

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Scioline per sci di fondo:
alternative sostenibili ai composti
perfluorurati a catena lunga



Relatore

prof. Marco Sangermano

Candidato

Daniele Veronese

Dicembre 2020

Sommario

Introduzione	5
1. Cenni storici	6
1.1. Storia dello sci di fondo	6
1.2. Storia della sciolina per lo sci di fondo.....	8
2. Sistema sci-neve.....	10
2.1. Neve.....	10
2.2. Fisica dello sci	13
2.2.1. Tribologia	14
2.2.2. Bagnabilità.....	19
2.3. Trattamento della base dello sci di fondo.....	21
2.4. Rugosità	22
2.5. Materiale di base dello sci	23
2.5.1. Polietilene (UHMWPE)	23
2.5.2. Politetrafluoroetilene	24
2.5.3. Additivi.....	26
3. Sciolina.....	26
3.1. Applicazione della sciolina sulla soletta	28
3.2. Caratterizzazione delle scioline fluorurate	32
4. Fluoropolimeri.....	33
4.1. Fluorurazione elettrochimica	35
4.2. Telomerizzazione	36
4.3. PFOS.....	37
4.4. PFOA.....	38
4.5. Fluorotelomeri	38
5. Studi sui rischi per la salute	39
6. L'impatto ambientale delle scioline fluorurate	44
6.1. Usura della sciolina	44
6.2. Dispersione nell'ambiente	45
6.3. Convenzione di Stoccolma, REACH ed impegno ambientale	48
7. Divieto di utilizzo di scioline fluorurate	50
8. Alternative.....	52
9. Conclusioni.....	60

10. Fonti bibliografiche	62
11. Fonti iconografiche	65
Ringraziamenti	67

Introduzione

Il presente lavoro di tesi è stato svolto con l'obiettivo principale di definire lo stato dell'arte relativo ai materiali alternativi alle scioline perfluorurate. La vendita e l'impiego di tali rivestimenti, adottati nella pratica dello sci di fondo, sono stati definitivamente vietati in seguito all'introduzione nella Convenzione di Stoccolma (2019) del PFOA, elemento precursore dei composti perfluorurati e prodotto di degradazione degli stessi.

L'abolizione delle scioline contenenti tali composti va ascritta ai rischi ambientali e per la salute umana associati principalmente all'applicazione del rivestimento sulla soletta degli sci.

Poiché i materiali vietati garantiscono attualmente le migliori caratteristiche di scorrevolezza sulla neve in determinate condizioni di umidità e temperatura, il settore delle scioline si trova a dover elaborare delle alternative.

Il presente lavoro, di tipo compilativo, è stato realizzato svolgendo un'analisi desk a partire dalle banche dati e risorse elettroniche messe a disposizione dal Politecnico di Torino e consultando i brevetti di alcune aziende innovatrici. Un'ulteriore risorsa è stata rappresentata dal materiale messo a disposizione da alcune aziende, quali SWIX, Toko, Briko-Maplus, Dominator, e dal confronto con NZero, produttore emergente in ambito internazionale.

Attraverso la ricerca è stata individuata una serie di alternative sostenibili, che includono scioline contenenti composti perfluorurati a catena corta, scioline biodegradabili di origine naturale e trattamenti superficiali indicati per le solette da sci che non necessitano di un rivestimento temporaneo.

L'analisi scientifica dei materiali ha permesso di confrontare le diverse soluzioni in termini di composizione, prestazione, sostenibilità ambientale e implicazioni per la salute.

Dal lavoro condotto emerge che non esistono soluzioni paragonabili ai composti perfluorurati contenenti PFOA dal punto di vista prestazionale, ma che i materiali finora messi a punto costituiscono un punto di partenza promettente per le ricerche future.

Nel primo capitolo viene presentata brevemente l'evoluzione dei materiali costituenti lo sci di fondo e la storia dei rivestimenti fino alla scoperta dei composti fluorurati. Nel secondo capitolo si indagano gli aspetti principali della fisica inerenti allo studio del sistema tribologico nello sci di fondo. Nel capitolo 3 si discutono le differenze tra le varie tipologie di scioline e nel capitolo 4 si approfondisce la natura chimica dei composti contenenti fluoro. Nel quinto e nel sesto capitolo si affrontano il tema della pericolosità per la salute umana e per l'ambiente dei composti perfluorurati all'interno delle scioline. Nel settimo capitolo si discute il divieto dell'utilizzo delle scioline contenenti fluoro per tutte le competizioni sciistiche. Nell'ottavo capitolo si discutono le principali alternative alle scioline perfluorurate. A seguire il capitolo finale con le conclusioni e la sintesi dei risultati. Concludono l'elaborato di tesi i capitoli sulle fonti bibliografiche e iconografiche.

1. Cenni storici

1.1. Storia dello sci di fondo

L'uso degli sci risale all'epoca precristiana, le più antiche testimonianze sono del 6300 AC. Le incisioni rupestri rivelano come venivano utilizzati gli sci in passato e la loro evoluzione, in alternativa alle racchette da neve, come mezzo di trasporto sulla neve. (1)

Le prime coppie di sci erano di lunghezze diverse, costituite da uno sci lungo utilizzato per lo scivolamento ed uno corto per frenare e arrampicarsi (1)

Esistono due reperti archeologici di sci che si fanno corrispondere ai più antichi sci sopravvissuti al mondo. I primi, i cosiddetti “Kalvträskskidan”, rinvenuti in Svezia, nel 1924, vicino al villaggio di Kalvträsk nella contea di Västerbotten, risalgono a circa il 3500 AC secondo quanto evidenziato da una datazione al carbonio condotta sul legno di cui sono costituiti. Gli sci misuravano 2040mm in lunghezza e 155mm in larghezza. I secondi sci sono altrettanto antichi e furono ritrovati nella regione di Saija, Finlandia, nel 1938. (2)

Nella storia moderna, il precursore dello sci, come noi lo intendiamo, fece il suo debutto nella contea di Telemark in Norvegia, nella metà del XIX secolo. A differenza di molti altri tipi di sci, quello di Telemark era lungo e stretto e presentava delle sciancrature, cioè la punta e la coda erano più larghe della parte centrale. (2) La tecnica del telemark è caratterizzata dalle punte dei piedi fissate allo sci e da un cinturino attorno al tallone. (1)

Il passo successivo nell'evoluzione degli sci è stato l'introduzione dello sci laminato. Si tratta di uno sci stratificato che presentava un fondo in noce americano con una parte superiore di frassino o pino, e fu introdotto intorno al 1932. Questa combinazione garantiva i vantaggi della leggerezza e durabilità con i benefici della resistenza torsionale. (1)

Intorno alla metà degli anni '50 i produttori di sci di fondo iniziarono a fabbricare sci con laminati con base sintetica rinforzati con fibra di vetro. Il passaggio da una base in legno ad una base a matrice polimerica fu rivoluzionario perché si passò da una superficie idrofilica a contatto con la neve ad una idrofobica. (1)

