



L'APPLICAZIONE DEI REGOLAMENTI REACH E CLP NELL'AMBIENTE DA COSTRUIRE E NELL'AMBIENTE COSTRUITO.

Bologna, 20 ottobre 2016

Cemento: il controllo di qualità delle sostanze
presenti nelle materie prime

Relatore: Giovanni Caporusso

Ente di appartenenza: Italcementi S.p.A.

REACHEDILIZIA

IL CEMENTO

Il cemento è un **legante idraulico**, cioè un materiale inorganico finemente macinato, che quando mescolato con acqua forma una pasta che fa presa e indurisce a seguito di reazioni di idratazione principalmente dei silicati di calcio, ma anche degli alluminati o solfoalluminati di calcio.

La pasta una volta indurita mantiene la sua resistenza e la sua stabilità anche immersa in acqua.



Il cemento è una **miscela** costituita principalmente da clinker da cemento Portland, solfato di calcio e da altri **costituenti** a seconda del **tipo di cemento** che si vuole ottenere, sulla base delle indicazioni fornite dalle norme tecniche di prodotto.

- EN 197- 1
- EN 413-1
- EN 14216
- EN 15368



Tipi principali	Denominazione dei 27 prodotti (tipi di cemento comune)		Composizione (percentuale in massa ⁹⁾)										Costituenti secondari	
			Costituenti principali											
			Clinker	Loppa di altoforno	Fumo di silice	Pozzolana		Genere volante		Scisto calcinato	Calcare			
						naturale	naturale calcinata	silicea	calcareo		L	LL		
K	S	D ^{b)}	P	Q	V	W	T	L	LL					
CEM I	Cemento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Cemento Portland alla loppa	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland ai fumi di silice	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland alla pozzolana	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland alle ceneri volanti	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland allo scisto calcinato	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	0-5
	Cemento Portland al calcare	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
CEM II/B-LL		65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	0-5	
Cemento Portland composito ⁹⁾	CEM II/A-M	80-88	←----- 12-20 -----→							-	-	-	0-5	
	CEM II/B-M	65-79	←----- 21-35 -----→							-	-	-	0-5	
CEM III	Cemento d'altoforno	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5	
CEM IV	Cemento pozzolanico ⁹⁾	CEM IV/A	65-89	-	←----- 11-35 -----→				-	-	-	0-5		
		CEM IV/B	45-64	-	←----- 36-55 -----→				-	-	-	0-5		
CEM V	Cemento composito ⁹⁾	CEM V/A	40-64	18-30	-	←--- 18-30 ---→		-	-	-	-	0-5		
		CEM V/B	20-38	31-49	-	←--- 31-49 ---→		-	-	-	-	0-5		

CEMENTI EN 197-1

Composizione, specificazioni e criteri di conformità per i cementi comuni

27 prodotti della famiglia dei cementi comuni

IL CLINKER DA CEMENTO PORTLAND

Il clinker da cemento Portland, principale costituente del cemento, deve :

- avere una composizione mineralogica ben definita e costante per assicurare il raggiungimento delle prestazioni di resistenza meccanica e di lavorabilità dei cementi.
- essere prodotto in condizioni economicamente sostenibili minimizzando i consumi termici ed il costo totale delle materie prime
- rispondere a requisiti aggiuntivi per la preparazione di cementi speciali (resistenza ai solfati o all'acqua del mare, basso rilascio di alcali o sviluppo di resistenze in tempi brevi)



IL CLINKER DA CEMENTO PORTLAND



Il clinker da cemento Portland, sostanza UVCB (**U**nknown or **V**ariable composition, **C**omplex reaction products or **B**iological materials), è necessario che contenga il 70-80% di silicati di bicalcico C_2S e tricalcico C_3S e di questi oltre il 60% dovrebbe essere presente in silicato tricalcico C_3S .

La restante composizione del clinker comprende i seguenti composti necessari a raggiungere il corretto grado di combinazione durante il processo termico :

- alluminato tricalcico (C_3A): 0-16%
- ferrito alluminato tetracalcico (C_4AF): 1-17%
- solfati alcalini Na_2SO_4 e K_2SO_4 e altri composti in cui sono incorporati: 0,5-3%
- Ossido di magnesio MgO : 0,5-5%
- Ossido di calcio non combinato CaO_{lib} : 0,2-3%

Nel clinker sono presenti ulteriori costituenti in tracce che derivano dalle materie prime naturali ed alternative utilizzate nella produzione.



ESTRAZIONE DELLA
MATERIA PRIMA



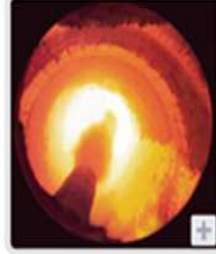
FRANTUMAZIONE
E OMOGENEIZZAZIONE



ESSICCAZIONE E
MACINAZIONE

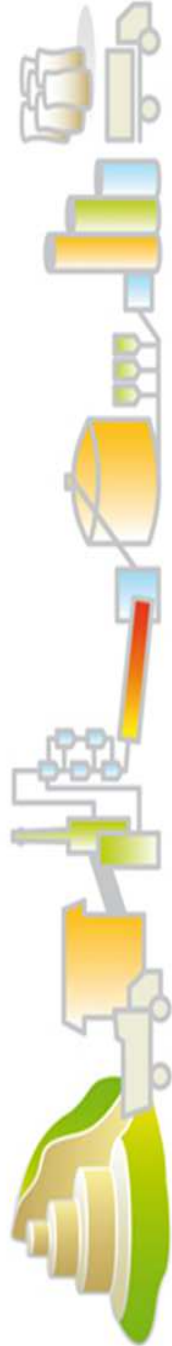


CONTROLLO
CARATTERISTICHE DELLA
FARINA CRUDA



COTTURA

CICLO TECNOLOGICO DELLA PRODUZIONE DEL CEMENTO



CLINKER



DOSAGGIO
COSTITUENTI
E MACINAZIONE



CONTROLLO
CARATTERISTICHE DEL
PRODOTTO FINITO



AUTOCONTROLLO DI
CONFORMITÀ



SPEDIZIONE SFUSO
O IN SACCHI

REACHEDILIZIA



LE MATERIE PRIME USATE NELLA PRODUZIONE DEL CLINKER



La produzione del clinker da cemento Portland richiede la sinterizzazione ad alte temperature di una miscela di materie prime selezionate e miscelate secondo rapporti definiti per ottenere la composizione mineralogica attesa.

