni del metodo Shore sono: ASTM D2240 A e ASTM D2240 D, entrambi riconosciuti da ASTM International (American Society for Testing and Materials). La scala A si riferisce comunemente a materiali più duttili, mentre la scala D a quelli più duri.

Le dieci lunghezze della corsa di taglio della lama devono essere comprese tra i 20 e i 30 millimetri con una deviazione del risultato pari o inferiore al 10%. La lama si deve muovere a $90 \pm 2^\circ$ rispetto all'asse longitudinale del campione ad una velocità di $2,5 \pm 0,5$ millimetri al secondo. Il suo movimento deve essere fluido.

Il campione si suddivide in diverse tipologie, in base al materiale costituente, alla trama di quest'ultimo, alla conducibilità elettrica, ai suoi strati. I campioni in tessuto, lavorati a maglia o in altri materiali con una trama evidenziata devono essere posizionati sul porta-campione in modo tale da garantire un angolo di taglio di $45 \pm 10^\circ$. I materiali privi di una trama o dalla direzione incerta verso la macchina devono essere esaminati in due direzioni diverse a 45° tra di loro. I materiali particolari, o in generale, possono subire test con orientamenti angolari diversi da uno standard, che cita la seguente norma. Talvolta, i materiali presentano una matrice di fili in materiale conduttivo, come ad esempio nei dispositivi di protezione individuale. Certe categorie di guanti sono rinforzate da trame in acciaio e/o metallo, motivo per cui è essenziale porsi la domanda sulla manipolazione di una tale trama.

I campioni conduttivi devono essere isolati dal porta-campione da una pellicola in plastica a bassa densità, quale il polietilene.

Gli strati di guanti vanno cuciti lungo i bordi o uniti da strati intermedi di nastro adesivo. I materiali a maglia larga devono essere montati su carta da filtro, posta sul porta-campione.

Il campione deve essere pre-elaborato e testato a condizioni previste dalla norma EN ISO 139-2005+A1:2011 “Tessili - Atmosfere standard per il condizionamento e il test”. (International Organization for Standardization - ISO, Textiles - Standard atmospheres for conditioning and testing , 2005) Le procedure devono prendere luogo a temperatura di $20,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$ e ad un’umidità di $65 \pm 4,0\%$. Il pre-condizionamento deve prolungarsi per il tempo necessario con intervalli da due ore, in cui l’esaminatore controlla lo stato del campione. Il test dovrebbe rispettare la temperatura e l’umidità standard. Qualora il produttore avesse esigenze di diverso tipo, dovrebbe dare inizio alla prova del guanto entro i cinque minuti dalla sua rimozione dall’ambiente standard. Egli dovrebbe inoltre riportare la propria scelta, motivandola, all’utilizzatore.

La dimensione del campione deve essere di almeno 25 x 100 millimetri con un orientamento di taglio di 90° rispetto al suo asse longitudinale. La forza applicata dal peso sulla lama si distribuisce infatti perpendicolarmente alla superficie del campione. La misura più piccola ammessa per il campione è di 25 x 25 millimetri. I campioni devono essere estrapolati dal palmo del guanto testato.

Al centro del porta-campione (numero 7) viene fissato un materiale metallico (come l’alluminio o il rame) mediante un nastro bi-adesivo. Sull’altro lato della striscia di nastro viene posizionato il campione. Un metodo alternativo di posizionamento del campione di prova prevede il suo inserimento diretto nel porta-campione, e il supporto da parte di due strisce longitudinali di nastro bi-adesivo. In entrambi i casi, la parte centrale del campione (corrispondente a 10 ± 2 millimetri) deve rimanere libera, in quanto deve entrare in contatto con la lama di taglio. Sul campione viene quindi applicata una forza progressiva, che spinge la lama verso il basso. Per il buon funzionamento della macchina, il primo taglio di prova deve generare una lunghezza della corsa di taglio di un lavoro di 5 e 50 millimetri. L’azione viene ripetuta, applicando forze diverse, per almeno quindici volte. In tutti i casi la lunghezza di taglio deve essere compresa tra i 5 e i 50 millimetri. I risultati vengono raggruppati in cinque categorie letterarie di lunghezza di taglio: da 5 a 15 millimetri,

da 15 a 30 millimetri e da 30 a 50 millimetri. I tagli vengono effettuati ad almeno dieci millimetri di distanza tra di loro. La prova viene ripetuta fintantoché non si raggiunge il valore effettivo della resistenza al taglio.

L'esaminatore deve calcolare il fattore di correzione (C) in relazione alla nitidezza della lama. Il fattore di correzione è un coefficiente essenziale per la correzione di un errore sistematico. Si ricorda la natura dell'errore sistematico legata a difetti dello strumento o a delle incorrettezze del metodo impiegato per il calcolo di un valore. Tale fattore viene moltiplicato per il risultato di una determinata equazione, e misurato nel seguente modo:

$$C = \frac{K}{l}$$

Fig. 21 - Fattore di correzione (C) in relazione alla nitidezza della lama da taglio del TDM-100 Cut Test

Leggenda:

- C è il fattore di correzione,
- l indica la lunghezza della corsa di taglio in millimetri della lama. Si tratta di un valore riscontrato in seguito alla prova di taglio di lama su neoprene,
- K è pari a 20.

La lunghezza della corsa del taglio, registrata nella prova di taglio, viene moltiplicata per il fattore di correzione C:

Lunghezza della corsa del taglio (X) * Fattore di correzione (C)

=

Lunghezza della corsa del taglio standardizzata (XC)

I risultati ottenuti, ossia le lunghezze della corsa del taglio standardizzata (XC), vengono correlate alle rispettive forze applicate nella prova. Il seguente passaggio è indispensabile per il tracciamento di una curva su un piano cartesiano. Vengono quindi associati dei valori per la migliore comprensione del comportamento della resistenza al taglio di lama. In questo modo risulta più facile determinare la forza applicata in una corsa taglio lunga venti millimetri. Grazie al valore trovato si riesce

a calcolare ulteriori cinque valori, appartenenti alle categorie letterarie di lunghezza di taglio. A questo punto si possono riscontrare due opzioni:

- *Se la lunghezza media della corsa di taglio è compresa tra 18,0 e 22,0 millimetri, allora i cinque valori vanno inclusi in un ricalcolo della forza di taglio, secondo il procedimento sopra citato,*
- *Se la lunghezza media della corsa di taglio non rientra nell'intervallo 18,0-20,0 millimetri, l'esaminatore deve calcolare altri cinque valori per poi utilizzare tutti i dieci risultati nella determinazione della forza di taglio. I cinque valori finali devono essere misurati sullo stesso campione, preso dal palmo del guanto interessato.*

La media dei cinque valori permette al produttore di determinare la classificazione letteraria prevista dalla stessa norma. I livelli ottenuti sono i sei.

Tab. XVI - Livelli di resistenza al taglio di lama secondo il TDM-100 Cut Test (IUNI EN ISO 13997:1999)

<i>Livello</i>	<i>La forza applicata per tagliare il materiale (N)</i>	<i>Industria di applicazione</i>	<i>Rischio</i>
A	2 N	Produzione automobili, industria leggera, manutenzione, magazzinaggio e giardinaggio	Basso
B	5 N	Produzione automobili, industria elettrotecnica, manipolazione lamiera metalliche, edilizia	Medio basso
C	10 N	Produzione automobili, industria elettrotecnica, stampaggio e manipolazione di lamiera metalliche, edilizia	Medio
D	15 N	Produzione automobili, industria elettrotecnica, stampaggio e manipolazione di lamiera metalliche, edilizia, estrusione materie plastiche	
E	22 N	Produzione automobili, industria elettrotecnica e metallurgica, stampaggio e manipolazione di lamiera metalliche, di acciaio, edilizia, cernita, estrusione materie plastiche	Medio-elevato
F	30 N	Industria metallurgica, lavorazione e manipolazione di acciaio e cernita	Elevato

La norma suggerisce di esaminare dei campioni in condizioni che esulano da quelle standard. Secondo il normatore, testare materiali bagnati con acqua, olio o grasso, può essere utile, in quanto rappresentativo delle situazioni realistiche in cui i

dispositivi di protezione vengono usati. Qualora il produttore scegliesse di farlo, dovrebbe riportare il risultato, la modalità e le condizioni di campionamento al consumatore finale. Il produttore deve quindi stendere un rapporto di prova consentente le informazioni relative al campione di prova (provenienza, codice identificativo, nome), ai livelli di prestazione richiesti, a eventuali test aggiuntivi, alla condizione del test, ai valori di tutte le prove di taglio, al fattore di correzione, alla normalizzazione della lunghezza di corsa, alla curva rappresentativa e a tutti i fattori inerenti, e infine alla data della prova con la corrispettiva firma dell'esaminatore responsabile.

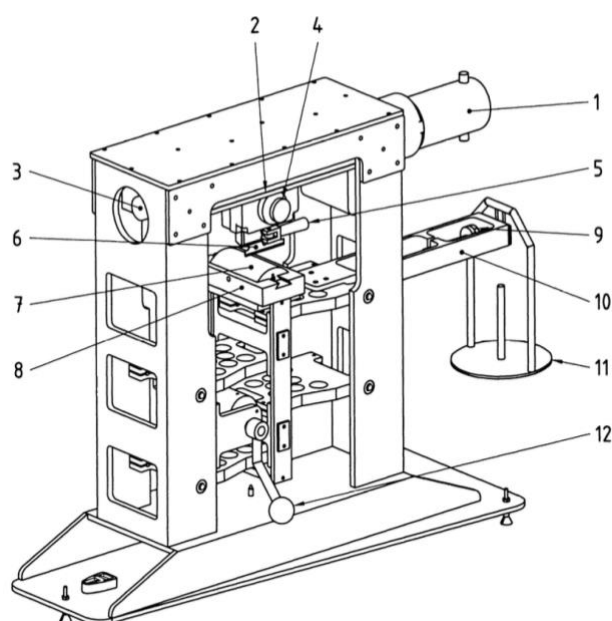


Fig. 22 - Sommara descrizione grafica della macchina da taglio per il calcolo della resistenza al taglio di lama dei Tomodynamometer (TDM) - 100, secondo la norma UNI EN ISO 13997:1999

Leggenda:

1. Motore e principio di funzionamento,
2. Sistema di guida e di supporto della lama,
3. Trasduttore di posizione,
4. Supporto della lama,
5. Morsetto della lama,
6. Lama,
7. Porta-campione metallico atto a generare un buon contatto elettrico tra esso e il materiale conduttivo posizionato sopra,

8. Supporto del porta-campione,
9. Peso di equilibrio,
10. Trave,
11. Piano di supporto per i pesi di equilibrio,
12. Blocco di sicurezza.

La descrizione visiva della macchina da taglio TDM-100 Cut Test è stata ricavata dalla norma UNI EN ISO 13997:2019, in particolare “Figure B.1 - strumento TDM-100 per la prova di resistenza del guanto al taglio da lama”, Allegato B “Strumentazione che soddisfa i requisiti della presente norma internazionale”. Essa facilita la descrizione del funzionamento del TDM-100 Cut Test e non si presenta in alcun modo come sostituzione di tale.

Resistenza allo strappo

Secondo la norma EN388, la resistenza allo strappo è “*la forza necessaria per propagare uno strappo in un campione rettangolare corrispettivamente a metà della sua lunghezza*” (punto 6.4.1). La macchina di prova impiegata deve sottostare agli standard previsti dalla norma UNI EN ISO 7500-1 “Materiali metallici - Taratura e verifica di macchine di prova statiche uniassiali - Parte 1: Macchine di prova a trazione/compressione - Taratura e verifica del sistema di misurazione della forza”. (European Committee for Standardization - CEN, Metallic materials - Calibration and verification of static uniaxial testing machines - Part 1: Tension/compression testing machines, 2018)

La norma UNI EN ISO 7500-1 indica la metodologia, i passaggi e i calcoli per la taratura e la verifica dell' idoneità di una macchina utilizzata per le prove di trazione e/o compressione. La macchina di viene ispezionata nella sua interezza allo stato statico, ossia quando non viene messa in moto. Il produttore valuta un sistema di taratura per misurazione della forza sviluppata dalla macchina. Egli poi prosegue con la conferma pratica di tali valori, che devono rientrare nei limiti previsti dalla norma stessa. I limiti sono classificati in tre gruppi specifici.

La taratura è un processo di comparazione tra il valore di forza di una macchina (campione) e quelli definiti da strumenti appositi di prova. La verifica è invece la conferma delle prestazioni di una macchina di prova, la quale dimostra di raggiungere gli standard definiti. La verifica si basa sul confronto tra le misurazioni prese e i valori standard.

Oltre all' indicazione precisa dei passaggi del processo di taratura, la norma UNI EN ISO 7500-1 prevede anche il calcolo di variabili, come:

- Risoluzione relativa di un indicatore di forza,
- Errore relativo di indicazione,
- Errore relativo di ripetibilità.

Ciascun fattore prevede un meccanismo di procedimento specifico.

Le macchine di prova per la resistenza alla trazione e/o compressione si suddividono in classi specifiche, ciascuna con le proprie caratteristiche.

Tab. XVII - Suddivisione delle macchine di prova per la resistenza alla trazione e/o compressione

<i>Classe</i>	<i>Valore massimo consentito in %</i>				
	<i>Indicazione</i>	<i>Ripetibilità</i>	<i>Reversibilità</i>	<i>Prova di zero</i>	<i>Risoluzione relativa</i>
	<i>q</i>	<i>b</i>	<i>v</i>	<i>f₀</i>	<i>a</i>
0,5	± 0,5	0,5	±0,75	±0,05	0,25
1	± 1,0	1,0	±1,5	±0,1	0,5
2	±2,0	2,0	±3,0	±0,2	1,0
3	3,0	3,0	±4,5	±0,3	1,5

I valori di indicazione, ripetibilità, reversibilità e di prova zero si riferiscono ai corrispondenti errori relativi.

Leggenda:

- La lettera *q* è l'errore medio relativo di indicazione del sistema di misurazione della forza della macchina di prova. L'errore medio relativo di indicazione è la ripetizione del medesimo errore della macchina di prova, la quale indica un valore errato. Si tratta di una fluttuazione statistica della cifra finale. La precisione di indicazione della macchina di prova non deve essere scambiata con la precisione di misurazione. Uno strumento, una macchina o una sua componente, possono conseguire una misurazione, mentre rappresentano un'altra. La conversione del valore misurato può essere inefficiente per molteplici cause, come l'invecchiamento del sistema o problematiche relative al display o al sistema di indicazione. L'errore di indicazione permette la distinzione della macchina di prova in classi di precisione da 0,1 a 0,5 e da 1 a 5. Il primo gruppo si riferisce ad una precisione di misura da ±0,1 a ±0,5, mentre il secondo a una precisione da ±1 a ±5.
- La lettera *b* esplica l'errore relativo di ripetibilità del sistema di misurazione della forza di una macchina di prova. L'errore di ripetibilità è rappresentato dalla deviazione standard di una misura presa ripetutamente nelle stesse condizioni

dallo stesso strumento con gli stessi procedimenti. Vi è quindi un certo grado di concordanza tra i valori ottenuti. Tale “grado” viene definito dall’errore di ripetibilità.

- La lettera v determina l’errore relativo di reversibilità del sistema di misurazione della forza della macchina di prova. L’errore relativo di reversibilità è strettamente collegato all’isteresi, cioè un fenomeno in cui in un determinato istante il valore di una grandezza dipende sia dal valore assunto nel determinato istante sia da quelli precedenti. L’isteresi viene rappresentato mediante una funzione di una o più grandezze fisiche. L’errore relativo di reversibilità è la differenza fra la curva della funzione ascendente e quella discendente.
- Lo f_0 è l’errore relativo di zero (offset) del sistema di misurazione della forza della macchina di prova. In questo caso lo strumento, la macchina di prova o la sua componente, forniscono la lettura di un valore, quando la lettura effettiva è lo zero.
- La lettera a indica la risoluzione relativa dell’indicatore di forza della macchina di prova. La risoluzione si riferisce all’incremento più piccolo di un qualsiasi output, come un movimento o una misurazione, che una macchina, una sua componente o uno strumento sono in grado di realizzare. La risoluzione indicativa determina tale capacità in relazione ad una macchina di prova specifica.

L’errore relativo è dato dal rapporto tra l’errore assoluto della misurazione e il valore medio della misurazione stessa. L’errore assoluto è rappresentato dalla differenza tra il valore misurato e il valore effettivo di una determinata misurazione. Il valore medio è il rapporto tra la somma di una serie di misure e il numero di effettuazione delle misure.

La tabella dei “Valori caratteristici del sistema di misurazione della forza” (Tabella 2, punto 7 - “Classe della macchina di prova”) è stata recuperata dalla norma UNI EN ISO 7500-1 per permettere una migliore comprensione delle caratteristiche a cui si deve attenere la macchina di prova per la resistenza alla trazione del dispositivo di protezione individuale. Essa non si presenta in alcun modo come sostituzione di una esplicazione più approfondita del rischio meccanico o del metodo del suo calcolo.

La macchina di prova per la resistenza allo strappo deve presentare le caratteristiche raggruppate dalla Classe 2 della norma UNI EN ISO 7500-1. Si tratta di una macchina dal motore funzionante a bassa inerzia, adatto per la generazione di movimenti ad alta frequenza e velocità.

La prova della resistenza allo strappo prevede l'impiego di quattro guanti diversi appartenenti alla stessa serie. Due campioni di prova devono essere testati nella direzione longitudinale del guanto (dal polso alla punta delle dita). Gli altri due campioni prendono in considerazione la larghezza del palmo (dal pollice al mignolo). Dal palmo del guanto viene prelevato un campione di prova rettangolare di 100 ± 10 per 50 ± 5 millimetri. Qualora il palmo fosse rinforzato o imbottito, il campione di prova dovrebbe essere ritagliato da zone prive di rinforzi o imbottiture. I materiali con strati "liberi" vengono testati per ciascun strato. In questo caso, la classificazione prende in considerazione lo strato dal livello di resistenza maggiore. A $25,0 \pm 2,5$ millimetri dal bordo del campione di prova viene impressa un'incisione longitudinale di 50 ± 5 millimetri. Il campione di prova risulta tagliato a metà nel seguente modo:

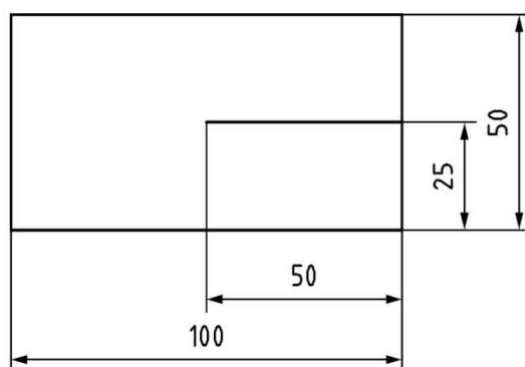


Fig. 23 - Dimensione del campione di prova (figura 5, punto 6.4.3, EN388) per la definizione della resistenza allo strappo

Le dimensioni della figura “Dimensione del campione di prova” sono espresse in millimetri. La cifra “1” indica le due strisce ottenute mediante l’incisione del campione di prova.



Fig. 24 - Conformazione del campione di prova (figura 6, punto 6.4.3, EN388) per la definizione resistenza allo strappo

Almeno venti millimetri di entrambe le strisce del campione di prova devono essere fissati sulla macchina di prova. Le ganasce, ovvero la parte mobile del morsetto in collegamento con la parte fissa, devono essere impostate in modo tale da permettere una forza di trazione parallela alla superficie del campione di prova.

La prova di resistenza allo strappo deve avvenire ad una velocità della macchina di prova di 100 ± 10 millimetri al minuto. Al campione viene applicata una forza di strappo crescente, definita dalla norma stessa. La forza deve generare la lacerazione totale del campione. I suoi valori sono compresi nel range da 10 a 75 Newton, classificati nei livelli di resistenza. La prova può concludersi, qualora il campione non fosse del tutto strappato da una forza superiore a 75 Newton. La resistenza allo strappo è data dal valore più alto ottenuto durante la prova. La classificazione del guanto si basa invece sul valore del campione di prova individuale più basso. I livelli di resistenza allo strappo sono quattro.

Tab. XVIII - Livelli di resistenza allo strappo

<i>Metodo di prova</i>	<i>Livello 1</i>	<i>Livello 2</i>	<i>Livello 3</i>	<i>Livello 4</i>	<i>Livello 5</i>
Resistenza allo strappo (Newton)	10 N	25 N	50 N	75 N	-

Il produttore deve riferire la seguente norma di riferimento, la tipologia del campione, i risultati ottenuti, qualsiasi deviazione dalla prova standard e il livello di performance.

Resistenza alla perforazione

La norma EN388 prevede l'esercitazione da parte di uno stilo in acciaio di una forza su un campione di prova per il calcolo della resistenza alla perforazione. Anche in questo caso, come nella misurazione della resistenza allo strappo, si adopera una macchina di prova che rientra nella Classe 2 prevista dalla norma UNI EN ISO 7500-1 "Materiali metallici - Taratura e verifica di macchine di prova statiche uniassiali - Parte 1: Macchine di prova a trazione/compressione - Taratura e verifica del sistema di misurazione della forza". Il motore della macchina deve agire a bassa inerzia. L'esaminatore si deve munire, inoltre, di uno stilo in acciaio e di un dispositivo di trattenimento del campione di prova.

La durezza dell'acciaio deve essere di 60 HRC. Lo stilo è costituito da una parte superiore di diametro di $4,5 \pm 0,05$ millimetri, a cui è collegata una punta di diametro di $1 \pm 0,02$ millimetri e di rugosità di 0,4 Ra. La capacità di perforazione dello stilo deve essere controllata ogni cinquecento utilizzi. Qualora vengano testati materiali particolarmente duri e/o abrasivi, il controllo deve essere eseguito più spesso.

La rugosità media aritmetica (Ra) è una misura standard, espressa in micrometri (1×10^6 metri). (Burgarelli M., La rugosità e le finiture superficiali) Viene analizzata la curva di rugosità, rappresentata mediante una funzione. La rugosità media aritmetica calcola la lunghezza di riferimento di tale curva, la quale delimita un'area specifica dell'asse cartesiano. La curva si deve sviluppare nella direzione dell'ascissa (asse x). Il valore massimo della curva viene definito dal suo valore corrispondente sull'ordinata (asse y). La rugosità superficiale determina le irregolarità di superficie di un determinato materiale. Il valore di rugosità media aritmetica (Ra) è classificato in cinque gruppi in base alla lunghezza di base del profilo del materiale e alla loro somma, dalla lunghezza di valutazione. I gruppi sono: da 0,006 a 0,02; 0,02-0,10; 0,1-2,0; 2,0-10,0; 10,0-80,0. La norma EN388 adopera uno stilo in acciaio dalla punta di cui rugosità media aritmetica è pari a 0,4. Dalle classificazioni dei valori Ra, si deduce che la punta in acciaio, prevista per la perforazione del materiale secondo la norma EN388, presenta delle imperfezioni di grado medio sulla propria superficie. La rugosità è normata dalla giapponese JIS B 0671-1 "Specifiche geometriche del prodotto (GPS) - Stato di superficie: Metodo del profilo; Superfici aventi caratteristiche funzionali dipendenti dai livelli - Parte 1: Filtraggio e condizioni generali di misurazione", (Association, Japanese

Industrial Standard - Japanese Standards. Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture: Profile method; Surfaces having stratified functional properties - Part 1: Filtering and general measurement conditions, 2002) e dalle internazionali ISO 13565-1 “Specifiche geometriche del prodotto (GPS) - Stato di superficie: Metodo del profilo; Superfici aventi caratteristiche funzionali dipendenti dai livelli - Parte 1: Filtraggio e condizioni generali di misurazione” (European Committee for Standardization - CEN, Geometric product specifications (GPS). Surface texture: Profile method. Surfaces having stratified functional properties. Filtering and general measurement conditions, 1997) e UNI EN ISO 25178 “Specifiche geometriche del prodotto (GPS) - struttura di superficie”. (International Organization for Standardization – ISO, ISO 25178: Geometric Product Specifications (GPS) – Surface texture: areal standard)

Il test prevede l’impiego di un campione di prova dal diametro minimo di quaranta millimetri privo di qualsiasi cucitura, rinforzo o elementi aggiuntivi. La zona di trattenimento del campione, così come quella dedicata alla perforazione, non deve essere ingombra. I campioni devono essere prelevati da quattro guanti diversi appartenenti alla stessa serie di guanti.

I guanti “liberi”, che costituiscono determinati materiali, vanno testati all’unisono. La prova di resistenza include anche il test di guanti ornati da disegni irregolari. In questo caso ogni parte del guanto deve essere testato separatamente. Il risultato finale è dato dal valore più basso ottenuto.

Il campione viene fissato su un dispositivo di bloccaggio rivolto con la superficie esterna verso lo stilo in acciaio. Quest’ultimo si sposta da una velocità di cento millimetri al minuto. L’esaminatore deve tenere lo stilo in movimento finché esso raggiunge uno spostamento di cinquanta millimetri (in giù) dal livello del campione. Sceso al punto previsto, si deve registrare il valore più alto della forza esercitata. Tale procedimento deve essere eseguito anche nel momento in cui il materiale non risulta forato. La resistenza alla perforazione è determinata da cinque livelli, ciascuno del quale corrisponde al valore più basso registrato durante la prova. I quattro livelli di performance sono quattro.

Tab. XIX - Livelli di resistenza alla perforazione

<i>Metodo di prova</i>	<i>Livello 1</i>	<i>Livello 2</i>	<i>Livello 3</i>	<i>Livello 4</i>	<i>Livello 5</i>
Resistenza alla perforazione (Newton)	20 N	60 N	100 N	150 N	-

Il produttore deve registrare la norma di riferimento, le specifiche del campione, i valori ottenuti e i livelli corrispondenti.

Resistenza all'impatto

La resistenza dei guanti protettivi all'impatto deve essere valutata con il metodo previsto dalla norma UNI EN 1621-1 - “Indumenti di protezione contro l'impatto meccanico per motociclisti - Parte 1: Protettori contro l'impatto degli arti - Requisiti e metodi di prova”, (European Committee for Standardization - CEN, EN 1621-1:2012, Motorcyclists' protective clothing against mechanical impact - Part 1: Motorcyclists' limb joint impact protectors — Requirements and test methods, 2013) integrata dalle indicazioni della norma UNI EN 13594:2015 - “Guanti di protezione per motociclisti - Requisiti e metodi di prova”, (European Committee for Standardization - CEN, BS EN 13594:2015 - Protective gloves for motorcycle riders — Requirements and test methods, 2015) in particolare da:

- Punto 4.11 “Protezione dagli urti delle nocche”,
- Punto 5.3 “Apparecchi per prove di impatto”,
- Punto 6.9 “Determinazione dell'attenuazione dell'impatto”.

La norma UNI EN 1621-1 determina i requisiti e i metodi di prova nell'ambito di dispositivi di protezione delle articolazioni degli arti contro gli urti o delle componenti incorporate negli indumenti di motociclisti. La norma prevede due tipologie di prestazioni contro l'impatto degli arti. Il primo livello è il livello minimo obbligatorio previsto per attutire gli urti verificatosi durante un incidente. Il secondo livello garantisce, invece, una ulteriore prestazione contro il rischio specifico.

