



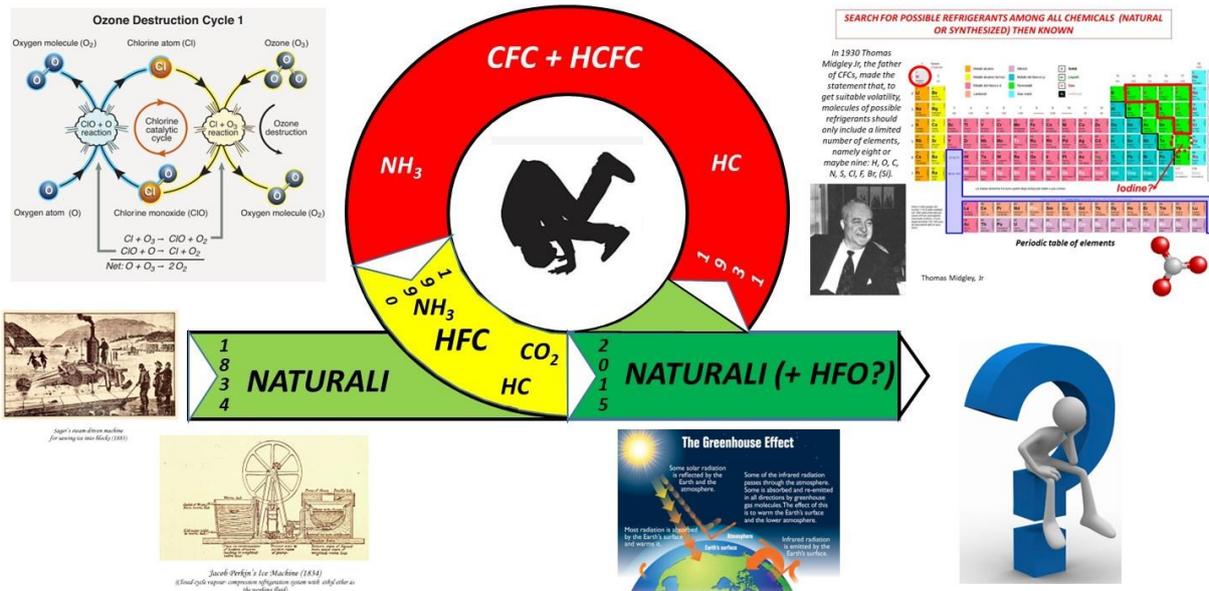
# TECHNICAL NOTES

**La generazione del freddo e i  
refrigeranti: una capriola?**

A. CAVALLINI



## LA CAPRIOLA DEI REFRIGERANTI



Ora sembra proprio possibile che il lungo e tormentato processo di sviluppo dei refrigeranti, i fluidi operativi delle macchine frigorifere e delle pompe di calore a compressione, possa concludersi con un completo ripiegamento su sé stesso ritornando alle origini; una vera e propria capriola della durata di oltre un secolo, come illustrato in figura 1. L'intera storia ha origini lontane.

Si ha notizia che già in tempi remoti, presso le grandi civiltà, fosse disponibile il freddo anche nella stagione calda, spesso a solo beneficio di voglie gastronomiche dei potenti: si otteneva da neve impaccata e conservata in cavità ipogee dall'inverno precedente, o sempre da neve o ghiaccio trasportati da siti montani vicini; la segatura e la paglia venivano utilizzate quale isolante termico. Vi è evidenza di ciò nelle civiltà egizia, persiana, assira e cinese e nella Roma imperiale: è recente la scoperta, in un sito archeologico relativo ad un avamposto militare romano ai confini tra Bulgaria e Romania, di una 'ghiacciaia' per il vino, databile al primo secolo DC. La prassi del raffreddamento del vino o altre bevande rimase ben attiva nei paesi europei caldi fin dal medioevo, e i sorbetti e le granite e poi i gelati ebbero origine nel sud Italia nello stesso periodo, sembra su ispirazione araba.

Nella prima metà del XIX secolo, con il progredire dell'industrializzazione e delle esigenze della popolazione più agiata in Europa e successivamente in Nord America, la necessità di freddo cominciò ad interessare diversi settori quali la lavorazione, conservazione e trasporto della carne macellata e del pesce, la fabbricazione della birra ed ancora il raffreddamento delle bevande nella stagione calda. Sorse allora un fiorente commercio di ghiaccio naturale con raccolta nei mesi invernali da laghi, fiumi e anche bacini idrici costruiti allo scopo, conservazione e trasporto nei luoghi d'impiego.



Precursore fu l'imprenditore americano Frederic Tudor che avviò tale commercio nel 1806 dal New England, servendo con trasporto marittimo le città sulla costa atlantica del Nord America; la sua attività si espanse rapidamente, e verso il 1840, sembra impossibile, esportava ghiaccio naturale da Boston fin anche in Inghilterra, Sud America, India, Cina ed Australia. In Europa, la nazione più attiva a questo riguardo fu la Norvegia, con esportazione principalmente verso la Germania.

Tra gli impieghi del ghiaccio, non mancò anche qualche tentativo di condizionamento estivo dell'aria, come nel sito provvisorio del parlamento britannico, dopo l'incendio che interessò entrambe le sedi storiche di Westminster nel 1834, sia la *House of Commons* che la *House of Lords*.