Le principali materie prime utilizzate per la produzione del clinker sono :

- calcare, marna, marmo (come apportatori di ossido basico CaO)
- argilla, scisto, arenaria, rocce sedimentarie, marna, caolino, feldspato (come apportatori di ossidi acidi SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3)

Per il raggiungimento della composizione mineralogica attesa del clinker non sempre è possibile utilizzare solo due materie prime (apportatori di ossido basico e ossido acido) ma è necessario introdurre materie prime correttive in particolare degli ossidi acidi: Sabbia silicea (apportatore di SiO_2), Bauxite (apportatore di Al_2O_3) e Minerale di Ferro (apportatore di Fe_2O_3).

PREPARAZIONE DELLA FARINA

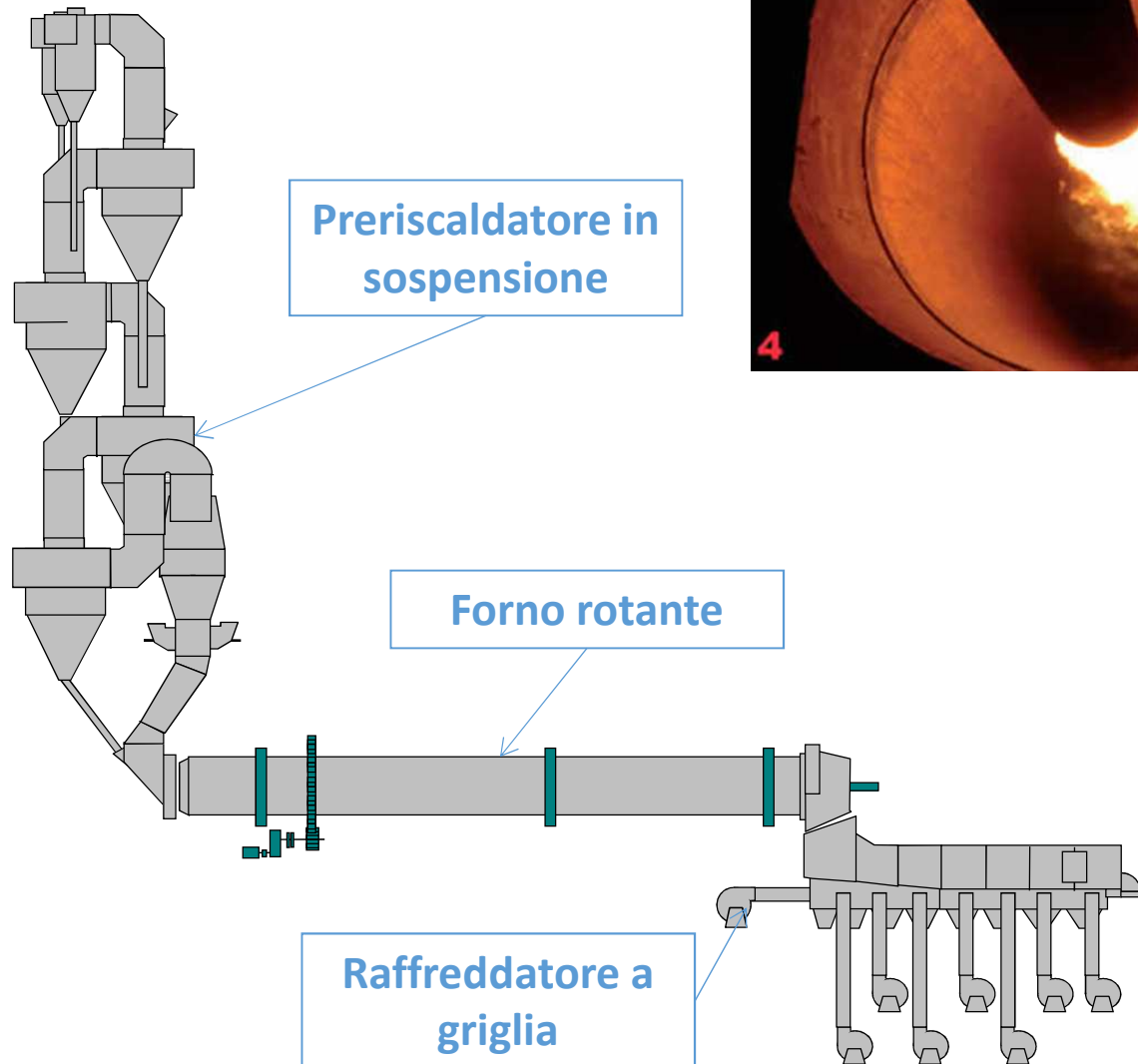
Le materie prime nelle appropriate proporzioni sono macinate finemente nei molini per produrre una polvere fine denominata «farina cruda».

Il mix delle materie prime è definito in funzione delle % in massa degli ossidi principali nella composizione del clinker ma anche della quantità di elementi denominati «fondenti» che contribuiscono alla formazione della fase liquida : Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O e Na_2O .



Definiti i target di composizione chimica e le materie prime idonee al loro raggiungimento, durante la preparazione della farina, il proporzionamento delle materie prime è regolato mediante analisi chimiche ad alta frequenza con sistemi on-line.

IL PROCESSO DI COTTURA



Il forno da cemento è un reattore chimico dove i minerali delle materie prime trasformati in «farina» subiscono delle trasformazioni chimiche ad alte temperature ($> 1400^{\circ}\text{C}$) per formare i composti chimici che caratterizzano il clinker da cemento Portland.

REACHEDILIZIA

IL PROCESSO DI COTTURA



Nella figura lo schema delle reazioni che hanno luogo durante il processo di cottura dalla farina (raw meal) al clinker.