La norma EN13594 stabilisce i requisiti minimi per i dispositivi di protezione individuale dediti all'attenuazione dell'impatto (Tabella 7 “Requisiti minimi dell'attenuazione dell'impatto”, punto 4.11). Le caratteristiche indicate sono facoltative per i guanti appartenenti al primo livello. Per i guanti rientranti nel secondo livello o per i guanti apposti ad attenuare l'impatto nella zona delle nocche è obbligatorio applicare i requisiti richiesti dalla norma.

Tab. XX - Livello di resistenza all'impatto

<i>Resistenza all'impatto delle nocche o dell'intero guanto</i>	<i>Livello 1 (Facoltativo)</i>	<i>Livello 2 (Obbligatorio)</i>
Risultato per singola prova	$\leq 9,0 \text{ kN}$ ($9 \times 10^3 \text{ N}$)	$\leq 5,0 \text{ kN}$ ($5 \times 10^3 \text{ N}$)
Media aritmetica di tutte le prove	$\leq 7,0 \text{ kN}$ ($7 \times 10^3 \text{ N}$)	$\leq 4,0 \text{ kN}$ ($4 \times 10^3 \text{ N}$)

La prova all'impatto viene eseguita in condizioni diversi, tra cui:

- Test per la valutazione dell'impatto a condizione ambiente,
- Test per la valutazione dell'impatto in condizione di umidità,
- Test per la valutazione dell'impatto in condizione di alta temperatura,
- Test per la valutazione dell'impatto in condizione di bassa temperatura.

Le prime due condizioni sono obbligatorie, mentre le ultime due sono su discrezione del produttore. Ciascun metodo è caratterizzato da un numero minimo di campioni di prova. Il test per la valutazione dell'impatto a condizione ambiente, ovvero quello che deve essere impiegato per il calcolo della resistenza agli urti dei guanti protettivi da lavoro, prevede l'utilizzo di almeno tre campioni (secondo la norma EN1621-1). Ogni campione deve essere sottoposto a tre impatti con il risultato di nove impatti totali (tre impatti per tre campioni).

Tuttavia, la norma EN388 dichiara l'obbligatorietà di testare quattro guanti diversi con le modalità indicate dalla EN161-1. Una successiva reintegrazione del punto 6.9, lettera b, norma EN13594 sostiene di dover colpire il campione di prova solo una volta. Di conseguenza, gli impatti totali si riducono a quattro (anziché dodici, seguendo la logica della EN161-1).

I guanti campionati devono essere privi di bordi taglienti, come le borchie e i rivetti, o di componenti in metallo, ceramica, plastica o simili. In questo caso il guanto potrebbe presentare infatti un pericolo per l'utilizzatore, aumentando il rischio di

incorrere in danni alla mano. I quattro guanti devono essere di dimensioni diverse e utilizzati nella loro interezza. Qualora non fosse possibile, l'esaminatore deve considerare le parti maggiormente esposte all'impatto e rappresentative del campione. Ogni guanto deve essere colpito su una nocca diversa. L'area di prova viene definita da una valutazione peculiare. Il guanto interessato deve essere indossato da tre valutatori diversi. La persona in esame deve afferrare una barra cilindrica di diametro di 32 ± 5 millimetri e di lunghezza superiore a 120 millimetri. Nella presa viene segnata la parte delle nocche più sporgente. In questo modo sul dorso del guanto si presentano tre punti, che costituiscono un triangolo e quindi l'area di prova da posizionare al centro dell'incudine di prova. Questa fase si basa sulla somministrazione di un questionario, preparato dalla norma EN13594 (Tabella A.1 - "Questionario", Allegato "Prova ergonomica e di dimensione"). Per procedere con la prova effettiva, è essenziale ottenere un test positivo, quindi una risposta affermativa a tutte le domande (sette). Qualora uno dei tre campionatori dovesse conferire una valutazione negativa, l'esito finale si baserebbe sui restanti due. Se due persone su tre dovessero conferire un'opinione positiva a tutte le domande, allora si dovrebbe procedere con l'effettuazione del test.

La prova per il calcolo dell'impatto a condizione ambiente richiede una pre-lavorazione del campione, il quale deve persistere per $48\pm 0,5$ ore in un'atmosfera ad una temperatura di $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e ad un'umidità relativa di $50\pm 5\%$.

Un campione viene posto su un'incudine di prova in acciaio. Un "drop striker", ossia un precursore, deve cadere perpendicolarmente sul campione con un'energia di $5\pm 0,1$ Joule. Il precursore deve avere una massa di $2,5\pm 0,01$ chilogrammi. Esso deve essere realizzato in acciaio e una forma arrotondata di raggio di $5\pm 0,5$ millimetri. La faccia di scontro con il campione di prova deve essere piatta e avere una dimensione di 80 ± 2 millimetri. L'incudine è una sfera in acciaio con raggio di curvatura di 100 ± 1 millimetri. Sulla sfera (simile ad una cupola convessa) viene posizionata una pezza in pelle morbida, come ad esempio il camoscio. Essa viene sovrastata dal campione, sul quale viene scagliato il precursore. L'esaminatore deve registrare in kN (1×10^3 N) la forza di picco rilevata da un trasduttore ad alta velocità posto sotto l'incudine, e controllare eventuali danni alla pezza di pelle. Il trasduttore di forza ad alta velocità è un apparecchio che converte una grandezza fisica in un'altra. Il trasduttore vede possedere delle caratteristiche specifiche, come la

frequenza e la taratura. Esso “assorbe” la forza dell’impatto suscitato dalla caduta del precursore. Il dato viene quindi elaborato da un amplificatore di carica e registrato in un database digitale.

Una rottura, strappo o foro riscontrato nella pezza di pelle indica il fallimento della prova, la quale dovrà essere ripetuta. La stoffa del guanto non deve lacerarsi o creare spigoli vivi. La procedura deve essere ripetuta per ogni campione. Ottenuto il valore di ciascuna forza di picco, si deve procedere con il calcolo della loro media aritmetica. A differenza degli altri rischi esaminati, l’attenuazione contro gli urti viene indicata dalla lettera P, qualora il test fosse stato realizzato dal produttore, o dalla lettera X in sua mancanza.

Pittogramma

La norma prevede l’obbligatorietà di raffigurare il pittogramma di riferimento sul prodotto, sull’imballaggio, sulla confezione, ecc. Il consumatore finale deve comprendere facilmente la destinazione d’uso del guanto protettivo, ossia i rischi specifici contro cui esso è stato realizzato. Il pittogramma va, infatti, posto in una posizione strategica, ben visibile e comprensibile.

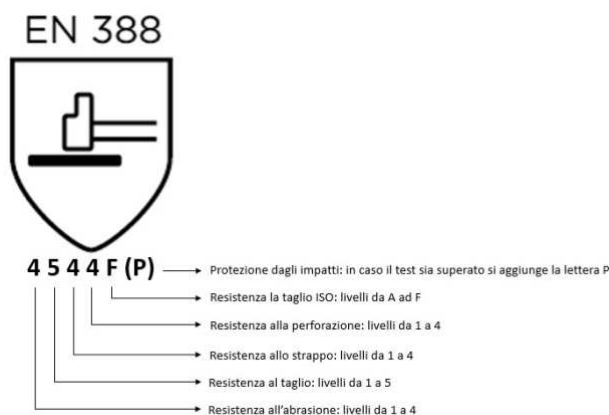


Fig. 25 - Pittogramma secondo la norma EN388

La lettura del pittogramma avviene da sinistra a destra. Il primo coefficiente indica la resistenza del guanto all’abrasione, suddivisa in quattro livelli (dal minimo 1 al massimo 4). Il secondo numero rappresenta la resistenza del guanto al taglio di taglia, promosso dal Coupe Test. La resistenza al taglio di lama si distingue in cinque livelli dal minimo 1 al massimo 5. Il terzo indice si riferisce alla resistenza allo strappo, mentre il quarto alla resistenza alla perforazione. Entrambi i rischi

sono classificati in quattro livelli. La lettera rimanda ai livelli (da A ad F) di resistenza al taglio, di cui valore è stato ottenuto mediante il metodo previsto dalla norma ISO13997. Talvolta è presente la lettera P rileva la resistenza del guanto ad un impatto, stabilita dalla norma UNI EN 1621-1 - “Indumenti di protezione contro l’impatto meccanico per motociclisti - Parte 1: Protettori contro l’impatto degli arti - Requisiti e metodi di prova”, integrata dalle indicazioni della norma UNI EN 13594:2015 - “Guanti di protezione per motociclisti - Requisiti e metodi di prova”.

ASTM F2992-15 (ANSI/ISEA 105-16) - Metodo di prova standard per misurare la resistenza al taglio dei materiali utilizzati negli indumenti protettivi con attrezzatura di prova tocodinamometro (TDM-100)

L'istituto americano di normazione ha ideato un metodo di prova per la valutazione della resistenza al taglio di un determinato materiale. Simile alla norma UNI EN ISO 13997:1999, viene impiegato il tocodinamometro per il calcolo della lunghezza di taglio della lama. La differenza insista nella classificazione dei livelli di protezione, che aumentano a nove, anziché sei (della UNI EN ISO 13997). Ogni livello di prestazione viene indicata da una cifra, preceduta dalla lettera A. I valori vengono inoltre espressi in grammi (fino a 6 000 centigrammi, pari a 60 grammi) e non in Netwon. (International, ASTM International -American Society for Testing and Materials, F2992/F2992M – 15 - Standard Test Method for Measuring Cut Resistance of Materials Used in Protective Clothing with Tomodynamometer (TDM-100) Test Equipment, 2015)

L'apparato di prova è costituito da:

- Motore e riduttore (1), il quale collega l'albero della macchina con il motore,
- Sistema di scorrimento della lama (2),
- Sistema di supporto per la lama (3),
- Una lama (4), sulla quale viene posta una forza sufficiente per attraversare perpendicolarmente il campione ad una velocità costante di $2,5 \pm 0,5$ millimetri al secondo. La lama deve essere a singolo taglio in acciaio inossidabile, di cui durezza deve corrispondere a 45 HRC. Lo spessore della parte tagliente deve essere di $1,0 \pm 0,5$ millimetri, mentre la larghezza di $2,5 \pm 0,2$ millimetri. L'angolo di smusso della lama deve essere di $22 \pm 2^\circ$. La lunghezza dell'intera lama, così come la larghezza, devono essere di rispettivamente 65 e 18 millimetri. Il taglio di lama va da destra a sinistra,
- Un campione con una striscia conduttiva, la quale rileva il taglio mediante il contatto elettrico instauratosi con la lama,
- Striscia conduttiva in rame o alluminio larga di sei millimetri. La striscia conduttiva viene posta centralmente lungo la lunghezza del mandrino. Essa funge da tramite tra il nastro bi-adesivo e il campione di prova. L'esaminatore può omettere l'impiego della striscia conduttiva, quando il campione presenta un carattere di conduttore elettrico,

- Nastro bi-adesivo spesso 0,3 millimetri. Il nastro deve avere un supporto in tessuto e gomma adesiva. L'intero complesso deve avere uno spessore di $0,38 \pm 0,25$ millimetri e una grammatura di 437 ± 33 g/m². Il carico di rottura, o la resistenza alla trazione, deve essere di almeno 90 N,
- Mandrino (5) dalla superficie arrotondata di raggio di 38 millimetri e di arco di 32 millimetri. Il mandrino deve essere realizzato in un materiale metallico conduttivo,
- Trave (6), che deve essere posta in equilibrio prima dell'esecuzione del test. Il suo bilanciamento è favorito dalla piastra dedita al contenimento di pesi. La trave deve risultare orizzontale. Nel caso contrario, essa va sistemata secondo un procedimento ben preciso. La trave viene alzata e bloccata in una posizione più alta per permettere la rimozione del supporto del campione. Essa viene di nuovo posta orizzontalmente e contrappesata mediante due dadi di regolazione fine,
- Distanziometro (7) misura lo spostamento della lama,
- Piastra dedita al contenimento di pesi di calibrazione (8) e al mantenimento orizzontale della trave,
- Pesi (9), che esercitano una forza sulla lama e quindi sul campione. I pesi vanno da un minimo di dieci grammi ad un massimo di quindici chilogrammi,
- Maniglia di carico e scarico, che favorisce il movimento del mandrino,
- Meccanismo di innalzamento (11), che aggiusta il livello della macchina.

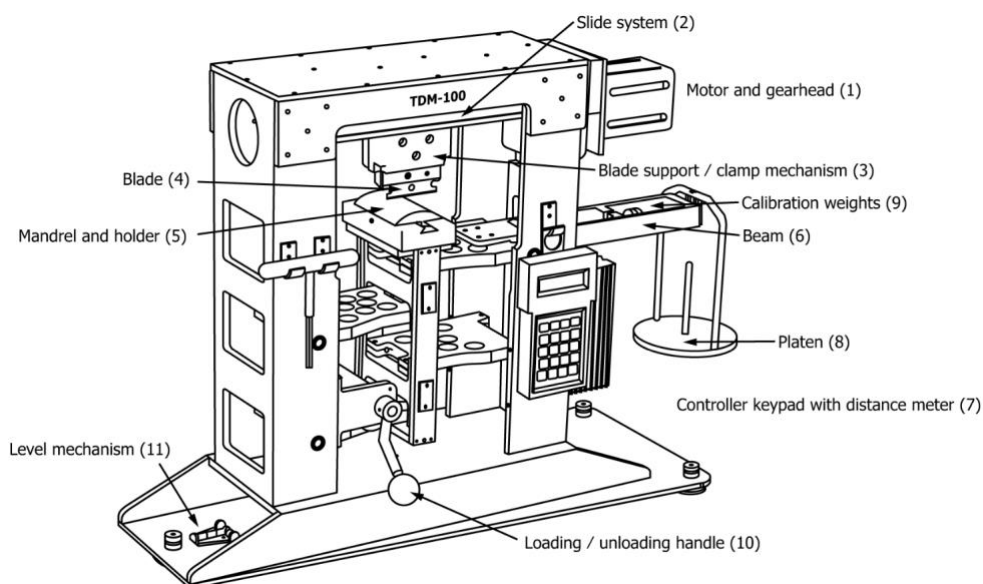


Fig. 26 - Raffigurazione della macchina da taglio per il calcolo della resistenza al taglio di lama Tomodynamometer (TDM)

La prova viene preceduta dalla taratura della lama e dalla pre-lavorazione dei campioni. La nitidezza della lama viene determinata dalla sua capacità di penetrare un foglio in neoprene. Una lama su venti dello stesso lotto deve presentare tale caratteristica. Il campione in neoprene deve essere spesso $1,57 \pm 0,05$ millimetri e duro 50 ± 5 Shore A. Sulla lama deve essere posto un carico di taglio di 500 grammi forza, che agisce sulla lama, dando origine ad un taglio. La validità della lama è data dalla media aritmetica della lunghezza di taglio, che deve compresa tra i 15,0 e i 25,00 millimetri. La deviazione della lunghezza di taglio di ogni lama non deve superare i 10 millimetri. L'esaminatore deve calcolare il fattore di correzione di affilatura della lama (C_s), dividendo venti millimetri per la media aritmetica della lunghezza di taglio dell'intera serie di lame. La lunghezza di taglio viene normalizzata mediante la moltiplicazione delle lunghezze di taglio riscontrate nella taratura per il fattore di correzione di affilatura della lama (C_s).

Il campione viene pre-lavorato a condizioni stabilite dalla norma ASTM D1766M-20 "Pratica standard per il condizionamento e test dei tessuti". (International, ASTM International - American Society for Testing and Materials, D1776/D1776M - 20 - Standard Practice for Conditioning and Testing Textiles, 2020) Ogni materiale possiede una propria peculiare caratteristica, motivo per cui

l'istituto di normazione ha conferito dei suggerimenti pratici per quelli più noti. L'esaminatore deve quindi fare riferimento alle condizioni standard della norma applicabili per i materiali indicati, o seguire un procedimento specifico standardizzato per la determinazione di parametri come umidità, pressione, temperatura, ecc. dei propri materiali. Ad esempio, il polietilene ad alte prestazioni (High Performance Polyethylene) viene condizionato per almeno quattro ore ad una temperatura di $20\pm 2^\circ$ e a umidità relativa di $65\pm 5\%$.

Il campione deve essere prelevato casualmente da ciascun lotto ricevuto. Quindici campioni devono essere estrapolati casualmente dai dispositivi di protezione individuale. La loro dimensione deve essere di almeno 25,4 x 100 millimetri. Nel caso di esame di materiale tessile, il campione viene tagliato in sbieco in modo da creare un angolo di 45° tra la direzione della macchina e la direzione trasversale del materiale.

La superficie del mandrino viene rivestita da un nastro bi-adesivo. Una striscia conduttiva di sei millimetri viene posta centralmente lungo il mandrino e sopra il nastro bi-adesivo. L'estremità della striscia conduttiva viene fissata al mandrino o al circuito elettrico di rivelazione del taglio.

Il campione di prova viene fissato sul mandrino, inserito nel suo supporto. Prima di aggiungere i pesi responsabili della forza esercitata sulla lama, deve essere posta in equilibrio la trave. Tale procedimento avviene aggiungendo metà del peso di campione alla piastra o regolando i pesi di calibrazione.

La lama può essere utilizzata solo se tarata. L'esaminatore deve selezionare i pesi per la produzione di forza in base al taglio desiderato. Il carico di taglio* viene determinato attraverso una serie di prove di taglio con tre o più pesi. Attraverso la maniglia di carico/ scarico la lama viene avvicinata al campione. Viene quindi azionato il motore, che induce l'esercitazione della forza sulla lama e il conseguente taglio. Se la lama scende entro i 69 millimetri della sua corsa senza provocare alcun danno al campione, è necessario cambiare il carico di taglio, in quanto insufficiente. Di conseguenza, la lama viene rimossa, il carico aggiornato e l'iter iniziato da capo. La prova deve essere eseguita almeno tre volte con tre carichi diversi. La lunghezza di corsa del taglio deve essere compresa in un intervallo di 5,0 e 50,8 millimetri. I

tagli devono distare 6,35 millimetri uno dall'altro. Ogni carico deve essere esaminato cinque volte. Le prove totali devono essere quindici.

Il valore del carico di taglio distingue i materiali in altamente resistenti, resistenti o meno resistenti. I materiali resistenti superano il valore di carico di taglio di un chilogrammo forza (pari a 9,81 N). Spesso essi vengono usati come punto di riferimento per la determinazione di altri carichi di taglio. I materiali nuovi vanno esaminati, utilizzando carichi crescenti o decrescenti, in base al loro comportamento. Un materiale a bassa resistenza al taglio (con un carico di taglio inferiore al chilogrammo forza) viene testato gradualmente. Sulla lama viene posizionato un carico iniziale di duecento grammi, il quale viene aumentato da pesi di cento grammi (cadauno). L'aggiunta dei pesi non si ferma con la manifestazione del taglio, bensì con la generazione di una distanza di taglio di lama inferiore a cinque millimetri. Tale procedimento è utile per la determinazione di carichi minimi e massimi di un determinato materiale. Nel caso di materiali particolarmente resistenti, il carico iniziale equivale a mille grammi con un aumento graduale di cinquecento grammi. I risultati ottenuti devono essere cinque e devono rientrare in tre range di distanza di taglio di lama: da 5 a 20 millimetri, da 20 a 33 millimetri e da 33 a 50 millimetri. Il carico di taglio avente una lunghezza di taglio di 20 millimetri viene definito da un'analisi di regressione inversa dei carichi di taglio e delle distanze di taglio normalizzate. La linea di regressione è data dalla seguente equazione:

$$y^l = b_0 + b_1x$$

Fig. 27 - Equazione della linea di regressione sulla quale si basa il calcolo del carico di taglio secondo la norma ASTM F2992-15 (ANSI/ISEA 105-16)

dove

y^l è il logaritmo della lunghezza di taglio normalizzata (variabile dipendente),

x = carico applicato (variabile indipendente),

b_0 è l'intercetta della retta di regressione,

b_1 è la pendenza della retta di regressione.

Dapprima viene trasformato in logaritmo la lunghezza di taglio normalizzata. Il passaggio permette il calcolo della pendenza e dell'intercetta della retta di regressione, e quindi un'analisi di regressione lineare inversa.

Il carico richiesto per generare una lunghezza di taglio di 20 millimetri è stimato dall'equazione:

$$x_r = (\log_{10} (y_r) - b_0)/b_1$$

dove

x_r è il carico di taglio calcolato in grammi forza,

y_r è la distanza di riferimento di 20 millimetri.

Il carico di taglio (x_r) può essere utilizzato per un eventuale confronto della resistenza al taglio dei campioni.

La deviazione standard del carico di taglio calcolato viene definita nel seguente modo:

$$s = \sqrt{\frac{MSE}{b_1^2} \left[1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_r - X)^2}{\sum (x_i - X)^2} \right]}$$

Fig. 28 - Deviazione standard del carico di taglio secondo la norma ASTM F2992-15 (ANSI/ISEA 105-16)

dove

MSE è l'errore quadratico medio,

X è il carico medio,

N è il numero di misurazioni.

L'intervallo di confidenza è un ottimo strumento di precisione dei valori ottenuti su un campione. L'esaminatore deve valutare anche l'intervallo di confidenza del 95% del carico di taglio calcolato mediante:

$$x_r \pm t\left(1 - \frac{\alpha}{2}; n - 2\right)S$$

Fig. 29 - Intervallo di confidenza del 95% del carico di taglio secondo la norma ASTM F2992-15 (ANSI/ISEA 105-16)

La norma ASTM F2992-15 (ANSI/ISEA 105-16) individua nove livelli di resistenza al taglio di lama.

Tab. XXI - Livelli di resistenza al taglio di lama

Livello ASTM F2992-15	Carico di taglio in grammi	Impieghi industriali	Rischio di taglio
A1	≥ 200	Uso generico, magazzinaggio, assemblaggio di piccole parti.	Basso
A2	≥ 500	Uso generico, lavorazione della plastica, stampaggio e manipolazione di pasta di legno e carta.	Medio-basso
A3	≥ 1000	Manipolazione, gestione di materia prima, produzione e compressione.	Medio
A4	≥ 1500	“Riscaldamento, ventilazione e condizionamento dell’aria” (Heating, Ventilation and Air Conditioning, HVAC), preparazione alimenti, ambito aerospaziale.	
A5	≥ 2200	Movimentazione lamiere o vetro, settore automobilistico, assemblaggio, HVAC.	Medio-elevato
A6	≥ 3000	Fabbricazione di metallo, manifattura di vetro, cambio lama.	Alto
A7	≥ 4000	Preparazione e trasformazione della carne, manifattura del vetro, stampaggio metallo.	
A8	≥ 5000	Stampaggio metallo, riciclo, assemblaggio nell’industria pesante.	
A9	≥ 6000	Stampaggio di parti affilate in metallo, riciclo, cernita, fabbricazione metallo.	

Ciascun livello indica il peso in grammi esercitato sul guanto fino al suo taglio. I primi tre livelli sono prediletti in ambienti di lavoro, ove il rischio di taglio è

inferiore. I livelli di resistenza A4 e superiori sono applicati contro rischi di taglio da lama e di lacerazione elevati.

Pittogramma

La norma prevede l'obbligatorietà di raffigurare il pittogramma di riferimento sul prodotto, sull'imballaggio, sulla confezione, ecc. Il consumatore finale deve comprendere facilmente la destinazione d'uso del guanto protettivo, ossia i rischi specifici contro cui esso è stato realizzato. Il pittogramma va, infatti, posto in una posizione strategica, ben visibile e comprensibile.

Ratings Chart									
Markings & Indications									
ANSI LEVEL	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
	CUT	CUT	CUT	CUT	CUT	CUT	CUT	CUT	CUT
Weight (grams) needed to cut through material	≥ 200	≥ 500	≥ 1000	≥ 1,500	≥ 2,200	≥ 3000	≥ 4000	≥ 5000	≥ 6000
TYPICAL TASKS	General Purpose, Warehousing, Small Parts Assembly	General Purpose, Plastics Injection and Moulding, Pulp and Paper	Raw Material Handling, General Manufacturing, Construction	HVAC, Aerospace, Food Prep	Glass or Metal Sheet Handling, Automotive Assembly, HVAC	Metal Fabrication, Glass Manufacturing, Changing Blades	Meat Prep/ Processing, Glass Manufacturing, Metal Stamping	Metal Stamping, Recycling, Heavy Assembly	Sharp metal Stamping, Recycle Sorting, Metal Fabrication




Fig. 30 - Indicazioni relative al pittogramma previsto dalla norma ASTM F2992-15 (ANSI/ISEA 105-16)

Da quanto emerge dall'immagine, il livello di protezione previsto dalla norma statunitense ASTM F2992-15 (ANSI/ISEA 105-16) è indicato da un apposito pittogramma. I livelli di protezione sono nove e definiti da un numero preceduto dalla lettera A. Il pittogramma va posto in una posizione strategica, ben visibile e comprensibile.

Confronto tra il Coupe Test, TDM-100 Cut Test e ASTM F2992-15 - Calcolo della resistenza al taglio di lama

La norma EN388, ISO13997 e ASTM F2992-15 calcolano la resistenza al taglio di lama di un determinato materiale. La norma EN388 basa la propria valutazione sul Coupe Test per una specifica categoria di materiali, mentre la ISO13997 e l'ASTM F2992-15 sui risultati ottenuti con attrezzatura di prova tocodinamometro (TDM-100). Tuttavia, gli standard indicati non sono equivalenti. I valori espressi dalla ISO13997 e dall'ASTM F2992-15 differiscono tra loro. Nel primo caso, la forza viene indicata mediante il Newton. Nel secondo, invece, si riferisce alla massa (in grammi) applicabile su un materiale fino al suo taglio. Un guanto di resistenza 10 Newton, prodotto seguendo le indicazioni della ISO13997, non può essere confrontato a parità di condizioni con il livello americano. Il dispositivo di protezione individuale deve essere testato attraverso i due metodi diversi per poter esprimere il proprio livello di performance.

Tab. XXII - Tabella comparativa tra i tre metodi per il calcolo della resistenza del guanto al taglio di lama (ISO 13977, ASTM F2992-15 e Coupe Test)

	<i>ISO13997</i>	<i>ASTM F2992-15</i>	<i>Coupe Test (EN388)</i>
Lama	Dritta con doppio smusso	Dritta con doppio smusso	Circolare con doppio smusso
Moto della lama	Rettilineo	Rettilineo	Ruota contro il moto circolare del proprio asse (controrotante)
Cambio lama	Lama nuova per ogni taglio	Lama nuova per ogni taglio	Fino all'usura
Velocità lama	Variabile, da 0 a 14 mm/s	Variabile, da 0 a 14 mm/s	Variabile, da 0 a 110 mm/s
Forza applicata sulla lama	Variabile, da 0 a 50 N (da 0 a 5000 grammi forza)	Variabile, da 0 a 60 N (da 0 a 6000 grammi forza)	Costante, 5 N (500 grammi forza)
Taglio per campione	15	15	5
Metodo per determinare del contatto	Contatto elettrico	Contatto elettrico	Contatto elettrico
Misurazione	Distanza della lunghezza di taglio	Distanza della lunghezza di taglio	Cicli fino all'usura
Risultato	Valutazione di forza calcolata (grammo forza o Newton)	Valutazione di forza calcolata (grammo forza o Newton)	Indice di taglio calcolato (no unità)
Livelli di resistenza	6	9	5

Le similitudini tra il metodo ISO13997 e ASTM F2992-15 sono notevoli. È essenziale ricordare che il calcolo del livello di resistenza si basa su due passaggi matematici diversi.