Nella stagione calda l'aria di ventilazione era raffreddata e deumidificata passando attraverso una catasta di ghiaccio nella 'centrale di trattamento', e quindi inviata in ambiente con distribuzione a pavimento, ed estrazione dal soffitto con prevalenza per la movimentazione fornita da un alto camino alla base del quale veniva attivato un fuoco (figura 2).

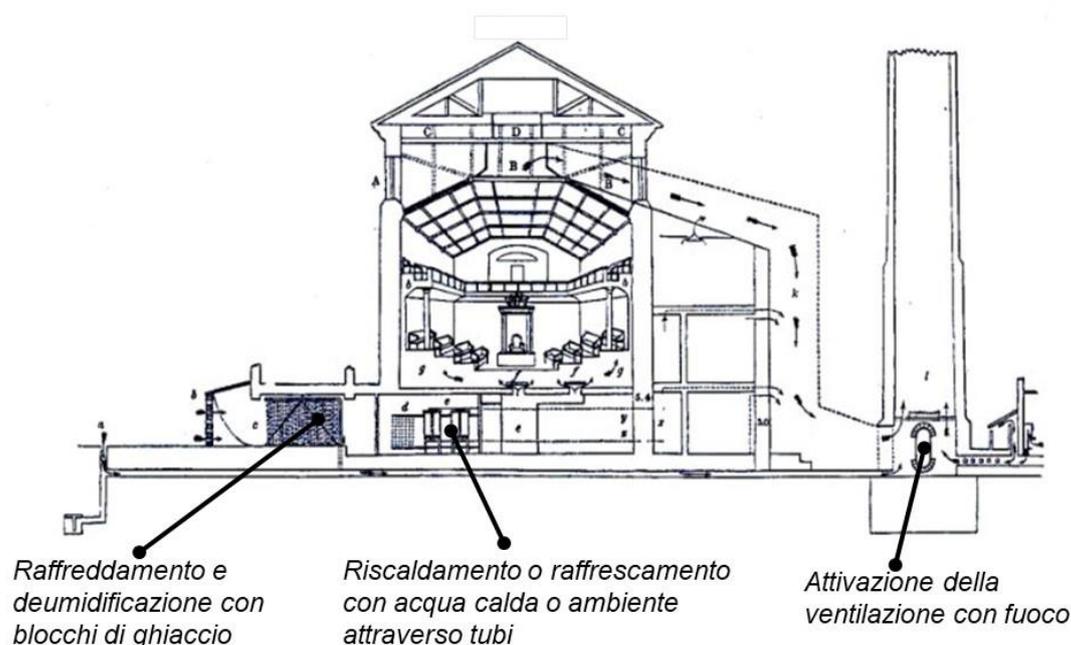


Figura 2: Il sistema di condizionamento utilizzato nella sede temporanea del parlamento britannico

Sempre nel 1834, ed ancora a Londra, fu posata la prima pietra della scienza della refrigerazione meccanica; il prolifico inventore Jacob Perkins, americano di nascita, otteneva allora infatti il primo brevetto per una macchina frigorifera operante con il classico ciclo chiuso a compressione di un refrigerante allo stato di vapore: la sostanza ipotizzata era l'etere dietilico ( $C_2H_5OC_2H_5$ ), allora chiamato etere solforico; sembra peraltro che la prima dimostrazione pratica della macchina di Perkins, realizzata dal suo assistente John Hague, utilizzasse quale refrigerante una puzzolente miscela solvente di impiego industriale denominata *caoutchoucine*, ottenuta per distillazione distruttiva della gomma naturale. Cominciò da allora la ricerca dei più adatti refrigeranti, argomento che ancor oggi angoschia il mondo della refrigerazione meccanica.



## Dal ghiaccio naturale alla refrigerazione artificiale

La prima vera applicazione concreta del freddo artificiale si deve peraltro ad un medico americano, John Gorrie, che nel 1844 brevettò e costruì una differente macchina frigorifera con ciclo aperto ad aria (simile a quelle attualmente applicate negli aeroplani), con la quale climatizzava l'ambiente ove ospitava i suoi pazienti ammalati di febbre gialla ad Apalachicola, cittadina dal clima estivo molto afoso sul golfo del Messico in Florida. Il *New York Globe*, diffuso quotidiano dell'epoca, così commentò la notizia:

“C'è uno svitato, laggiù ad Apalachicola, che pretende con la sua macchina di fare il ghiaccio così bene come l'Onnipotente.”

Su pressione dei finanziatori, desiderosi di entrare in concorrenza col florido commercio del ghiaccio naturale, la macchina di Gorrie fu presto adattata alla produzione di ghiaccio artificiale, ma senza immediato successo. Né maggior successo ebbe nella successiva trentina d'anni la macchina di Perkins per la produzione di ghiaccio artificiale, a causa dell'allora indisponibilità di affidabili ed efficienti compressori, a quel tempo da accoppiare a motori a vapore. In quegli anni, fino circa il 1885, il nascente mercato del freddo artificiale in limitate applicazioni fu invece dominio della macchina frigorifera ad assorbimento acqua-ammoniaca (denominata macchina ad affinità), inventata nel 1859 dal francese Ferdinand Carré, alimentata a fuoco diretto o vapore, e ciò anche per le eccezionali caratteristiche dell'ammoniaca come refrigerante. Comunque, sino all'ultimo ventennio del XIX secolo, il fiorente mercato del ghiaccio naturale non subì forti contraccolpi dalla nascita della scienza della refrigerazione artificiale.