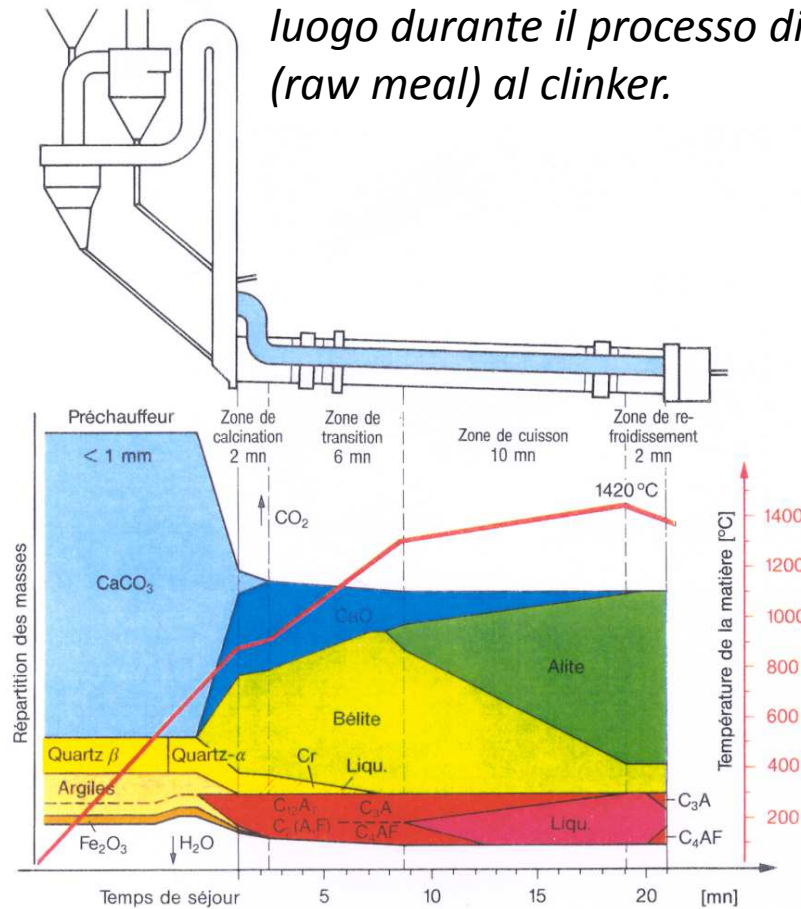


Fig.10 Réactions dans un four court avec précalcinateur

Fino alla temperatura di 700°C hanno luogo le reazioni di attivazione dei silicati attraverso la rimozione dell'acqua e modificazione della struttura cristallina.

Tra 700-900°C si verifica la decarbonatazione del CaCO_3 insieme all'iniziale combinazione dell'Allumina (Al_2O_3), dell'ossido di ferro (Fe_2O_3) e della silice (SiO_2) attivata con l'ossido di calcio (CaO).

Tra 900-1200°C si forma la Belite (C_2S)

Oltre i 1250°C (>1300°C) si forma la fase liquida che promuove la reazione tra C_2S e CaO non combinato per formare l'Alite C_3S .

Durante la fase di raffreddamento la fase fusa forma la fase cristallina del C_3A .

GLI ELEMENTI MINORI

Gli elementi minori (<1%) introdotti con i costituenti della farina cruda possono avere effetti sia sull'efficienza del processo di produzione che sulla qualità del clinker e di conseguenza sulle prestazioni dei cementi

I più comuni elementi minori presenti nel clinker da cemento Portland sono:

- Alkali Na₂O, K₂O
- Zolfo
- Cloro
- Fluoro
- Cromo
- Piombo
- Manganese
- Fosforo
- Stronzio
- Vanadio
- Zinco



reattività idraulica

emissione SO₂

formazione di incrostazioni

riduzione RC

Inibizione C3S

allungamento
tempi di presa

Incremento di CaO lib.

Le cessioni attese nell'utilizzo di cementi in corso d'opera, secondo recenti studi sperimentali sulla mobilizzazione in ambiente acquoso degli elementi in traccia più significativi dal punto di vista ambientale, è inferiore allo 0,1-0,2% del suo contenuto nel cemento.



L'IMPIEGO DI MATERIE PRIME ALTERNATIVE



Il settore delle costruzioni per la sua rilevanza socio-economica è sempre più coinvolto nelle pratiche di Sviluppo Sostenibile e l'utilizzo di materie prime alternative in sostituzione delle materie prime naturali rappresentano un contributo

riduzione attività estrattiva



recupero controllato dei rifiuti



L'IMPIEGO DI MATERIE PRIME ALTERNATIVE



Le materie prime alternative possono essere:

- Rifiuti «qualsiasi sostanza od oggetto di cui il detentore si disfi o abbia deciso o abbia l'obbligo di disfarsi» (Art 183 D.Lgs. 152/06 e ss.mm.)
- Materie prime secondarie (MPS) o End of Waste (EoW) materiale non rifiuto che deriva da un'attività autorizzata di recupero rifiuti (Art 184-ter D.Lgs. 152/06)
- Sottoprodotti «qualsiasi materiale originato da un processo di produzione, di cui costituisce arte integrante, e il cui scopo primario non è la produzione di tale materia (Art 184-bis, comma 1, D.Lgs. 152/06)

L'impiego nel ciclo produttivo delle materie prime alternative è valutato sulla base di:

- composizione chimica e mineralogica del clinker: gli elementi minori che possono influenzare sia l'efficienza del processo che le prestazioni del clinker;
- impatto ambientale del processo di produzione: controllo delle emissioni gassose;
- protezione della salute dei lavoratori e delle comunità;

ed è subordinato ad una specifica autorizzazione (A.I.A. o A.U.A.) ai sensi del D.Lgs. 152/06 e DPR 59/2013.

REACHEDILIZIA

L'IMPIEGO DI MATERIE PRIME ALTERNATIVE

	Tipologia D.M. 5/2/98	Descrizione	Apportatore				
			CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F
Rifiuti	3.1	Rifiuti di ferro, acciaio e ghisa				X	
	4.4	Scorie di acciaieria		X	X	X	
	5.14	Scaglie di laminazione				X	
	7.2	Rifiuti di rocce da cave autorizzate	X	X	X	X	
	7.25	Terre e sabbie esauste di fonderia		X			
	7.4	Sfridi di laterizio cotto e argilla espansa		X	X	X	
	7.8	Rifiuti refrattari		X	X	X	
	12.1	Fanghi da industria cartaria		X	X	X	
	12.13	Fanghi da trattamento acque potabili		X	X	X	
	12.4	Fanghi e polveri di segazione		X	X	X	
	13.10	Biscotti Fluoritici					X
	13.2	Ceneri da combustione di biomasse		X	X	X	
13.3	Ceneri da RSU		X	X	X		
MPS		Idrossido di calcio	X				
		MPS da ceneri da RSU		X	X	X	
		Fanghi di CaF ₂					X
		Ossidi di ferro				X	
		Ossidi di allumina			X		
		MPS da sabbie di fonderia		X			
By Product		Silicato di ferro				X	