ASTM E2149-13A - Metodo di prova standard per determinare l'attività antimicrobica degli agenti antimicrobici in condizioni di contatto dinamico

La norma ASTM E2149-13A di origine statunitense definisce il metodo per il calcolo dell'attività antimicrobica di agenti specifici, sottoposti a condizioni dinamiche. Viene applicato alla carta, ai tessuti, alla polvere e a materiali granulari. (ASTM International - American Society for Testing and ASTM E2149-13a - Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions)

Il metodo permette di “valutare l'attività anti-microbica di campioni di prova con proprietà anti-microbico a condizioni di contatto dinamico”. (Simeonova Maria, ASTM E2149-13A - Antimicrobial Testing (Dynamic), 2022) Il nuovo test vuole superare alcune difficoltà legate alla rivelazione classica di anti-microbi su un substrato, come ad esempio il legame saldo tra la superficie di prova e il microbo, la staticità, la sensibilità o l'irreversibilità del test. Questa prova viene applicata a una vasta gamma di substrati, che possono essere sottoposti a fattori di stress diversi dalle condizioni standard di laboratorio. Allo stesso modo viene inclusa una moltitudine di microrganismi. Di conseguenza, si può comprendere la versatilità della ASTM E2149-13A, tratto fondamentale per la determinazione dell'attività antimicrobica del guanto in grafene contro i microbi presenti sia nella flora batterica personale sia nell'ambiente di lavoro. Il palmo della mano è una delle parti del corpo umano a maggiore sudorazione. L'accumulo del sudore può creare un habitat favorevole per la proliferazione di patogeni con la conseguente insorgenza di patologie legate alla cute. Tuttavia, la norma conferisce le indicazioni generali per l'esecuzione del test. Il produttore deve consultare la bibliografia pertinente agli agenti microbici che vuole testare.

Un'altra peculiarità della prova ASTM E2149-14A è legata alla possibilità di esaminare campioni sottoposti a sollecitazioni esterne in precedenza, quali il lavaggio, l'usura, l'abrasione, la sterilizzazione mediante vapore o radiazioni, l'esposizione a temperature estreme, ecc.

L'attività antimicrobica superficiale viene definita dal confronto tra i risultati del campione di prova e i test eseguiti simultaneamente. Essa dipende da svariati fattori, come il contatto diretto tra l'agente chimico attivo del substrato e il microbo ricercato, come nel caso del tetrametilsilano. Il tetrametilsilano (TMS) è un

composto organico derivante dal silicio (Si) noto per la sua funzione anallergica e antibatterica. Viene impiegato su larga scala nel trattamento antimicrobico dei tessuti. Viene prediletto per il suo carattere inodore, incolore e inerte. Non rilascia in ambiente sostanze tossiche. Durante il test il campione di prova viene inserito in una sospensione batterica concentrata per un'ora. Nel frattempo, viene agitata. La sospensione viene diluita in serie sia prima sia dopo la prova in modo tale da confrontare i dati. Prima del test viene evidenziato il numero di organismi vitali presenti, mentre in seguito la loro diminuzione provocata dall'agente antimicrobico. Il valore viene espresso in percentuale (%) o in riduzione logaritmica (\log_{10}), e confrontato con le misurazioni standard.

La tipologia, il metabolismo e il ciclo di vita del patogeno definiscono l'efficacia dell'azione antimicrobica dell'agente. È sufficiente pensare che il termine batterio si riferisce a un vasto regno di microrganismi unicellulari. Alcune specie possono presentare una maggiore o minore sensibilità a determinate concentrazioni di antimicrobici in base alla loro conformazione cellulare, alla presenza di fimbrie o flagelli, alla capsula o alla parete batterica. Gli organi cellulari favoriscono la sopravvivenza del batterio, il quale può rispondere, se esposto ad agenti antimicrobici. Il pensiero più comune si rivolge alla batterio-resistenza ad alcuni farmaci, come gli antibiotici. I batteri sono dotati di una propria indipendenza, che permette loro di agire con lo scopo di salvaguardarsi.

Il test prevede l'impiego di:

- Provette, pipette e matraccio sterili, in vetro sterilizzato e con tappo autoclavabile, ossia con chiusura ermetica e con capacità di sopportare il superamento di 100°C ,
- Bilancia analitica per il peso dei prodotti chimici impiegati, dei campioni e dei substrati,
- "Shaker", o agitatore, per lo scuotimento di soluzioni microbo-substrato,
- Incubatore, un apparecchio utile per ricreare condizioni di umidità e di temperatura favorevoli per la crescita, lo sviluppo e la coltura di specie batteriche. In questo caso, la temperatura mantenuta deve essere pari a $35\pm 2^{\circ}\text{C}$,

- Autoclave dall'azione di sterilizzazione, che avviene per venti minuti a 121°C e a pressione di 2 bar (circa due atmosfere) o a 134°C e a pressione di 3 bar (circa tre atmosfere),
- Spettro-fonometro che calcola il fascio di radiazioni elettromagnetiche, sotto forma di luce, assorbite, trasmesse o riflesse dai batteri. Lo spettro-fonometro può dare origine ad uno studio qualitativo, indicare la presenza o assenza di una specie; quantitative, misurare il contenuto microbico mediante calcoli numerici; semi-quantitativo, stimare una concentrazione di microbi in un campione e definire in seguito, se la concentrazione è ricca o povera di microrganismi unicellulari. Il test calcola l'assorbanza, la quantità di radiazioni elettromagnetiche assorbita da un campione. Le sue basi si fondano sulla legge ottica di Beer-Lambert-Bouger (in onore dei matematici Pierre Bouger (francese), Johann Heinrich Lambert (svizzero) e August Beer (tedesco), i quali contribuirono con i propri trattati alla scoperta di tale fenomeno), che mediante un calcolo logaritmico associa la quantità di luce assorbita da un materiale al suo spessore e alla sua concentrazione. Il valore di assorbanza minimo previsto dalla norma ASTM E2149-13A è pari a 475 nanometri ($4,75 \times 10^{-7}$ metri),
- Vortex Mixer, letteralmente “miscelatore a vortice”, è un dispositivo di laboratorio essenziale per la miscelazione di campioni liquidi. Il suo funzionamento si basa su oscillazioni circolari di un campione. Quest'ultimo viene fissato su una struttura in gomma a forma di coppa, collegata all'albero motore dell'apparecchio. Nel caso specifico, il vortex mixer è utile per miscelare le provette con diluente,
- Un contenitore da laboratorio per il bagnomaria, utilizzato per la conservazione a breve termine dell'agar liquefatto a 45-50°C. L'agar è una sostanza polisaccaridica e gelatinosa, che origina dalle alghe rosse. Nell'ambito microbiologico viene usato per la solidificazione di terreni di coltura. Viene prediletto per la sua digeribilità da parte della maggior parte di organismi a sia micro- sia macroscopico.

Il test americano si basa sul calcolo delle unità formante colonia (Colony Forming Unit, calcolo delle cellule batteriche vive in coltura) di *Escherichia coli*, un batterio Gram-negativo. L'*Escherichia coli* si ambienta nell'intestino di uccelli e mammiferi (uomo incluso), dove gioca un ruolo fondamentale nella digestione degli alimenti.

Si sviluppa ad una temperatura di 44,5°C circa, non presenta spore e sopravvive sia in presenza di ossigeno (aerobico) sia in sua assenza (anaerobico facoltativo). La spora è una forma cellulare di difficile rimozione, in quanto rappresenta una forma di resistenza e sopravvivenza del batterio anche in ambienti avversi. L'esposizione ad Escherichia coli può provocare infezioni all'apparato urinario (UTI), meningite, gastroenteriti, insufficienza renale, ecc. La sua pericolosità è dovuta in parte ai diversi serotipi (171), ognuno con il proprio antigene. L'antigene è una molecola riconosciuta estranea o pericolosa dal sistema immunitario. Il corpo umano può non avere sviluppato anticorpi contro l'antigene dell'Escherichia coli, per cui la risposta del sistema immunitario può essere insufficiente, se non integrato da cure mediche specifiche, o particolarmente forte, come lo sviluppo di sintomi che possono deteriorare la condizione della persona colpita. È importante sottolineare che molti serotipi di Escherichia coli sono colpiti in modo efficace dall'antibiotico. Essendo un batterio Gram-negativo, la sua parete cellulare è povera di peptidoglicano (5%). Tale composto polisaccaridico è essenziale per la struttura e il mantenimento dell'omeostasi cellulare del batterio. Un sottile strato di peptidoglicano non solo trattiene le colorazioni cristalvioletto, ma può essere bersagliato assai più facilmente da antibiotici, rispetto ai batteri Gram-negativi. L'Escherichia coli si trasmette attraverso acqua e alimenti contaminati privi di cottura o cotti in malo modo. Si deduce che l'istituto di normazione americano abbia scelto di analizzare nel seguente test l'Escherichia coli per le sue caratteristiche e per il suo comune riscontro.

L'esaminatore deve preparare due soluzioni in diidrogenofosfato di potassio (KDP o MKP, KH_2PO_4), un sale di potassio e acido fosforico utile per la neutralizzazione del pH. La soluzione madre viene creata ogni sei mesi. Da essa viene prelevata la seconda soluzione tampone per lo svolgimento di eventuali test.

Nel frattempo, viene coltivata una coltura fresca di Escherichia coli, inserita nell'agitatore per diciotto ore a $35 \pm 2^\circ\text{C}$ circa. La coltura viene diluita con la soluzione tampone fino ad ottenere una concentrazione di $1,5 \times 10^5$ CFU/mL.

Il campione, le polveri e i materiali granulati vengono selezionati in base al loro peso, calcolato da una bilancia con la risoluzione di $0,1 \pm 0,1$ grammi. La risoluzione di una bilancia indica la sua portata. La precisione si riferisce alla capacità di una

bilancia di riprodurre la stessa misurazione una serie di volte continue. L'accuratezza definisce la vicinanza della misura ottenuta al peso reale dell'oggetto. La deposizione di particelle solide non deve influenzare in alcun modo il conteggio delle cellule batteriche. Il campione deve avere una superficie di prova di almeno 25,8 cm². Talvolta, il campione non trattato (di controllo) può essere sigillato per impedire un eventuale suo contatto con la soluzione batterica.

Tre campioni vengono testati, di cui:

1. Uno con 50±0,5 millilitri di soluzione batterica,
2. Uno con il substrato trattato immerso in soluzione batterica,
3. Uno con il campione non trattato immerso soluzione batterica (di controllo).

Prima di inserire i campioni nell'apposito apparecchio di prova, viene determinata la concentrazione batterica del campione con sola soluzione batterica. Tutti e tre vanno posizionati nell'agitatore (shaker) per un'ora a temperatura ambiente di 25°C (pressione di 1 atmosfera). Trascorso il tempo di agitazione, le sospensioni vengono diluite e coltivate in triplice copia su una piastra con agar. Le cellule batteriche vive vengono calcolate in unità formante colonia per millilitro (CFU, Colony Forming Unit). L'esaminatore analizza, se la riduzione dei batteri è significativa nel substrato trattato rispetto al campione non trattato e alla sospensione batterica.

Qualora il valore di CFU/mL campione di controllo e quello della sola soluzione batterica dovessero coincidere in un range di 15%, la diminuzione (%) dei batteri deve essere calcolata direttamente sul campione trattato. Il valore ottenuto va poi confrontato con il numero di microrganismi nella sola soluzione batterica. Il risultato è espresso in percentuale, se si calcola CFU/mL, o in Log₁₀ della densità media dei batteri, se si misura la riduzione batterica.

$$\text{Reduction, \% (CFU/mL)} = \frac{B - A}{B} \times 100$$

$$\text{Log}_{10} \text{ bacteria reduction} = \text{Log}_{10}(B) - \text{Log}_{10}(A)$$

Fig. 31 - Formula per il calcolo della riduzione batterica secondo la norma ASTM E2149-13°

Leggenda:

- A = CFU/mL della provetta che contiene il substrato trattato e immerso in soluzione batterica,
- B = CFU/mL della provetta contenente solo la soluzione batterica.

Se il substrato non trattato (di controllo) e la soluzione batterica discordano nel range di 15%, va calcolata in percentuale la riduzione degli organismi dal campione trattato rispetto al campione di controllo non trattato.

$$\text{Reduction, \% (CFU/mL)} = \frac{C - A}{C} \times 100$$

$$\text{Log}_{10} \text{ bacteria reduction} = \text{Log}_{10}(C) - \text{Log}_{10}(A)$$

Fig. 32 - Formula per il calcolo della riduzione batterica secondo la norma ASTM E2149-13A

Leggenda:

- A = CFU/mL della provetta che contiene il substrato trattato e immerso in soluzione batterica,
- B = CFU/mL del campione di controllo non trattato e immerso in soluzione batterica.

Il produttore deve indicare quale delle due formule ha impiegato e motivarne la scelta. Il valore viene riportato con una riduzione approssimata al centesimo o al logaritmo di dieci.

Talvolta, si può notare una perdita dell'agente antimicrobico. In questo caso si procede con la sua misurazione mediante un test simile. La presenza di perdite rendono i risultati ottenuti inaffidabili con la conseguente neutralizzazione dell'antimicrobico alla fine del test.

La batteriostaticità del guanto in Kyorene e Kyorene Pro è rappresentata dal seguente simbolo:



Fig. 33 - Simbolo batteriostaticità del guanto protettivo

EN511 - Guanti di protezione contro il freddo

La norma EN511 definisce il metodo di prova, i parametri e i livelli di resistenza dei guanti di protezione al freddo, in particolare:

- Resistenza al freddo convettivo (quattro livelli),
- Resistenza al freddo da contatto (quattro livelli)
- Penetrazione dell'acqua (da 0 a 1).

I guanti testati devono soddisfare i requisiti previsti dalla norma ISO 21420 e presentare almeno il primo livello di resistenza all'abrasione e allo strappo della norma EN388.

La convezione indica il flusso spontaneo di uno o più fluidi. Tale fenomeno è indotto da una serie di effetti combinati sul fluido, come le proprietà eterogenee del materiale e di forze agenti sul fluido, come la densità e la gravità. Il flusso può essere transitorio, in cui la velocità e la pressione del fluido variano nel tempo, o stazionario a velocità e pressione costante nel tempo. La convezione termica indica uno scambio termico tra due corpi. Essa si basa sul secondo principio della termodinamica e sulla legge di conservazione. Il secondo principio della termodinamica riferisce l'irreversibilità di molti fenomeni termodinamici (nel tempo). La legge di conservazione della materia suggerisce la conservazione (nel tempo) della quantità di calore ceduto da un corpo all'altro. La quantità di calore ceduto coincide con la quantità di calore acquisito. La resistenza del guanto al freddo convettivo è legata alla sua capacità di isolare il freddo, che viene determinata dal calcolo del trasferimento del freddo tramite convezione.

La convezione riguarda, invece, uno scambio termico tra i fluidi. Essa prende luogo nel momento in cui il fluido viene scaldato con la conseguente diminuzione della sua densità. Per effetto della spinta di Archimede, esso tenderà quindi a risalire in superficie mediante moti convettivi. (European Committee for Standardization - CEN, BS EN 511:2006 - Protective gloves against cold, 2006)

Resistenza al freddo convettivo (A)

La resistenza al freddo convettivo (A), quindi alla capacità del guanto di isolare il freddo, è determinata dal calcolo della trasmittanza termica del guanto. La trasmittanza termica mantiene costante la temperatura tra la superficie della mano e l'ambiente professionale esterno. Il lavoratore usa le mani per svolgere le proprie mansioni. L'attività fisica induce il riscaldamento del corpo, di cui temperatura aumenta. La trasmittanza termica definisce la quantità di calore di calore trasferito dalla mano (ambiente riscaldato) all'esterno (ambiente di lavoro freddo) attraverso una superficie (guanto). L'unità di misura del Sistema Internazionale (SI) è $W/(m^2K)$, dove:

- W (Watt) si riferisce alla potenza, ossia all'energia termica trasferita in un arco temporale,
- m^2 la superficie della mano,
- K (Kelvin), temperatura. Un grado Celsius equivale a $T_{(K)} = T_{(°C)} + 273,15$, mentre un grado Kelvin $T_{(°C)} = T_{(K)} - 273,15$.

La prova si basa sull'inserimento di un modello di mano in plastica solida (alluminio o rame), collegato ad apparecchiature di misurazione e inserito in una camera climatica. L'apparato deve misurare la temperatura della superficie e della perdita di calore della mano. Il test deve essere eseguito in condizioni climatiche uniformi. La temperatura ambiente (T_A) deve rientrare nel range 10-15°C. L'umidità relativa deve essere di 50±5%, mentre la velocità dell'aria di 4±0,5 m/s. Un campione di prova di taglia 9 (ISO 21420) deve essere utilizzato. La circonferenza della mano è di 229 millimetri, la lunghezza di 192 millimetri, la lunghezza minima del guanto di 250 millimetri. Il guanto deve essere posto alle condizioni sopra citate per almeno ventiquattro ore prima del test.

Le dita, il palmo e il dorso vengono riscaldate, sottoposte ad esame e isolate dall'avambraccio, il quale funge da un semplice supporto. Fili di resistenza cablati in plastica ricoprono la superficie della mano per riscaldarla. Il flusso di calore attraverso la mano non deve superare i 200 W/m^2 . La distribuzione del calore sulla superficie deve essere costante e priva di punti locali freddi e/o caldi. La temperatura della mano deve essere compresa tra i 30 e i 35°C. I sensori dediti al calcolo della temperatura devono integrare un sistema a infrarossi. Essi vengono

incorporati sullo strato superficiale del guanto. La temperatura della mano (T_{Hand}) e la potenza dalla mano (Q_{Hand}) devono raggiungere uno stato stazionario. Da questo momento e per i successivi dieci minuti, l'esaminatore deve rilevare i valori dei due fattori. L'isolamento termico è dato dalla seguente formula:

$$I_{\text{TR}} = \frac{T_{\text{Hand}} - T_{\text{A}}}{Q_{\text{Hand}}}$$

Fig. 34 - Calcolo dell'indice I_{TR} della resistenza al freddo convettivo

dove

I_{TR} è la resistenza della dispersione del calore della mano. Vengono inclusi anche la resistenza del guanto e lo strato d'aria esterno al guanto,

T_{Hand} è la media aritmetica della temperatura superficiale della mano,

T_{A} è la media aritmetica della temperatura dell'ambiente,

Q_{Hand} è potenza dalla mano allo stato stazionario in W/m^2 .

Il valore del guanto di prova I_{TR} si suddivide in quattro gruppi.

Tab. XXIII - Livello di protezione contro il freddo convettivo

Livello	Valore ITR
1	$0,10 < I_{\text{TR}} < 0,15 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$
2	$0,15 < I_{\text{TR}} < 0,22 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$
3	$0,22 < I_{\text{TR}} < 0,30 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$
4	$0,30 < I_{\text{TR}} \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$

Guanti protettivi di livello superiore conferiscono una protezione al freddo superiore. I guanti con un livello di resistenza superiore al due (compreso) devono avere una resistenza all'abrasione e allo strappo di secondo livello. Nel caso contrario, il guanto viene automaticamente classificato di primo livello contro la resistenza al freddo convettivo.

Resistenza al freddo da contatto (B)

La resistenza al freddo da contatto (B) del guanto, e in particolare la resistenza termica del materiale costituente al freddo, è determinata dalla norma ISO 5085-1 “Tessili - Determinazione della resistenza termica - Parte 1: Bassa resistenza termica”. (International Organization for Standardization – ISO, ISO 5085-1:1989 - Textiles - Determination of thermal resistance - Part 1: Low thermal resistance, 1989)

La norma ISO 5085-1 indica due metodi per la determinazione della resistenza termica di tessuti attraversati da un flusso di calore stazionario. I materiali devono possedere una resistenza termica di $0,2 \text{ (m}^2\text{K)/W}$. La resistenza termica (R) è data dal rapporto tra la differenza di temperatura ai due lati del guanto e la velocità di flusso del calore (per unità d'area). È pari a $R = d/k$, dove d è la densità della lastra. Nel Sistema Internazionale corrisponde a $(\text{m}^2\text{K)/W}$. La conduttività termica (k) è la quantità di calore che attraversa omogeneamente l'area in un arco temperale un materiale piatto dalle facce parallele. Il materiale deve essere di uno spessore costante e presentare due temperature diverse ai due lati esterni. La conduttività termica è il reciproco della resistenza termica. Viene espressa in $[\text{W}/(\text{m}^*\text{K})]$.

I due metodi previsti sono il metodo a due piastre e il metodo a piastra singola. Il metodo a due piastre viene prediletto nella prova di materiali, che sono protetti dall'aria dell'ambiente esterno durante il loro utilizzo. Il metodo a piastra singola è usato per i materiali che sono esposti all'aria dell'ambiente esterno durante il loro utilizzo. Tuttavia, il metodo a due piastre viene favorito per la sua accuratezza e riproducibilità.

La norma ISO 5085-1 misura in serie il crollo di temperatura di un campione di prova e di controllo. Il crollo di temperatura, registrato dai conduttori in serie, corrisponde al rapporto della loro resistenza termica. La resistenza termica del campione di prova è data dal calcolo e dal confronto tra crollo di temperatura di un materiale di controllo, quindi di resistenza termica nota, e il crollo di temperatura del campione di prova stesso. Il campione viene testato orizzontalmente.

La macchina di prova è composta da:

- Un disco in acciaio dolce (a basso contenuto di carbonio e composti leganti, che comporta un'ossidazione del ferro maggiore) di diametro di 330 millimetri,
- Due anelli di riscaldamento elettrici di 75 e 125 Watt. Vengono fissati in serie alla faccia inferiore del disco in acciaio,
- Disco del pannello isolante di resistenza termica di 0,075-0,125 (m²K)/W e di spessore 5-15 millimetri. La superficie del disco deve essere regolare e di diametro di 330 millimetri. Esso entra in contatto con la piastra calda dell'apparato. Viene verniciato di nero opaco per portare il suo valore di emissività a 1. L'emissività di un materiale è la sua capacità di emettere energia sotto forma di radiazione termica, ossia una radiazione elettromagnetica.
- Piastra fredda di diametro di 330 millimetri. Essa esercita una forza di 6,9 kPa (6,9 x 10³ Pa) su un'area di 855 cm². Viene verniciato di nero opaco per garantire un'emissività di 1.
- Un isolante per ridurre lo spreco di calore,
- Tre sensori di temperatura (T₁, T₂ e T₃) dal diametro di 0,20-0,325 millimetri. I sensori sono collegati a dischi in rame separati tra loro. Lo spessore e il diametro dei dischi sono rispettivamente 0,1 e 25 millimetri. I dischi in rame sono attaccati mediante una resina alla piastra fredda e al disco del pannello isolante. Al centro dei sensori T₂ e T₃ sono stabiliti dei dischi in alluminio dallo spessore di 0,006 millimetri e dal diametro di 140 millimetri.
- Sistema di controllo automatico per la rilevazione della temperatura,
- Una struttura dalla funzione di isolamento e di ventilazione dell'apparato. Un aspiratore trasporta l'aria all'apparato dall'esterno ad una velocità di 0,25-1m/s.

I campioni devono essere sottoposti ad una pre-lavorazione in condizioni standard. Deve essere quindi esposto per almeno quarantotto ore ad una temperatura di 23±2,0°C e ad un'umidità relativa di 50±5%. Tali parametri vanno conservati anche durante l'esecuzione della prova. I campioni di prova sono ricavati da due guanti, in particolare ritagliano il lato inferiore. Il campione di prova è infatti il lato del palmo, dita incluse. Qualora non fosse possibile ottenere due campioni di questo tipo, il produttore dovrebbe mettere a prova il lato del palmo di un determinato

numero di guanti. Se il palmo presenta una superficie irregolare, l'esaminatore deve prelevare zone diverse del guanto, indicando il valore medio più basso riscontrato.

Metodo a due piastre

Il campione viene posizionato sulla piastra calda per essere poi sovrastato dalla piastra fredda. I bordi del complesso devono essere protetti dal flusso d'aria attraverso il loro rivestimento con nastro adesivo o tessuto. I riscaldatori vengono accesi e tenuti (per almeno trenta minuti) ad una temperatura di 304 e 308 K (30,85° e 34,85°C). Nel frattempo, vengono registrate le variazioni dei diversi livelli di temperatura, rilevate dai sensori T₁, T₂ e T₃. La durata della prova dipende dalla densità dei materiali. I materiali a bassa densità sono sottoposti al test per due ore, mentre quelli più densi per circa tre ore. Stabilito lo stato stazionario di temperatura, la resistenza termica R_f del campione di prova è data dall'equazione:

$$\frac{R_f + R_c}{R_s} = \frac{\theta'_2 - \theta'_3}{\theta'_1 - \theta'_2}$$

Fig. 35 - Equazione della resistenza termica R_f del campione secondo il metodo a due piastre

dove

R_c è la resistenza di contatto,

R_s è la resistenza termica standard,

θ'₁ è la temperatura registrata dal sensore T¹,

θ'₂ è la temperatura registrata dal sensore T²,

θ'₃ è la temperatura registrata dal sensore T³.

procedendo con il calcolo

$$\frac{R_f}{R_s} = \frac{R_f + R_c}{R_s} - \frac{R_c}{R_s}$$

Fig. 36 - Calcolo della resistenza termica R_f del campione secondo il metodo a due piastre

e

$$\frac{R_f}{R_s} = \frac{\theta'_2 - \theta'_3}{\theta'_1 - \theta'_2} - \frac{\theta'_2 - \theta'_3}{\theta'_1 - \theta'_2}$$

Fig. 37 - Calcolo della resistenza termica R_f del campione secondo il metodo a due piastre

R_f è facilmente calcolabile dal momento in cui il valore di R_s è noto.

Metodo a piastra singola

Il campione viene posto sulla piastra calda con la faccia esterna scoperta. I bordi vengono sigillati per evitare uno spostamento indotto dal flusso d'aria. La piastra fredda viene collocata sotto l'apparato di prova. La piastra fredda è protetta dal calore emesso dalla macchina da un foglio di alluminio incollato sulla sua faccia superiore, la quale viene coperta ulteriormente da un pannello rigido o una lamiera metallica circolare. In questo caso viene misurata la temperatura dell'aria, registrate dai sensori. Il risultato finale è definito dalla somma della resistenza termica del campione e dell'aria ambiente ("resistenza superficiale") a contatto con la parte esposta del campione. Allo stato stazionario, la resistenza termica è:

$$\frac{R_f + R_c + R_a}{R_s} = \frac{\theta_2'' - \theta_a}{\theta_1'' - \theta_2''}$$

Fig. 38 - Equazione della resistenza termica del campione e dell'aria ambiente a contatto con il campione secondo il metodo a piastra singola

dove

R_a è la resistenza termica dell'aria dell'ambiente,

R_c è la resistenza di contatto,

R_f è la resistenza termica del campione (secondo il metodo a due piastre),

R_s è la resistenza termica standard,

θ_1'' è la temperatura registrata dal sensore T^1 ,

θ_2'' è la temperatura registrata dal sensore T^2 ,

θ_3'' è la temperatura registrata dal sensore T^3 .