Tra il 1880 ed il 1900 il progresso tecnologico soprattutto riguardo i compressori (artefice principale il tedesco Carl von Linde) e più tardi la disponibilità di motori elettrici asincroni permisero la produzione di ghiaccio artificiale a prezzo competitivo rispetto al ghiaccio naturale, dapprima soprattutto nelle località distanti dalle sorgenti naturali di freddo. Nel decennio iniziale del XX secolo il commercio del ghiaccio naturale fu gradualmente sostituito dal ghiaccio artificiale, ed in molte vecchie e nuove applicazioni, direttamente da macchine locali di refrigerazione meccanica. Anche quando risultava economicamente sfavorito, in seguito il ghiaccio artificiale venne preferito per la sua trasparenza (in quanto ottenuto da acqua degassata) e la sicurezza alimentare negli usi diretti. Nel frattempo, oltre alle tre tipologie di macchine frigorifere già menzionate (Perkins a compressione di vapore di un refrigerante, Gorrie ad aria e Carré ad assorbimento) se ne era aggiunta una quarta, ad eiettore di vapor d'acqua. Tra tutte, quella che decisamente si affermò nella maggior parte delle applicazioni, dopo i primi passi della refrigerazione artificiale, fu la macchina a compressione secondo lo schema di Perkins, e ciò per ragioni di affidabilità, versatilità, efficienza e costi d'impianto ed esercizio. La situazione rimane immutata ai nostri tempi nelle applicazioni più comuni della refrigerazione ed ora anche nell'impiego come pompa di calore per le necessità di riscaldamento, pur se nuove tecnologie sono state scoperte (refrigerazione termoelettrica, acustica, magnetica etc.). Ad ogni modo, il sistema di refrigerazione con ciclo ad aria continua ad essere impiegato nel condizionamento degli aeromobili, mentre le macchine ad assorbimento, dal 1945 anche con ciclo acqua-bromuro di litio, trovano ancora ampia applicazione in particolare quando vi è disponibilità di calore altrimenti da disperdere nell'ambiente.



## I refrigeranti di prima generazione

La scelta del più opportuno fluido operatore di macchina (refrigerante) nelle diverse applicazioni della refrigerazione meccanica è quindi un problema di fondamentale importanza. È quasi inutile precisare come, nei primi decenni, i refrigeranti dovessero essere fluidi naturali, cioè sostanze direttamente disponibili in natura; la chimica, infatti, non era ancora in grado di sintetizzare per questo settore nuove molecole estranee all'ambiente naturale. Dapprima qualsiasi sostanza desse comunque un risultato fu provata, poi, su basi più razionali, la scelta individuò una serie di sostanze, ciascuna non completamente soddisfacente sotto particolari aspetti, con i componenti di macchina che cercarono di adattarsi alle caratteristiche del refrigerante. Oltre al già citato etere dietilico ( $C_2H_5OC_2H_5$ ) e l'etere dimetilico ( $CH_3OCH_3$ ), fluidi entrambi altamente infiammabili, i refrigeranti naturali più impiegati furono:

- *Anidride Carbonica ( $CO_2$ )*, denominata *R-744* nella terminologia dei refrigeranti: fluido non tossico né infiammabile, peraltro dalle caratteristiche termodinamiche non ideali: costringe a lavorare a pressioni elevate (attorno ai 100 bar), con inefficiente ciclo trans critico alle alte temperature ambientali. Grazie alle sue caratteristiche di sicurezza, nei primi trent'anni del secolo scorso questo refrigerante fu largamente impiegato soprattutto negli impianti di refrigerazione a bordo delle navi per il trasporto della carne (molto attivo il commercio dal Sud-America e dalla Nuova Zelanda all'Europa), affiancandosi ed in gran parte soppiantando gli impianti ad aria inizialmente di uso diffuso.
- *Ammoniaca R-717 ( $NH_3$ )*: fluido dalle proprietà termodinamiche ottimali come refrigerante nelle applicazioni più comuni, ma tossico e moderatamente infiammabile. È inoltre incompatibile con l'impiego del rame, metallo preferito per i circuiti frigoriferi.
- *Anidride solforosa R-764 ( $SO_2$ )*: fluido non infiammabile e autolubrificante ma altamente tossico e corrosivo in presenza di tracce d'acqua, per la formazione di acido solforoso/solfonico.
- *Cloruro di metile R-40 ( $CH_3Cl$ )*: sostanza tossica e moderatamente infiammabile, ampiamente utilizzato in Francia.
- *Idrocarburi*, quali *l'isobutano R-600a* ( $(CH_3)_2CHCH_3$ ) o il propano R-290 ( $CH_3CH_2CH_3$ ): tutti fluidi altamente infiammabili.
- Altri fluidi meno comunemente impiegati furono il *tetracloruro di carbonio R-10 ( $CCl_4$ )* ed il *formiato di metile R-611 ( $HCOOCH_3$ )*.