Dallo studio di settore della valutazione del carico ambientale indotto dalla produzione di differenti cementi medi prodotti in Italia sulla base del PCR (Product Category Rules) 2010-09 version 2.1 per lo sviluppo di una Dichiarazione Ambientale di Prodotto di Settore in conformità alla norma EN 15804, risulta che l'impiego medio di **materie prime alternative** nella produzione del clinker è solo il **2.19%**, mentre la restante parte proviene da materie prime di origine naturale

COSTITUENTI E TIPOLOGIE DI CEMENTO

Tipologie dei costituenti principali definiti dalla EN 197-1

Costituente	Tipo
Loppa granulata d'altoforno	S
Materiali pozzolanici naturali	P
Materiali pozzolanici calcinati	Q
Ceneri volanti silicee	V
Ceneri volanti calciche	W
Scisto calcinato	T
Calcare	LL, L
Fumi di silice	D

Ripartizione delle quote % di cemento prodotte in Italia (2015)

Tipo cemento			Quota %
CEM I	Portland		13.4
CEM II	Portland composito	LL, L	65.8
		S, P	1.7
CEM III	Altoforno	S	4.2
CEM IV	Pozzolanico	P, V	12.7
CEM V	Composito	S, P, V	2.2



Dallo studio di settore della valutazione del carico ambientale indotto dalla produzione di differenti cementi medi prodotti in Italia risulta che l'impiego medio di **materie prime alternative** arriva al **9.58 %**, includendo come materie prime alternative la loppa granulata d'altoforno e la cenere volante.

L'IMPIEGO DI COMBUSTIBILI ALTERNATIVI



La produzione del cemento è energy-intensity; combustibili ed energia elettrica sono le voci principali di costo, pari a circa il 40%.



ENERGIA ELETTRICA

COKE DI PETROLIO

CARBON FOSSILE



METANO



OLIO COMBUSTIBILE

Metano e olio combustibile sono utilizzati nelle fasi di avviamento del forno per ottimizzare la combustione a bassa temperatura e in assenza di materiale nel forno.

L'IMPIEGO DI COMBUSTIBILI ALTERNATIVI



L'utilizzo di combustibili alternativi in sostituzione dei combustibili fossili primari contribuisce

Salvaguardia delle risorse non rinnovabili



Riduzione delle emissioni in atmosfera CO₂, NO_x, ecc..

- Combustibile solido secondario (CSS) preparato a partire da rifiuti non pericolosi : CDR (rispondenti alla UNI 9903-01), pneumatici fuori-uso, plastiche e gomme,
- Combustibili liquidi e Farine animali

L'impiego di combustibili alternativi è subordinato ad una specifica autorizzazione (A.I.A) dove sono contenute le prescrizioni e le modalità di controllo delle emissioni in atmosfera.

L'IMPIEGO DI COMBUSTIBILI ALTERNATIVI



Le autorità competenti fissano i valori di emissione che garantiscono il rispetto dei livelli di emissione nelle BAT conclusions (*decisione commissione europea del 23/03/13*)

NO_x / CO_2 / SO_x / vapore acqueo
TOC / metalli pesanti



Per limitare/ridurre le emissioni, le *BAT conclusions* consentono l'uso di combustibili derivanti da rifiuti con riduzione emissione NO_x e CO_2 .



Una recente ricerca del Politecnico di Milano dimostra che i valori emissivi rilevati con utilizzo dei combustibili tradizionali siano gli stessi di quelli misurati con l'utilizzo di combustibili alternativi.

In Italia solo il **15%** dell'energia termica per la produzione di cemento proviene da fonti alternative, mentre la **media europea** si attesta intorno al 40 %, con punto oltre il 60% in Germania e Austria.

REACHEDILIZIA

CLASSIFICAZIONE DEL CLINKER E ADEMPIMENTI REACH



- Il clinker, sostanza UVCB, è esentato dall'obbligo di registrazione ai sensi dell'art. 2, paragrafo 7 lettera b) del Regolamento REACH, in quanto elencato nell'Allegato V (punto 10).
- Tuttavia, in quanto SOSTANZA classificata come pericolosa ai sensi del Regolamento CLP, è stato NOTIFICATO ai sensi dell'art. 40 del Regolamento CLP.

Classe di pericolo	Categoria di pericolo	Indicazioni di pericolo
Irritazione cutanea	2	H315: Provoca irritazione cutanea
Gravi lesioni oculari/irritazione oculare	1	H318: Provoca gravi lesioni oculari
Sensibilizzazione cutanea	1 B	H317: Può provocare una reazione allergica cutanea
Tossicità specifica per organi bersaglio (esposizione singola) Irritazione vie respiratorie	3	H335: Può irritare le vie respiratorie

La notifica è stata effettuata da Cembureau, a nome e per conto di tutte le Aziende cementiere europee aderenti, il 15 dicembre 2010. Tale notifica, a seguito delle modifiche apportate dal Regolamento (CE) N.286/2011 (2° ATP) che ha introdotto, tra l'altro, le sottocategorie di pericolo 1A e 1B per i sensibilizzanti della pelle, è stata aggiornata in data 1 luglio 2013.

REACHEDILIZIA

CLASSIFICAZIONE DEL CLINKER E ADEMPIMENTI REACH



- Il processo di produzione del clinker può dare origine alle **Flue dust** (polveri recuperate dall'impianto di cottura), che comprendono sia le CKD (Clinker Kiln Dust) che le polveri di bypass. Tali sottoprodotti nel momento in cui vengono usati come componente secondario nella preparazione di alcuni leganti idraulici, devono essere registrati ai sensi dell'art. 6 del REACH.

A tal fine, per quanto riguarda le Flue dust, è stato appositamente costituito un consorzio tra le aziende cementiere europee interessate, che ha provveduto agli adempimenti per la loro registrazione entro la scadenza del 30 novembre 2010, aggiornata poi nel dicembre 2013 a seguito dell'introduzione delle sottocategorie prima richiamate.