Dal punto di vista dei materiali impiegati, il passaggio dello sci dall'essere un mezzo di trasporto al diventare uno sport accelerò molto lo sviluppo tecnologico. Nel 1955 venne introdotto il polietilene come soletta da Kofler in Austria e da InterMontana in Svizzera. Fu venduto sotto il nome di P-tex e rapidamente rimpiazzò le altre solette sul mercato. Il polietilene ad elevatissimo peso molecolare è stato il materiale più largamente adoperato grazie alla sua grande resistenza ad usura, grande idrofobicità e relativamente basso costo. (1)

Nelle figure 1 e 2 è possibile confrontare i più antichi sci esistenti “Kalvträskskidan” con degli sci di ultima generazione e notare l'evoluzione di forma e materiali impiegati



FIGURA 1: ANTICHI SCI SVEDESI



FIGURA 2: SCI MODERNI (FISCHER SPEEDMAX 3D)

Gli sci moderni non sarebbero mai stati inventati se le piste da sci avessero continuato ad essere naturalmente soffici perché il vantaggio nel loro utilizzo si ha unicamente sulla neve compatta di una pista battuta dalle macchine. (2)

Lo sci si è trasformato sempre più in un'attività ricreativa e subito dopo le gare hanno cominciato a svolgersi regolarmente, è diventato una disciplina olimpica nel 1924 a Chamonix in occasione delle olimpiadi invernali con il salto con gli sci e la combinata nordica in cui si combinavano i risultati di sci di fondo e salto con gli sci. (1)

La Federazione internazionale di sci conosciuta con il nome in francese, Fédération Internationale de Ski (FIS) è stata fondata anch'essa nel 1924 a Chamonix, in Francia. I campionati mondiali di sci nordico FIS si svolgono dal 1925 e i primi campionati mondiali FIS di sci alpino si sono svolti nel 1931. (3)

La popolarità di varie forme di sci di fondo è aumentata costantemente nell'ultimo secolo. Il più grande evento sportivo della Svezia, il Vasaloppet, attira fino a 60.000 persone durante la settimana della competizione (Figura 3). Un dato riguardante un grande evento sportivo norvegese, il Birkebeinerrennet, è altrettanto significativo: tutti i 17.000 posti di partenza erano al completo dopo un'ora soltanto dall'apertura delle registrazioni nel 2012. Questi sono due esempi impressionanti della popolarità dello sci di fondo in Scandinavia. (4)



FIGURA 3: PARTENZA DELLA GARA DI SCI DI FONDO CON MAGGIORE PARTECIPAZIONE AL MONDO, IL VASALOPPET

L'evoluzione dei materiali impiegati per realizzare la base degli sci in ordine cronologico può essere così riassunta: abete rosso → noce americano → noce americano con bordi sintetici → Acriloneitrile Butadiene Stirene (ABS) → polietilene ad alta densità (HDPE) → polietilene ad elevatissimo peso molecolare (UHMWPE)(Figura 4) (2)



FIGURA 4: SOLETTE IN POLIETILENE AD ELEVATISSIMO PESO MOLECOLARE

1.2. Storia della sciolina per lo sci di fondo

Johannes Scheffer ne “Argentoratensis Lapponiae” (storia della Lapponia) nel 1673 probabilmente scrisse le prime istruzioni per l'applicazione della sciolina, suggerendo agli sciatori di usare pece di pino e colofonia, una resina vegetale gialla, solida, trasparente. (2)

Nel 1943 lo sciatore svedese Martin Matsbo entrò a far parte di un'azienda di farmacie, AB Astra (successivamente SWIX), per sviluppare una nuova sciolina insieme ad un team di ingegneri e chimici. Nel 1946 SWIX introdusse sul mercato tre diverse scioline, rossa, blu e verde (Figura 5) dai colori dei pigmenti liposolubili inseriti per poterle distinguere più facilmente, adatte alle

diverse condizioni meteorologiche e della neve, rifiutando i materiali tradizionali che potevano variare anche molto uno dall'altro. (2)



FIGURA 5: MANIFESTO PUBBLICITARIO SWIX DELLE PRIME TRE SCIOLINE INTRODOTTE SUL MERCATO

Nella stagione 1973-1974 la sciolina Blue Extra, una nuova sciolina di tenuta, fu immessa sul mercato. In quella stessa stagione si disputarono i campionati mondiali di Falun (1974) che videro il primo campione del mondo su sci rinforzati con fibra di vetro e l'ultimo su sci in legno. Specialmente sulla neve bagnata, i nuovi sci a matrice polimerica avevano un grande vantaggio. Da allora tutti hanno gareggiato con solette da sci in polietilene. (2)

All'inizio le scioline erano composte da una miscela di paraffina e cera microcristallina, dagli anni '80 i produttori iniziarono a usare le scioline sintetiche, che sono molto dure, fragili e sono utilizzate come indurenti per le paraffine. (2)

Un brevetto su un lubrificante solido costituito da una miscela di perfluorocarburi (PFC) con catene lunghe da 10 a 20 atomi di carbonio (Gambaretto 1985) ha portato all'invenzione delle cere fluorurate, vendute per la prima volta nel 1987 da SWIX come prodotto denominato Cera F. (5)

I perfluorocarburi (PFC) non si mescolano bene con gli idrocarburi. Sono per lo più venduti come polveri PFC al 100% e applicati come ultima finitura alle basi degli sci. (5)

Presto fu possibile per tutti ottenere la nuova polvere, l'unico problema era il costo, molto elevato (oggi il prezzo si aggira tra EUR 100-200 per 30 g (6)). I vantaggi erano una migliore scorrevolezza, riduzione della formazione di ghiaccio e minore accumulo di sporco. (2,7)

Un brevetto del 1991 di Enichem Synthesis S.p.A. ha introdotto copolimeri a blocchi di alcani semifluorurati (SFA) nella produzione di sciolina. Gli SFA possono essere facilmente miscelati con idrocarburi; la parte non fluorurata si mescola alle paraffine, mentre la parte fluorurata sporge dallo strato di cera verso la neve. (5)

Successivamente, la società norvegese Swix ha migliorato questa tecnologia e prodotto una vasta gamma di cere con contenuto variabile di fluoro. (6)

2. Sistema sci-neve

2.1. Neve

Dalle condizioni della neve dipende la scelta di tutti i materiali impiegati nello sci di fondo ed è quindi necessario conoscerne le caratteristiche di base.