Per un migliore riscontro di dati, è essenziale condurre il test "a piastra nuda", ovvero senza alcun campione di prova, di cui risultato:

$$\frac{R_c + R_a}{R_s} = \frac{\theta_2'' - \theta_a}{\theta_1'' - \theta_2''}$$

Fig. 39 - Equazione della resistenza termica della piastra "nuda" secondo il metodo a piastra singola

dove

R_a è la resistenza termica dell'aria dell'ambiente,

R_c è la resistenza di contatto,

R_s è la resistenza termica standard,

θ_1 è la temperatura registrata dal sensore T_1 ,

θ_2 è la temperatura registrata dal sensore T_2 ,

θ_3 è la temperatura registrata dal sensore T_3 .

procedendo con il calcolo

$$\frac{R_f}{R_s} = \frac{\theta_2 - \theta_3}{\theta_1 - \theta_2} = \frac{\theta_2'' - \theta_3}{\theta_1'' - \theta_2''}$$

Fig. 40 - Equazione della resistenza termica secondo il metodo a piastra singola

R_s è noto e quindi si può procedere con il calcolo di R_f in modo semplice.

La resistenza di contatto è un fenomeno che si manifesta tra due superfici di temperatura diversa. Il contatto tra la piastra fredda e calda dà origine ad una resistenza di contatto (R_c), di cui funzione:

$$\frac{R_c}{R_s} = \frac{\theta_2 - \theta_3}{\theta_1 - \theta_2}$$

Fig. 41 - Resistenza di contatto tra la piastra fredda e calda secondo il metodo a piastra singola

dove

R_s è la resistenza termica standard,

θ_1 è la temperatura registrata dal sensore T_1 ,

θ_2 è la temperatura registrata dal sensore T_2 ,

θ_3 è la temperatura registrata dal sensore T_3 .

Sulla base dei risultati di resistenza termica R_f ottenuti, i guanti resistenti al freddo di contatto si suddividono in quattro categorie.

Tab. XXIV - Resistenza termica al freddo da contatto

<i>Livello</i>	<i>Resistenza termica R_f</i>
1	$0,025 \leq R < 0,050$
2	$0,050 \leq R < 0,100$
3	$0,100 \leq R < 0,150$
4	$0,150 \leq R$

Guanti protettivi di livello superiore conferiscono una protezione al freddo superiore. I guanti con un livello di resistenza superiore al due (compreso) devono avere una resistenza all'abrasione e allo strappo di secondo livello. Nel caso contrario, il guanto viene automaticamente classificato di primo livello contro la resistenza al freddo convettivo.

Flessibilità del guanto al freddo estremo

Alcuni ambienti professionali espongono i lavoratori a condizione di freddo estremo. Di conseguenza, la norma EN511 suggerisce al produttore di valutare la flessibilità guanto a una temperatura di $-50\pm 2^{\circ}\text{C}$. Il freddo estremo può provocare dei danni fisici e un ulteriore affaticamento del corpo umano. Le mani devono muoversi con una determinata flessibilità con lo scopo di favorire l'esercizio della mansione del lavoratore. In concomitanza della EN511, la flessibilità di tessuti rivestiti in gomma o materie plastiche è data dal metodo A della norma UNI EN ISO 7854:1999 "Supporti tessili rivestiti di gomma o materie plastiche - Determinazione della resistenza al danneggiamento per flessioni ripetute". (European Committee for Standardization - CEN, BS EN ISO 7854:1997 - Rubber- or plastics-coated fabrics. Determination of resistance to damage by flexing, 1996)

I palmi di due paia di guanti vengono tagliati. Quattro campioni di prova vengono piegati ai lati lunghi due volte. Essi vengono montati sulle impugnature della macchina di prova in modo tale che siano tesi. La parte centrale dei campioni devono creare una piega verso l'esterno. Adoperando le impugnature, il campione si piega nel suo punto medio. Accendere quindi l'apparecchio per sottoporre il guanto a circa diecimila cicli di piegamenti a velocità spedita. L'esaminatore deve arrestare la macchina periodicamente per controllare lo stato del materiale fino alla sua totale rottura. Le crepe o eventuali danni vanno esaminati in lunghezza, profondità e numero sotto uno stereo-microscopio.

I guanti che hanno superato il test della ISO 7854 possono essere sottoposti al test per la resistenza al freddo (di contatto e convettivo) secondo la ISO 4675 "Tessuti rivestiti in gomma o plastica - Test di flessione a bassa temperatura". (International Organization for Standardization - ISO, ISO 4675:2017 - Rubber- or plastics-coated fabrics Low-temperature bend test, 2017) Anche in questo caso vengono prelevati quattro campioni dal palmo di due paia di guanti con un totale di quattro unità. I guanti devono essere testati a 16 ore dalla loro realizzazione, o non superare l'intervallo di tre mesi. I campioni devono essere condizionati per almeno sedici ore in un ambiente di temperatura di $23\pm 2,0^{\circ}\text{C}$ e ad un'umidità relativa di $50\pm 5\%$.

I quattro campioni vengono piegati da una piegatrice apposita e posti ad una determinata distanza tra lastre di vetro. Il flusso d'aria deve consentire il suo passaggio. Le lastre di vetro con i campioni e le piegatrici vanno messi in una

camera fredda. I guanti sono esposti per quattro ore ad una temperatura di $-50\pm 2^{\circ}\text{C}$. Durante la prova i campioni vengono piegati a 180° . Alla conclusione, i campioni vengono rimossi dalle lastre in vetro (tale procedura avviene nella camera fredda) per poi essere posizionati sulla piegatrice aperta. Chiudere il dispositivo di piegamento, rimuovere i campioni dalla camera di prova ed esaminarli individualmente. Il produttore deve analizzare le eventuali fratture causate dal freddo con l'aiuto di un microscopio. Nell'esecuzione di tale procedimento, egli deve piegare ulteriormente i campioni a 180° nella stessa direzione della piega di prova. Le crepe vengono valutate nella loro profondità, nel numero e nella lunghezza. Un guanto che ha superato la prova può essere usato da lavoratori esposti in condizioni estreme di freddo.

Penetrazione dell'acqua e la permeabilità del guanto (C)

La permeabilità del guanto viene valutata secondo la norma ISO 15383 "Guanti protettivi per i vigili del fuoco". (International Organization for Standardization – ISO, ISO 15383:2001 - Protective gloves for firefighters - Laboratory test methods and performance requirements, 2001) L'intero guanto (fino al polso) viene immerso in acqua per un determinato arco temporale. L'acqua non deve penetrare nel materiale entro i primi 30 minuti dall'inizio della prova. Qualora il tessuto fosse attraversato dall'acqua, la prova non sarebbe superata.

La permeabilità è un concetto fondamentale per la resistenza al freddo del freddo. Essa viene indicata da 0 (nullo), in caso di fallimento del test, o da 1 (promosso), in caso di superamento del test. Un prodotto certificato per la penetrazione dell'acqua con il numero 1 è impermeabile al 100%.

Pittogramma

La norma prevede l'obbligatorietà di raffigurare il pittogramma di riferimento sul prodotto, sull'imballaggio, sulla confezione, ecc. Il consumatore finale deve comprendere facilmente la destinazione d'uso del guanto protettivo, ossia i rischi specifici contro cui esso è stato realizzato. Il pittogramma va, infatti, posto in una posizione strategica, ben visibile e comprensibile.



Fig. 42 - Indicazioni relative al pittogramma previsto dalla norma EN 511

La lettera a indica il livello di isolamento termico del guanto da freddo convettivo, mentre la lettera b il livello di resistenza al freddo da contatto. Gli indici rappresentativi sono suddivisi in quattro gruppi. La lettera c viene sostituita dal numero 1, qualora il guanto fosse impenetrabile all'acqua. Nel caso contrario, il numero 0 rappresenta la permeabilità del materiale.

EN407 - Guanti di protezione e altri dispositivi di protezione delle mani contro rischi termici (calore e/o fuoco)

La norma UNI EN 407 determina il metodo di prova, i parametri e i livelli di resistenza dei guanti di protezione al caldo, quindi:

- A. Resistenza al fuoco (ISO 6941),
- B. Resistenza al calore da contatto (EN 702),
- C. Resistenza al calore convettivo (EN 367),
- D. Resistenza al calore radiante (EN ISO 6942:2002),
- E. Resistenza a piccoli schizzi di metallo fuso (EN 348),
- F. Resistenza a grandi quantità di metallo fuso (EN 373).

Ogni rischio è caratterizzato dai corrispettivi quattro livelli di protezione e viene valutato da una norma di riferimento (stabilita dalla EN407). (European Committee for Standardization - CEN, BS EN 407:2020 - Protective gloves and other hand protective equipments against thermal risks (heat and/or fire), 2020)

I guanti testati devono soddisfare i requisiti previsti dalla norma ISO 21420 e presentare almeno il primo livello di resistenza all'abrasione e allo strappo della norma EN388.

Per una migliore comprensione della norma è importante introdurre il concetto di trasferimento di energia termica mediante la conduzione, la convezione e l'irraggiamento. (Certifico S.r.l., Vademecum Guanti di Protezione / DPI mani e braccia | New 2022, 2022)

La conduzione è un fenomeno di trasferimento calore tra due corpi a contatto. Lo stato dei corpi può essere solido, liquido e/o aeriforme. Il corpo a maggiore temperatura cede calore a quello a minore temperatura.

La convezione riguarda, invece, uno scambio termico tra i fluidi. Essa prende luogo nel momento in cui il fluido viene scaldato con la conseguente diminuzione della sua densità. Per effetto della spinta di Archimede, esso tenderà quindi a risalire in superficie mediante moti convettivi.

L'irraggiamento è un fenomeno, che avviene nel momento in cui un corpo riscaldato emette energia sotto forma di onde elettromagnetiche. L'energia emessa è strettamente connessa alla temperatura del corpo. La legge di Stefan-Boltzmann

(in onore dei due fisici austriaci Ludwig Boltzmann e Josef Stefan) afferma, che la quantità di energia emessa da un corpo è proporzionale alla quarta potenza della sua temperatura. All'aumento della temperatura, si assiste ad un incremento dell'irraggiamento.

Il guanto protettivo viene sottoposto a test diversi per ciascun tipo di rischio. La norma EN407 rimanda ad altre norme europee e internazionali per la valutazione della resistenza del dispositivo di protezione al caldo. Seguono pertanto le descrizioni di ogni standard citato dalla norma EN407.

ISO 6941:

Tessili - Comportamento al fuoco - Misurazione delle proprietà di propagazione della fiamma di provette orientate verticalmente (A)

La norma EN ISO 6941 sottopone la superficie di un determinato tessuto a propagazione di fiamma per circa dieci secondi. (International Organization for Standardization – ISO, ISO 6941:2003 - Textile fabrics - Burning behaviour - Measurement of flame spread properties of vertically oriented specimens, 2003)

L'apparecchio di prova è composto da:

- Telaio di montaggio che sostiene il bruciatore a gas e il supporto del campione di prova,
- Tre marcatori, o meglio tre fili in cotone bianco, legati al telaio di montaggio mediante un cappio. La distanza tra i tre fili deve essere di 150 millimetri. Ciascun marcatore è collegato ad un dispositivo di cronometraggio,
- Tre dispositivi di cronometraggio per calcolare il tempo di propagazione della fiamma. Essi vengono avviati simultaneamente nel momento in cui al campione viene applicata la fiamma. Il cronometro si arresta automaticamente, quando il proprio marcatore è reciso,
- Bruciatore a gas, alimentato dal propano o butano. La punta del bruciatore deve essere posta in orizzontale o inclinata a 30° a una distanza di almeno 20±2 millimetri dal campione di prova. La lunghezza della fiamma deve essere di almeno 10 e un massimo di 60 millimetri,
- Porta-campione rettangolare dal telaio metallico. Il campione viene trattenuto da dodici perni lungo il bordo più lungo del porta-campione,
- Dima, ossia sagoma, rigida e piatta di dimensioni corrispondenti a quelle del campione (560 millimetri per 560 millimetri). Lungo i bordi della dima vengono perforati dodici bordi, distanti 4 millimetri uno dall'altro. La distanza tra i fori corrisponde ai dodici perni di attacco del campione,
- Campione in numero di sei. Tre campioni più lunghi e tre più larghi. La dimensione dei campioni deve essere di 560 per 170±2 millimetri. Il guanto con più strati costituenti vengono sottoposti a tante prove a quanti materiali lo compongono.

I campioni devono essere condizionati per almeno ventiquattro ore in un ambiente di temperatura di 20±2° e ad un'umidità relativa di 65±5%. La prova deve essere

eseguita a temperatura tra i 10° e i 30°C, ad un'umidità relativa compresa tra il 35 e il 65%. Il flusso d'aria inferiore deve muoversi a 0,2 m/s. Il test si suddivide in due passaggi principali: ignizione superficiale e dal bordo inferiore.

Ignizione superficiale

Il campione viene montato verticalmente sul porta-campione e fissato dagli appositi due perni. Ad esso viene associato un marcatore. Il porta-campione viene fissato sul telaio di montaggio. Il bruciatore deve essere posizionato verticalmente rispetto al campione. L'asse dello stabilizzatore di fiamma deve essere 20 millimetri sopra i perni inferiore e allineata alla linea centro-verticale del campione. La punta del bruciatore deve trovarsi a 17 ± 1 millimetri dalla superficie del campione. Prima di essere acceso, egli deve essere posto in posizione verticale. Acceso e preriscaldato per almeno due minuti, il bruciatore deve essere posizionato orizzontalmente. La lunghezza della fiamma, intesa come la distanza che separa la punta del bruciatore e l'estremità della fiamma, deve raggiungere i 25 ± 2 millimetri. L'esaminatore deve applicare una fiamma di prova per almeno 10 secondi, registrando il tempo di rottura del marcatore inferiore, centrale e superiore. La stessa procedura deve essere ripetuta per i restanti cinque campioni.

Ignizione dal bordo inferiore

Anche in questo caso il campione viene fissato verticalmente sul porta-campione da due perni. Ad ogni campione vengono accostati tre marcatori. Il porta-campione viene situato sul telaio di montaggio. Il bruciatore viene posto davanti e sotto al campione ad una distanza di 20 ± 1 millimetri. Esso è inclinato ad un angolo di 30° rispetto al bordo inferiore (verticale) del campione. Il bruciatore viene posto in verticale, acceso e preriscaldato per almeno due minuti. La lunghezza della fiamma non deve superare i 40 ± 2 millimetri. Il bruciatore viene inclinato verso il bordo inferiore del campione, il quale divide la fiamma in due. La prova deve protrarsi per almeno 10 secondi. Nel frattempo, l'esaminatore deve calcolare il tempo di rottura del marcatore inferiore, centrale e superiore. La stessa procedura deve essere ripetuta per i restanti cinque campioni.

In base ai dati ottenuti, quindi della capacità del materiale di resistere al contatto con una fiamma libera per almeno 10 secondi, sono stati determinati quattro livelli di resistenza del guanto protettivo.

Tab. XXV - Livelli di resistenza al fuoco secondo la norma EN 407

<i>Livello di protezione</i>	<i>Combustione dopo il tempo di fiamma</i>	<i>Combustione dopo il tempo di sviluppo fiamma</i>
A ₁	< 20 s	Non richiesto
A ₂	< 10 s	< 120 s
A ₃	< 3 s	< 25 s
A ₄	< 2 s	< 5 s

Con il tempo di fiamma si riferisce al suo stato massimo di combustione, mentre il tempo di sviluppo indica la fase dall'accensione del bruciatore a quello della propagazione di fiamma.

È essenziale sottolineare la variabilità del test in base al materiale provato e alla natura disomogenea del fuoco, di cui flusso varia continuamente. A contatto con alcuni materiali termoplastici, la propagazione della fiamma rallenta fino ad arrestarsi. Di conseguenza, ogni prodotto deve essere testato singolarmente perché irripetibile o difficilmente ripetibile.

EN 702:

Indumenti di protezione. Protezione contro il calore e il fuoco. Metodo di prova: Determinazione della trasmissione del calore per contatto attraverso indumenti di protezione o loro materiali (B)

La norma EN 702 calcola il calore da contatto trasmesso da un calorimetro al campione entro un determinato arco temporale. (European Committee for Standardization - CEN, BS EN 702:1995 - Protective clothing — Protection against heat and flame — Test method: Determination of the contact heat transmission through protective clothing or its materials, 1995)

La macchina di prova è costituita da:

- Cilindro riscaldante in metallo resistente a temperature fino a oltre 500°C. La superficie di contatto deve avere un diametro di $25,2 \pm 0,5$ millimetri. La superficie inferiore del cilindro è collegata ad un sensore di temperatura, utile per la regolazione di temperatura durante la prova. Sulla superficie superiore viene ricavato invece un anello a spirale per il contenimento di un materiale conduttore di riscaldamento. Il cilindro deve essere isolato da una struttura resistente al calore con la superficie di contatto inferiore libera,
- Calorimetro dalla forma di un disco cilindrico in alluminio puro anodizzato nero opaco. L'anodizzazione è un processo che sottopone l'alluminio ad un ulteriore stato di ossidazione con lo scopo di proteggerlo da agenti fisico-chimici esterni. Il diametro del calorimetro deve essere di $25 \pm 0,05$ millimetri e lo spessore di $5 \pm 0,02$ millimetri. Il calorimetro viene fissato su un supporto in poliammide (materiale termoplastico). La superficie inferiore del calorimetro viene fissata ad un sensore di temperatura,
- Telaio di supporto su cui sono montati parallelamente il cilindro riscaldante e il calorimetro in modo tale da favorire il loro movimento verso l'alto. La forza di contatto deve essere di $49 \pm 0,5$ N,
- Campione circolare di numero tre, prelevato dal palmo di ciascun guanto. Il diametro deve essere di 80 millimetri. Almeno ventiquattro ore prima della prova, il campione viene posto in un'ambiente di $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e umido al $65 \pm 5\%$,
- Cronometro per misurare il tempo di soglia e la velocità del contatto. Il livello di soglia è il punto in cui avviene il trasferimento di calore da un corpo all'altro.

La prova prende luogo in un ambiente, di cui temperatura è di $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ e umidità relativa compresa tra il 15 e l'80%. La temperatura del cilindro deve essere pari a quella del contatto, mentre la temperatura del calorimetro deve avere la temperatura dell'ambiente di prova. Il campione viene collocato sul calorimetro con la faccia esterna rivolta verso l'alto. Il cilindro riscaldante viene rimosso del suo schermo e posto a contatto con il calorimetro. La velocità di contatto tra il cilindro riscaldante e il calorimetro è pari a $5,0\pm 0,2$ mm/s. Per ogni temperatura di contatto devono essere eseguita almeno tre test. L'esaminatore registra la temperatura del calorimetro durante la prova. I livelli di resistenza al caldo da contatto sono quattro.

Tab. XXVI - Livelli di resistenza al caldo da contatto secondo la norma EN 407

<i>Livello di protezione</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Tempo di contatto e tempo di soglia</i>
B ₁	100°	> 15 s
B ₂	250°	> 15 s
B ₃	350°	> 15 s
B ₄	500°	> 15 s

EN 367:

Indumenti di protezione. Protezione contro il calore e le fiamme. Il metodo di prova: Determinazione della trasmissione di calore mediante esposizione a una fiamma (B)

La norma EN 367 sottopone un campione ad un flusso di calore di 80 kW/m^2 ($=80 \times 10^3 \text{ W/m}^2$) di una fiamma. (European Committee for Standardization - CEN, BS EN 367:1992 - Protective clothing — Protection against heat and flames — Test Method: Determination of the heat transmission on exposure to flame, 1992) Il risultato finale si basa sull'indice di trasferimento del calore da fiamma. Viene calcolata la media aritmetica dei tre tempi in cui si è verificato un aumento di temperatura di $24 \pm 0,2^\circ\text{C}$ nel calorimetro.

L'apparecchio di prova è un insieme di:

- Bruciatore a gas di Meker-Fischer a fiamma singola aperta. La sommità del bruciatore è piatta, forata e di diametro di 38 ± 2 millimetri. Il gas impiegato è il propano, di cui flusso viene regolato da un flussometro,
- Calorimetro a disco di rame, posto sopra e a contatto con il campione. La sua funzione è la misurazione del calore che attraversa il campione. Il diametro del calorimetro è di 40 millimetri e lo spessore di 1,6 millimetri. Il suo peso corrisponde a 18 grammi. Il calorimetro viene sovrastato da una lega binaria in rame e nichel, nota come costantana. La sua resistività elettrica è di $4,9 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$. È noto per l'invariabilità delle sue proprietà all'aumentare della temperatura. Il filo di costantana deve essere collegato al centro del calorimetro, mentre il filo di rame alla sua circonferenza. La tensione della lega binaria deve essere registrata da un registratore. Il filo di costantana deve essere collegato ad un punto di raffreddamento esterno,
- Blocco di montaggio del calorimetro in materiale termoisolante. Il suo diametro deve essere di 89 millimetri e lo spessore di 13 millimetri. La densità e la conduttività elettrica del materiale costituente devono essere di $750 \pm 50 \text{ kg/m}^3$ e $0,18 \text{ W(m*k)} \pm 10\%$. Al centro del blocco di montaggio è presente una cavità circolare che accoglie il disco del calorimetro e il trafero. Il calorimetro è tenuto ben saldo sul blocco di montaggio da un adesivo resistente a una temperatura di 200°C ,

- Telaio quadrato di supporto del campione in rame. La lunghezza del lato del telaio è di 150 millimetri. La faccia superiore del telaio deve essere sopra e parallela alla faccia superiore del bruciatore. La distanza che li separa è di 50 millimetri,
- Targhetta di localizzazione del calorimetro in alluminio lungo 149 millimetri. Al centro della targhetta deve essere ricavato un cerchio di diametro di 90 millimetri. Il peso della targhetta deve essere di 264 ± 13 grammi,
- Cavalletto di sostegno, impiegato per posizionare il telaio di supporto del campione verso il bruciatore,
- Otturatore dedicato al regolamento del calore. L'otturatore deve fungere da tramite tra il telaio di supporto del porta-campione e il bruciatore. Deve azionarsi automaticamente con il bruciatore,
- Cronometro,
- Dima per conferire una sagoma al campione,
- Campione quadrato di lato di 140 millimetri. Il numero dei campioni deve essere di almeno tre. Ventiquattro ore prima della prova, i campioni vengono siti in un ambiente di $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e di umidità di $65 \pm 2\%$. La prova viene invece eseguita ad una temperatura compresa tra i 10° e i 30°C , ad un'umidità di 15-80%. Se il campione è costituito da più strati "liberi", esso va provato per ciascun strato costituente nell'ordine e nell'orientamento utilizzati nell'assemblaggio. Lo strato più interno deve essere a contatto con il rame.

Il test è preceduto da una prova di controllo della temperatura del bruciatore. Vengono posti a 50 millimetri di distanza la faccia superiore del bruciatore e la superficie superiore del telaio di supporto. Il bruciatore viene acceso in attesa della stabilizzazione della fiamma. Il flusso di fiamma dipende dalla tipologia di gas impiegata e dalle esigenze dell'esaminatore. Il flusso necessario per questa prova è costituito da una fiamma stabile azzurra. Un filo della lega binaria è in collegamento con un dispositivo freddo, mentre il secondo al registratore. La temperatura del disco di rame deve essere costante.

La piastra di posizionamento del calorimetro viene collocata sul telaio di supporto del porta-campione. Il calorimetro viene rivolto verso il basso nel foro della piastra di posizionamento. Sotto al calorimetro viene fatto scorrere il bruciatore per circa

dieci secondi. Il risultato ottenuto deve riportare una rappresentazione non lineare delle costanti temperatura-tempo, seguita da una retta costante fino allo spegnimento di fiamma. La densità del flusso viene definita, confrontando le tabelle di forza elettromotrice della lega binaria standard. In questo modo si riesce a determinare la velocità di aumento di temperatura in gradi Celsius al secondo nel periodo costante di crescita della fiamma. La densità di flusso (kW/m^2) è determinata dall'equazione:

$$Q = \frac{M \cdot C_p \cdot R}{A}$$

Fig. 43 - Equazione della densità di flusso di calore (esposizione a una fiamma)

dove

M è la massa del disco in rame espressa in chilogrammi,

C_p è il calore specifico del rame, ossia $0,385 \text{ (kJ/kg}^\circ\text{C)}$,

R è la velocità di aumento della temperatura del disco nella regione lineare ($^\circ\text{C/s}$),

A è l'area del disco.

La densità del flusso di calore deve essere di $80 \pm 5 \text{ kW/m}^2$. Qualora si ottenesse un risultato diverso, il test dovrebbe essere rifatto.

La prova deve proseguire finché non si osserva un aumento di temperatura di $24 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Il calore del bruciatore viene trasferito al campione con il suo conseguente riscaldamento. Nel frattempo, l'esaminatore deve registrare qualsiasi cambiamento del materiale, come la bruciatura o la carbonizzazione. La procedura va ripetuta per gli altri due campioni. L'indice di trasferimento termico è la media aritmetica dei tre tempi di aumenti della temperatura di $24 \pm 2^\circ\text{C}$. I livelli di protezione dal calore convettivo.

Tab. XXVII - Livelli di resistenza al calore convettivo secondo la norma EN 407

<i>Livello di protezione</i>	<i>Tempo di trasferimento del calore</i>
C1	> 4 s
C2	> 7 s
C3	> 10 s
C4	> 18s

Il livello di resistenza è maggiore, quando il guanto riesce a ritardare il trasferimento del calore dall'esterno all'interno il più a lungo possibile.

ISO 6942:2002:

Indumenti di protezione - Protezione contro il calore e il fuoco - Metodo di prova: Valutazione dei materiali e materiali assemblati quando esposti ad una sorgente di calore radiante (D)

La norma EN ISO 6942:2002 delinea due metodi (A e B) per valutare il comportamento di materiali esposti a radiazioni termiche. (European Committee for Standardization - CEN, BS EN ISO 6942:2002 - Protective clothing — Protection against heat and fire — Method of test: Evaluation of materials and material assemblies when exposed to a source of radiant heat, 2002) Il metodo A esamina le variazioni esterne (fisiche) del campione, mentre il metodo B l'effetto protettivo del materiale. I metodi sono generalmente impiegati individualmente. Qualora si decidesse di sottoporre il guanto a entrambi i test, è raccomandabile iniziare con il metodo A. La norma EN407 si basa sul metodo B della EN ISO 6942.