Come è facile osservare, tutte le sostanze naturali utilizzabili come refrigeranti (detti di prima generazione), con esclusione dell'anidride carbonica, sono tossiche e/o infiammabili, caratteristiche particolarmente negative per la tecnologia di quell'epoca, non in grado di assicurare assenza di perdite di fluido dagli impianti di refrigerazione. Il problema si fece critico con l'espandersi, alla conclusione del primo conflitto mondiale e nelle città ricche dei paesi più industrializzati, degli impianti di climatizzazione estiva nei teatri, sale cinematografiche e complessi commerciali, elemento di forte attrattiva per i clienti nella stagione calda; vi è notizia di frequenti incidenti letali. D'altro verso, l'anidride carbonica era di difficile applicazione e dava luogo ad impianti inefficienti, e non costituiva quindi una valida alternativa pratica.



## L'avvento dei refrigeranti sintetici di seconda generazione

Alla fine del primo ventennio dello scorso secolo, la chimica aveva fatto grandi progressi nella possibilità di ottenere, per sintesi, nuovi composti sino ad allora completamente estranei all'ambiente naturale. Attorno al 1930 una associata della statunitense General Motors incaricò il proprio chimico ed ingegnere meccanico Thomas Midgley Jr. di individuare quali fluidi sintetici potessero operare come refrigeranti con caratteristiche prossime alle ideali, riassumibili in assenza di infiammabilità e tossicità, non aggressività nei confronti dei comuni materiali dei circuiti frigoriferi di allora (rame e sue leghe, ferro, leghe di saldatura, gomma naturale), compatibilità con i lubrificanti naturali, adatte proprietà termodinamiche nel campo delle temperature di applicazione (tali da assicurare buona efficienza energetica e livelli accettabili di pressione), nonché costo modesto. Midgley, già famoso per aver scoperto, qualche anno prima, l'azione antidetonante del piombo tetraetile additivato alle benzine per autotrazione, nel giro di poco tempo formulò l'ipotesi (ritenuta ancora valida al giorno d'oggi) che i fluidi adatti ad agire come refrigeranti, per avere opportuna volatilità, dovessero essere molecole semplici composte tra solo i seguenti otto elementi: *Idrogeno H, Carbonio C, Azoto N, Ossigeno O, Fluoro F, Cloro Cl, Bromo B e Zolfo S*.

Entro questa cornice Midgley puntò subito sulla famiglia dei *CloroFluoroCarburi CFC*, cioè sui composti che possono essere considerati derivati dalle molecole dei più semplici idrocarburi, *Metano CH<sub>4</sub>* ed *Etano C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>*, per sostituzione completa degli atomi di idrogeno con gli alogeni cloro e fluoro. Il primo fluido *CFC* ad essere sintetizzato nel 1931 fu *R-12 (F<sub>2</sub>CCl<sub>2</sub>)*, che si impose quasi immediatamente come refrigerante d'elezione in numerose applicazioni, come nei frigoriferi domestici e, anni dopo, nei condizionatori degli autoveicoli. Altri fluidi della stessa famiglia *CFC* seguirono presto, ottimali per differenti applicazioni, come *R-11 (CCl<sub>3</sub>F)* sintetizzato nel 1932, adatto per i grandi gruppi refrigeratori con compressore centrifugo. Poco tempo dopo, ma entrati in uso esteso verso il 1950, furono sintetizzati, per impiego come refrigeranti, anche fluidi della famiglia *HCFC (IdroCloroFluoroCarburi)*, composti che differiscono dai *CFC* in quanto, rispetto all'idrocarburo di riferimento, non tutti gli originari atomi di idrogeno vengono sostituiti da atomi degli alogeni fluoro e/o cloro, pur conservando il requisito della non infiammabilità quando gli atomi di idrogeno residui non superano la metà di quelli d'origine. Tra i refrigeranti *HCFC* esteso impiego trovò il fluido *R-22 (CHClF<sub>2</sub>)*, a lungo refrigerante di elezione negli impianti di condizionamento dell'aria con compressore volumetrico, con esclusione del condizionamento degli autoveicoli. Si ricorse inoltre anche all'impiego di refrigeranti costituiti da miscele, come *R-502*, composto da *HCFC R-22* (48,8 % in massa) e da *CFC R-115 (CClF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)*; 51,2 % in massa), ottimale nelle applicazioni commerciali come i supermercati. Tutti questi fluidi sintetici, all'epoca più noti come *Freon* (nome commerciale del principale produttore, l'americana DuPont) sono individuati come refrigeranti di seconda generazione; ben presto sostituirono quasi tutti i refrigeranti naturali di precedente impiego, con le sole eccezioni dell'ammoniaca che, per le insuperate caratteristiche termodinamiche, continuò ad essere utilizzata nell'industria alimentare, e gli idrocarburi nell'industria chimica. Sempre in quel periodo, questi stessi prodotti di sintesi trovarono numerosi altri utilizzi industriali, come detergenti per la pulizia di schede e chip elettronici o componenti dell'industria spaziale e ottica di precisione, come propellenti nelle bombolette spray o inalatori medicali, come espandenti per la fabbricazione di isolanti termici cellulari (polistirolo estruso e poliuretano espanso).