La formazione della neve inizia nell'atmosfera con una particella nucleante in una nuvola. Con la nucleazione di un cristallo di ghiaccio si crea un fiocco di neve sul quale condensa il vapore acqueo, provocando la crescita del fiocco. A seconda delle condizioni di temperatura e umidità dell'aria si formano cristalli di ghiaccio di diversa morfologia (Figura 6). Una volta che i cristalli raggiungono una massa critica vengono tirati verso il suolo per gravità, cioè "nevica". (1)

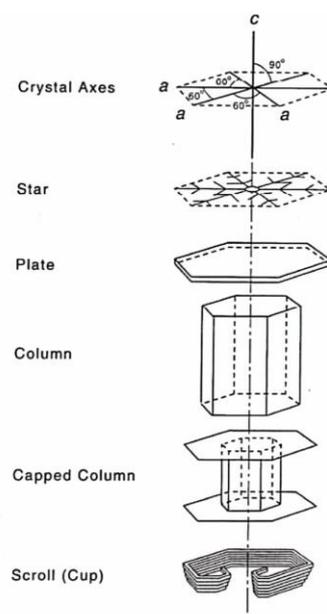


FIGURA 6: PRINCIPALI TIPI DI CRISTALLI DI NEVE ATMOSFERICI

Quando i fiocchi di neve raggiungono il suolo si accumulano e, trovandosi ad una temperatura prossima al punto di fusione, perdono rapidamente la loro forma. La struttura finale dei granelli di neve dipende dal gradiente di temperatura nello strato nevoso. Quando non c'è nessun gradiente di temperatura, le aree convesse dei cristalli tendono a scomparire per sublimazione e i cristalli diventano particelle sempre più arrotondate e il manto nevoso si compatta e sinterizza insieme. Se il gradiente è presente nel manto nevoso trasformerà i cristalli in una forma prismatica. Ciò si traduce in un manto nevoso a debole coesione che non si compatta. Se la temperatura nel corso della giornata è superiore alla temperatura di fusione del ghiaccio, i

cristalli di neve in parte fondono durante il giorno. Quando l'acqua poi congela durante la notte, il risultato è un solido manto nevoso simile al ghiaccio. (1)

Il tipo di neve e la compattezza del manto nevoso vengono rilevati attraverso l'osservazione visiva. Esistono oltre 80 tipi di cristalli di neve, ghiaccio e la neve artificiale ma tenendo presente i vari processi di metamorfosi ai fini della sciolinatura sono da prendere in considerazione solo le seguenti tipologie di neve: (8)

Neve abrasiva

Artificiale

Fine (cadente, nuova e poco trasformata)

In trasformazione (cristalli aggressivi)

Ghiacciata

Neve poco abrasiva

Umida (cadente, nuova e brinata)

In trasformazione (cristalli non aggressivi)

Trasformata vecchia

Bagnata

Negli ultimi decenni l'innevamento artificiale è stato ampiamente utilizzato per la preparazione delle piste per le competizioni. La tecnologia per produrre neve artificiale imita il processo naturale di formazione della neve. La tecnica più comune impiegata è il metodo a getto, in cui vengono utilizzati cannoni ad alta pressione per iniettare una miscela di piccole gocce d'acqua e aria a circa 10-20 m sopra il manto nevoso. Attraverso un ulteriore raffreddamento indotto dall'espansione dell'aria all'uscita del cannone ad aria compressa e dalla temperatura circostante, le goccioline congelano cadendo a terra. Questo processo produce tipicamente particelle sferiche con un diametro compreso tra 100 e 800 μm . (1)

Al fine di facilitare lo scivolamento, viene applicata una lavorazione meccanica del manto nevoso per creare e mantenere le piste. Questo avviene all'inizio della stagione invernale con il livellamento e la compattazione della neve. Per le piste di sci nordico, è richiesto un indurimento della superficie. La preparazione del manto nevoso viene eseguita con macchine battipista (Figura 7).



FIGURA 7: ESEMPIO DI MACCHINA BATTIPISTA (PISTENBULLY 600)

La macchina per la preparazione utilizza una fresa da neve attaccata alla parte posteriore del veicolo che rompe la neve in particelle globulari mediante rotazione rapida. (1)

La riduzione delle dimensioni dei granelli di neve e la creazione di una stretta distribuzione granulare si traducono in un manto nevoso più fitto. Un secondo effetto è il riscaldamento dello strato di neve lavorato, che porta a una sinterizzazione più rapida e, quindi, alla solidificazione del manto nevoso. (1)

Una pista appena lavorata necessita di circa 8 ore dopo la preparazione per raggiungere la sua massima durezza. Infine, per le competizioni, la preparazione prevede spesso una fase aggiuntiva in cui viene iniettata acqua a pochi centimetri di profondità nel manto nevoso per esaltare ulteriormente la durezza dello strato superiore. In genere, le piste da sci presentano valori di durezza compresi tra 10^4 a 10^5 Pa. (1)

La temperatura della neve può essere misurata con un termometro a penetrazione o senza contatto con un termometro a infrarossi. In alternativa funziona anche un termometro convenzionale. Per le misurazioni a contatto, al termometro dovrebbe essere dato da 1 a 2 minuti per registrare le condizioni ambientali. Con il termometro a infrarossi, i valori misurati sono immediatamente disponibili. Tuttavia, bisognerebbe assicurarsi di misurare in zone ombreggiate per ottenere la minor quantità di luce solare riflessa possibile. La misurazione dell'umidità si basa sulla variazione della capacità di una forcina di misurazione a contatto con la neve. Il campo elettrico tra i rebbi della forcina penetra nella neve per diversi centimetri. (9)

2.2. Fisica dello sci

Ekström (1980, "Biomechanical Research Applied to Skiing") ha descritto lo sci come "una relazione tra uomo, attrezzatura e ambiente e tutti questi fattori dovrebbero essere adattati tra loro per ottenere un risultato ottimale". Più formalmente, il movimento di uno sciatore è determinato dall'equilibrio tra forze propulsive e resistive. Pertanto, è possibile ottenere una maggiore potenza e una migliore economia massimizzando le forze propulsive e riducendo al minimo le forze resistive, un semplice fatto che ha guidato l'evoluzione dell'attrezzatura da sci. A causa della sua complessità, l'ampia gamma di velocità (5-70 km/h) e differenze di terreno (pendenze da -20 a 20%), tecnica e attrezzatura esercitano un forte impatto sullo sci. (10)

Nello sci di fondo le forze propulsive sono prodotte utilizzando le braccia e le gambe insieme per superare le forze di resistenza che agiscono sullo sciatore. Le forze che agiscono su uno sciatore in una situazione di scivolamento sono illustrate nel seguente diagramma di corpo libero (Figura 8). (4)