- La classificazione delle Flue dust è identica a quella del clinker
- Per il clinker è stata prodotta la SDS (Scheda dei Dati di Sicurezza), seppur questa sostanza non sia di norma commercializzata.

CLASSIFICAZIONE DEL CEMENTO



Il cemento, in quanto miscela non è soggetto alla registrazione ai sensi del REACH, ma in quanto miscela classificata come pericolosa (per la presenza del clinker), viene commercializzato - sia sfuso che in sacchi - accompagnato dalla SDS. La classificazione di pericolo è la stessa del clinker. Sui sacchi è apposta l'etichettatura



NOME COMMERCIALE o LA DESIGNAZIONE DELLA MISCELA	
	IDENTITA' DELL'AZIENDA comprensiva di indirizzo e numero di telefono
Pericolo	Stabilimento di (da valutare)
Contiene: clinker per cemento Portland (CAS 65997-15-1) Flue dust" (CAS 68475-76-3) [se del caso]	
H318: Provoca gravi lesioni oculari H315: Provoca irritazione cutanea H317: Può provocare una reazione allergica cutanea H335: Può irritare le vie respiratorie	
P102 Tenere lontano dalla portata dei bambini. P280: Indossare guanti /indumenti protettivi/Proteggere gli occhi/Proteggere il viso P305+P351+P338+P312: IN CASO DI CONTATTO CON GLI OCCHI: sciacquare con acqua accuratamente per parecchi minuti. Togliere le eventuali lenti a contatto se è agevole farlo. Continuare a sciacquare. In caso di malessere, contattare un CENTRO ANTIVELENI o un medico. P302+P352+P333+P313: IN CASO DI CONTATTO CON LA PELLE: lavare abbondantemente con acqua e sapone. In caso di irritazione o eruzione della pelle, consultare un medico. P261+P304+P340+P312: Evitare di respirare la polvere. IN CASO DI INALAZIONE: trasportare l'infortunato all'aria aperta e mantenerlo a riposo in posizione che favorisca la respirazione. In caso di malessere, contattare un CENTRO ANTIVELENI o un medico. P501: Smaltire il prodotto/recipiente in conformità alla regolamentazione vigente.	

Inoltre è soggetto all'iscrizione nella Banca dati dei Preparati Pericolosi ai sensi del Regolamento CLP.

RESTRIZIONI REACH SUL CEMENTO



Ai fini dell'immissione sul mercato ed al suo utilizzo il cemento (i leganti idraulici in genere) è soggetto alla restrizione di cui al punto 47 dell'Allegato XVII del REACH.

La prescrizione prevede che:

- 1. Il cemento e le miscele contenenti cemento non possano essere immessi sul mercato o utilizzati se contengono, una volta mescolati con acqua, oltre 2 mg/kg (0,0002 %) di cromo VI idrosolubile sul peso totale secco del cemento.*
- 2. Qualora si impieghino agenti riducenti, fermo restando l'applicazione di altre disposizioni comunitarie relative alla classificazione, all'imballaggio ed all'etichettatura di sostanze e miscele, i fornitori devono garantire prima dell'immissione sul mercato che l'imballaggio del cemento o delle miscele contenenti cemento rechi informazioni visibili, leggibili e indelebili riguardanti la data di confezionamento, così come le condizioni di conservazione e il periodo di conservazione adeguati a mantenere attivo l'agente riducente e a mantenere il contenuto in cromo VI solubile al di sotto del limite indicato nel paragrafo 1.*
- 3. A titolo di deroga, i paragrafi 1 e 2, non si applicano all'immissione sul mercato e all'uso di prodotti fabbricati mediante processi controllati chiusi e interamente automatizzati, in cui il cemento e le miscele contenenti cemento sono manipolati unicamente da macchinari e nei quali non esiste alcuna possibilità di contatto con la pelle.*

RESTRIZIONI REACH



Informazioni riportate nei documenti di accompagnamento del cemento sfuso e sui sacchi ai sensi del punto 47 dell'Allegato XVII del REACH.



Informazioni ai sensi del Regolamento 1907/2006/CE (Allegato XVII, punto 47) e s.m.i.	
Data di confezionamento: vedere quanto riportato sul sacco	
Condizioni di conservazione (*): In luogo fresco ed asciutto e in assenza di ventilazione. E' necessario mantenere l'integrità dell'imballaggio	
Periodo di conservazione (*): X mesi (in base alle condizioni di conservazione indicate) (* per il mantenimento dell'attività dell'agente riducente)	
Marchio Cromino	
Frasesi volontaria sugli effetti del cemento bagnato da apporre sui sacchi (sia dei cementi che dei LIC) da posizionare al di fuori dell'etichetta: Il contatto della pelle con cemento umido, calcestruzzo o malta freschi può causare irritazioni, dermatiti o ustioni	

Nel caso in cui non sia necessario l'utilizzo di un agente riducente, questo è espressamente indicato nei documenti di accompagnamento del cemento sfuso e sui sacchi.

ORIGINE DEL CROMO NEL CEMENTO



- Il cromo nel clinker da cemento Portland proviene sia dalle materie prime naturali (< 200ppm) sia dalle materie prime alternative (fino a 10000 ppm).
- Il cromo nelle materie prime è presente come Cr(III) che nell'atmosfera ossidante del forno da cementi si trasforma in Cr(VI).
- La maggior parte di Cr(VI) è legato alle fasi mineralogiche del clinker mentre circa il 20-30% del cromo totale è solubile in acqua sotto forma di cromati di potassio.
- Il clinker da cemento Portland normalmente contiene da 0-30 ppm di Cr(VI) idrosolubile.
- La selezione delle materie prime alternative in relazione al loro contenuto di cromo totale è il primo passo per assicurare il rispetto del limite di cromo VI nei cementi.

Il metodo di prova per dimostrare la rispondenza del prodotto è riportato nella norma EN 196-10, adottata dal Comitato europeo di normalizzazione (CEN) per le prove relative al tenore di cromo VI idrosolubile nel cemento e nelle miscele contenenti cemento.