Per quasi tutta la seconda metà del secolo scorso il problema 'refrigeranti' non sollevò l'attenzione dei tecnici della refrigerazione; la questione sembrava assolutamente stabilizzata e chiusa dall'ampia disponibilità dei composti sintetici di seconda generazione *CFC* e *HCFC*, del tutto soddisfacenti le esigenze del settore. Ma poi, come fulmine a ciel sereno, scoppiò la prima grande emergenza ambientale del nostro tempo: il buco dell'ozono.



## L'emergenza Ozono e il declino dei fluidi di seconda generazione

L'Ozono è ossigeno triatomico ( $O_3$ ), molecola instabile. La sua presenza in atmosfera deriva dalla dinamica di processi di formazione (con intervento della radiazione solare), distruzione e trasporto. La presenza di ozono è particolarmente significativa nella stratosfera (che indicativamente si estende tra 12 e 40 km di altezza), ove svolge un ruolo fondamentale per la vita dei sistemi biologici nella biosfera assorbendo la componente ultravioletta più energetica (*UV-C*) della radiazione solare che quindi non raggiunge la superficie terrestre. Questa radiazione può risultare infatti sufficientemente energetica da scomporre molecole biologiche importanti e lo stesso DNA, e quindi può presentare effetto mutageno. Ad una diminuzione dell'efficacia dell'azione assorbente da parte dell'ozono stratosferico conseguirebbe per l'uomo un incremento dell'incidenza di tumori cutanei, melanomi, cataratte e deficienze immunitarie; gravi danni deriverebbero inoltre alle colture e agli ecosistemi acquatici.

A partire circa dal 1980 le stazioni meteorologiche situate nel Continente Antartico hanno osservato un'ampia diminuzione nel contenuto medio di ozono stratosferico sulla propria verticale nel mese di ottobre, fenomeno che si ripeté in modo sempre più vasto in ogni anno successivo, e che non trovava riscontro nei rilievi effettuati negli anni precedenti; tali osservazioni erano confermate dalle misure prese da satelliti alle stesse latitudini. Il "buco" nel contenuto d'ozono stratosferico antartico si prolungava per circa sei settimane, per poi richiudersi, ed allora la situazione tornava alla normalità. Il fenomeno ha naturalmente suscitato l'immediato interesse della comunità scientifica, chiamata a dare risposta ad un intreccio di domande: quale la causa? Perché proprio e solo lì? Perché sempre, proprio e solo in quel periodo? Numerose ipotesi furono formulate ed ampiamente discusse; la risposta definitiva a tutte queste domande fu possibile solo nel 1987: la causa di questo fenomeno era conseguenza del rilascio nell'atmosfera dei composti (esclusivamente di sintesi) *CFC* e *HCFC*, secondo un meccanismo già individuato fin dal 1974 dai ricercatori americani Molina e Rowland. In estrema sintesi questi prodotti, quando rilasciati in atmosfera, hanno tempi di vita molto lunghi e raggiungono la stratosfera ove, per fotodissociazione, rilasciano specie attive di cloro che, per reazione ripetitiva catalitica, distruggono l'ozono stratosferico. Il perché del particolare luogo e periodo di formazione del buco dell'ozono trova razionale spiegazione nelle esclusive condizioni climatiche che ogni anno si ripetono nell'Antartide all'inizio della primavera australe (vortice polare antartico). Mario Molina e Sherwood Rowland, assieme all'olandese Paul Crutzen, furono insigniti nel 1995 del premio Nobel per la chimica, in riconoscimento dei loro pionieristici studi sulle cause della distruzione dell'ozono stratosferico.

La comunità scientifica e politica mondiale non mancò di reagire con tempestività all'emergenza ozono, onde evitare che il fenomeno potesse interessare aree abitate del pianeta per tempi prolungati. Sotto l'egida dell'UNEP (*United Nations Environment Programme*, Programma delle Nazioni Unite per l'Ambiente) furono approvate convenzioni internazionali per la protezione dello strato d'ozono. Dapprima la Convenzione di Vienna, firmata nel 1985, che ha posto come obiettivo la protezione della salute umana e dell'ambiente dagli effetti nocivi conseguenti all'impoverimento dello strato di ozono. Le azioni concrete a tale proposito furono stabilite nel successivo Protocollo di Montreal, approvato nel 1987 ed entrato in vigore nel gennaio 1989, e ratificato da tutti i paesi aderenti alle Nazioni Unite (fino allora unico esempio in tal senso). Il protocollo, assieme ai suoi successivi emendamenti, ha portato alla progressiva abolizione dell'uso di tutte le sostanze individuate come lesive dello strato di ozono, e tra queste naturalmente i refrigeranti clorurati di seconda generazione.



Per il loro più ridotto tempo di vita atmosferico - dell'ordine della decina d'anni, contro le centinaia d'anni per i *CFC* - i composti *HCFC* risultano nel tempo meno dannosi nella distruzione dell'ozono rispetto ai *CFC*, e quindi sono stati considerati come prodotti di transizione per dar tempo al reperimento di sostanze sostitutive innocue all'ozonosfera, e perciò sono stati oggetto di termini di riduzione d'impiego e di blocco più prolungati; l'idrogeno residuo nella molecola degli *HCFC* costituisce infatti un punto debole suscettibile d'attacco da parte degli agenti ossidanti presenti nell'atmosfera. L'Unione Europea, come accadrà in altre circostanze, ha legiferato in maniera più restrittiva, rispetto al protocollo di Montreal, nella progressiva riduzione ed infine bando nell'impiego delle sostanze dannose per l'ozono stratosferico: in pratica, dal 2010, salvo limitate eccezioni, anche la commercializzazione di *HCFC* è completamente vietata nei paesi UE.