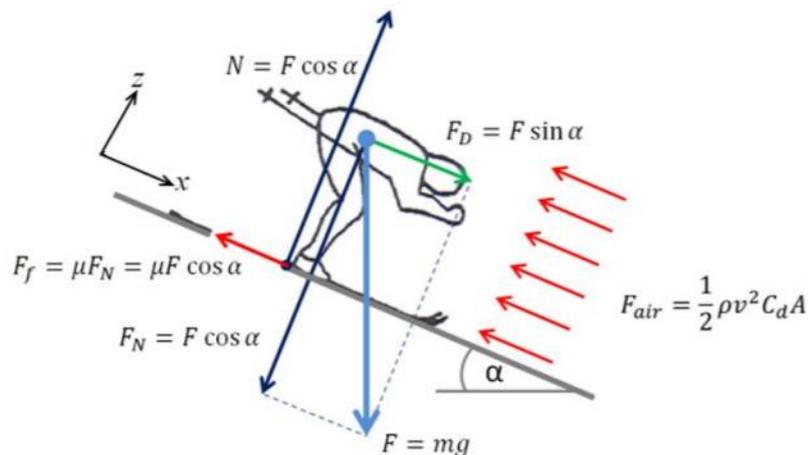


FIGURA 8: DIAGRAMMA DI CORPO LIBERO DELLE FORZE AGENTI SU UNO SCIATORE IN POSIZIONE DI SCIVOLAMENTO

Per la seconda legge di Newton, le forze nella direzione del moto (x) sono uguali alla massa dello sciatore, m , moltiplicata per la sua accelerazione, a .

$$\sum F_x = m \cdot a \quad [1]$$

La forza gravitazionale dello sciatore, F , può essere scomposta nelle sue due componenti: la forza normale, F_N , perpendicolare alla pendenza, e la forza propulsiva, F_D , parallela alla pendenza, ed entrambe le componenti sono una funzione della pendenza, α . Le due forze

principali che agiscono contro lo sciatore sono l'attrito causato dalla resistenza dell'aria F_{air} , e la resistenza all'interfaccia tra neve e sci F_f , che costituiscono rispettivamente circa il 30 e il 15% del costo dell'energia (4,10):

$$F_D - F_{air} - F_f = m \cdot a \quad [2]$$

Il coefficiente di attrito dinamico, μ , può essere espresso nel seguente modo:

$$\mu = \frac{F_f}{F_N} \quad [3]$$

come il rapporto tra la forza tangenziale di attrito e la forza normale.

Assumendo μ costante, dividendo per la massa dello sciatore e noti i termini F_D , F_{air} e F_f , si ricava l'equazione [4], dove g è l'accelerazione dovuta alla gravità, v è la velocità, ρ è la densità dell'aria, C_d è il coefficiente di resistenza aerodinamica, A il riferimento alla superficie (4):

$$g \sin \alpha - \frac{1}{2m} \rho v^2 C_d A - \mu g \cos \alpha = \frac{dv}{dt} \quad [4]$$

Poiché i test sugli sci sono associati a uno sforzo considerevole, esistono approcci per risparmiare tempo con i test sui modelli. Uno di questi approcci utilizza un cubo come corpo scorrevole. Il corpo scorrevole è in metallo ed è ricoperto da un rivestimento da sci sulle 4 superfici laterali. Ciascun lato è trattato con cera da sci ed è disponibile per una prova di scivolamento eseguita da 2 tecnici di sci. Su un pendio, il tecnico superiore lascia scorrere il cursore e il tecnico inferiore prende il tempo. (11)

2.2.1. Tribologia

Il termine *tribologia* ha radici greche e deriva dall'unione di due parole: $\tau\rho\acute{\iota}\beta\omega$ ("strofinare") e dal suffisso $\lambda\acute{o}\gamma\iota\alpha$ ("studio di"). La tribologia include la trattazione di attrito, lubrificazione e usura. Nello sci la soletta e la neve sono le due superfici in movimento relativo l'una rispetto all'altra. (4)

L'attrito, sia statico che dinamico, tra la superficie dello sci e la neve è un processo estremamente complicato. I primi tentativi di porre questo fenomeno su una base più scientifica furono fatti alla fine degli anni '30 da Bowden e Hughes che avanzarono le idee

fondamentali della teoria della lubrificazione con acqua di fusione e che il basso attrito sperimentato tra lo sci e la neve fosse dovuto alla presenza di un sottile film d'acqua causato dal calore prodotto dalle forze di attrito, un concetto ampiamente accettato oggi. (1)

I risultati riportati per lo spessore del film d'acqua indotto dall'attrito coprono un intervallo da pochi nanometri a centinaia di micrometri. Stime più accurate sullo spessore del film d'acqua sono state ottenute in un lavoro più recente che ha modellizzato uno sci che scorre sulla neve. A temperature intermedie è stata avanzata l'ipotesi di un intervallo di spessore da 0,1 a 1,2 μm ed è stato previsto un aumento fino a pochi micron in condizioni di umidità a circa 0 °C. (1)

La teoria dell'acqua di fusione è stata supportata in studi successivi da Bowden (1953), Ambach and Mayr (1981), Colbeck (1992a, 1994), Glenne (1987), Lind and Sanders (1997) and Bäurle (2006), che fornì ulteriori modelli e spiegazioni (Figura 9). (4)

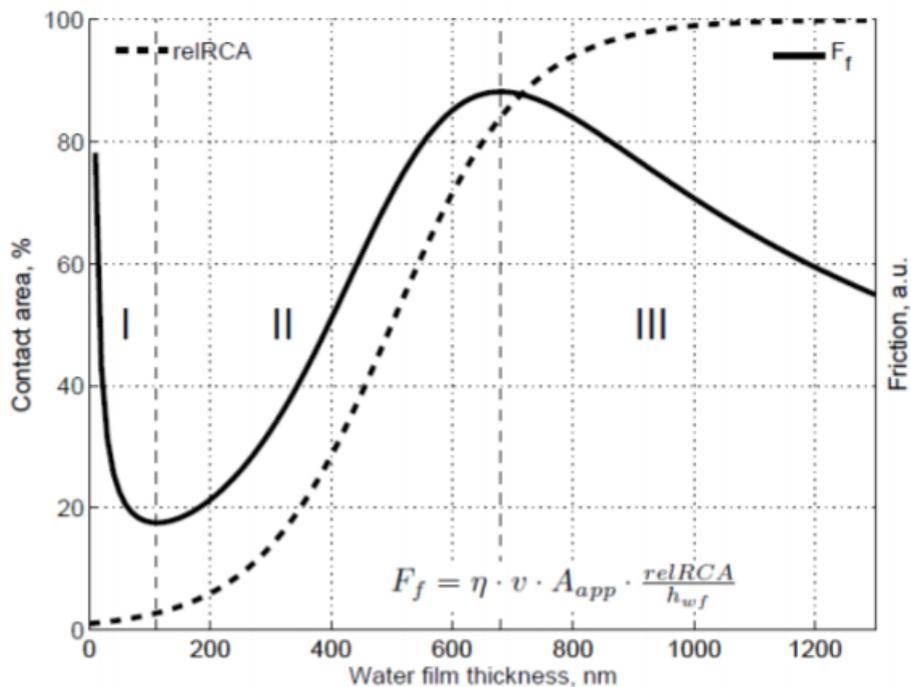


FIGURA 9: DIPENDENZA DELLA FORZA DI ATTRITO (LINEA CONTINUA, ASSE DESTRO) E DELL'AREA DI CONTATTO (LINEA TRATTEGGIATA, ASSE SINISTRO) DALLO SPESSORE DEL FILM D'ACQUA TRA SOLETTA DELLO SCI E NEVE