La macchina di prova è utilizzata da entrambi i metodi ed è costituita da:

- Sorgente di radiazioni data da sei barre riscaldanti in carburo di silicio (SiC). La lunghezza della parte riscaldante è di 178 ± 2 millimetri, mentre quella totale di 356 ± 2 millimetri. Il loro diametro è di $7,9 \pm 0,1$ millimetri. La resistenza elettrica delle barre è $3,6 \pm \Omega 10 \%$ a $1070 \text{ }^\circ\text{C}$. Le barre sono inserite orizzontalmente in una struttura (isolante ed ignifuga) a forma di U. Le sbarre sono disposte in serie in due gruppi da tre. Esse sono collegate in parallelo ad un'alimentazione di 220 V. Le barre devono raggiungere i 1110°C entro i cinque minuti dal loro riscaldamento.
- Telaio di prova,
- Porta-campione con lamiere in acciaio fissate su una piastra in alluminio. Esso mantiene anche il calorimetro in posizione al centro,
- Due campioni di 80 ± 5 per 170 ± 5 millimetri del retro del guanto. Il campione deve essere prelevato a più di 20 millimetri dal bordo del guanto. Ventiquattro ore prima della prova i campioni devono essere posti a una temperatura di $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e ad un'umidità di $65 \pm 4\%$. L'ambiente di prova deve essere invece di una temperatura compresa tra i 15° e i 35° ,
- Deflettore o schermo per proteggere l'apparecchio da corrente di aria,
- Calorimetro in rame di 36 grammi. Sul retro del calorimetro in rame è montata una lega in rame e nichel. I fili della lega devono essere collegati alla piastra del

calorimetro. Un blocco di montaggio, ossia un pannello isolante termico non combustibile, sormonta il calorimetro. La piastra in rame è fissata al blocco di montaggio da un adesivo resistente a temperature di circa 200°C. Il calorimetro deve essere verniciato di nero e avere un alto fattore di assorbimento di radiazioni termiche ($> 0,90$). L'annerimento del calorimetro deve avvenire almeno ogni venti prove. Uno dei due della lega deve essere collegato ad una giunzione di ghiaccio. Prima della prova la temperatura del calorimetro deve coincidere con quella dell'ambiente,

- Dispositivo di misurazione e registrazione della temperatura,
- Registratore di tensione proveniente dalla lega rame-nichel.

Il flusso del calore radiante dovrebbe svilupparsi su tre livelli:

- A. 5 e 10 kW/m² - livello basso,
- B. 20 e 40 kW/m² - livello medio,
- C. 80 kW/m² - livello alto.

Prima dell'esecuzione del test avviene la taratura del calorimetro. La temperatura del calorimetro deve essere portata a quella dell'ambiente in cui si trova. Esso viene fissato sull'apertura della piastra verticale del telaio di prova. La sorgente di radiazioni è collocata ad una distanza d dall'asse centrale della faccia anteriore del calorimetro. Essa viene accesa in simultanea con il dispositivo di misurazione della temperatura. La sorgente viene riscaldata con lo schermo mobile chiuso per circa cinque minuti in modo da raggiungere uno stato stazionario. Lo schermo protettivo viene rimosso, superati i 30°C. Il dato registrato dovrebbe mostrare una raffigurazione grafica con costante temperatura-tempo iniziale non lineare, seguita da una retta. La raffigurazione grafica non lineare designa la temperatura raggiunta nel tempo di esposizione. La retta indica invece la temperatura costante nel tempo fino alla fine dell'esposizione al calore. La velocità di aumento di temperatura (R), espressa in °C/s e rappresentata dalla retta, viene determinata dalle tabelle della forza elettromotrice standard. La densità del flusso è definita da:

$$Q_0 = \frac{M \cdot C_p \cdot R}{A \cdot \alpha}$$

Fig. 44 - Densità di flusso del calore radiante

dove

M è la massa del calorimetro in rame in chilogrammi,

C_p è il calore specifico del rame, ossia $0,385 \text{ (kJ/kg}^\circ\text{C)}$,

R è la velocità di aumento della temperatura del disco nella regione lineare ($^\circ\text{C/s}$),

A è l'area del disco,

a è il coefficiente di assorbimento della superficie verniciata del calorimetro.

L'incidenza del flusso di calore dipende dalla distanza che separa il calorimetro e la sorgente di radiazioni.

Metodo B

Il campione viene fissato al porta-campione, applicando una forza di tensione di 2 N. Esso entra in contatto con la faccia del calorimetro. Il porta-campione viene posto sull'apertura della piastra verticale del telaio di prova. La sorgente di radiazioni è sita ad una distanza d dall'asse centrale della faccia anteriore del calorimetro. La sorgente viene accesa assieme al dispositivo di misurazione della temperatura. La sorgente viene riscaldata con lo schermo mobile chiuso per circa cinque minuti. Raggiunto lo stato stazionario, lo schermo protettivo viene rimosso. La densità del flusso di calore Q_0 deve essere di 20 kW/m^2 . La temperatura deve aumentare di 30°C . L'esaminatore deve determinare il tempo t_{12} (cifra decimale) e il t_{24} (cifra decimale). Il t_{12} indica l'aumento di temperatura di $12 \pm 0,1^\circ\text{C}$, mentre il t_{24} un aumento di $24 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Viene poi calcolata la differenza tra t_{24} e t_{12} . La procedura viene ripetuta per gli altri campioni. La densità del flusso di calore trasmesso, Q_c , viene calcolato da:

$$Q_c = \frac{M \cdot C_p \cdot 12}{A \cdot (t_{24} - t_{12})}$$

Fig. 45 - Densità di flusso di calore radiante trasmesso

Dove

M è la massa del calorimetro in rame in chilogrammi,

C_p è il calore specifico del rame, ossia $0,385 \text{ (kJ/kg}^\circ\text{C)}$,

$12/(t_{24}-t_{12})$ è la media aritmetica della velocità dell'aumento di temperatura del calorimetro nella regione compresa tra i 12 e i 24°C ,

A è l'area del calorimetro in rame.

Il fattore di trasmissione del calore, $T_f(Q_0)$, per la densità del flusso di calore trasmesso Q_0 , è:

$$TF(Q_0) = \frac{Q_c}{Q_0}$$

Fig. 46 - Fattore di trasmissione del calore radiante

Dove

- L'indice di trasferimento del calore radiante, $RHTI_{24}$ (Q), è determinato come la media aritmetica di t_{24} per un aumento di temperatura nel calorimetro di $24 \pm 0,2^\circ\text{C}$ in 0,1 secondi,
- L'indice di trasferimento del calore radiante, $RHTI_{12}$ (Q_0), è la media aritmetica di t_{12} per un aumento di temperatura nel calorimetro di $12 \pm 0,1^\circ\text{C}$ in 0,1 secondi,
- L'indice di trasferimento del calore radiante, $RHTI_{24}-RHTI_{12}$ (Q_0), è la differenza tra $RHTI_{24}$ e $RHTI_{12}$.

I livelli di protezione da calore radiante sono stati ottenuti dalla media aritmetica dell'indice di calore radiante $RHTI_{24}$ (t_{24} per un aumento di temperatura nel calorimetro di $24 \pm 0,2^\circ\text{C}$ in 0,1 secondi:

Tab. XXVIII - Livelli di resistenza al calore radiante

<i>Livello di protezione</i>	<i>di</i>	<i>Tempo di trasferimento calore</i>	<i>di del</i>
D ₁		> 7 s	
D ₂		> 2 s	
D ₃		> 50 s	
D ₄		> 95 s	

Il livello di resistenza è maggiore, quando il guanto riesce a ritardare il trasferimento del calore dall'esterno all'interno il più a lungo possibile.

EN 348:

Indumenti di protezione. Metodo di prova: determinazione del comportamento dei materiali al contatto con piccoli spruzzi di metallo fuso (E)

La norma EN 348 traccia un metodo di prova per la valutazione del comportamento di materiali colpiti da piccoli schizzi di metallo liquido, in particolare di acciaio fuso. (European Committee for Standardization - CEN, BS EN 348:1992 - Protective clothing - Determination of behaviour of materials on impact of small splashes of molten metal, 1992) Nel range di prova rientrano qualsiasi materiali e/o assemblaggi destinati alla protezione dei lavoratori da piccoli schizzi di metallo fuso. Un campione orientato verticalmente viene colpito da gocce di materiale fuso. Il risultato calcola l'aumento di temperatura di 40°C indotto dalle gocce di materiale fuso.

L'apparato di prova è costituito da:

- Dispositivo per la produzione di metallo fuso. L'estremità di una barra di acciaio viene fusa con una fiamma di ossiacetilene. La bara viene mossa a velocità costante mediante un motore dotato di pulegge. Una corda viene fissata sulla porta-asta e un'altra su un contrappeso. L'asse del getto del bruciatore è perpendicolare all'asta. La quantità e il flusso di ossigeno e acetile vengono regolati da dispositivi appositi.
- Guida di caduta progettata per raccogliere e orientare le gocce verso il campione, posto in verticale. La guida è data da un imbuto in resina di politetrafluoretilene inclinato di 45° rispetto al piano orizzontale.
- Sensore e registratore per la misurazione della temperatura in materiale isolante refrattario. Il sensore è collegato al porta-campione.
- Porta-campione che tiene in tensione il campione e il contrappeso ad esso collegato mediante delle pulegge e dei morsetti.
- Contrappeso da 175±5 grammi su entrambi i lati del campione.
- Asta in acciaio di densità di 0,5±0,2 g/cm.
- Otto campioni di dimensione di 120 millimetri per 20 millimetri, tagliati ad almeno 50 millimetri dal bordo del guanto. I campioni vengono estratti dal palmo e dal dorso di due paia di guanti (due palmi per un paio e due dorsi per un paio, quattro campioni per un paio di guanti). Il bordo di entrambe le estremità del campione viene ripiegato ad una distanza di 15 millimetri. Il campione viene poi

fissato sul morsetto del porta-campione. Ventiquattro ore prima del test il campione viene inserito in un ambiente di $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ e ad un'umidità di $65\pm 2\%$. La prova deve prendere luogo in una stanza priva di correnti d'aria e di fonti di calore.

Il motore del dispositivo per la produzione di metallo fuso viene acceso e fatto funzionare ad una velocità di 10 ± 1 s/mm. In un imbuto viene inserita l'estremità della barra. Vengono emessi ossigeno e acetilene per la fusione dell'acciaio. In questa fase viene calcolata la massa (m) delle gocce di acciaio fuso. La barra viene pesa prima e dopo lo scioglimento di venti gocce. La massa è data dalla differenza tra la massa iniziale e finale, divisa per venti. Viene inoltre misurata la frequenza, ossia il tempo necessario per produrre un x numero di gocce, esclusa la prima. La massa di una goccia m dovrebbe essere di $0,5\pm 0,03$ grammi; la frequenza f di 20 gocce per 60 ± 3 secondi.

Il porta-campione viene posizionato in modo tale da garantire una distanza di 110 ± 10 millimetri tra il sensore a cui è collegato e il bruciatore. La distanza tra la barra in acciaio e il sensore è di 60 ± 10 millimetri. La guida di caduta delle gocce deve essere inclinata con un angolo di 45° . La punta della guida di caduta deve distare dal campione di $1,5\pm 1$ millimetri. Il campione deve essere fissato al porta-campione con la faccia esterna rivolta alla guida di caduta delle gocce. Ad ogni test, viene raccolto il numero di gocce, che aumentano la temperatura del sensore di 40°C . La procedura viene ripetuta per otto volte.

I livelli di protezione da piccole gocce di metallo fuso sono ottenuti dalla media aritmetica dal valore ottenuto dalla prova di due campioni-palmo e di due campioni-dorso.

Tab. XXIX - Resistenza a piccoli schizzi di metallo fuso

<i>Livello di protezione</i>	<i>Numero gocce</i>
E ₁	> 10
E ₂	> 15
E ₃	> 25
E ₄	> 35

EN 373:

Indumenti di protezione. Valutazione della resistenza dei materiali allo spruzzo di metallo fuso (F)

A differenza della norma EN 348, la norma EN 373 valuta la resistenza di materiali colpiti da grandi quantità di metallo fuso. (European Committee for Standardization - CEN, BS EN 373:1993 - Protective clothing — Assessment of resistance of materials to molten metal splash, 1993) I materiali impiegati sono barre o fogli in metallo commerciale e un foglio in PVC. La norma suggerisce alcune tipologie di metalli che possono essere usati come materia prima per l'esecuzione del test.

Tab. XXX - Esempio di materiale delle barre impiegate nella valutazione della resistenza del guanto a grandi quantità di metallo fuso

<i>Tipo</i>	<i>Temperatura di fusione</i>
Alluminio	780±20°C
Rame	1280±20°C
Ferro con contenuti minimi di carbonio, silicio e fosforo	1400±20°C
Acciaio morbido	1550±20°C

Il foglio in PVC ha una densità di 300±30 g/m². Il materiale mostra una modificazione nella propria conformazione a una temperatura di 183±2°C.

L'apparato è costituito da:

- Crogiolo dal diametro superiore e inferiore di 80 millimetri e 56 millimetri. La sua capacità è di 190 millimetri. Il crogiolo può essere impregnato con un materiale refrattario, quale la grafite e/o la ceramica.
- Porta-crogiolo staccabile che favorisce il movimento del crogiolo con il metallo fuso dal forno all'apparecchiatura di prova.
- Forno funzionante a temperature superiori a 1500°C.

- Sonda di temperatura capace di misurare la temperatura del metallo fuso di $1650\pm 10^{\circ}\text{C}$.
- Apparato di versamento suddiviso in dispositivo di versamento, un motore di rotazione a velocità angolare costante, un porta-campione e un vassoio per la sabbia.
- Porta-campione di 160 per 248 millimetri in acciaio. Il porta-campione deve avere quattro spille. Due spille sono disposte sulla linea centrale ad una distanza di 80 ± 2 millimetri del telaio superiore. Le altre due sono sulla linea centrale ad una distanza di 40 ± 2 millimetri del telaio inferiore. Il porta-campione deve consentire una variazione di angolo del campione rispetto al piano orizzontale e al dispositivo di colata.
- Bilancia,
- Dima rettangolare per ricavare i campioni,
- Otto campioni rettangolari di 120 per 20 millimetri, ritagliati dai due palmi e dai due dorsi di un due paia di guanti. Il campione posto per almeno ventiquattro ore ad una temperatura di $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ e ad una umidità relativa di $65\pm 2\%$.

La prova deve essere effettuata in un ambiente senza correnti d'aria, ad una temperatura compresa tra i 10° e i 30°C e ad un'umidità relativa di 15-80%. Vengono preparati corrispettivi sette fogli in PVC della stessa dimensione dei campioni. Il film in PVC funge da tramite tra il porta-campione e il campione. L'altezza e l'angolo di getto sono definite dalla norma EN 373.

Tab. XXXI - Altezza e angolo di getto del materiale fuso sul campione di prova

<i>Tipo</i>	<i>Altezza di getto</i>	<i>Angolo di getto</i>
Alluminio	225 ± 5 millimetri	$60\pm 1^{\circ}$
Rame	225 ± 5 millimetri	$70\pm 1^{\circ}$
Ferro con contenuti minimi di	225 ± 5 millimetri	$75\pm 1^{\circ}$

carbonio, silicio e fosforo		
Acciaio morbido	225±5 millimetri	75±1°

Cinquanta grammi di metallo, macinato o tagliato, viene sciolto alla propria temperatura di fusione. Il metallo fuso viene raffreddato per un determinato tempo per poi essere trasferito nel crogiolo. Quest'ultimo effettua una rotazione di 90° in $2,5 \pm 0,2$ secondi rispetto al piano orizzontale. Il metallo fuso viene gettato all'esterno sul campione. Trenta secondi dopo il getto, deve essere rimossa dal campione ed esaminata la pellicola in PVC. L'esaminatore deve registrare eventuali danni e il comportamento del metallo sulla superficie del campione (solidificazione e adesione). Solidificatosi, il metallo viene raschiato e pesato. Il valore ottenuto viene sottratto dalla massa iniziale del metallo.

Se il PVC è intatto, la prova viene ripetuta nuovamente con una quantità di metallo superiore a quella precedente di 50 grammi. Se il film è danneggiato, la procedura viene rifatta con una quantità di metallo inferiore rispetto a quella precedente di dieci grammi. Se il PVC è nuovamente danneggiato, si ripete il test con una quantità inferiore di metallo fuso. Se non c'è alcun deterioramento, allora si replica la prova con la stessa quantità di metallo fuso adoperata precedentemente. Se si osserva una perdita, allora si procede con una quantità inferiore di metallo fuso. Se non si osserva niente, si utilizza la stessa quantità di metallo fuso adoperata precedentemente per un totale di quattro prove.

L'esaminatore deve calcolare il valore più alto della massa di metallo colato nelle quattro prove di accertamento e la massa di metallo colato più bassa che ha provocato dei danni. L'indice di schizzi di metallo fuso è dato dalla media aritmetica di questi due valori.

I livelli di protezione da grandi quantità di metallo derivano dal calcolo della media aritmetica dei due valori di prova del campione-palmo e del campione-dorso. Ciascun livello di resistenza è basato sul risultato più basso ottenuto durante la prova.

Tab. XXXII - Livelli di resistenza a grandi quantità di metallo fuso secondo la norma EN 407

<i>Livello di protezione</i>	<i>di Massa</i>
F1	> 30 g
F2	> 60 g
F3	> 120 g
F4	> 200 g

Pittogramma

La norma prevede l'obbligatorietà di raffigurare il pittogramma di riferimento sul prodotto, sull'imballaggio, sulla confezione, ecc. Il consumatore finale deve comprendere facilmente la destinazione d'uso del guanto protettivo, ossia i rischi specifici contro cui esso è stato realizzato. Il pittogramma va, infatti, posto in una posizione strategica, ben visibile e comprensibile.



La lettera a indica il tempo di resistenza del guanto a fiamma incandescente. La lettera b definisce il tempo in cui il guanto aumenta la propria temperatura di 10°C in seguito al contatto con una fonte di calore. La lettera c stabilisce il tempo necessario per il guanto di aumentare di 24°C, se esposto ad un flusso di calore emesso da una sorgente. La lettera d segnala il tempo in cui il materiale si surriscalda in presenza di radiazioni termiche. La lettera e dimostra il numero di piccole di metallo fuso a cui resiste il materiale del guanto. La lettera f indica la quantità in grammi di metallo fuso da cui il guanto riesce a proteggere la mano del lavoratore. Tutti sei rischi sono categorizzati in quattro livelli ciascuno.

GB/T 11048-2008 e ISO 11092 - Tessili - Effetti fisiologici - Misurazione della resistenza termica e al vapore d'acqua in condizioni stazionarie (prova della piastra calda traspirante)

La norma cinese GB/T 11048-2008 delinea due metodi per la valutazione della resistenza termica e al vapore d'acqua di un materiale tessile sottoposto a condizioni stazionarie. (National Standards of the People's Republic of China, GB/T 11048-2008 (GBT11048-2008) - Textiles -- Physiological effects -- Measurement of thermal and water-vapour resistance under steady-state conditions)

Il Consiglio di Stato della Repubblica Popolare Cinese (Guówùyuan, 國務院^T, 国务院^S) detiene il massimo potere esecutivo e amministrativo della Repubblica Popolare Cinese (Zhōnghuá Rénmín Gònghéguó, 中華人民共和國^T, 中华人民共和国^S). (Wikipedia, Consiglio di Stato della Repubblica Popolare Cinese) Tra le sue funzioni rientra l'autorizzazione dello Standardization Administration of China (SAC, Guójiā Biāozhǔn Wěi, 中国国家标准化管理委员会), ossia di un organo nazionale dedito a emanare norme di standardizzazione nazionali. La scelta di definire un organo di normazione è dovuta dalla volontà del Consiglio di Stato della Repubblica Popolare Cinese di essere rappresentata all'interno dell'Organizzazione Internazionale per la Standardizzazione (ISO) e nella Commissione Internazionale Elettrotecnica (IEC). Lo SAC collabora a stretto contatto con la Commissione Nazionale Cinese per l'Organizzazione Internazionale per la Standardizzazione (ISO) e per la Commissione Internazionale Elettrotecnica (IEC). (Wikipedia, Standardization Administration of China)

Le norme ISO e IEC di valenza mondiale sono recepite volontariamente dalle diverse commissioni, come l'Ente Nazionale Italiano di Unificazione (UNI) o la Commissione Europea per la Normalizzazione (CEN) Le normative CEN sono obbligatorie per tutti i Paesi membri dell'Unione Europea. Talvolta, possono recepire le norme ISO o essere emanate singolarmente. A prescindere dalla scelta della Commissione, la norma viene adottata automaticamente a livello comunitario. In Italia prende il nome "UNI EN". Le norme italiane UNI, rilasciate indipendentemente dall'Ente italiano e dagli Enti Federati, sono valide solo sul

suolo italiano. Gli Enti Federati si distinguono per il settore di competenza, come ad esempio il Comitato Italiano Gas (CIG). Assieme alle Commissioni Tecniche ed esperti collaborano con UNI. Le norme ISO e IEC possono essere accolte dallo Stato singolo o dalla Commissione europea nel suo insieme rappresentativo. Nel primo caso, le indicazioni avrebbero potere di forza solo in Italia (UNI ISO). Nel secondo, invece, in tutti i Paesi Membri (UNI EN ISO).

L'Amministrazione di Standardizzazione Cinese (SAC) distingue le proprie norme in:

- GB (Guobiao, 國標^T, 国标^S) indica lo standard nazionale obbligatorio,
- GB/T (Tujiàn, 推荐^T) si riferisce allo standard nazionale raccomandato,
- GB/Z illegale, di cui valenza non deve essere considerata dai produttori.

Le norme GB prevedono il rilascio del Certificato Cinese Obbligatorio (China Compulsory Certificate, CCC) e la marcatura “CCC” obbligatoria sul prodotto interessato. La norma non copre tutti gli ambiti di produzione. Alcuni prodotti sottoposti alla marcatura CCC sono gli apparecchi elettrici, i veicoli a motore e le parti di sicurezza, i giocattoli, ecc. Le norme GB o GB/T possono basarsi sullo standard designato dall'Organizzazione Internazionale per la Standardizzazione (ISO) e/o dalla Commissione Internazionale Elettrotecnica (IEC). In particolare, la norma GB/T 11048-2008 corrisponde a quanto indicato dalla norma ISO 11092:1993 con lievi differenze.

Il produttore dei guanti in ossido di grafene è di origine cinese. Si presume abbia scelto di convalidare la performance dei propri prodotti non solo da norme americane, internazionali ed europee, ma anche da quella cinese. Il motivo di tale decisione è ignoto e irrilevante. La presenza di procedure, provenienti da organi di normazione diversi, garantisce un controllo superiore della qualità del guanto.

La ricerca non ha permesso la consultazione della norma cinese. A causa della difficoltà riscontrata, si è preferito attenersi alla norma ISO 11092:1993, indicando (ove possibile) le differenze modifiche apportate dalla norma cinese GB/T 11048-2008.

La norma ISO 11092:1993 “Tessili - Effetti fisiologici - Misurazione della resistenza termica e al vapore d’acqua in condizioni stazionarie (prova della piastra calda traspirante)” (International Organization for Standardization - ISO, ISO 11092:1993 - Textiles - Physiological effects - Measurement of thermal and water-vapour resistance under steady-state conditions (sweating guarded-hotplate test), 1993) istituisce due metodi per la misurazione della resistenza termica e al vapore d’acqua di tessuti a condizioni stazionarie, in cui tutti i parametri sono costanti. Viene applicata ai tessuti, film, rivestimenti e pelli, impiegati nel vestiario e per prodotti in tessuto o in tessuto non tessuto (TNT). Anche in questo caso non è stato possibile pervenire la seguente norma internazionale. Si è deciso, quindi, di esaminare la norma europea EN 31092:1993 “Tessili - Effetti fisiologici - Misurazione della resistenza termica e al vapore d’acqua in condizioni stazionarie (prova della piastra calda traspirante)”. (European Committee for Standardization - CEN, BS EN 31092 - Textiles. Physiological effects. Measurement of thermal and water-vapour resistance under steady-state conditions (sweating guarded-hotplate test), 1994) La Commissione Europea per la Normalizzazione (CEN) ha accolto la norma internazionale ISO 11092 nella sua interezza senza alcuna alterazione.

Il produttore dei guanti protettivi in ossido di grafene ha determinato la trasmittanza termica del materiale costituente mediante il metodo di prova B della norma cinese GB/T 11048-2008. In relazione a quanto riferito precedentemente, l’analisi della tesi si basa sul metodo B della norma EN 31092, la quale rimanda alla corrispondente della GB/ 11048-2008, ossia alla ISO 11092.

Il metodo B è noto come il “metodo della piastra statica”. Viene messo sotto prova un campione di prova impermeabile all’acqua allo stato liquido e permeabile al vapore acqueo. Esso viene posto su una membrana, adagiata su una piastra dalla superficie porosa. La piastra è riscaldata elettricamente ed è alimentata con acqua. Il riscaldamento della piastra provoca l’evaporazione dell’acqua attraverso la membrana, e quindi il campione. La temperatura di riscaldamento, in aumento iniziale, raggiunge uno stato stazionario. Il produttore deve calcolare il tasso di evaporazione dell’acqua, che indica il flusso di calore richiesto per tenere costante la temperatura. Ottenuto il risultato, viene determinata la resistenza al vapore acqueo del campione di prova. L’applicazione di questa tecnica definisce la resistenza termica del guanto protettivo.

L'apparato di prova impiegato è costituito da:

- Misuratore di temperatura e di alimentazione dell'acqua. Si tratta di una piastra metallica quadrata con un'area di $0,04 \text{ m}^2$, fissata su un riscaldatore elettrico in metallo. La superficie della piastra metallica è particolarmente porosa, fattore indispensabile per la misurazione della resistenza del materiale al vapore acqueo. L'emissività (ϵ) della piastra, ossia la sua capacità di assorbire energia termica per irraggiarla all'esterno, deve superare lo 0,35 (a 20°C e con la lunghezza d'onda tra $1,8$ e $14 \text{ }\mu\text{m}$, un micrometro (μm) è uguale a 1×10^{-6} metri.). Il fascio delle onde elettromagnetiche, invisibile all'occhio umano, deve essere perpendicolare alla superficie della piastra e al fascio di onde di riflessione. Il blocco metallico del riscaldatore elettrico è legato al misuratore di temperatura attraverso due fori. I canali sono il punto di passaggio dell'acqua verso la piastra porosa. Il flusso dell'acqua è dosato da una buretta motorizzata. L'acqua deve scendere di $1,0$ millimetro al di sotto del livello della superficie della piastra. Essa viene preriscaldata precedentemente alla prova. Il misuratore di temperatura è dotato di un sensore mediante il quale la temperatura (T_m) viene mantenuta costante,
- Acqua distillata due volte e ribollita prima dell'uso in modo tale da non avere gas,
- Dispositivo di protezione termica con sensore per il controllo della temperatura. Esso è realizzato in materiale metallico con elevata conducibilità termica. Al suo interno sono presenti dei riscaldatori elettrici. La sua funzione è la riduzione di dispersione di calore ai lati e sul fondo della piastra di misurazione di temperatura, da cui dista solo $1,5$ millimetri. Il dispositivo di protezione può avere una propria piastra porosa e un sistema di dosaggio dell'acqua in modo tale da proteggere il complesso dall'umidità. La temperatura rilevata dal dispositivo di protezione deve essere uguale a quella della piastra metallica,
- Struttura di prova simile ad una recinzione nella quale sono integrati la piastra metallica e il dispositivo di protezione della piastra. La temperatura e il flusso d'aria sono regolati al suo interno. L'aria deve scorrere attraverso e parallelamente alla superficie della piastra metallica e del suo dispositivo di protezione. La velocità media del flusso d'aria (v_a) non deve superare $1 \pm 0,05$ m/s. La temperatura dell'aria (T_a) equivale a 20°C . Le particelle dell'aria

possono diventare disordinate, dando origine a piccole turbolenze. Il grado di turbolenza, ossia la variazione relativa della velocità dell'aria, deve essere compreso tra lo 0,03 e lo 0,07. Per questo motivo, esso viene misurato ad intervalli di circa 6 s in un arco temporale di 10 minuti,

- Campione.