METODI DI RIDUZIONE DEL Cr(VI) NEL CEMENTO



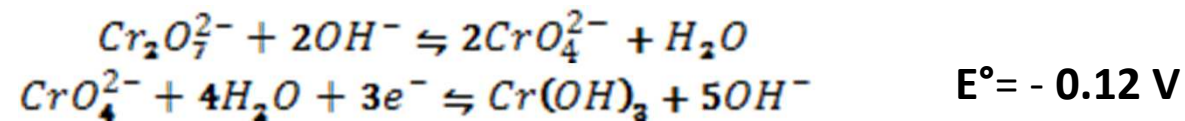
➤ **Riduzione del Cr(VI) durante il processo di cottura**

L'aumento del grado di solfatazione del clinker, contenuto di SO₃ dovuto alle materie prime e al combustibile, così come l'impiego di scorie di acciaieria contenenti ferro ridotto FeO (wustite) nelle farine riducono la quantità di Cr(VI) idrosolubile nel clinker a parità di contenuto di cromo totale. Non sono azioni sempre implementabili

➤ **Riduzione del Cr(VI) con aggiunta di agenti riducenti**

Gli agenti riducenti durante l'idratazione del cemento riducono il Cr(VI) idrosolubile in Cr(III). L'azione dell'agente riducente si esplica quindi in fase di impiego del cemento durante la miscelazione con acqua per la preparazione di malte o calcestruzzi.

A causa dell'ambiente fortemente alcalino (pH ~13), dovuto alle reazioni di idratazione del cemento con formazione di portlandite Ca(OH)₂, la riduzione avviene secondo il seguente meccanismo:



AGENTI RIDUCENTI DEL Cr(VI) NEL CEMENTO

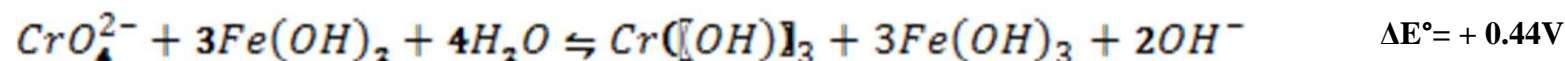


Gli agenti riducenti maggiormente utilizzati, per efficacia e costo, sono a base di solfato ferroso e solfato stannoso.

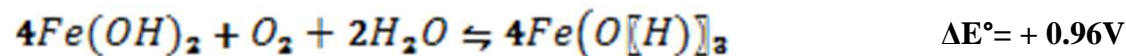
In talune circostanze, per esigenze specifiche, posso essere utilizzati composti a base di antimonio

➤ **Solfato ferroso**

La reazione di riduzione del Cr(VI) ad opera della coppia Fe(II)/F(III) ($E^\circ = -0.56V$) procede in ambiente alcalino con un potenziale redox pari a $\Delta E^\circ = 0.44V$:

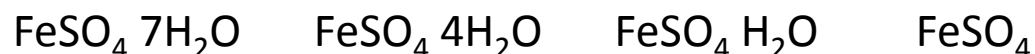


La reazione di riduzione del Cr(VI) è però in competizione con la reazione di ossidazione del Fe(II) con l'ossigeno:

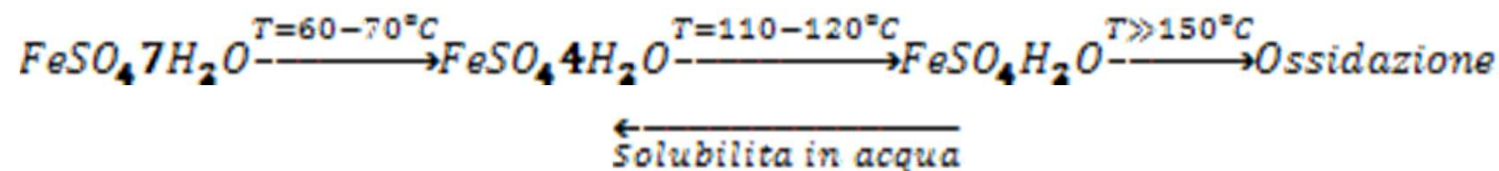


➤ **Solfato ferroso**

Il solfato ferroso è presente in 4 modificazioni differenziate dal numero di molecole d'acqua di cristallizzazione.



Il solfato ferroso cristallizza puro come $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ nella forma monoclina di colore bluastro. Il sale puro è stabile ma perde rapidamente l'acqua di cristallizzazione all'aumentare della temperatura



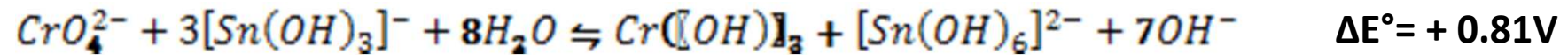
Il solfato ferroso è un *by-product* che proviene per la maggior parte dalla produzione del biossido di titanio ed in minima parte dall'industria dell'acciaio.

AGENTI RIDUCENTI DEL Cr(VI) NEL CEMENTO

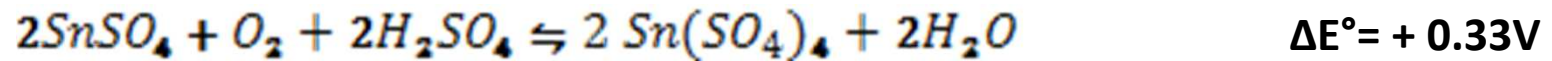


➤ *Solfato stannoso*

Lo Sn(II) in soluzione alcalina è presente sotto forma di tri-idrossistannoso. Per cui la reazione di riduzione del Cr(VI) ad opera della coppia Sn(II)/Sn(IV) ($E^\circ = -0.93V$) procede in ambiente alcalino con un potenziale redox pari a $\Delta E^\circ = 0.81V$:



Anche lo Sn(II) a causa dell'acido solforico presente nel prodotto grezzo può perdere efficacia a seguito dell'ossidazione da parte dell'ossigeno:



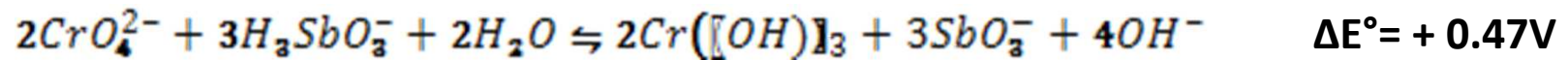
Gli agenti riducenti a base di solfato stannoso sono prodotti dell'industria chimica di sintesi che, ad un costo molto maggiore rispetto a quelli basati sul solfato ferroso in rapporto circa 10:1, associano dosaggi bassi ed un migliore mantenimento dell'efficacia nel tempo, tale da consentire tempi di conservazione del cemento fino a 6÷12 mesi .