Assumendo, per semplicità, che l'attrito complessivo dello sci derivi da componenti indipendenti, l'attrito totale potrebbe essere espresso come la somma dei termini che rappresentano ciascun meccanismo (1,3):

$$\mu = \mu_{\text{plough}} + \mu_{\text{dry}} + \mu_{\text{lub}} + \mu_{\text{cap}} + \mu_{\text{dirt}} + \mu_{\text{el}} \quad [5]$$

μ = attrito dinamico tra la superficie dello sci e la neve

μ_{plough} = Lo strisciamento e la compattazione della neve da parte dello sci possono costituire una frazione significativa del coefficiente di attrito totale, soprattutto se la pista di neve non è sufficientemente compattata, ma si riduce drasticamente sulle piste battute. (1)

μ_{dry} = L'attrito a secco si verifica quando la lubrificazione con acqua di fusione è assente o insufficiente; questo è il caso a basse temperature (< -20 °C) o a basse velocità di scorrimento. μ_{dry} rappresenta il contributo della deformazione e frattura di particelle di neve. (1)

μ_{lub} = L'attrito con lubrificante tiene conto delle forze idrodinamiche associate al taglio del film d'acqua tra lo sci e la neve. I calcoli del modello hanno mostrato che questo contributo diminuisce con l'aumentare della velocità e aumenta all'aumento dell'area di contatto e dello spessore del film d'acqua. (1)

μ_{cap} = L'attrazione capillare (suzione capillare) avviene tra la superficie dello sci e la neve attraverso ponti liquidi, che esercitano una forza resistiva sullo sci a causa dell'isteresi dell'angolo di contatto. (1)

μ_{dirt} = Forze resistive derivanti dall'accumulo di particelle di sporco sotto lo sci, che possono essere causate, ad esempio, dalla carica elettrostatica della soletta. (1)

μ_{el} = Forze elettrostatiche derivanti dalla carica della soletta che causa l'attrito con il manto nevoso. (1)

A temperature ordinarie, i principali contributi sono l'attrito secco e lubrificato mentre la suzione capillare diventa importante con un film d'acqua più spesso, che si verifica a temperature più elevate. L'influenza dell'accumulo di sporco dipende in larga misura dalla concentrazione di sporco sulla pista. Infine, il contributo della carica elettrostatica non è ancora chiaro, ma si ritiene che aumenti a temperature più basse e velocità più elevate. (1)

A basse temperature, inferiori a -30 °C, lo sci sperimenta essenzialmente un attrito secco poiché il calore di attrito non è sufficiente a fondere la neve. Quando si passa a temperature intermedie (da -10 a -1 °C) l'attrito viene gradualmente ridotto a causa della creazione di una pellicola di acqua di fusione. (1)

Il coefficiente di attrito (c.o.f. da *coefficient of friction*) per il polietilene su ghiaccio o neve è generalmente molto inferiore al c.o.f. su altri materiali. I valori misurati possono raggiungere un valore minimo di circa 0.02, che è circa un ordine di grandezza inferiore rispetto all'acciaio 0.2 (12)

Il c.o.f. raggiunge un minimo di 0.02 ad una temperatura di circa -3 °C sulla superficie della neve. Quando si aumenta la temperatura da -3 °C a 0 °C, il c.o.f. aumenta significativamente fino a 0.05. Il film dell'acqua di fusione si ispessisce e inizia un aumento dell'area di contatto

con conseguente resistenza capillare. Diminuendo la temperatura da -3°C a -20°C si aumenta il c.o.f. a valori fino a 0.18 (Figura 10) (12)

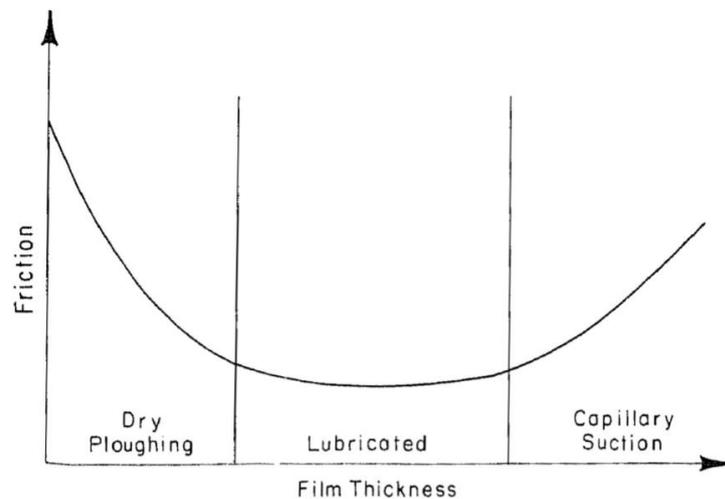


FIGURA 10: SCHEMA DEI FENOMENI TRIBOLOGICI DI UNO SCI SU NEVE CON SPESSORE DEL FILM D'ACQUA CRESCENTE.

Quando il volume del lubrificante (acqua di fusione) è abbastanza grande, a causa degli effetti idrodinamici, le due superfici sono completamente separate dal lubrificante stesso. In questo caso la pressione del fluido a contatto è sufficientemente alta da separare le superfici. Questo è chiamato regime di lubrificazione idrodinamica (HL, da *Hydrodynamic Lubrication*). Quando la velocità o il volume del lubrificante (acqua di fusione) diminuisce, diminuisce anche la pressione del fluido a contatto. Di conseguenza, le asperità delle superfici iniziano a toccarsi e una parte del carico è portato dalle asperità. Questo porta ad un aumento dell'attrito. In questo caso l'attrito è dato dal taglio tra le asperità interagenti, oltre che dal taglio del lubrificante. Questo è un regime di transizione e si chiama lubrificazione mista (ML, da *Mixed Lubrication*). Diminuendo ulteriormente il volume dell'acqua di fusione, più asperità sono a contatto e il carico normale totale è sopportato dalle asperità interagenti. Questo regime è chiamato lubrificazione limite (BL, da *Boundary Lubrication*). Nel regime BL l'attrito è controllato dalla sollecitazione di taglio degli strati limite costruiti sulle superfici dei corpi solidi, la superficie dello sci e i cristalli di neve. (3)

In caso di scivolamento dello sci, il volume dell'acqua di fusione dipende dalla temperatura e dall'umidità dell'ambiente, dalla temperatura e dall'umidità della neve, dalla velocità degli sci. L'attrito dello sci deve generare una nuova quantità di lubrificante lungo l'intera lunghezza della distanza di sciata. (3)