### Verso il ritorno dei refrigeranti naturali

Reperire una nuova famiglia di fluidi sostitutivi dei *CFC/HCFC* è stata una necessità immediata: l'ozono viene distrutto dalla presenza di atomi di cloro nelle molecole *CFC/HCFC*, mentre la presenza dell'alogeno fluoro non manifesta tale effetto. Si è trattato quindi di eliminare la presenza di cloro nella molecola dei vecchi refrigeranti sintetici, ma ritenendo atomi residui di idrogeno dell'idrocarburo d'origine per creare prodotti con tempo di vita atmosferica ridotto, forti della lezione impartita dai *CFC*, per permettere la rapida eliminazione del composto dalla biosfera, una volta che nel futuro se ne stabilisse l'eventuale dannosità. Nasce così la nuova famiglia di prodotti *HFC*, *IdroFluoroCarburi*, tutti non nocivi all'ozono stratosferico. Nascono i refrigeranti di terza generazione, e si assiste allo stesso tempo ad una rinascita d'interesse verso i refrigeranti naturali, in particolare verso l'anidride carbonica nelle applicazioni di refrigerazione commerciale.

I principali fluidi *HFC* inizialmente sintetizzati, e con proprietà (termofisiche, ambientali, di inerzia chimica e sicurezza d'impiego) adatte all'uso come refrigeranti nelle specifiche applicazioni, sono stati: *R-32* ( $CH_2F_2$ ), *R-125* ( $CHF_2CF_3$ ), *R-134a* ( $CH_2FCF_3$ ), *R-143a* ( $CH_3CF_3$ ) e *R-245fa* ( $CHF_2CH_2CF_3$ ). Per ottenere refrigeranti congrui alle differenti applicazioni, si è fatto anche ampio ricorso alle miscele di *HFC*, come per *R-407C* (miscela ternaria di *R-32*, *R-125* ed *R-134a*) e per *R-410A* (miscela binaria in ugual proporzione massica di *R-32* ed *R-125*), entrambe largamente impiegate per i refrigeratori d'acqua d'impiego HVAC (Riscaldamento-Ventilazione-Condizionamento dell'Aria). La miscelazione ha anche permesso di ottenere fluidi non infiammabili, pur utilizzando un componente leggermente infiammabile quale *R-32*, in parte ritenendo le sue ottime proprietà termodinamiche. Si è anche dovuto accettare, in determinate applicazioni e seguendo puntuali prescrizioni di sicurezza, l'impiego diretto di refrigeranti a bassa infiammabilità, come appunto *R-32* negli impianti di condizionamento estivo-invernale tipo split. La transizione agli *HFC* non è stata indolore, per la necessità di reperire nuovi lubrificanti solubili nel nuovo refrigerante in sostituzione degli oli minerali, e adatti materiali elastomerici ad uso dei componenti del circuito.

Nati da poco, i refrigeranti *HFC* sono già sotto sentenza di morte prematura almeno nei Paesi dell'Unione Europea, per effetto del Regolamento EU 2024/573 entrato in vigore lo scorso 11 marzo 2024. La ragione sta nel fatto che tutti i prodotti *HFC* (così come anche i defunti *CFC* e *HCFC*) sono potenti gas serra, e rilasciati nell'atmosfera contribuiscono al surriscaldamento climatico, la drammatica emergenza ambientale del nostro tempo.

Il parametro che determina la capacità di un prodotto (refrigerante nel caso qui considerato) di influire sull'effetto serra, in rapporto all'anidride carbonica presa quale riferimento e su base di ugual massa rilasciata nell'atmosfera, nell'arco temporale convenzionale fissato a 100 anni, è denominato  $GWP_{100}$  (*Greenhouse Warming Potential* - Potenziale di effetto serra).



Quindi il fatto che il refrigerante *R-134a* abbia  $GWP_{100}=1430$  significa che un chilogrammo di questo fluido, qualora rilasciato nell'atmosfera, nell'arco temporale di 100 anni, produce effetto serra equivalente a quello che genera il rilascio di 1430 kg di anidride carbonica. Il valore del parametro  $GWP_{100}$  di una determinata sostanza dipende fondamentalmente da due fattori: l'andamento temporale del decadimento in atmosfera della sostanza, causato dai differenti processi di rimozione (reazioni distruttive, assorbimento negli oceani ...), fattore sintetizzato dal tempo di vita atmosferico, e la proprietà della sostanza di assorbire in modo differenziato la radiazione solare. Risulta evidente allora come il contributo all'effetto serra antropico dei refrigeranti possa essere ridotto rivolgendosi a sostanze che, pur conservando la necessaria stabilità all'interno del circuito frigorifero, una volta rilasciate all'atmosfera abbiano sopravvivenza estremamente breve.