AGENTI RIDUCENTI DEL Cr(VI) NEL CEMENTO



➤ *Composti a base di Antimonio (III)*

L'efficacia di agenti riducenti a base di Sb(III) è basata sul potenziale redox della coppia Sb(VI)/Sb(III) che in soluzione alcalina è pari a $E^\circ = -0.59V$ e riduce il Cr(VI) presente nel cemento, in accordo alla seguente reazione:



Gli agenti riducenti a base di triossido di antimonio SbO_3 mantengono la loro efficacia nel tempo (6-12 mesi) perché è un composto anfotero, solubile solo a pH molto bassi o alti. Questo consente di preparare agenti riducenti liquidi con un elevato contenuto di particelle insolubili di SbO_3 in dispersione solido/liquido.

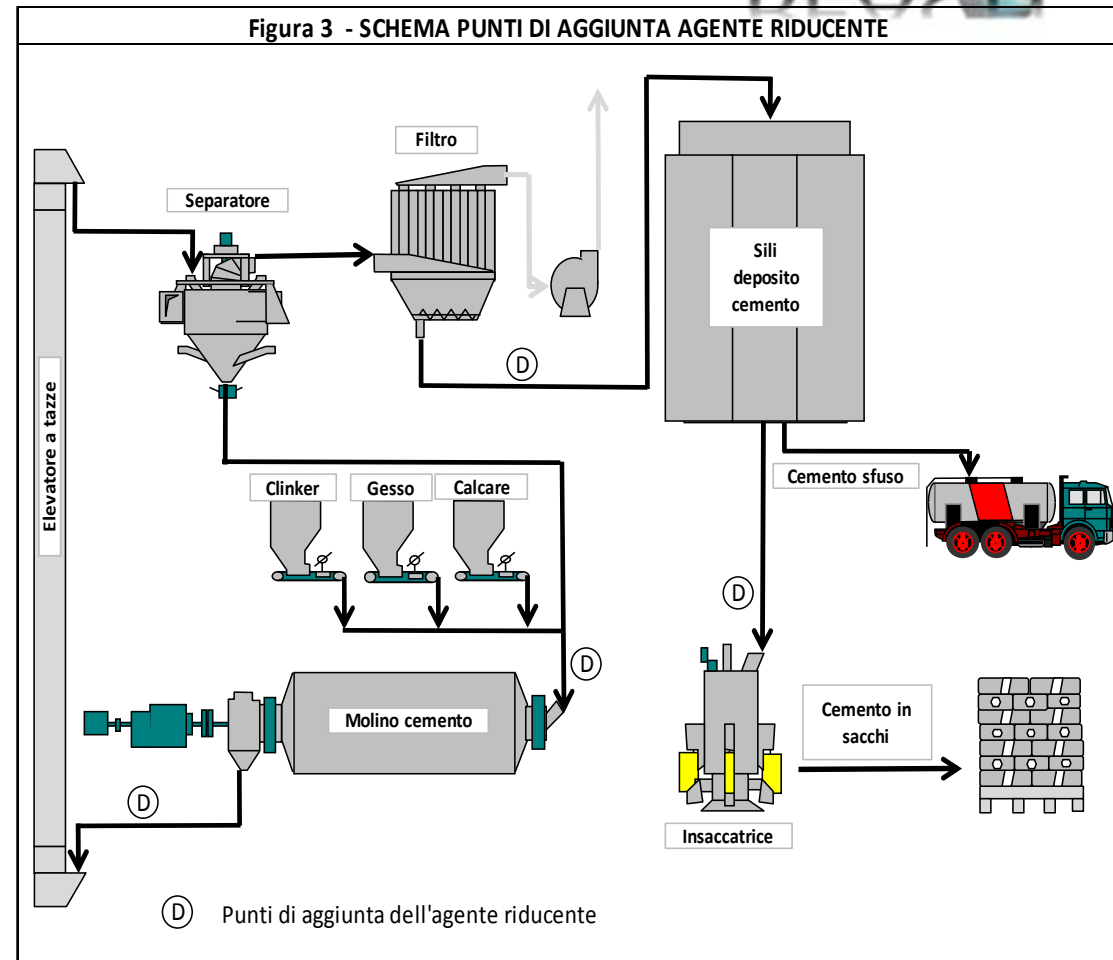
L' SbO_3 aggiunto al cemento rimane inalterato grazie alla sua bassa solubilità e non subisce modifiche fino a che il cemento non è miscelato con acqua quando, a seguito dell'aumento del $pH > 12$, il triossido di antimonio si dissolve in acqua diventando disponibile per la riduzione del Cr(VI).

MODALITÀ DI AGGIUNTA DEGLI AGENTI RIDUCENTI



I 4 punti per l'aggiunta degli agenti riducenti sono:

1. Nel circuito di macinazione all'**alimentazione molino** insieme al clinker, gesso e gli altri costituenti
2. Nel circuito di macinazione allo scarico molino o all'**elevatore carico separatore** (elevatore di riciclo)
3. Sulla **linea di trasporto del cemento** dall'impianto di macinazione al silo deposito.
4. All'**insaccatrice** durante il confezionamento dei sacchi



DEFINIZIONE DEL DOSAGGIO DEGLI AGENTI RIDUCENTI



I dosaggi degli agenti riducenti nei cementi dipendono solo in parte dalla stechiometria della reazione redox e dal contenuto di Cr(VI) nel clinker e di conseguenza dal contenuto di clinker nei cementi.

Ci sono infatti differenti fattori che incrementano i dosaggi industriali degli agenti riducenti quali:

- Solubilità degli agenti riducenti
- Punto di aggiunta degli agenti riducenti
- Modalità di trasporto del cemento dalla macinazione al silo e dal silo alla spedizione sfuso o all'insaccatrice
- Condizioni di conservazione del cemento in silo o sacco
- Tempo di conservazione richiesto per il mantenimento dell'efficacia per assicurare il rispetto del limite regolamentare

La definizione dei dosaggi deve essere pertanto stabilita sperimentalmente caso per caso.