Il regime di lubrificazione limite non è una vera e propria area di pertinenza dello sci. Secondo le regole FIS (303.2.2) non è consentito gareggiare quando la temperatura dell'aria è inferiore a -20°C . Quindi, si deve considerare un regime di lubrificazione mista. (3)

Se il sottile velo d'acqua non è in grado di separare la neve dalle asperità della superficie dello sci, possiamo semplificare l'equazione eliminando le variabili μ_{cap} (troppo secco) e μ_{dirt} , attrazione dello sporco insignificante su neve fredda e secca. (3)

$$\mu = \mu_{plough} + \mu_{dry} + \mu_{lub} \quad [6]$$

Se si verifica un eccesso di lubrificante un velo d'acqua separa completamente la neve e le asperità della superficie dello sci. Quindi, possiamo semplificare l'equazione [5] eliminando le variabili μ_{plough} e μ_{dry} (3):

$$\mu = \mu_{lub} + \mu_{cap} + \mu_{dirt} \quad [7]$$

La variazione di attrito dovuta alla consistenza di una sciolina o di una soletta da sci è 0,001-0,010 e la modellazione matematica ha stimato che l'abbassamento del coefficiente di attrito di 0,001 ridurrebbe il tempo di gara per ogni chilometro di circa 2 s. (10)

Per misurare le forze di attrito più piccole si può utilizzare un microtribometro. Invece del granello di neve, viene utilizzata una piccola palla di silicone. Sulla superficie della sfera di silicio è presente uno strato di acqua di spessore simile a quello di un granello di neve a -10°C . La pallina viene premuta con una certa forza sulla soletta dello sci cerato. Questa forza deve essere scelta in modo che la pressione risultante corrisponda alla pressione di un intero sci su una superficie innevata. Con l'aiuto di un drive, la pallina può essere spostata sulla soletta. La palla stessa è collegata a un sensore di forza che rileva la resistenza durante lo scorrimento sulla soletta dello sci. Maggiore è la resistenza, maggiore deve essere l'attrito. Con questo approccio, è possibile testare due proprietà della soletta. Da un lato, la palla con il suo strato d'acqua "sente" il grado di idrofobicità della sciolina. Se l'idrorepellenza è elevata, lo strato d'acqua forma solo un debole collo capillare con la soletta dello sci, che porta a un basso attrito. Inoltre, la palla solca l'area della soletta vicino alla superficie ed è quindi in grado di caratterizzare lo strato sciolina. (11)

Lo studio della bagnabilità di scioline e solette è fondamentale per la riduzione del contributo μ_{lub} nell'equazione del c.o.f. complessivo.

2.2.2. Bagnabilità

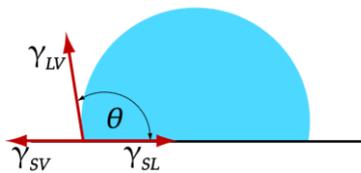
La bagnabilità è la capacità che un liquido ha di bagnare più o meno un solido. Per un sistema costituito da una fase solida e due generiche fasi fluide, la bagnabilità è in relazione con l'angolo di contatto θ formato dalle tensioni interfacciali che competono alle superfici di separazione liquido-solido, gas-solido, gas-liquido. (13)

Il grado di bagnabilità è determinato da un equilibrio tra le forze adesive e le forze coesive.

Su una superficie piana assolutamente liscia opera il classico modello di bagnabilità di Young:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad [8]$$

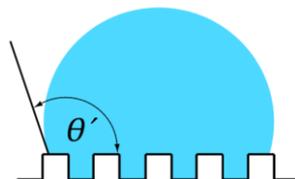
dove γ_{SL} , γ_{SV} e γ_{LV} sono rispettivamente le energie libere interfacciali, per unità di area, delle interfacce solido-liquido, gas-solido e gas-liquido. (3)



Su una superficie ruvida è possibile effettuare i calcoli secondo il modello di bagnabilità di Wenzel:

$$\cos \theta' = \frac{r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} = r \cos \theta \quad [9]$$

Dove $r = \frac{\text{Area superficiale reale}}{\text{Area superficiale apparente}}$. (3)



Poiché r è sempre maggiore di uno, la rugosità superficiale migliora sia l'idrofilia delle superfici idrofile sia l'idrofobicità di quelle idrofobiche. (2)

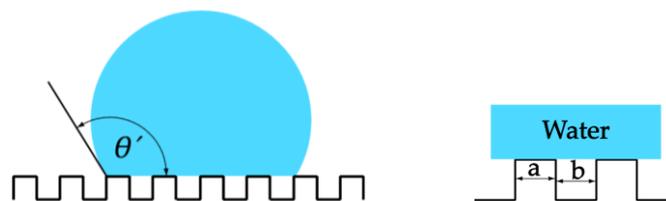
Oppure è possibile effettuare i calcoli secondo il modello di bagnabilità di Cassie-Baxter:

$$\cos \theta' = f \cos \theta + (1 - f) \cos 180^\circ = f \cos \theta + f - 1 \quad [10]$$

Dove f è la frazione di area appartenente al solido ed

$$f = \frac{\sum a}{\sum(a + b)} \quad [11]$$

$\cos 180^\circ$ è l'angolo di contatto dell'acqua per l'aria. (3)

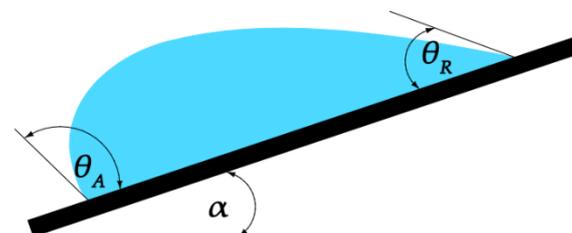


Quindi, indipendentemente dall'approccio, l'angolo di contatto è sempre maggiore o uguale su una superficie ruvida e dare alla soletta una struttura è uno dei metodi più efficaci per aumentarne l'idrofobicità. (2)

Un altro parametro è molto importante, ovvero l'isteresi dell'angolo di contatto (CAH, da *Contact Angle Hysteresis*). Poiché il grado di bagnabilità influenza direttamente il movimento delle goccioline d'acqua su un piano inclinato, possiamo trovare lo stato di equilibrio dall'equazione (3):

$$\frac{mg (\sin \alpha)}{w} = \gamma_{LV} (\cos \theta_R - \cos \theta_A) \quad [12]$$

Dove l'angolo di contatto di avanzamento (ACA, da *Advancing Contact Angle*) θ_A , l'angolo di contatto di recessione (RCA, da *Receding Contact Angle*) θ_R , e il parametro di tensione superficiale γ_{LV} sono correlati all'angolo α , oltrepassato il quale la goccia inizia a scorrere lungo la piastra inclinata. (3)



Nell' equazione [12] m è la massa della goccia, g è l'accelerazione gravitazionale, w è la larghezza della goccia lungo la linea parallela al piano e perpendicolare alla sua direzione di inclinazione massima, e γ_{LV} è la tensione superficiale del liquido (acqua-aria). (3)

Le misure di bagnabilità vengono condotte per caratterizzare le proprietà idrofobiche delle solette e delle scioline. Nella modalità statica, una data quantità di un liquido di riferimento depositato su una superficie crea una goccia con un angolo di contatto θ , definito tra la linea orizzontale e la tangente nel punto triplo. Per ottenere una caratterizzazione in modalità dinamica, la superficie viene inclinata lentamente fino al distacco della goccia di liquido. (14)

2.3. Trattamento della base dello sci di fondo

Prima di discutere direttamente delle scioline è opportuno partire dal sistema tribologico in cui queste sostanze andranno ad operare. Uno dei parametri più importanti da considerare e preliminare all'applicazione della sciolina è la “strutturazione” della soletta.