Il campione si suddivide in diverse tipologie in base al suo spessore. I materiali con uno spessore inferiore a cinque millimetri (< 5 mm) devono coprire l'intera superficie della piastra di prova e del suo dispositivo di protezione. Il numero dei campioni è tre. Essi vengono sottoposti per dodici ore ad una temperatura (T_a) di 20°C e ad una umidità relativa di 65%. I materiali più spessi di cinque millimetri (> 5 mm) devono essere messi a prova diversa perché soggetti a perdita di calore o vapore d'acqua ai propri bordi. Essi vengono siti in un ambiente per ventiquattrore ad una temperatura (T_a) di 20°C e ad una umidità relativa di 65%. I materiali imbottiti o dallo spessore irregolare vengono testati in simultanea ad un campione indipendente. I campioni, tre di numero, vanno collocati su un telaio alla stessa altezza del campione singolo. Dei tre campioni vengono estratti due in quanto rappresentativi: un campione presenta una maggiore imbottitura al proprio centro, e viceversa l'altra.

La resistenza termica di un materiale indica la sua capacità di dissipare il calore. La resistenza termica permette il calcolo di trasmittanza termica. La trasmittanza termica è *“una misura della capacità del materiale [...] di trasmettere il calore attraverso di essa. Indica il tasso di flusso di calore che attraversa un materiale per unità di area e per differenza di temperatura.”* (Grilli M.L., Mancini R.M., Petrucci L., Stendardo S. (ENEA), Sintesi di Grafene e Ossido di Grafene (GO) mediante metodi di esfoliazione chimica e ossidazione della grafite commerciale, 2016) Maggiore è il valore della trasmittanza, minore è l'isolamento termico della mano. Minore è la trasmittanza, più elevato è l'isolamento termico. La trasmittanza aumenta nei tessuti particolarmente fini. Essa subisce un aumento, qualora la conducibilità termica incrementi.

Nel calcolo della resistenza termica, la norma valuta anche lo strato d'aria che aderisce alla superficie del campione e le diverse costanti utili.

La resistenza termica (R_{ct}) è “*la differenza di temperatura ai due lati del campione, divisa per il flusso di calore risultante per unità di area nella direzione del gradiente di temperatura. Il flusso di calore secco può essere costituito da uno più componenti conduttivi, convettivi e radianti. La resistenza termica R_{ct} , espressa in m^2K/W , è una quantità specifica dei materiali tessili [...] che determina il flusso di calore secco attraverso una data area in risposta a condizioni stazionarie.*” (European Committee for Standardization - CEN, BS EN 31092 - Textiles. Physiological effects. Measurement of thermal and water-vapour resistance under steady-state conditions (sweating guarded-hotplate test), 1994)

La resistenza al vapore d’acqua (R_{et}) è “*la differenza di pressione del vapore d’acqua tra le due facce del campione, diviso per il flusso di calore evaporato risultato per unità di area nella direzione del gradiente di pressione. Il flusso di calore evaporativo può essere costituito sia da componenti diffusivi sia convettivi. La resistenza al vapore d’acqua R_{et} , espressa in m^2Pa/W [...] che determina il flusso di calore evaporato “latente” attraverso una data area in risposta ad un gradiente di pressione di vapore d’acqua costante.*” (European Committee for Standardization - CEN, BS EN 31092 - Textiles. Physiological effects. Measurement of thermal and water-vapour resistance under steady-state conditions (sweating guarded-hotplate test), 1994)

L’indice di permeabilità al vapore d’acqua (imt) è un valore adimensionale, ricavato mediante un’equazione specifica. L’indice rappresenta il rapporto tra la resistenza termica e la resistenza al vapore d’acqua di un determinato materiale. Il suo valore può essere 1 o 0. Lo zero suggerisce l’impermeabilità del tessuto al vapore d’acqua. Un materiale con il valore uno “*ha la resistenza termica e al vapore d’acqua uguali a quelle di uno strato d’aria dello stesso spessore*”. (European Committee for Standardization - CEN, BS EN 31092 - Textiles. Physiological effects. Measurement of thermal and water-vapour resistance under steady-state conditions (sweating guarded-hotplate test), 1994)

La permeabilità al vapore d’acqua (Wd) è una caratteristica intrinseca di un tessuto. Espresso in grammi per metro quadrato ora Pascal, è il risultato di una funzione, che ha come variabili la resistenza al vapore d’acqua e alla temperatura del

materiale. La permeabilità ha una unità di misura particolare, che indica la protrazione temporale del fenomeno.

Prima dell'esecuzione del test vengono determinati i valori della resistenza termica (R_{ct0}) e al vapore d'acqua (R_{et0}) a "piastra nuda". Tale procedimento è utile per la taratura della piastra di prova e per il mantenimento di una temperatura, pressione e velocità d'aria costanti.

In seguito alla calibrazione, i campioni vengono distesi con il lato interno sulla piastra di prova, al quale viene fissato mediante un nastro adesivo impermeabile al vapore d'acqua o un gancio in metallo. Sul campione viene eseguita una prova senza allungamento e una in tensione.

Si procede prima con il calcolo della resistenza termica (R_{ct}) del campione. La temperatura della piastra (T_m) viene innalzata a 35°C, mentre quella dell'aria dell'ambiente di prova (T_a) è di 20°C. L'umidità relativa (R.H.) è di 65%. La velocità del flusso d'aria (v_a) è di 1 m/s. Viene quindi posizionato il campione sulla piastra di prova in attesa del raggiungimento dello stato stazionario, in cui il valore T_m , T_a , R.H. e H sono costanti. Registrati i risultati, si procede con il calcolo della funzione:

$$R_{ct} = \frac{(T_m - T_a) \cdot A}{H - \Delta H_c} - R_{et0}$$

Fig. 47 - Calcolo della resistenza termica del campione

Dove

R_{ct} è la resistenza termica del materiale,

T_m è la temperatura della piastra (°C),

T_a è la temperatura dell'aria all'interno dell'ambiente di prova (°C),

A è l'area della superficie della piastra (m²).

H è la potenza riscaldante fornita alla piastra (W),

ΔH_c è la potenza termica per il calcolo di resistenza termica (W),

R_{ct0} è la (costante) resistenza termica dell'apparato (m²K/W).

La resistenza termica (R_{ct}) del materiale è la media aritmetica delle singole misurazioni.

Calcolata la resistenza termica, si valuta in seguito o singolarmente a sé, la resistenza al vapore d'acqua (R_{et}) del materiale. La superficie della piastra viene mantenuta umida mediante il rilascio di acqua, la quale evapora. Sulla piastra viene messa una membrana in cellophane liscia, permeabile al vapore d'acqua e impermeabile al flusso d'acqua liquida. Il suo spessore varia tra i 10 e i 50 μm . La membrana viene inumidita con acqua distillata e fissata sull'apparato di prova.

La temperatura della piastra (T_m) e dell'aria dell'ambiente di prova (T_a) sono di 35°C. L'umidità relativa (R.H.) viene abbassata a 40%. La velocità del flusso di aria (v_a) è pari a 1 m/s. Il campione viene quindi posizionato sulla membrana in attesa della stabilizzazione dei valori T_m , T_a , R.H. e H. Viene infine calcolata la resistenza al vapore d'acqua (R_{et}) del materiale.

$$R_{et} = \frac{(p_m - p_a) \cdot A}{H - \Delta H_e} - R_{et0}$$

Fig. 48 - Calcolo della resistenza al vapore d'acqua del campione

Dove

R_{et} è la resistenza al vapore d'acqua del materiale,

p_m è la pressione parziale del vapore d'acqua dell'aria dell'ambiente di prova alla temperatura T_a (Pa),

p_a è la pressione parziale del vapore d'acqua sulla superficie della piastra di prova alla temperatura T_m (Pa),

A è l'area della superficie della piastra (m^2),

H è la potenza riscaldante fornita alla piastra (W),

ΔH_e è la potenza termica per il calcolo di resistenza al vapore d'acqua (W),

R_{et0} è la (costante) resistenza al vapore d'acqua dell'apparato ($\text{m}^2\text{K}/\text{W}$).

La resistenza al vapore d'acqua (R_{ct}) del materiale è la media aritmetica delle singole misurazioni.

ΔH_c e ΔH_e sono termini correttivi della resistenza termica e al vapore d'acqua. Vengono calcolate durante la taratura della piastra "nuda".

ΔH_c è linearmente correlato alla differenza di temperatura tra la piastra e il suo dispositivo di protezione. È dato dalla seguente equazione:

$$\Delta H_c = a(T_m - T_s)$$

Dove

a è la pendenza della retta della potenza termica rispetto alla differenza di temperatura tra la piastra e il suo dispositivo di protezione,

T_m è la temperatura della piastra (°C),

T_s è la temperatura del dispositivo di protezione della piastra (°C).

In questo caso la piastra e il suo dispositivo di protezione sono rivestite con un materiale ad alto isolamento termico. La temperatura dell'aria (T_a) è di 20°C, mentre quella della piastra (T_m) è di 35°C. L'umidità relativa (R.H.) è di 65% e la velocità del flusso d'aria (v_a) di 1 m/s. A valori costanti, viene ricavata la resistenza termica della piastra nuda (R_{ct0}), ma senza isolante.

ΔH_e è il termine correttivo per la potenza termica:

$$\Delta H_e = b(T_m - T_s)$$

Dove

b è la pendenza della retta della potenza termica rispetto alla differenza di temperatura tra la piastra e il suo dispositivo di protezione,

T_m è la temperatura della piastra (°C),

T_s è la temperatura del dispositivo di protezione della piastra (°C).

La piastra è rivestita dalla membrana in cellophane ed è alimentata con acqua. Sia la piastra sia il suo dispositivo di protezione sono ricoperte di materiale isolante. La temperatura dell'aria (T_a), della piastra (T_m) e del dispositivo di protezione della piastra (T_s) sono di 35°C. L'umidità relativa (R.H.) è di 40% e il flusso d'aria (v_a) è di 1 m/s. Raggiunto lo stato stazionario, può essere misurata anche la resistenza al vapore d'acqua a piastra nuda (R_{et0}), ma rimosso l'isolante.

La norma cinese GB/T 11048-2008 non ha definito il metodo di prova in un modo meno esaustivo, con una minuscola sezione dedicata alla ripetibilità e alla riproducibilità del test con la piastra a condizioni stazionarie. I valori degli indici della norma ISO11092 (e quindi EN31092) sono superiori rispetto a quelli della GB/T 11048-2008. Tuttavia, lo strumento di prova è uguale in entrambi i metodi,

così come la sua temperatura (35°C). Anche la velocità del flusso d'aria non si differisce dall'internazionale ISO11092 (1 m/s).

L'agilità di movimento della mano dipende dalla densità del materiale del guanto protettivo, la quale è definita da un determinato calibro.

Calibro guanti

La destrezza di un guanto è definita dalla densità del materiale costituente. Quest'ultima è data dagli aghi di una macchina per maglieria distribuiti in 2,54 centimetri (equivalente ad un pollice inglese) di tessuto. Tale parametro è applicabile soltanto per i guanti privi di cuciture. Lo spessore dei fili utilizzati per la realizzazione dei guanti stabilisce il loro calibro. Maggiore è il calibro di un guanto, più fine è la maglia del tessuto e migliori sono la destrezza e la presa. I guanti con un calibro inferiore sono invece adatti alla protezione dal freddo e dal caldo, in quanto spessi. Sono inoltre ottimi per mansioni in cui la resistenza del guanto è importante.

Il calibro di un guanto rappresenta il livello di protezione da un determinato rischio meccanico. Esso è definito da un numero. I calibri maggiormente impiegati in industria variano dal numero 7 al numero 18. La resistenza del guanto, così come la sua destrezza, sono rappresentati in modo decrescente. Un guanto calibro 7 è infatti spesso, ideale per le lavorazioni in cui conta maggiormente la protezione rispetto alla destrezza della mano. Il calibro 18 indica invece un guanto fine e leggero. Il calibro dieci è un valore medio, ed è adatto per mansioni di manipolazione di lame e alimenti, come la macellazione ad esempio. (Legrand Marine, Che cos'è il calibro per guanti?, 2022)

Guanti in KyorenePro

I nuovi guanti emessi sul mercato sono realizzati in Kyorene, un “*marchio multiuso utilizzato per descrivere le tecnologie basate sul grafene di QS Safety, la fibra tessile a base di grafene prodotta da QS Safety, oltre a servire come nome per un’intera gamma di prodotti di guanti protettivi a base di grafene. [...] La fibra e i filati sono funzionalizzati e l’ossido di grafene è legato covalentemente*”. (Kyorene® - di QS Safety, Kyorene® di QS Safety - La fibra Kyorene® a base grafene)

Negli ultimi anni prende maggiormente piede la nuova tecnologia di dispositivi di protezione individuale (DPI), realizzata in fibra di grafene funzionalizzato, come ad esempio l’ossido di grafene (OG) o l’ossido di grafene ridotto (*rOG*). Viene quindi sfruttata la peculiarità del nuovo materiale, scoperto poco più due decenni fa, per incrementare l’efficacia, la sicurezza e l’ergonomia dei guanti protettivi, in particolare di quelli contro il rischio meccanico.

Caratteristiche e proprietà

Il filato dei nuovi guanti protettivi è costituito da una matrice in polietilene (PE) o di poliestere intrecciato ad una componente (1-2% circa) di derivati del grafene, quali ossido di grafene (OG).

Essi rispondono agli standard richiesti dalla norma europea, dalla American National Standards Institute (Istituto di Normalizzazione, ANSI) e dallo Standardization Administration of China (SAC, Guójiā Biāozhǔn Wěi, 中国国家标准化管理委员会). La gamma offerta copre una serie di rischi, tra cui il rischio meccanico, al freddo e al caldo. È opportuno sottolineare la presenza della marcatura EN ISO 21420 “Guanti di protezione- Requisiti generali e metodi di prova” che stabilisce i requisiti generali applicati a tutti i guanti protettivi.

Protezione meccanica

L'azienda produttrice offre una vasta gamma di dispositivi di protezione contro i rischi meccanici. La novità insita nella marcatura, la quale va oltre agli standard imposti dalla Commissione Europea per la Normalizzazione (CEN). I guanti in ossido di grafene sono testati anche con il metodo previsto dalla norma dell'ASTM International (American Society for Testing and Materials) F2992-15 (ANSI/ISEA 105-16).

I guanti protettivi devono rispondere ai requisiti principali di sicurezza definiti dalla norma apposita. La norma EN388 rimanda alla norma EN420 “Guanti di protezione - Requisiti generali e metodi di prova”, la quale è stata recentemente ritirata e sostituita dalla norma EN ISO 21420 “Guanti di protezione - Requisiti generali e metodi di prova”. Dal 1° ottobre 2020 i guanti devono sottostare ai nuovi standard introdotti.

I guanti protettivi offrono resistenza contro i rischi meccanici (abrasione, taglio, strappo e perforazione) previsti dalla norma EN388. La marcatura impone al produttore di realizzare guanti protettivi con un livello minimo in tutte le aree. In questo caso, l'azienda ha deciso di specializzare i propri guanti contro il rischio indotto dal taglio di lama e da abrasioni. Ciononostante, il prodotto risponde ai requisiti minimi per la resistenza allo strappo e alla perforazione.

I livelli di protezione al taglio sono sei, secondo la norma europea, e nove per la norma americana. Nel primo caso vengono distinti da una categoria alfabetica da A ad F, mentre nel secondo da numeri preceduti dalla lettera A. La norma EN388 basa la valutazione della resistenza del guanto al taglio di lama mediante due prove: Coupe Test e TDM-100 Cut Test. La norma ASTM F2992-15 prevede l'utilizzo del tomodinamometro TDM-100 con una differenza sostanziale. Il TDM-100 Cut Test è normato dalla ISO 13997 "Indumenti di protezione - Proprietà meccaniche - Determinazione della resistenza al taglio causato da oggetti taglienti".

Il Coupe Test valuta mediante un indice numero la lunghezza di taglio provocata da una lama circolare sul guanto. Il calcolo logaritmico associa un livello di protezione a una specifica tipologia di taglio di lama. Il TDM-100 Cut Test e TDM-100 misurano la forza applicata su una lama rettilinea mentre attraversa il materiale del guanto. La norma ISO13997 definisce la forza in Newton che la superficie del guanto riesce a trattenere prima di essere tagliato. La norma ASTM F2992-15 indica il carico equivalente in grammi a cui resiste il dispositivo di protezione individuale. Nonostante la norma europea e americana adoperano lo stesso strumento di prova, i valori finali espressi sono diversi. Un guanto marcato ISO13997 di resistenza 10N non può essere confrontato a parità di condizioni con un guanto marcato dall'ASTM F2992-15.

La resistenza meccanica dei guanti trattati è dovuta dall'aggiunta di polvere di ossido di grafene alla trama in nitrile e/o poliuretano. L'ossido di grafene è un derivato di grafene, che differisce per il suo carattere idrofilo e isolante. Il grafene è un materiale astio: tende ad isolarsi se in contatto con determinati matrici. Il risultato finale sarebbe un materiale caratterizzato da zone a maggiore concentrazione di grafene e zone totalmente vuote. Si tratterebbe di un ulteriore rischio per il lavoratore, in quanto egli potrebbe subire un trauma meccanico in un'area priva di protezione. A causa di questo motivo, e per la facilità di deposizione dei derivati del grafene, si preferisce adoperare un'alternativa tanto valida.

Il modulo di Young, il carico di rottura e l'area di superficie rendono il grafene e i suoi derivati esaltano le proprietà meccaniche del guanto protettivo. I polimeri

rafforzati con ossido di grafene e i derivati del grafene traggono proprietà meccaniche peculiari.

L'aggiunta di solo 0,1% wt di ossido di grafene a un film di poliuretano incrementa il suo carico di rottura da 42,4 a 49,3 MPa (10^7 Pa). (Andrew T. Smith, Anna Marie LaChance, Songshan Zeng, Bin Liu, Luyi Sun. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites., 2019) A parità di quantità, il modulo di Young può raggiungere valori quali 30,15 MPa (Baskakov, S.A.; Baskakova, Y.V.; Dvoretzkaya, E.V.; Krasnikova, S.S.; Lesnichaya, V.A.; Shulga, Y.M.; Gutsev, G.L., Mechanical and Water Absorption Properties of Waterborne Polyurethane/ Graphene Oxide Composites., 2023). Il carico di rottura alto indica che il guanto in ossido di grafene resiste ad un'alta forza applicata su di esso. La sua deformazione pertanto non è facile da eseguire. Il modulo di Young, ossia il rapporto tra la tensione e la deformazione del materiale, suggerisce la difficoltà di indurre dei danni elastici al guanto rafforzato in ossido di grafene. I dati scientifici relativamente all'interazione tra l'ossido di grafene e nitrile sono carenti. Emerge però una correlazione tra il grado di ossidazione del grafene e la sua proprietà meccanica. Un foglio maggiormente ossidato conserva ottima resistenza a sollecitazioni fisiche esterne. Nonostante il modulo di Young e il carico di rottura dei derivati in grafene siano inferiori rispetto al loro precursore, essi si mostrano comunque favorevoli per impieghi come materiale rafforzante. I guanti analizzati hanno una vasta applicazione industriale, soprattutto in ambiti "pesanti", in cui viene richiesto un alto grado di protezione delle mani. Guanti rientranti nelle categorie superiori sono particolarmente adatti alla manipolazione di lamiera metalliche, lavorazione dell'acciaio inossidabile, edilizia, cernita ed estrusione delle plastiche.

I guanti protettivi sono inoltre testati per la resistenza all'abrasione mediante il procedimento descritto dalla norma EN ISO 12947-1:2000 "Tessili - Determinazione della resistenza all'abrasione dei tessuti con il metodo Martindale - Apparecchiatura Martindale per la prova di abrasione". Sul tessuto agisce la macchina di Martindale, che riproduce la figura di Lissajous grazie ad un moto ciclico. Il guanto viene sfregato con una pressione agente sulla macchina di $9,0 \pm 0,2$ kPa ($= 0,9 \pm 0,2 \times 10^3$ Pa). La norma EN388 classifica i quattro livelli di protezione in base al numero di sfregamenti massimo oltre al quale avviene la

rottura del materiale. Il livello minimo è rappresentato da cento sfregamenti, mentre il massimo da oltre ottomila. La letteratura scientifica non ha ancora preso in esame la resistenza all'abrasione di materiale in nitrile e/o poliuretano rafforzato con ossido di grafene (D. Mohottia, 2022). Analizzando ricerche inerenti all'abrasione condotta su cemento con ossido di grafene, si può dedurre che l'aggiunta di tale rafforzante ad un materiale aumenta la sua resistenza all'abrasione. Il cemento rafforzato è stato controllato periodicamente. Il valore della sua resistenza è superiore rispetto al campione di prova privo di ossido di grafene. La resistenza diminuisce con il tempo, fenomeno comprensibile vista l'usura a cui è sottoposto il cemento. Ciononostante, esso continua a mostrare proprietà meccaniche adatte a resistere a sollecitazioni abrasive esterne. Di conseguenza, si ipotizza che i guanti protettivi in ossido di grafene possano proteggere il lavoratore da elementi meccanici autori di escoriazione.

Quanto riferito precedentemente, i dispositivi di protezione individuale garantiscono il livello minimo di protezione contro lo strappo e la perforazione. La resistenza allo strappo è data dalla forza (in Newton) applicata che genera la rottura del materiale. La resistenza alla perforazione indica la forza (in Newton) agente su un punteruolo standard che provoca un foro nel tessuto. In entrambi i casi i livelli sono quattro. I guanti protettivi analizzati sono adatti per resistere ad uno strappo indotto da una forza di 10 Newton e ad una perforazione da parte di un punteruolo agente con una forza di 20 Newton. I valori sono i minimi indispensabili. Nonostante l'ossido di grafene presenti un alto carico di rottura e un modulo di Young superiore all'acciaio, esso è molto flessibile (Philippe Poulina, Rouhollah Jalilib, Wilfrid Neria, Frédéric Nalleta, Thibaut Divouxa, Annie Colina, Seyed Hamed Aboutalebic, Gordon Wallaceb, and Cécile Zakri, Superflexibility of graphene oxide, 2016). È stato notato come la massa e la distribuzione dei gruppi funzionali aumentano l'elasticità del foglio in ossido di grafene (Z.M. Xia, C.G. Wang, H.F. Tan, Strain-dependent elastic properties of graphene oxide and its composite, 2018). Il tessuto in ossido di grafene dovrebbe essere tenace, ossia capace di assorbire energia elastica prima di subire una rottura. I materiali a bassa densità hanno un comportamento altamente elastico. Il fatto che i guanti analizzati siano molto resistenti all'abrasione e al taglio, anziché allo strappo e alla perforazione, induce a pensare che abbiano una densità elevata di ossido di grafene e nitrile e/o poliuretano. Si crede che tale scelta sia intenzionale per incrementare

la resistenza del guanto al rischio dell'abrasione e taglio specifici. Alcune tipologie di guanti non sono adatte alla protezione allo strappo. Si ipotizza che un guanto meno resistente alla trazione presenta minore rischio di esser trascinato da parti mobili a causa della sua rigidità.

I guanti protettivi hanno un calibro che varia dal numero 13 al numero 18. Si tratta di guanti particolarmente leggeri, che offrono una grande destrezza, presa e sensibilità sulle punte delle dita. Alcuni prodotti sono infatti adatti per l'uso di display touch-screen. Un guanto dal calibro 13 e 15 presentano una densità maggiore rispetto ad uno calibro 18. Sono infatti destinati alla protezione contro il taglio di lama dei livelli sei livelli della gamma Kyorene e dei livelli D, E, F della serie Kyorene Pro. I livelli D, E ed F indicano 15, 22 e 30 Newton di forza applicata alla lama prima del taglio del guanto. I guanti rientrano infine nella classifica del taglio americana. La norma americana ASTM F2292-15 stabilisce il carico in grammi massimo che il guanto può tollerare prima di essere tagliato. Il valore minimo è il taglio A1 di 200-499 grammi, mentre il massimo A9 di 6000+ grammi. I guanti della linea Kyorene hanno una resistenza al taglio da A1 all'A6. I guanti Kyorene Pro sono più resistenti, in quanto marcati da A3 ad A9. I guanti dal calibro 18, ossia i più fini, sono quelli più comuni della linea Kyorene Pro in ossido di grafene. Da qui si deduce che una effimera quantità di riempitivo in grafene rende un guanto di calibro superiore più resistente ai rischi meccanici rispetto ad uno in calibro inferiore privo di ossido di grafene.

La destrezza del guanto, ossia l'agilità delle mani con cui il lavoratore svolge le proprie mansioni, è pari a 5, il massimo livello di prestazione. Il test analizza la destrezza della presa del lavoratore con indosso i guanti. Un esaminatore deve raccogliere una serie di puntali in acciaio dalla circonferenza diversa e riporre loro su un piano piatto. Il livello di destrezza numero 5 corrisponde alla presa di un puntale dal diametro cinque millimetri. È chiaro come i guanti analizzati offrano contemporaneamente un'elevata protezione ai rischi meccanici e un'ottima agilità al lavoratore. Il comfort della presa non è compromesso da parti protettive del guanto ingombranti o pesanti. La trama in poliuretano o nitrile è rafforzata da una limitata percentuale di ossido di grafene, il quale mostra vantaggi anche in quantità esigue.

Protezione termica

Il dispositivo di protezione individuale è dedicato alla protezione sia dal freddo sia dal caldo. Sono infatti marcati EN511 “Guanti contro il freddo” e EN407 “Guanti di protezione per il calore e le fiamme”. La norma EN511 valuta la resistenza di un guanto al freddo convettivo, da contatto e alla penetrazione dell’acqua. La norma EN407 indica i livelli di protezione contro l’esposizione a fiamma, il calore da contatto, convettivo e radiante, piccole gocce e grandi quantità di metallo fuso. Ciascun rischio (tranne la penetrazione all’acqua) è suddiviso in quattro livelli. La permeabilità all’acqua è data dal superamento del guanto all’immersione prolungata in acqua. La resistenza al freddo è un indice di resistenza termica di un guanto in condizioni fino a -50°C. La resistenza al calore viene invece misurata in secondi di isolamento termico da un fenomeno termico. La resistenza al metallo fuso è indicata dalla quantità in grammi che il guanto riesce a sopportare prima di subire gravi danni fisici.

La maggior parte dei guanti Kyorene e Kyorene Pro sono hanno il livello 1 di protezione dal caldo di contatto. Proteggono la mano del lavoratore da un corpo di 100°C per quindici secondi prima che egli senta il caldo. Un guanto (K01-403RT) è resistente al freddo da contatto (livello 2). Nel primo caso, il guanto viene posto su un dispositivo metallico riscaldato alla temperatura di prova. La resistenza al caldo da contatto è cronometrata e stabilita da un sensore fissato all’estremità opposta del materiale. Nel secondo caso, il campione può essere sovrastato da una piastra fredda (metodo a due piastre) o posto scoperto su una singola piastra fredda di base (metodo a piastra singola). Le variazioni di temperatura vengono registrate da sensori di rilevazione cronometrati. Il livello di protezione da caldo e freddo per contatto è bassa a causa della densità e della composizione del guanto. Il materiale costituente non è particolarmente denso e ha uno spessore ridotto. Entrambi i fattori diminuiscono l’isolamento termico ai due lati del guanto. Il calore in uscita e in entrata attraversa con una certa facilità il tessuto. L’ossido di grafene presenta infatti un elevato grado di conducibilità termica.