In questa prospettiva e raschiando il fondo del barile, all'inizio di questo secolo la sintesi chimica ha reso disponibile una nuova famiglia di composti utilizzabili come refrigeranti di quarta generazione, gli *HFO*, *IdroFluoroOlefine*, molecole sempre composte da atomi di carbonio, idrogeno e fluoro, ma con presenza di almeno un doppio legame tra due atomi di carbonio. Appunto il doppio legame costituisce il punto debole di questi composti una volta rilasciati in atmosfera, con sopravvivenza media al più di solo pochi giorni, e conseguentemente con ridotto valore  $GWP_{100}$ .

Il contributo totale dei gas fluorurati sull'effetto serra antropico è attualmente valutato al 2,5% sul totale nell'UE in termini di  $CO_2$  equivalente, con tendenza in aumento rispetto agli altri gas ad effetto serra.

La *Tabella 1* riporta i più comuni prodotti *HFO* impiegabili come refrigeranti, con la formula chimica strutturale ed il relativo valore  $GWP_{100}$ ; i due diversi refrigeranti con la stessa identificazione numerica 1234 hanno stesso contenuto di atomi, ma disposti in maniera differente nella molecola (isomeri). Per confronto nella stessa tabella sono riportati anche alcuni refrigeranti *HFC*.

Famiglia	HFC			HFO			
Refrigerante	134a	32	410A	1234yf	1234ze(E)	1132a	1243zf
Formula	$CH_2FCF_3$	$CH_2F_2$	miscela	$CH_2=CF-CF_3$	$CHF=CH-CF_3$	$CF_2=CH_2$	$CH_2=CH-CF_3$
$GWP_{100}$	1430	675	2088	0,501	1,37	0,052	< 1

Tabella 1: Valori del Potenziale di Effetto Serra di alcuni refrigeranti HFC e HFO

Si può apprezzare la grande differenza nel contributo all'effetto serra antropico dei refrigeranti di quarta generazione *HFO* rispetto a quelli della precedente generazione *HFC*. I prodotti *HFO* impiegabili come refrigeranti sono generalmente infiammabili, anche se moderatamente, ed in numero assai limitato, non in grado di soddisfare tutte le esigenze del mondo della refrigerazione; in particolare i refrigeranti *HFO* anche in miscela non risultano ottimali per le pompe di calore con compressore volumetrico impiegate per il riscaldamento ambientale. Attualmente una soluzione di compromesso, necessariamente temporanea, consiste nell'utilizzo di refrigeranti in miscela tra un *HFC* (generalmente *R-32*) e un *HFO* (ad esempio *R-1234yf*), riducendo così il  $GWP$  del componente *HFC*, ed in parte ritenendo le sue buone proprietà termodinamiche.



Né la sintesi chimica può venire ancora in soccorso con una quinta generazione di refrigeranti: può sembrare strano, ma nonostante la scienza sia in grado di creare milioni di nuovi composti, la possibilità di reperire tra questi una nuova famiglia di fluidi con le caratteristiche richieste ad un refrigerante (quelle già considerate con l'aggiunta della compatibilità ambientale), sembra proprio esaurita, in armonia con la previsione di Midgley di quasi cent'anni fa sul numero limitato di atomi componibili in una molecola di refrigerante.

Come già accennato, in Europa la definitiva morte dei refrigeranti *HFC* è sanzionata dal recentissimo Regolamento EU 2024/573, che fa seguito ed abroga un analogo documento (Regolamento EU 517), vigente fin dal 2014 con la stessa finalità di disciplinare nei Paesi Europei l'impiego dei gas fluorurati *F-gas* climalteranti, a propria volta sostitutivo di precedenti provvedimenti meno restrittivi. Allo stesso scopo, in ambito internazionale è attualmente vigente l'*Emendamento di Kigali al Protocollo di Montreal*, in vigore fin dal 2018, con vincoli differenziati per differenti categorie di paesi, ed assai meno restrittivo dell'ultimo regolamento europeo anche per le nazioni ad elevato livello di industrializzazione.

Il citato ultimo Regolamento Europeo sugli *F-gas* (EU 2024/573) azzerava la possibilità di commercializzazione dei prodotti vergini *HFC* nel mercato EU dal 2050, quale conclusione di una scaletta di riduzione nella disponibilità di questi composti, iniziata sin dal 2016, con quota concessa nel biennio 2025-26 pari al 24,3% di quanto utilizzato nell'anno di riferimento 2015, ridotta al 12,3% nel triennio 2027-29 e al 5,2% nel successivo triennio 2030-32. La riduzione nella disponibilità sul mercato di prodotti *HFC* è valutata in termini di massa equivalente di CO<sub>2</sub>, calcolata come prodotto della massa di ogni singolo composto *HFC* per il proprio valore *GWP<sub>100</sub>*.