La topografia della superficie del materiale di base dello sci viene scelta in base alla forma, alla temperatura e all'umidità della neve. Se la temperatura è mite, la base necessita di scanalature per convogliare l'acqua per evitare la suzione capillare mentre se il clima è freddo e asciutto la superficie dovrebbe essere in grado di produrre acqua in modo da creare un film d'acqua lubrificante. Lo scopo è quello di diminuire la reale area di contatto tra la neve e la soletta. (7)

Una superficie liscia ha un'area di contatto più piccola, ma è più probabile che subisca la suzione capillare. Una struttura sulla base può evitare la suzione capillare, ma si genera più attrito del necessario quando fa freddo. Una regola di base è avere una struttura fine quando fa freddo e c'è un minore tasso d'umidità e avere una struttura grossolana per la neve molle e bagnata (Figura 11). (7)

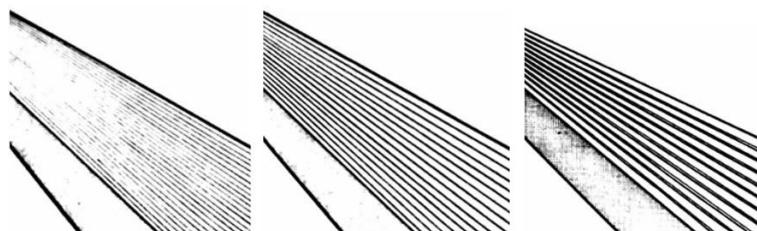


FIGURA 11: STRUTTURE DI UNA SOLETTA PER SCI DI FONDO: FINE, MEDIA E GROSSOLANA

Le larghezze tipiche delle scanalature di molatura sono comprese tra 100 μm e 500 μm e riflettono quindi la gamma di dimensioni più probabile dei granelli di neve. La profondità del profilo varia tra 5 μm e 50 μm . (15)

La superficie dei primi sci in polietilene era trattata con carta vetrata. Ben presto, gli sciatori iniziarono a utilizzare raschietti in acciaio per il trattamento della soletta. Il trattamento di molatura a pietra della superficie degli sci venne comunemente usato dalla metà degli anni '80. (2)

Attualmente esistono rettificatrici computerizzate a controllo numerico che, combinate con mole diamantate di alta qualità e con bassa temperatura di esercizio, consentono di realizzare superfici ad elevato scorrimento attraverso un taglio netto del polietilene anziché uno strappo. (8)

Ad alto livello l'affilatura delle lamine avviene tradizionalmente a mano, utilizzando affilatori elettrici a tazza diamantata o utensili manuali che consentono la realizzazione di angoli reali. Dopo la rettifica delle solette e delle lamine è indispensabile eliminare tutte le tracce di sporco lasciate dalle lavorazioni delle lamine ed i residui dell'emulsione anti-ossidante utilizzata nelle macchine rettificatrici. Successivamente è possibile passare alla saturazione del polietilene con la sciolina di base. (8)

La saturazione della soletta avviene attraverso la diffusione della sciolina allo stato liquido nei microvuoti che si originano durante il processo di sinterizzazione dell'UHMWPE, tra i microsferuliti cristallini. Con il ferro sciolinatore la saturazione avviene normalmente dopo circa 30 sciolinature, attendendo di volta in volta il raffreddamento della soletta per evitare un eccessivo riscaldamento della struttura interna dello sci. Ad alto livello la saturazione si può effettuare con l'uso di una sacca termica che permette di distribuire in modo omogeneo la temperatura su tutta la soletta. Gli sci devono essere lasciati al suo interno ad una temperatura di 55/60 $^{\circ}\text{C}$ per un periodo che può variare da 8 a 24 ore. (8)

2.4. Rugosità

Un modo per classificare la superficie della soletta dello sci è misurare la rugosità. La deviazione media aritmetica R_a del profilo di rugosità valutato viene solitamente calcolata sulla base di cinque campioni, che possono essere definiti da:

$$R_a = \frac{1}{n} \int_0^n |Z(x)| dx \quad [13]$$

dove $Z(x)$ è un insieme discreto di picchi della superficie della soletta. I valori R_a tipici per gli sci da fondo variano da circa $1 \mu\text{m}$ per i più fini a $10 \mu\text{m}$ per le strutture più grossolane. Un altro parametro spesso utilizzato è lo scarto quadratico medio, R_q , del profilo:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \int_0^n Z^2(x) dx} \quad [14]$$

La spaziatura media delle irregolarità del profilo, R_{sm} è un parametro che viene utilizzato per i profili e le superfici periodiche, come le strutture utilizzate sulle basi degli sci. R_{sm} è il valore medio della larghezza dell'elemento del profilo, X_s , sulla lunghezza di valutazione definita da (4):

$$R_{sm} = \frac{1}{m} \sum_i^m X_{s_i} \quad [15]$$

2.5. Materiale di base dello sci

Uno sci è costituito dal materiale massivo e dalla soletta, il materiale di base dello sci in questa tesi è sinonimo del materiale della soletta dello sci. Questa superficie è a contatto con la neve, determina quindi le proprietà tribologiche del sistema. (7)

2.5.1. Polietilene (UHMWPE)

Dopo la svolta nel 1974, il materiale della soletta dello sci è stato realizzato principalmente in polietilene. Il polietilene è costituito da lunghe catene di etilene che si trasforma in polietilene mediante polimerizzazione. Il doppio legame tra gli atomi di carbonio si rompe e reagisce con altri monomeri di etilene. In questo modo si possono produrre catene molecolari molto lunghe di polietilene. Quando la catena si allunga, il peso della molecola aumenta. Catene estremamente lunghe ($3-12 \times 10^6 \text{ g/mol}$) sono chiamate polietilene ad elevatissimo peso molecolare (UHMWPE). (7)