La resistenza termica del guanto è valutata dalla norma cinese GB/T 11048-2008. Un campione viene posto su un disco metallico metallico riscaldato e alimentato con acqua. Il riscaldamento della piastra provoca l’evaporazione dell’acqua attraverso la membrana, e quindi il campione. Lo scopo del metodo è lo

stabilimento dei coefficienti di resistenza termica (Ret) e di resistenza al vapore d'acqua (Rec). La resistenza termica indica la capacità del materiale a trattenere il calore ai suoi due lati. Tale proprietà intrinseca permette il calcolo della trasmittanza termica, ossia *“una misura della capacità del materiale [...] di trasmettere il calore attraverso di essa. Indica il tasso di flusso di calore che attraversa un materiale per unità di area e per differenza di temperatura.”* (Lucibello, Serena. «Trasmittanza Termica». ENEA - Dipartimento Unità per l'efficienza energetica, 15 ottobre 2019) Maggiore è il valore della trasmittanza, minore è l'isolamento termico della mano. Minore è la trasmittanza, più elevato è l'isolamento termico. La trasmittanza aumenta nei tessuti particolarmente fini. Essa subisce un aumento, qualora la conducibilità termica incrementi. L'elevata trasmittanza termica del materiale Kyorene e Kyorene Pro è influenzata dalla presenza di ossido di grafene nella trama. Uno studio teorico relativo al trasferimento di calore attraverso film in ossido di grafene, preparato secondo il metodo semplificato Hummers, correla il grado di ossidazione del grafene e i difetti della sua struttura planare al trasferimento termico interfacciale. Il film deve essere dato da un singolo strato in ossido di grafene perché la sovrapposizione di fogli, la loro distanze e conformazione riducono la trasmissione del calore. Un singolo strato in ossido di grafene ha una conducibilità termica superiore rispetto alla sua specie chimica a più strati. Le irregolarità superficiali facilitano il passaggio di fononi. Il fonone è una quasi-particella che descrive la quantità di onde sonore (vibrazioni) che si propagano all'interno di una nanostruttura dal reticolo cristallino rigido. La quantità di onde sonore è definita dal quanto. La vibrazione è un'oscillazione meccanica. Le mansioni del lavoratore sono azioni meccaniche che causano oscillazioni. Quest'ultime sono raffigurate dalla propagazione dei fononi, i quali possono attraversare il guanto in ossido di grafene oppure essere dispersi. In questo caso i fononi, anziché rimbalzare indietro verso il piano della mano, sono diretti su una traiettoria esterna al piano originale. La dispersione del fotone può ridurre in alcuni casi la conducibilità termica. Si presume che la presenza di più strati in ossido di grafene conferirebbe più difetti, aumentando la dispersione dei fononi. Un singolo strato in ossido di grafene avrebbe un numero di irregolarità limitato e più semplice da controllare. Di conseguenza, la conducibilità termica sarebbe in parte favorita, nonostante il fenomeno della dispersione fononica. La conducibilità termica indica la capacità di un materiale di condurre calore per conduzione. La conduzione è un fenomeno di passaggio di calore da un corpo (solido, liquido,

aeriforme) con temperatura maggiore a un corpo a temperatura minore. I guanti in Kyorene e Kyorene Pro facilitano il trasferimento del calore della mano all'ambiente esterno. Tale caratteristica è indispensabile per la confortevolezza del lavoratore. Le azioni meccaniche e il lavoro aumentano il calore generato dal lavoratore. Il calore induce un rialzamento della temperatura del corpo, il quale risponde a tale variazione termica mediante la sudorazione. La mano, in particolare il palmo, è una delle zone a maggiore secrezione sudorifera. Un eventuale accumulo di sudore può creare un habitat prolifico per specie patogene, originare patologie cutanee (quali infezioni) e influenzare negativamente la performance del lavoratore. Oltre a costituire una barriera efficiente, la regolazione termica del guanto definisce la sua ergonomia.

Protezione elettrostatica

Il guanto 00-102 ha proprietà elettrostatiche ed è marcato dall'apposita norma EN16350 "Guanti di protezione - Proprietà elettrostatiche". Il campione di prova viene collocato tra elettrodi e percorso da corrente elettrica. La sua resistività verticale, ossia la tendenza di un materiale lungo un metro e di sezione di un metro quadrato a opporre resistenza al flusso di corrente elettrica. Un isolante ha una resistività elettrica alta, mentre i conduttori un valore basso.

Il produttore dichiara di aver sottoposto a prova il proprio guanto a condizioni di temperatura di $23\pm 3^{\circ}\text{C}$ e ad un'umidità relativa di $25\pm 3\%$. La resistività del palmo della mano, ricoperto dal dispositivo di protezione individuale, è pari a $1,15 \times 10^6$ Ohm. L'esaminatore valuta anche la resistività del dorso della mano, che corrisponde a $4,48 \times 10^4$ Ohm. I risultati sono inferiori a 1×10^8 stabilito dalla norma EN16350. Di conseguenza, si deduce che il guanto ha una funzione di dissipazione di energia elettrica statica in entrata dall'ambiente esterno. A differenza del grafene, noto conduttore elettrico, l'ossido di grafene funge da isolante o semiconduttore. La sintesi dell'ossido di grafene prevede l'impiego di ossidanti forti, come il permanganato di potassio (KMnO_4). L'ossidazione del grafene arreca danni strutturali al piano basale, riducendo la sua conduttività elettrica. Il comportamento isolante e da semiconduttore sono oggetto di studio per comprendere l'applicazione dell'ossido di grafene nell'industria. Gli studi hanno rilevato l'influenza dei gruppi ossidrilici e delle discrepanze cristalline sulla ridotta conducibilità termica, motivo per cui l'ossido di grafene viene ridotto. L'ossido di grafene ridotto è la controparte che recupera le proprietà elettrotermiche del grafene.

Protezione batterica

I guanti analizzati proteggono il lavoratore da specie batteriche patogene grazie alla proprietà batteriostatica dell'ossido di grafene. Il produttore ha eseguito una prova secondo la norma statunitense ASTM E2149-13A per comprendere il comportamento della fibra al contatto con batteri, come lo *Staphylococcus Aureus*, l'*Escherichia Coli* (E. Coli) e la *Candida Albicans*. Il metodo americano determina l'attività antimicrobica del materiale in condizioni di contatto dinamico tra esso e la specie batterica. Tre campioni vengono testati simultaneamente. Uno contiene soltanto l'agente antimicrobico, il secondo il materiale trattato e il terzo il materiale non trattato "di controllo". In questo caso specifico, l'agente antimicrobico è presentato dall'ossido di grafene, il materiale trattato dall'insieme del guanto in poliuretano o nitrile con ossido di grafene, e il campione di controllo da matrice poliuretana o in nitrile senza rinforzante. Le tre provette vengono agitate nell'apposita macchina a temperatura ambiente per un'ora. Ciascun campione viene suddiviso in tre unità, ciascuna coltivata in piastra con agar. Vengono quindi contate le unità formanti colonie (CFU) dei batteri disposti su un grammo di tessuto. I risultati ottenuti rilevano l'efficacia dell'agente antimicrobico, e quindi del substrato di prova rispetto all'inoculo. Si comprende quindi se l'agente antimicrobico riduce la quantità di batteri sulla propria superficie rispetto al campione non trattato o all'inoculo con semplice ossido di grafene. La norma americana standardizza soltanto la conta di unità formanti colonie (CFU) dell'*Escherichia Coli*. Tuttavia, il produttore può esaminare altre tipologie batteriche, aumentando il tempo di contatto da un'ora a quanto necessario. I guanti in Kyorene e Kyorene Pro inibisce la replicazione dello *Staphylococcus Aureus* di 97,5%, dell'*Escherichia Coli* del 98,8% e della *Candida Albicans* del 98,1% già dal primo utilizzo. Il produttore ha ripetuto la prova prevista dalla ASTM E2149-13A dopo cinquanta cicli di usura e di lavaggio del guanto. I risultati sono sorprendenti perché il dispositivo di protezione individuale conserva le proprietà batteriostatiche. Anche dopo cinquanta lavaggi, lo *Staphylococcus Aureus*, l'*Escherichia Coli* e la *Candida Albicans* vengono ridotti rispettivamente dell'84,7%, del 98,0% e del 73,9%.

La tossicità dell'ossido di grafene nei confronti dell'*Escherichia Coli* e dello *Staphylococcus Aureus* è correlata alla sua struttura del reticolato cristallino. La membrana cellulare batterica subisce danni fisici, qualora entri in contatto con le

estremità affilate del film in ossido di grafene. La presenza di gruppi funzionali rende la struttura molecolare dell'ossido di grafene rispetto a quella liscia del suo precursore in grafene. L'azione antibatterica dell'ossido di grafene dipende dal grado di ossidazione, quindi dalla quantità di gruppi ossidrilici sulle sue estremità. L'ossido di grafene colpisce sia batteri Gram positivi (Gram+) sia Gram negativi (Gram-). È ancora sconosciuto, se agisce in modo più forte nei confronti di una tipologia batterica, anziché un'altra.

L'Escherichia coli un batterio Gram-negativo. L'Escherichia coli si ambienta nell'intestino di uccelli e mammiferi (uomo incluso), dove gioca un ruolo fondamentale nella digestione degli alimenti. Si sviluppa ad una temperatura di 44,5°C circa, non presenta spore e sopravvive sia in presenza di ossigeno (aerobico) sia in sua assenza (anaerobico facoltativo). La spora è una forma cellulare di difficile rimozione, in quanto rappresenta una forma di resistenza e sopravvivenza del batterio anche in ambienti avversi. L'esposizione ad Escherichia coli può provocare infezioni all'apparato urinario (UTI), meningite, gastroenteriti, insufficienza renale, ecc. La sua pericolosità è dovuta in parte ai diversi serotipi (171), ognuno con il proprio antigene. L'antigene è una molecola riconosciuta estranea o pericolosa dal sistema immunitario. Il corpo umano può non avere sviluppato anticorpi contro l'antigene dell'Escherichia coli, per cui la risposta del sistema immunitario può essere insufficiente, se non integrato da cure mediche specifiche, o particolarmente forte, come lo sviluppo di sintomi che possono deteriorare la condizione della persona colpita. È importante sottolineare che molti serotipi di Escherichia coli sono colpiti in modo efficace dall'antibiotico. Essendo un batterio Gram-negativo, la sua parete cellulare è povera di peptidoglicano (5%). Tale composto polisaccaridico è essenziale per la struttura e il mantenimento dell'omeostasi cellulare del batterio. Un sottile strato di peptidoglicano non solo trattiene le colorazioni cristalvioletto, ma può essere bersagliato assai più facilmente da antibiotici, rispetto ai batteri Gram-negativi. L'Escherichia coli si trasmette attraverso acqua e alimenti contaminati privi di cottura o cotti in malo modo. Si deduce che l'Istituto di Normazione Americano abbia scelto di analizzare nel seguente test l'Escherichia coli per le sue caratteristiche e per il suo comune riscontro.

Lo *Staphylococcus Aureus* è un batterio Gram-positivo sotto forma di grappolo. È aerobio e asporigeno: predilige gli habitat privi di ossigeno e non genera spore. Fa parte del microbioma umano. Si sedimenta in colonie nel tratto respiratorio superiore e sulla cute. Lo stafilococco è solitamente un microbo commensale. Esso interagisce con il corpo umano senza arrecare ad esso un danno. In alcuni casi, può però dimostrarsi un patogeno opportunistico. Può agire nel suo favore a discapito del tessuto, dell'organo e dell'area colonizzata. È fattore di infezioni cutanee e patologie legate all'apparato scheletrico, respiratorio, urinario e del sistema nervoso centrale. Può essere trasmesso via alimenti e oggetti contaminati, contatto diretto o per via aerea (aerosol, starnuto, tosse). La sua debellazione con antibiotici è difficile a causa della spessa parete in peptidoglicano e della sua forte virulenza, ovvero capacità di abbattere il sistema immunitario dell'ospite, di colpire il bersaglio e di moltiplicarsi al suo interno con conseguenti danni.

La *Candida Albicans* è un lievito saprofito. È una cellula eucariotica appartenente al regno dei funghi che si nutre di materia organica morta o in decomposizione. Gli eucarioti sono organismi dotati di nucleo cellulare. La *Candida Albicans* risiede comunemente nel cavo orale, nel tratto gastrointestinale e nella vagina. La sua funzione principale è legata alla fermentazione, e quindi alla digestione, degli zuccheri. Simile allo stafilococco aureo, la *candida albicans* convive in simbiosi con l'organismo allo stato di equilibrio. Essa contribuisce al benessere del corpo. Ciononostante, in condizioni di alterazione, quali stress, diventa un opportunistico. Provoca infatti infezioni vaginali (candidosi o vaginite), del cavo orale (mughetto), della cute e del sangue (candidemia). Va trattata con farmaci antifungini. Viene trasmessa per contatto con materiale intimo (asciugamano o biancheria infetta) o attraverso rapporti sessuali.

Protezione contro i raggi UV

I guanti in ossido di grafene proteggono il lavoro dall'incursione dei raggi ultravioletti (UV). La lunghezza d'onda di questo tipo di raggi oscilla tra i 100 e i 400 nanometri, ossia tra la luce visibile e le radiazioni ionizzanti. La SUVA, l'assicurazione sociale contro l'infortuni più antica della Svizzera, tripartisce i raggi ultravioletti in base alla loro lunghezza d'onda: UV-A (315-400 nanometri), UV-B (280-315 nanometri), UV-C (100-280 nanometri). (SUVA, Raggi UV: invisibili, ma reali) Le prime due categorie, UV-A e UV-B, sono responsabili dell'invecchiamento e di patologie tumorali cutanee. I lavoratori maggiormente sottoposti al rischio di sviluppo di danni alla pelle fanno parte del comparto di saldatura, disinfezione mediante raggi gamma, elettrotecnica, ecc. Le radiazioni elettromagnetiche ultraviolette più vicine alla lunghezza d'onda dei raggi X possiedono proprietà ionizzanti. Colpiscono il DNA della persona, generando modificazioni e talvolta radicali liberi. In questo caso l'ossido di grafene sarebbe un'ottima soluzione per la prevenzione di malattie legate alla pelle.

L'ibridazione degli atomi di carbonio (sp^2) del lattice in grafene, i legami pi-greco e gli orbitali p non ibridati influenzano lo spettro di assorbimento dell'ossido di grafene. Alcuni orbitali sono a maggiore energia rispetto all'altro, permettendo il salto dei fotoni da un orbitale a maggiore energia a uno a minore. Il guanto viene attraversato dai raggi ultravioletti, che si propagano al suo interno. L'energia delle radiazioni può essere assorbita, dispersa o riflessa dal guanto stesso. Il coefficiente di assorbimento, noto come coefficiente di attenuazione lineare, indica la quantità di luce, suono, particelle o energia può penetrare all'interno di un materiale. Un coefficiente elevato suggerisce un assorbimento totale di fotoni, la quantità (quanto) dell'energia della radiazione elettromagnetica. Al contrario, i corpi con un basso coefficiente di assorbimento sono attraversati totalmente (o quasi) dalla luce. Lo spettro di assorbimento dell'ossido di grafene è di circa 230 nanometri. L'ossido di grafene assorbe quindi radiazioni di una lunghezza d'onda assimilabile ai raggi ultravioletti. Un elevato grado di ossidazione, come quello nell'ossido di grafene preparato con il metodo Hummers modificato, aumenta il suo spettro di assorbimento a 300 nanometri. Un elettrone di un orbitale di non legame viene promosso all'orbitale di antilegame a minore energia. Questo è possibile grazie all'assorbimento dei fotoni. (Maneesai, Keerati; Silakaew, Kanyapak; Khammahong, Sunisar; Phrompet, Chaiwat; Sriwong, Chaval; Thanachayanont,

Chanchana; Ruttanapun, Chesta, Temperature-dependent electrical transport, Hall effect, and Seebeck properties of bulk chemically reduced graphene oxide with bipolar charge carrier materials, March 2023)

Composizione chimica

La matrice del guanto è in poliuretano o in nitrile, due componenti diffuse nel mercato dei dispositivi di protezione individuale. Il poliuretano (PU) è un polimero uretanico, usato dalla produzione di giocattoli a rivestimenti di fabbricati. La scelta di questo materiale insita nelle sue proprietà, come l'elevata destrezza e leggerezza. L'avvolgimento della mano è simile a una seconda pelle. Il guanto in poliuretano non traspira ed è altamente resistente ad abrasioni e tagli. L'impiego dei guanti in poliuretano deve limitare l'esposizione a sostanze oleose e umide, fattori che ne influenzano la performance. Questo tipo di dispositivo di protezione individuale permette al lavoratore di svolgere mansioni manuali con la massima agilità senza perdere una protezione da rischi meccanici. Il nitrile è un composto organico (azotato) impiegato in particolare per la gomma nitrilica. Quest'ultima è nota per essere la base di guanti da laboratorio/medici e industriali. I guanti in nitrile offrono una resistenza meccanica, soprattutto alla perforazione, e chimica eccelse. Sono infatti resistenti a sostanze, quali olio e idrocarburi. Sono particolarmente ergonomici: hanno una grande destrezza. Le proprietà sopra citate sono incrementate dall'aggiunta di ossido di grafene nella matrice. Le componenti sono legate tra di loro grazie alla presenza di gruppi funzionali sul lattice del grafene.

La fibra dei guanti Kyorene risponde ai requisiti previsti dallo STANDARD 100 OEKO-TEX. La norma stabilisce i requisiti, il metodo di prova e i valori a cui si devono attenere i materiali tessili. In base alla loro destinazione, i tessuti vengono classificati in tre categorie. In particolare, i guanti protettivi appartengono alla classe II in quanto componente a diretto contatto con la pelle. I produttori di questo tipo di dispositivo devono garantire la loro omologazione alle indicazioni degli allegati XVII e XIV del Regolamento (CE) numero 1907/2006 REACH, della lista SVHC (Substance of Very High Concern) del medesimo regolamento e dell'atto di miglioramento della sicurezza del prodotto del consumatore (Consumer Product Safety Improvement Act, CPSIA). Studi scientifici hanno evidenziato la dannosità delle specie chimiche riportate in ciascun documento. Le autorità evitano e/o limitano l'uso di particolari componenti in materiali specifici.

L'azienda QS Safety è stata sottoposta a procedure di regolazione, controlli e adeguamento secondo parametri distinti per garantire la sicurezza della cute del lavoratore. La matrice risponde ai limiti normati e all'assenza di sostanze vietate categoricamente.

Pulizia

I guanti devono essere puliti a secco o a livello industriale con detersivi delicati ad una temperatura compresa tra i 40° e i 60°C. È importante evitare l'ausilio di candeggina, ammorbidente o di prodotti ossidanti. Bisogna porre attenzione sull'asciugatura, in quanto il tessuto potrebbe infeltrirsi, e quindi deteriorare la propria performance. La temperatura di questo processo non deve superare i 70°C.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I dati rilevati dallo studio evidenziano l'elevata protezione dei guanti in ossido di grafene dai rischi meccanici, soprattutto contro l'abrasione e il taglio di lama. In particolare, i guanti in Kyorene sono normati duplicemente dalla norma europea EN388 e dallo standard statunitense ASTM F2992-15. Il produttore ha valutato la resistenza del proprio materiale al taglio di lama mediante due valutazioni, dimostrando una protezione superiore rispetto ai guanti comunemente in dotazione.

La norma europea EN388 rimanda a quella internazionale ISO13997 per la resistenza al taglio di lama per materiali particolarmente robusti, come il Kyorene. Tale standard prevede, in modo simile all'ASTM F2992-15, l'uso del tocodinamometro per l'esecuzione della prova di taglio. Un campione viene attraversato da una lama su cui viene applicata una determinata forza. Nonostante l'apparente similitudine dei due test, i risultati ottenuti si differiscono perché il calcolo si basa su due passaggi matematici diversi. La norma EN388 delinea sei livelli di protezione, espressi mediante il Newton. L'ASTM F2922-15 raffigura invece nove livelli di resistenza al taglio, determinati dalla massa (in grammi) applicabile sul tessuto fino al suo taglio. La scala europea oscilla da un minimo di 2-5 Newton a 30+ Newton. Il range statunitense varia da almeno 200 a 6000+ grammi forza. I livelli europei sono definiti da una lettera alfabetica (da A ad F), mentre quelli statunitensi da un numero (da 1 a 9) preceduto dalla lettera A.

È importante sottolineare l'impossibilità di confrontare i livelli europei a parità di condizione con quelli americani. Il dispositivo di protezione individuale deve essere testato attraverso i due metodi diversi per poter esprimere il proprio livello di performance. QS Safety offre una vasta gamma di guanti di tutte le classifiche: da un minimo A/A1 al massimo F o A6, A7, A8, A9. È comprensibile l'elevata protezione conferita al lavoratore e garantita non solo da una, bensì da due valutazioni diverse.

Contemporaneamente alla resistenza meccanica il materiale dimostra un efficace scambio termico ai suoi due lati tra la mano del lavoratore e l'ambiente esterno. Tale caratteristica, in combinazione con la proprietà batterio-statica, aumenta notevolmente il comfort della persona. L'esecuzione di mansioni induce l'aumento di temperatura del corpo, e quindi una eventuale sudorazione. Il palmo rappresenta una delle zone a maggiore secrezione delle ghiandole sudoripare, diventando un

habitat ideale per specie batteriche patogene. L'umidità e il sudore impediscono l'agilità della mano, ponendo il lavoratore a rischio. Un errato movimento della mano, influenzato dall'eccessiva quantità di liquido, potrebbe innescare una situazione pericolosa. Un film in grafene ossidato con un grado di ossidazione particolarmente basso avrebbe un'alta conducibilità termica, per cui vi sarebbe una minima resistenza al passaggio del calore. È evidente come il produttore abbia ricavato la giusta quantità di gruppi funzionali per garantire uno scambio omogeneo del calore, valutato secondo la norma cinese GB/T 11048-2008 ("Resistenza al vapore d'acqua"). L'attività antibatterica è calcolata dallo standard americano ASTM E2149-13A. La maggior parte dei guanti in Kyorene offre una resistenza termica al calore (livello 1) e al freddo (livello 2) di contatto.

Un altro elemento essenziale è la protezione della pelle dalla presenza dei raggi ultravioletti, alcuni dei quali può originare patologie tumorali alla pelle o indurre il suo invecchiamento precoce. Il basso indice di assorbimento (assorbanza) dell'ossido di grafene dei raggi UV permette il loro passaggio, e quindi la loro deviazione dalla mano colpita. Anche questa caratteristica dipende altamente dalla conformazione geometrica del film e del grado di ossidazione del grafene.

L'utilizzo del film in ossido di grafene è rivoluzionario. Si tratta di un nanomateriale talmente piccolo e resistente allo stesso tempo. I gruppi funzionali influenzano il modulo di Young, il carico di rottura e l'area di superficie dell'ossido di grafene. I parametri citati dell'ossido di grafene sono inferiori rispetto al suo precursore. Tuttavia, l'aggiunta di solo 0,1% wt di ossido di grafene a un film di poliuretano incrementa il suo carico di rottura da 42,4 a 49,3 MPa (10^7 Pa). (Andrew T. Smith, *Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites*, 2019). A parità di quantità, il modulo di Young può raggiungere valori quali 30,15 MPa (Baskakov, et al., *Mechanical and Water Absorption Properties of Waterborne Polyurethane/ Graphene Oxide Composites*, 2023). Si tratta comunque di valori importanti che indicano l'alta resistenza dell'ossido di grafene a forze esterne e la difficoltà di indurre danni elastici ad esso. I dati scientifici relativamente all'interazione tra l'ossido di grafene e nitrile sono carenti. Emerge però una correlazione tra il grado di ossidazione del grafene e la sua proprietà meccanica. Un foglio maggiormente ossidato conserva ottima resistenza a sollecitazioni fisiche esterne.

La resistenza meccanica del materiale in Kyorene non sfavoriscono l'ergonomia e la destrezza del guanto. La destrezza del guanto, ossia l'agilità delle mani con cui il lavoratore svolge le proprie mansioni, è pari a 5, il massimo livello di prestazione. Il test, previsto dalla norma UNI EN ISO 21420, analizza la destrezza della presa del lavoratore con indosso i guanti. Un esaminatore deve raccogliere una serie di puntali in acciaio dalla circonferenza diversa e riporre loro su un piano piatto. Il livello di destrezza numero 5 corrisponde alla presa di un puntale dal diametro cinque millimetri. I guanti protettivi hanno un calibro che varia dal numero 13 al numero 18. Si tratta di guanti particolarmente leggeri, che offrono una grande destrezza, presa e sensibilità sulle punte delle dita. Alcuni prodotti sono infatti adatti per l'uso di display touch-screen. Un guanto dal calibro 13 e 15 presentano una densità maggiore rispetto ad uno calibro 18. È chiaro come i guanti analizzati offrano contemporaneamente un'elevata protezione ai rischi meccanici e un'ottima agilità al lavoratore. Il comfort della presa non è compromesso da parti protettive del guanto ingombranti o pesanti. La trama in poliuretano o nitrile è rafforzata da una limitata percentuale di ossido di grafene, il quale mostra vantaggi anche in quantità esigue.

CONCLUSIONE

Dai risultati riportati si evince che i guanti protettivi in Kyorene potrebbero costituire una valida alternativa ai guanti oramai presenti sul mercato. Il substrato in ossido di grafene conferisce una protezione superiore rispetto alle matrici in fibre di vetro e/o di acciaio. La stesura del film è omogenea su tutti i punti della mano. Al contrario dei filati vetrosi e/o in acciaio, attutiscono le sollecitazioni meccaniche, quali l'abrasione, il taglio e la perforazione, di tutte le parti interessate. Il materiale in vetro e/o in acciaio può presentare una disomogeneità, ossia delle zone scoperte, rappresentando un ulteriore rischio per i lavoratori. Una eventuale forza fisica applicata al guanto di questo tipo potrebbe indurre inoltre la rottura del vetro e/o acciaio, fattore sfavorevole per la protezione della mano dei lavoratori. I guanti in Kyorene sono robusti, saldi e normati contro il taglio di lama secondo ben due norme diverse, una europea e una statunitense. Il produttore si è assicurato di garantire una massima resa del proprio dispositivo di protezione individuale, sfruttando la resistenza meccanica e la deformazione elastica dell'ossido di grafene. Seppur la presenza di gruppi funzionali sul film di grafene influenzi il modulo di Young, il carico di rottura e l'area di superficie, tali valori raggiungono comunque valori alti.

La particolare performance meccanica dei guanti della QS Safety non rinuncia a garantire al lavoratore una elevata destrezza, agilità ed ergonomia. Il calibro e il livello di destrezza, in conformità alla norma di riferimento, rendono i guanti ottimali per lo svolgimento di attività manuali di precisione in totale protezione.