DEFINIZIONE DEL DOSAGGIO DEGLI AGENTI RIDUCENTI

Un punto di partenza è la determinazione in laboratorio del dosaggio di un agente riducente necessario a ridurre 1 ppm di Cr(VI).



Dosaggi in g/t per ppm di Cr(VI)

	Teorico	Laboratorio
SnSO4 80%	7.7	14.7
FeSO4 H2O (Fe ²⁺ = 13%)	24.8	267
FeSO4 H2O (Fe ²⁺ = 30%)	10.7	141

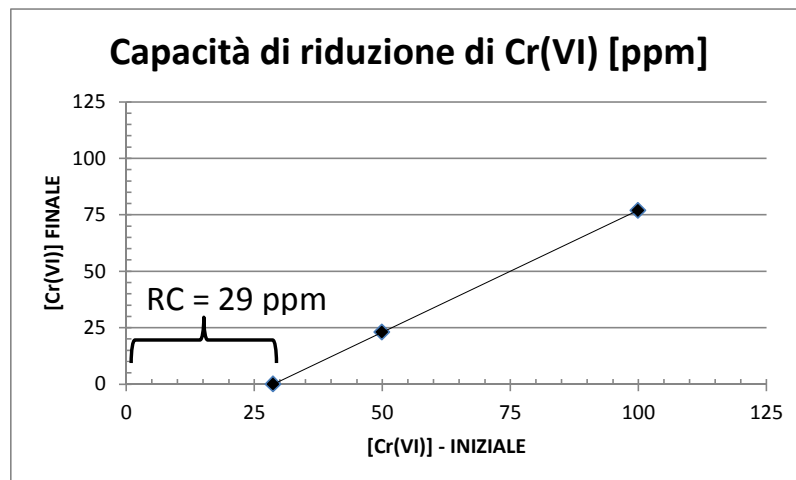
- Nelle applicazioni industriali i dosaggi determinati in laboratorio possono anche raddoppiare, in modo particolare per il solfato ferroso per compensare la perdita di efficacia nel tempo dell'agente riducente.
- Solo tramite un monitoraggio dell'evoluzione del contenuto di Cr(VI) sui cementi gestiti secondo le modalità stabilite dalla EN 196-10 consente di stabilire per ogni tipologia di agente riducente e cemento/fabbrica il dosaggio per ppm di Cr(VI) necessario a rispettare i limiti regolamentati.
- Normalmente il monitoraggio è eseguito a tempi intermedi durante tutto il periodo di conservazione.

DEFINIZIONE DEL DOSAGGIO DEGLI AGENTI RIDUCENTI



Un altro metodo per determinare il dosaggio degli agenti riducenti a base di solfato ferroso, si basa sulla capacità di riduzione RC del Cr(VI) espressa in ppm del sistema cemento/solfato ferroso, in una scala fra 5 e 50 ppm. Il metodo consiste nel determinare la riduzione del contenuto di Cr(VI) di due soluzioni contenenti 50 e 100 ppm di Cr(VI), fatte reagire nel rapporto 1:1 cemento/soluzione per 15 minuti sotto agitazione.

La capacità di riduzione RC è quindi calcolata con il metodo grafico ed esprime la quantità di Cr(VI) che l'agente riducente aggiunto al cemento è in grado di ridurre.



Il metodo descritto nell'appendice E della EN 196-10 risulta utile nel monitorare la perdita di efficacia dell'agente riducente nel tempo, ma anche in questo caso solo sperimentalmente si può definire il valore iniziale dell'RC per la rispondenza del limite, sulla base delle reali condizioni operative.

VALUTAZIONE DELLA RISPONDEZZA AL REACH



Lo schema per la valutazione della rispondenza ai requisiti del Regolamento, definito dalla norma EN 196-10, si basa sull'autocontrollo del produttore, includendo prove di autocontrollo su campioni, e sulla verifica del corretto funzionamento del controllo di produzione in fabbrica da parte di un organismo di verifica indipendente ed imparziale (verifica di terza parte).

La stessa norma specifica inoltre il metodo di riferimento per la determinazione del contenuto di cromo idrosolubile nel cemento.

All'atto dell'immissione sul mercato di cemento, possono verificarsi tre diverse situazioni, tutte normate:

- il cemento prodotto risponde al limite regolamentare di contenuto di cromo idrosolubile senza impiego di agenti riducenti
- il cemento prodotto risponde al limite regolamentare di contenuto di cromo idrosolubile a seguito del suo trattamento con agente riducente
- il cemento è destinato alla produzione di prodotti mediante processi controllati, chiusi ed interamente automatizzati, dove viene trattato unicamente da macchinari, che impediscono qualsiasi possibilità di contatto con la pelle da parte degli addetti

VALUTAZIONE DEL FCP SU BASE VOLONTARIA



AITEC conduce da anni una campagna di sensibilizzazione e di comunicazione rivolta al mercato attraverso il marchio registrato e proprietario CromiNo® che ciascun associato in possesso del **documento di valutazione rilasciato da ITC-CNR** espone sugli imballaggi e nella documentazione di consegna, in aggiunta alle informazioni obbligatorie per legge già richiamate, a garanzia del doppio controllo interno ed esterno sui livelli di cromo idrosolubile.

Ciò è stato possibile grazie all'adozione volontaria ed unilaterale dal 2006 da parte delle Aziende associate del sistema di autocontrollo previsto dalla EN 196-10 per ottemperare alla restrizione in materia di immissione sul mercato del cemento in relazione al suo contenuto di cromo esavalente idrosolubile (**additivando l'intera produzione di cemento, sia quella in sacchi che quella sfusa**) ed alla sottoscrizione di un contratto quadro con ITC-CNR (Istituto per le Tecnologie della Costruzione - Consiglio Nazionale delle Ricerche, Organismo Notificato alla Commissione Europea ai sensi dell'art. 18 della Direttiva sui prodotti da costruzione 89/106/CEE) per il rilascio dei Documenti di Valutazione del Controllo di produzione di fabbrica che copre la produzione di tutti i propri prodotti (circa 270 tra cementi e leganti idraulici).

REACHEDILIZIA



Grazie per la cortese attenzione

Ing. Laura Negri

Dott. Giovanni Caporusso

Ing. Pierandrea Fiorentini



Via Giovanni Amendola, 46
00185 Roma
areatecnica@aitecweb.com

REACHEDILIZIA