In aggiunta a questo provvedimento d'ordine generale, il nuovo regolamento europeo bandisce l'immissione sul mercato di specifiche apparecchiature operanti con gas fluorurati ad elevato valore di *GWP<sub>100</sub>* con scadenze molto vicine nel tempo. Particolarmente critica appare a questo proposito la regolamentazione relativa alle pompe di calore, in un periodo in cui ne è previsto un forte aumento di domanda, per l'annunciato divieto dell'EU della commercializzazione di caldaie a combustibili fossili a partire dal 2040: dal 2030 nessuna pompa di calore potrà essere immessa sul mercato europeo con refrigerante a *GWP<sub>100</sub>* maggiore di 150, mentre le macchine più piccole, di resa nominale minore di 12 kW (tipicamente installate nelle unità monofamiliari), dovranno utilizzare solo refrigeranti naturali a partire dal 2032. Per contrastare una situazione di grave carenza di refrigeranti sul mercato, il regolamento si è riservato un paracadute. Prevede infatti che, qualora nelle apposite verifiche annuali si dovesse riscontrare una severa scarsità di refrigeranti *HFC* per soddisfare la richiesta di pompe di calore, che possa mettere in pericolo il raggiungimento degli obiettivi fissati nel provvedimento *RePowerEU*, la Commissione potrà adottare Atti Delegati per permettere l'introduzione nel mercato di prodotti aggiuntivi *HFC*, nel periodo 2025-2029.

Pur tenendo conto del possibile citato allentamento in sede europea, quanto esposto rende certo che a partire dai prossimi anni Trenta, se non prima, la disponibilità di refrigeranti vergini *HFC*, anche in miscela con prodotti *HFO*, sarà praticamente inesistente, costringendo i costruttori di refrigeratori e pompe di calore a ricorrere alle sole alternative lasciate ancora disponibili, e cioè i refrigeranti naturali e, dove ancora permessi dal regolamento EU, i pochi fluidi *HFO*. Alternativa improponibile è l'abbandono della tecnologia a compressione di refrigerante per questo tipo di macchine.



Ma i composti HFO saranno ancora disponibili, al di là di quanto previsto dal regolamento EU?

La domanda è legittima, osservando che in febbraio 2023 cinque Paesi membri dell'Unione Europea (Danimarca, Germania, Olanda, Norvegia e Svezia) hanno sottoposto all'ECHA (l'Agenzia europea per i prodotti chimici) una proposta di restrizione nella produzione e utilizzo di circa 10.000 sostanze per- e poli-fluoroalchiliche (i tristemente noti *PFAS*: *Per- and poly-FluoroAlkyl Substances*) o precursori di *PFAS*. Il Comitato Scientifico dell'ECHA ha iniziato l'esame della proposta in termini di rischi per le popolazioni e l'ambiente, e gli impatti sulla società; conclusioni ed eventuali misure restrittive sono attese probabilmente nel 2025.

Le sostanze *per- e poli-fluoroalchiliche* sono caratterizzate dalla presenza di almeno un gruppo metile o metilene completamente fluorato ( $-CF_3$  oppure  $=CF_2$ ) senza atomi H/Cl/Br/I collegati ad esso: i legami fluoro-carbonio sono tra i più forti nella chimica organica, e ciò significa che resistono alla degradazione anche quando dispersi nell'ambiente. La maggior parte dei *PFAS* è anche facilmente trasportabile nell'ambiente, potendo coprire lunghe distanze dalla fonte del rilascio.

I *PFAS* vengono ormai frequentemente osservati nella contaminazione di suolo, acque sotterranee e superficiali, con difficile possibilità di bonifica. Tendono ad accumularsi nell'ambiente, nell'acqua potabile e negli alimenti, e possono essere molto nocivi all'uomo ed in generale agli ecosistemi. I principali refrigeranti *HFO* (*R-1234yf*, *R-1234ze(E)*, *R-1336mzz(E)*, *R-1336mzz*) sono sostanze *PFAS* e/o nel processo di degradazione, quando dispersi nell'ambiente naturale, danno luogo alla produzione di acido trifluoroacetico *TFA* ( $CF_3COOH$ ), sostanza *PFAS* con altissima persistenza nell'ambiente naturale. Sembra quindi assai probabile che l'utilizzo di queste sostanze, pur con la necessaria gradualità, venga proibito nell'Unione Europea nell'ambito del Regolamento *REACH* (Registrazione, Valutazione, Autorizzazione e Restrizione delle Sostanze Chimiche).

Si realizza in tal modo il completo ritorno ai refrigeranti naturali, con prevalenza dell'anidride carbonica nelle applicazioni commerciali e nelle pompe di calore per acqua calda sanitaria, dell'ammoniaca nell'industria alimentare e degli idrocarburi nell'industria chimica. Per quanto concerne la climatizzazione ambientale, è facile previsione scommettere nel diffuso impiego del propano *R-290* in impianti di refrigerazione o a pompa di calore cosiddetti idronici, cioè con acqua quale fluido termovettore. La tecnologia attuale non è più quella d'inizio del secolo scorso, e permette di trattare l'alta infiammabilità di questo refrigerante in condizioni di assoluta sicurezza, quando vengano scrupolosamente osservate le già esistenti prescrizioni (Norme UNI-EN378, EN IEC60335; disposizioni dei costruttori). Questa tendenza, oltre che auspicabile, è già palese: nella recente manifestazione Mostra-Convegno del marzo 2024 a Milano, tutti i maggiori produttori di macchine per la climatizzazione ambientale hanno presentato modelli operanti a propano.

La capriola dei refrigeranti: un'ulteriore dimostrazione, purtroppo tra tante altre, della protervia dell'uomo nel considerarsi padrone del mondo, e non piuttosto ospite rispettoso degli equilibri dell'ecosistema naturale.



[www.manens.com](http://www.manens.com)



[info@manens.com](mailto:info@manens.com)



Manens S.p.A.