La geometria molecolare dell'ossido di grafene, e in particolare i gruppi funzionali legati al lattice monoatomico in carbonio, attribuisce al materiale proprietà antibatteriche. Le specie batteriche patogene, come lo *Streptococcus Aureus*, la *Candida Albicans* e/o l'*Escherichia Coli*, subiscono gravi danni alla membrana cellulare da parte delle irregolarità del film dell'ossido di grafene. La perdita di materiale intracellulare induce la morte del batterio. La proprietà batterio-statica del Kyorene potrebbe ridurre la carica microbica della mano, zona particolarmente predisposta alla sudorazione. La secrezione di liquido corporeo aumenta l'umidità e la probabilità di sviluppare un habitat favorevole per le specie patogene, che colpiscono la pelle. La cute è inoltre protetta dai raggi ultravioletti grazie alla bassa assorbanza dell'ossido di grafene. I raggi UV si disperderebbero facilmente

all'interno del materiale in Kyorene, evitando la comparsa di neoplasie, l'invecchiamento e altre patologie relative alla pelle.

L'ergonomia del lavoratore è favorita infine dalla capacità dell'ossido di grafene di regolare lo scambio di calore ai due lati del guanto. Lo svolgimento di mansioni ha come conseguenza l'aumento di temperatura corporea, la quale se trattenuta può generare copiose quantità di sudore. Oltre ad essere spiacevole per la persona, le mani bagnate potrebbero aumentare il rischio di una situazione pericolosa legata alla presa. Il giusto grado di ossidazione del grafene agevola la resistenza del guanto al vapore d'acqua. I guanti in Kyorene proteggono il lavoratore dal caldo e dal freddo da contatto a causa della capacità termoregolatrici dell'ossido di grafene.

In base alla quantità di atomi di ossigeno l'ossido di grafene si comporta come un isolante o come un semiconduttore. A differenza del suo precursore, impedisce o rallenta il flusso di corrente elettrica al suo interno. L'azienda QS Safety ha adoperato questa proprietà per la realizzazione di guanti elettrostatici, cioè resistenti alla elettricità.

Tenendo in considerazione i dati ottenuti e quanto esplicito, i guanti Kyorene in ossido di grafene sarebbero innovativi perché sfrutterebbero una minuscola quantità di un super nanomateriale per la realizzazione di guanti altamente performanti. Si presume un alto livello di protezione meccanica, termica, elettrostatica e antimicrobica della mano del lavoratore. Il produttore si è assicurato di sottostare a requisiti non solo europei ed internazionali, ma anche a quelli statunitensi e cinesi. L'attenzione scrupolosa, l'impiego dell'ossido di grafene, la continua ricerca e l'impegno di standardizzazione di enti diversi consentirebbero un rinnovo dei guanti in ossido di grafene e del mondo dei dispositivi di protezione individuale. Resistenti, robusti, leggeri e performanti: l'ossido di grafene è un substrato da proprietà sorprendenti, capaci di stravolgere il concetto di protezione.

BIBLIOGRAFIA

- (ISS), I. S. (2020, Ottobre 22). *Cromo*. Tratto da ISSalute: <https://www.issalute.it/index.php/la-salute-dalla-a-alla-z-menu/c/cromo>
- (NCI), N. C. (2022, December 8). *Nickel Compounds - Cancer-Causing Substances - NCI*. Retrieved from <https://www.cancer.gov/about-cancer/causes-prevention/risk/substances/nickel>
- A.N. Obraztsov, E. O. (2007). Chemical vapor deposition of thin graphite films of nanometer thickness. *Carbon (45)*, 2017-2021.
- Andrew T. Smith, A. M. (2019). Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science, Volume 1, Issue 1*, 31–47.
- Andrew T. Smith, A. M. (2019). Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science, 1*, 31–47.
- Association, J. I.-J. (2002, January 1). Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture: Profile method; Surfaces having stratified functional properties - Part 1: Filtering and general measurement conditions. *JIS B 0671-1:2002 - Geometrical Product Specifications (GPS) - Surface texture: Profile method; Surfaces having stratified functional properties - Part 1: Filtering and general measurement conditions*. Japanese Industrial Standard - Japanese Standards Association.
- Baskakov, S., Baskakova, Y., Dvoretzkaya, E., Krasnikova, S., Lesnichaya, V., Shulga, 4. Y., & Gutsev, G. (2023). Mechanical and Water Absorption Properties of Waterborne Polyurethane/ Graphene Oxide Composites. *Materials, 16* ((1)), 178.
- Baskakov, S., Baskakova, Y., Dvoretzkaya, E., Krasnikova, S., Lesnichaya, V., Shulga, Y., & Gutsev, G. (2023). Mechanical and Water Absorption Properties of Waterborne Polyurethane/ Graphene Oxide Composites. *Materials, 16*((1)), 178.
- Chimica-online.it. (s.d.). *Configurazione elettronica del carbonio*. Tratto da <https://www.chimica-online.it/test/configurazione-elettronica-del-carbonio.htm>
- China, N. S. (n.d.). *GB/T 11048-2008 (GBT11048-2008) - Textiles -- Physiological effects -- Measurement of thermal and water-vapour resistance under*

- steady-state conditions.* Retrieved from <https://www.chinesestandard.net/PDF/English.aspx/GBT11048-2008>
- Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences, K. V.-A. (2010, October 5). *Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010.* Retrieved from Nobel Prize: <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/advanced-physicsprize2010.pdf>
- Clegg, B. (October 16, 2018). *The Graphene Revolution: The Weird Science of the Ultra-thin (Hot Science).* Icon Books.
- D. Mohottia, P. M.-K. (2022). Abrasion and Strength of high percentage Graphene Oxide (GO) Incorporated Concrete. *Electronic Journal of Structural Engineering*, 22((1)), 37-43.
- Diamonds, T. M. (2020, Ottobre 14). *Come riconoscere un diamante sintetico?* Tratto da <https://www.tajdiamonds.it/post/come-riconoscere-un-diamante-sintetico>
- Donald, G. (n.d.). *EN ISO 21420 (formerly EN420) Safety Gloves Overview.* Retrieved from Unigloves: <https://info.unigloves.co.uk/blog/en-iso-21420-en420-safety-gloves-overview>
- EBER, E. I. (s.d.). *Dispositivi di protezione.* Tratto da Impresa Sicura: http://www.impresasicura.org/dpi/completa/media/pdf/_archivio/1/DispositiviProtezioneIndividuale11.pdf
- Educalingo. (s.d.). *LITOSFERA - Significato e sinonimi di litosfera nel dizionario italiano.* Tratto da <https://educalingo.com/it/dic-it/litosfera>
- European Committee for Standardization - CEN, T. B. (1992, November 15). BS EN 348:1992 - Protective clothing - Determination of behaviour of materials on impact of small splashes of molten metal. *Protective clothing - Determination of behaviour of materials on impact of small splashes of molten metal.* BSI - British Standard.
- European Committee for Standardization - CEN, T. B. (1992, December 15). BS EN 367:1992 - Protective clothing — Protection against heat and flames — Test Method: Determination of the heat transmission on exposure to flame. *Protective clothing — Protection against heat and flames — Test Method: Determination of the heat transmission on exposure to flame.* BSI - British Standard.

- European Committee for Standardization - CEN, T. B. (1993, May 15). BS EN 373:1993 - Protective clothing — Assessment of resistance of materials to molten metal splash. *Protective clothing — Assessment of resistance of materials to molten metal splash*. BSI - British Standard.
- European Committee for Standardization - CEN, T. B. (1994, March 15). BS EN 31092 - Textiles. Physiological effects. Measurement of thermal and water-vapour resistance under steady-state conditions (sweating guarded-hotplate test). *Textiles. Physiological effects. Measurement of thermal and water-vapour resistance under steady-state conditions (sweating guarded-hotplate test)*. BSI - British Standard.
- European Committee for Standardization - CEN, T. B. (1995, May 15). BS EN 702:1995 - Protective clothing — Protection against heat and flame — Test method: Determination of the contact heat transmission through protective clothing or its materials. *Protective clothing — Protection against heat and flame — Test method: Determination of the contact heat transmission through protective clothing or its materials*. BSI - British Standard.
- European Committee for Standardization - CEN, T. B. (1996, August 15). BS EN ISO 7854:1997 - Rubber- or plastics-coated fabrics. Determination of resistance to damage by flexing. *Rubber- or plastics-coated fabrics. Determination of resistance to damage by flexing*. BSI - British Standards.
- European Committee for Standardization - CEN, T. B. (1997, May 15). Geometric product specifications (GPS). Surface texture: Profile method. Surfaces having stratified functional properties. Filtering and general measurement conditions. *BS EN ISO 13565-1:1998 - Geometric product specifications (GPS). Surface texture: Profile method. Surfaces having stratified functional properties. Filtering and general measurement conditions*. BSI - British Standards.
- European Committee for Standardization - CEN, T. B. (1998, December). Textiles — Determination of the abrasion resistance of fabrics by the Martindale method - Part 1: Martindale abrasion testing apparatus. *EN ISO 12947-1:1998 - Textiles — Determination of the abrasion resistance of fabrics by the Martindale method - Part 1: Martindale abrasion testing apparatus*. BSI - British Standard.
- European Committee for Standardization - CEN, T. B. (2002, June 26). BS EN ISO 6942:2002 - Protective clothing — Protection against heat and fire —

Method of test: Evaluation of materials and material assemblies when exposed to a source of radiant heat. *Protective clothing — Protection against heat and fire — Method of test: Evaluation of materials and material assemblies when exposed to a source of radiant heat*. BSI - British Standard.

European Committee for Standardization - CEN, T. B. (2006, June 30). BS EN 511:2006 - Protective gloves against cold. *Protective gloves against cold*. BSI - British Standards.

European Committee for Standardization - CEN, T. B. (2009, June 12). BS EN ISO 11644:2009 Leather. Test for adhesion of finish. *BS EN ISO 11644:2009 Leather. Test for adhesion of finish*. BSI - British Standards Institution.

European Committee for Standardization - CEN, T. B. (2013, February 28). Motorcyclists' protective clothing against mechanical impact - Part 1: Motorcyclists' limb joint impact protectors — Requirements and test methods. *BS EN 1621-1:2012 - Motorcyclists' protective clothing against mechanical impact - Part 1: Motorcyclists' limb joint impact protectors — Requirements and test methods*. BSI - British Standards.

European Committee for Standardization - CEN, T. B. (2015, September 30). BS EN 13594:2015 - Protective gloves for motorcycle riders — Requirements and test methods. *Protective gloves for motorcycle riders — Requirements and test methods*. BSI Standards Publication.

European Committee for Standardization - CEN, T. B. (2016, November 30). Protective gloves against mechanical risks. *BS EN 388:2016+A1:2018 - Protective gloves against mechanical risks*. BSI Standards Publication.

European Committee for Standardization - CEN, T. B. (2018, February). Metallic materials - Calibration and verification of static uniaxial testing machines - Part 1: Tension/compression testing machines. *ISO 7500-1:2018 - Metallic materials - Calibration and verification of static uniaxial testing machines - Part 1: Tension/compression testing machines*. BSI - British Standards.

European Committee for Standardization - CEN, T. B. (2020). BS EN 407:2020 - Protective gloves and other hand protective equipments against thermal risks (heat and/or fire). *Protective gloves and other hand protective equipments against thermal risks (heat and/or fire)*. BSI - Standards Publication.

- European Committee for Standardization - CEN, T. B. (2023, July 31). Protective clothing — Mechanical properties — Determination of resistance to cutting by sharp objects. *EN ISO 13997:2023 - Protective clothing — Mechanical properties — Determination of resistance to cutting by sharp objects*. BSI Standards Publication.
- European Committee for Standardization (CEN), T. B. (2014, May 31). *Protective gloves. Electrostatic properties*. Retrieved from BS EN 16350:2014: <https://bsol.bsigroup.com/Bibliographic/BibliographicInfoData/000000000030253109>
- European Committee for Standardization (CEN), T. B. (2014, September 14). *Textiles. Physiological effects. Measurement of thermal and water-vapour resistance under steady-state conditions (sweating guarded-hotplate test)*. Retrieved from BSI Standards Publication: <https://bsol.bsigroup.com/Bibliographic/BibliographicInfoData/000000000030296435>
- European Committee for Standardization (CEN), T. B. (2017, February 28). *Textiles. Methods for determination of certain aromatic amines derived from azo colorants. Detection of the use of certain azo colorants accessible with and without extracting the fibres*. Retrieved from BS EN ISO 14362-1:2017: <https://bsol.bsigroup.com/Bibliographic/BibliographicInfoData/000000000030293527>
- European Committee for Standardization, T. B. (2012, April 30). *Textiles. Care labelling code using symbols (ISO 3758:2012)*. Retrieved from BS EN ISO 3758:2012: <https://bsol.bsigroup.com/Bibliographic/BibliographicInfoData/000000000030179030>
- European Committee for Standardization, T. B. (2016, December 12). *Protective clothing. Electrostatic properties. Test method for measurement of surface resistivity*. Retrieved from BS EN 1149-1:2016: <https://bsol.bsigroup.com/Bibliographic/BibliographicInfoData/000000000030112375>
- European Committee for Standardization, T. B. (2016, December 12). *Protective clothing. Electrostatic properties. Test method for measurement of the electrical resistance through a material (vertical resistance)*. Retrieved

from BS EN 1149-2:1997:
<https://bsol.bsigroup.com/Bibliographic/BibliographicInfoData/000000000001233637>

European Committee for Standardization, T. B. (2016, November 30). *Protective gloves against mechanical risks*. Retrieved from BS EN 388:2016+A1:2018:
<https://bsol.bsigroup.com/Bibliographic/BibliographicInfoData/0000000000030390236>

European Committee for Standardization, T. B. (2019, May 20). *Protective clothing. Electrostatic properties. Test methods for measurement of charge decay*. Retrieved from BS EN 1149-3:2004:
<https://bsol.bsigroup.com/Bibliographic/BibliographicInfoData/0000000000030049226>

Francisco Rodriguez-Gonzalez, G. N.-V. (2021). «Structure and mechanical properties of graphene oxide-reinforced polycarbonate». *Materials Chemistry and Physics*, 124-180.

Gao, W. (2015). *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*. Springer.

GmbH, M. D. (kein Datum). *Herstellung von Graphit - Mersen Deutschland*. Von <https://ellor.de/herstellung-von-graphit.html> abgerufen

Health, N. J. (2003, May). *Dimethylformamide - Right to Know - Hazardous Substance Fact Sheet*. Retrieved from Dimethylformamide:
<https://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0759.pdf>

International Organization for Standardization - ISO, T. B. (2010, October 31). Rubber, vulcanized or thermoplastic. Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device. *BS ISO 4649 - Rubber, vulcanized or thermoplastic. Determination of abrasion resistance using a rotating cylindrical drum device*. BSI - British Standards.

International, A. I.-A. (2015, August). F2992/F2992M – 15 - Standard Test Method for Measuring Cut Resistance of Materials Used in Protective Clothing with Tomodynamometer (TDM-100) Test Equipment. *Standard Test Method for Measuring Cut Resistance of Materials Used in Protective Clothing with Tomodynamometer (TDM-100) Test Equipment*. ASTM International - Annual Book of ASTM Standards .

- International, A. I.-A. (2020, March). D1776/D1776M – 20 - Standard Practice for Conditioning and Testing Textiles. *Standard Practice for Conditioning and Testing Textiles*. ASTM International - Annual Book of ASTM Standards.
- Iperedilizia. (2023, Febbraio 16). *Spessore del cappotto termico: calcolo, spessore minimo e ideale*. Tratto da Spessore del cappotto termico: <https://www.iperedilizia.it/spessore-del-cappotto-termico-calcolo-spessore-minimo-e-ideale/>
- ISO, I. O. (1989, November 2). ISO 5085-1:1989 - Textiles - Determination of thermal resistance - Part 1: Low thermal resistance. *Textiles - Determination of thermal resistance - Part 1: Low thermal resistance*. International Organization for Standardization - ISO.
- ISO, I. O. (1993, October 7). ISO 11092:1993 - Textiles - Physiological effects - Measurement of thermal and water-vapour resistance under steady-state conditions (sweating guarded-hotplate test). *Textiles - Physiological effects - Measurement of thermal and water-vapour resistance under steady-state conditions (sweating guarded-hotplate test)*. International Organization for Standardization - ISO.
- ISO, I. O. (2001, September). ISO 15383:2001 - Protective gloves for firefighters - Laboratory test methods and performance requirements. *Protective gloves for firefighters - Laboratory test methods and performance requirements*. International Organization for Standardization - ISO.
- ISO, I. O. (2003, November 19). ISO 6941:2003 - Textile fabrics - Burning behaviour - Measurement of flame spread properties of vertically oriented specimens. *Textile fabrics - Burning behaviour - Measurement of flame spread properties of vertically oriented specimens*. International Organization for Standardization - ISO.
- ISO, I. O. (2005). Textiles - Standard atmospheres for conditioning and testing . *ISO 139:2005 - Textiles - Standard atmospheres for conditioning and testing* . International Organization for Standardization - ISO.
- ISO, I. O. (2017, August 28). ISO 4675:2017 - Rubber- or plastics-coated fabrics Low-temperature bend test. *Rubber- or plastics-coated fabrics Low-temperature bend test*. International Organization for Standardization - ISO.
- ISO, I. O. (n.d.). Geometric Product Specifications (GPS) – Surface texture: areal standard. *ISO 25178: Geometric Product Specifications (GPS) – Surface*

- texture: areal standard*. International Organization for Standardization - ISO.
- Jani, K. (2021). *Graphene (Second Edition), 2 - Atomic and electronic structure of graphene* (Vol. 2). (S. V. Kaiser Alan B., Ed.) Woodhead Publishing.
- Jiříčková, A. O. (2022). «Synthesis and Applications of Graphene Oxide». *Materials* 15, fasc. 3, 920.
- Khoei, A. e. (2016). «Mechanical properties of graphene oxide; A molecular dynamics study». *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*.
- Kotakoski, J. (2021). «2 - Atomic and electronic structure of graphene». In A. B. Viera Skakalova, *Graphene (Second Edition)* (p. 15-16). Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. Woodhead Publishing.
- Kotakoski, J. (2021). «2 - Atomic and electronic structure of graphene». In A. B. Viera Skakalova, *Graphene (Second Edition)* (p. 15-16). Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials. Woodhead Publishing.
- Liu, L. J. (2012). «Mechanical properties of graphene oxides». *Nanoscale*, 5910–16.
- Lucas, D. (s.d.). *Determinazione di ammine aromatiche derivate da coloranti azoici mediante GC/MS usando cartucce Chem Elut S per estrazione liquida su supporto*. Tratto da <https://www.agilent.com/cs/library/applications/application-note-amines-azo-dyes-chem-elut-s-5994-0951it-it-agilent.pdf>
- M., B. (s.d.). *La rugosità e le finiture superficiali*. Tratto da La rugosità e le finiture superficiali: <https://mec360.files.wordpress.com/2019/02/rugositc3a0-rev05.pdf>
- Maneesai, K., Silakaew, K., Khammahong, S., Phrompet, C., Sriwong, C., Thanachayanont, C., & Ruttanapun, C. (March 2023). Temperature-dependent electrical transport, Hall effect, and Seebeck properties of bulk chemically reduced graphene oxide with bipolar charge carrier materials. *AIP Advances* 13.
- Marco, M. (2020, Maggio 7). *Marcatura e Informazioni Guanti di Protezione EN 420*. Tratto da Certifico S.r.l.: <https://www.certifico.com/marcatura-ce/documenti-marcatura-ce/79-documenti-riservati-marcatura-ce/3256-marcatura-e-informazioni-guanti-di-protezione-en-420>

- Maria, S. (2022, May 6). *ASTM E2149-13A - Antimicrobial Testing (Dynamic)*. Retrieved from BioLabTests: <https://biolabtests.com/antimicrobial-testing-methods/astm-e2149-13a-testing-method/>
- Marine, L. (2022, Dicembre 5). *Che cos'è il calibro per guanti?* Tratto da Lebon Protection: <https://www.lebonprotection.com/it/che-cose-il-calibro-per-guanti-2/>
- Massimo, C. (2015). Grafene: proprietà, sintesi e trasferimento con il ciclododecano. *Tesi di laurea*. Bologna, BO, IT: Alma Mater Studiorum - Università di Bologna, Scuola di Scienze - Corso di Laurea in Fisica.
- Mat, M. (2019, Giugno 15). *Minerale di grafite | Fisico: proprietà ottiche, usi, occorrenza*. Tratto da Geology Science: <https://it.geologyscience.com/minerali/grafite/>
- Materials, A. I.-A. (s.d.). ASTM E2149-13a - Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions. *Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions*. ASTM International.
- Paola, P. (2020, Agosto 3). *Ibridazione del carbonio*. Tratto da Wauniversity: <https://wauniversity.it/ibridazione-carbonio/>
- Papageorgiou, D. G. (1 ottobre 2017). «Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites». *Progress in Materials Science*, 75–127.
- Philippe Poulina, R. J. (2016). Superflexibility of graphene oxide. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(40), 11088–11093.
- Piergiovanni, M. (2014). Grafene e ossido di grafene: applicazioni in elettrochimica e catalisi. *Tesi di laurea sperimentale*. Bologna, BO, IT: Alma Mater Studiorum - Università di Bologna, Scuola di Scienze - Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”.
- PubChem, N. L. (n.d.). *N,N-Dimethylformamide*. Retrieved from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6228>
- Qin, Y. Q. (2019). «Lightweight, Mechanically Flexible and Thermally Superinsulating rGO/Polyimide Nanocomposite Foam with an Anisotropic Microstructure». *Nanoscale Advances* 1, 4895–4903.
- R.M. Mancini, M. G. (2016, Settembre). Sintesi di Grafene e Ossido di Grafene (GO) mediante metodi di esfoliazione chimica e ossidazione della grafite commerciale. *Sintesi di Grafene e Ossido di Grafene (GO) mediante metodi*

- di esfoliazione chimica e ossidazione della grafite commerciale*. Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile, ENEA. Tratto da <https://vdocuments.mx/sintesi-di-grafene-e-ossido-di-grafene-go-mediante-responsabile-del-progetto.html>
- S.r.l., C. (2021, Agosto 8). *Guanti di protezione rischi meccanici UNI EN 388:2019 (EN 388:2016+A1:2018)*. Tratto da https://www.certifico.com/index.php?option=com_acymailing&ctrl=archive&task=view&mailid=69392
- S.r.l., C. (2022, Aprile 3). *Vademecum Guanti di Protezione / DPI mani e braccia | New 2022*. Tratto da https://www.certifico.com/index.php?option=com_acymailing&ctrl=archive&task=view&mailid=86725
- Safety, K. -d. (s.d.). *Kyorene® di QS Safety - La fibra Kyorene® a base grafene*. Tratto da Kyorene® - di QS Safety: <https://www.kyorene.com/it/>
- salernitana, S. d. (s.d.). *Chimica organica e ibridazione*. Tratto da <https://studentimedicinasalernosms.files.wordpress.com/2021/06/chimica-organica-e-ibridazione.pdf>
- Scienze, R. d. (s.d.). Tratto da Ripasso di Scienze: <http://ripassoscienze.altervista.org/chimica-organica/carbonio-proprietalegami/>
- Serena, L. (2019, Ottobre 15). *Trasmittanza termica*. Tratto da ENEA - Dipartimento Unità per l'efficienza energetica: <https://www.energiaenergetica.enea.it/glossario-efficienza-energetica/lettera-t/trasmittanza-termica.html>
- SUVA. (s.d.). *Raggi UV: invisibili, ma reali*. Tratto da <https://www.suva.ch/it-ch/prevenzione/per-pericoli/situazioni-radiazioni-e-materiali-pericolosi/radiazioni-e-radioattivita/radiazioni-non-ionizzanti/radiazioni-ultraviolette-raggi-uv-effetti>
- The British Standard, E. C. (2020, February 29). *Textiles - Determination of pH of aqueous extract*. Retrieved from BS EN ISO 3071:2020, BSI Standards Publication: <https://bsol.bsigroup.com/Bibliographic/BibliographicInfoData/000000000030368099>
- Treccani, E. (s.d.). *Aggregazioni di stati*. Tratto da <https://www.treccani.it/enciclopedia/stati-di-aggregazione>

- Treccani, E. (s.d.). *Anodo*. Tratto da [https://www.treccani.it/enciclopedia/anodo_\(Enciclopedia-Italiana\)/](https://www.treccani.it/enciclopedia/anodo_(Enciclopedia-Italiana)/)
- Treccani, E. (s.d.). *Elettrodo*. Tratto da <https://www.treccani.it/enciclopedia/elettrodo>
- Treccani, E. (s.d.). *Potere calorifico*. Tratto da https://www.treccani.it/enciclopedia/potere-calorifico_%28Enciclopedia-Italiana%29/
- Treccani, E. (s.d.). *Stato colloidale*. Tratto da <https://www.treccani.it/enciclopedia/stato-colloidale/>
- Uitgelegd.net. (2023, Aprile 15). *Che differenza c'è tra elettrofilo e nucleofilo?* Tratto da <https://uitgelegd.net/it/che-differenza-ce-tra-elettrofilo-e-nucleofilo/>
- United States Environmental Protection Agency (EPA), U. E. (2011, September). *Toxicological review of n-butanol*. Retrieved from <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyNET.exe/P100D470.TXT?ZyActionD=ZyDocument&Client=EPA&Index=2011+Thru+2015&Docs=&Query=&Time=&EndTime=&SearchMethod=1&TocRestrict=n&Toc=&TocEntry=&QField=&QFieldYear=&QFieldMonth=&QFieldDay=&IntQFieldOp=0&ExtQFieldOp=0&XmlQuery=>
- Vesna Andova, F. K. (2016, December 14). Mathematical aspects of fullerenes. *Ars Mathematica Contemporanea*, 1, 353 - 379. Retrieved from <https://hal.science/hal-01416354>
- WeSchool. (s.d.). *La struttura interna della Terra*. Tratto da WeSchool: <https://library.weschool.com/lezione/struttura-interna-terrestre-densita-crosta-mantello-nucleo-4119.html>
- Wikipedia. (2023, Luglio 12). *Coke petrolifero*. Tratto da Wikipedia: https://it.wikipedia.org/w/index.php?title=Coke_petroliero&oldid=134432071
- Wikipedia. (2023, Gennaio 10). *Idrocarburi policiclici aromatici*. Tratto da https://it.wikipedia.org/w/index.php?title=Idrocarburi_policiclici_aromatici&oldid=131437710#Struttura
- Wikipedia. (2023, Giugno 22). *Litosfera*. Tratto da <https://it.wikipedia.org/w/index.php?title=Litosfera&oldid=134096088>

Wikipedia. (2023, Agosto 3). *Potenziale elettrico*. Tratto da https://it.wikipedia.org/w/index.php?title=Potenziale_elettrico&oldid=134787422

Wikipedia. (s.d.). *Consiglio di Stato della Repubblica Popolare Cinese*. Tratto da https://it.wikipedia.org/w/index.php?title=Consiglio_di_Stato_della_Repubblica_Popolare_Cinese&oldid=135791716

Wikipedia. (s.d.). *Standardization Administration of China*. Tratto da https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Standardization_Administration_of_China&oldid=1177682347

Z.M. Xia, C. W. (2018). Strain-dependent elastic properties of graphene oxide and its composite. *Computational Materials Science*, 150, 252-258.