Il polietilene non è in grado di cristallizzare completamente a causa delle estremità della catena delle molecole, quindi è solo semicristallino. I polimeri che non cristallizzano sono di carattere

amorfo, questi polimeri sono più influenzati dalla temperatura rispetto ai polimeri semicristallini. Diventano molto fragili al di sotto della temperatura di transizione vetrosa a causa della bassa mobilità delle molecole e hanno proprietà gombose tra la temperatura di transizione vetrosa e la temperatura di fusione. La temperatura di fusione, T_m , per i polimeri semicristallini è più precisamente chiamata temperatura di fusione cristallina e rappresenta la temperatura alla quale le parti cristalline nella morfologia molecolare diventano amorfe e duttili. La temperatura di transizione vetrosa, T_g , è la temperatura alla quale avviene la transizione di fase da amorfa a cristallina, da duttile a fragile. Nei polimeri semicristallini sono solo le parti amorfe che fanno il cambio di fase. (7)

Il polietilene semicristallino è caratterizzato da importanti forze intermolecolari che impediscono il rammollimento al di sopra della temperatura di transizione vetrosa. (7)

Le sue proprietà dipendono dalle quantità di fase amorfa e cristallina. Le parti cristalline conferiscono al polimero forza e durezza, mentre le regioni amorfe forniscono elasticità e resistenza agli urti. (7)

Il polietilene è un materiale termoplastico, può essere nuovamente formato in seguito al riscaldamento. È un polimero riciclabile e la struttura chimica non si deteriora durante il riscaldamento. (7)

Il valore per la temperatura di fusione in UHMWPE è, nella maggior parte degli articoli di giornale per lo sci, compreso tra 140 ° C e 150 ° C mentre nell'enciclopedia dei materiali di Cardarelli è compreso tra 125 ° C e 135 ° C. Ciò può essere dovuto agli additivi nel materiale di base dello sci, a diversi pesi molecolari o al grado di cristallinità. Elevata resistenza ad abrasione ed usura, elevata idrofobicità, basso attrito e capacità di assorbire la sciolina, sono le proprietà che hanno reso l'UHMWPE il materiale d'elezione nello sci. (7)

L'UHMWPE è sinterizzato a partire da polvere, sottoposta ad alta pressione e calore. Quasi tutti gli sci di alta qualità oggi sono realizzati con soletta UHMWPE. (7)

2.5.2. Politetrafluoroetilene

Se tutti gli atomi di idrogeno nel polietilene vengono sostituiti con atomi di fluoro, si ottiene politetrafluoretilene, PTFE. Gli atomi di fluoro sono più grandi dell'idrogeno e sono gli elementi più elettronegativi nella tavola periodica. Pertanto, quando si forma la molecola di PTFE, assume la forma di una spirale a causa delle forze di repulsione tra gli atomi di fluoro. Il PTFE ha un

coefficiente di attrito inferiore rispetto all'UHMWPE, ma ha minore resistenza meccanica soprattutto sulla neve fredda. (Figura 12) (7)

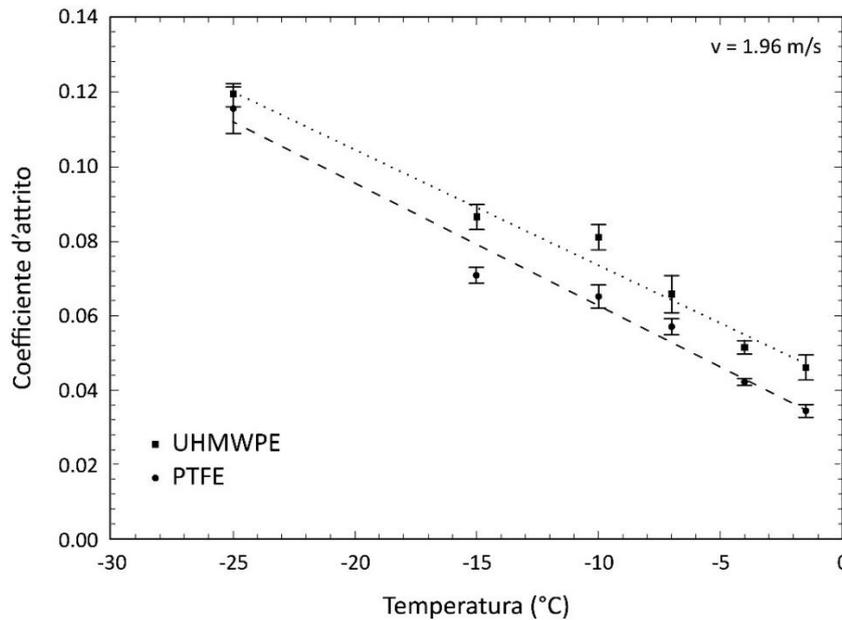


FIGURA 12: COEFFICIENTE D'ATTRITO DI UHMWPE E PTFE IN FUNZIONE DELLA TEMPERATURA

Il PTFE ha una temperatura di fusione molto elevata (340 °C) e anche una viscosità di fusione molto elevata ed è quindi estremamente difficile da lavorare. A causa dell'elevata T_m e dell'elevata viscosità di fusione è molto costoso ed è utilizzato principalmente come rivestimento sottile. La temperatura di transizione vetrosa è di circa 130 °C. Il PTFE può essere utilizzato come soletta da sci o rivestimento su di essa, ma è più comune usarlo come additivo in UHMWPE per diminuirne l'attrito. (7)

Il PTFE presenta valori dell'angolo di contatto prossimi ai 120° dimostrando una importante differenza di idrofobicità rispetto all'UHMWPE, ma presenta valori di tasso d'usura e densità notevolmente maggiori e per questo non viene normalmente impiegato come soletta. (Tabella 1) (16)

TABELLA 1: CONFRONTO PROPRIETÀ UHMWPE E PTFE

Polimero	Densità (g/cm ³)	Angolo di contatto (°)	Tasso d'usura (mm ³ /Nm)
UHMWPE	0,93	88 ± 6	5 × 10 ⁻⁷ (a)
PTFE	2,2	118 ± 2	2 × 10 ⁻⁵ (b)

a) velocità 0,25 ms⁻¹, pressione 10 Mpa

b) velocità 0,25 ms⁻¹, pressione 0,28 Mpa (17)

2.5.3. Additivi

Gli additivi vengono utilizzati nei polimeri per modificare le loro proprietà. È importante che l'additivo migliori le caratteristiche specifiche senza peggiorare le altre. Le fibre corte possono essere utilizzate per aumentare la resistenza meccanica mentre i lubrificanti solidi vengono utilizzati per diminuire il coefficiente di attrito. Gli antiossidanti possono essere utilizzati per evitare l'invecchiamento del materiale o la degradazione dalla luce UV. Le caratteristiche che devono essere migliorate per le basi da sci sono la resistenza all'invecchiamento della soletta ed il coefficiente d'attrito che dev'essere minimizzato. I lubrificanti solidi utilizzati nella soletta in polietilene sono PTFE, grafite e bisolfuro di molibdeno. Il nerofumo viene normalmente aggiunto al polietilene per ottenere una migliore resistenza, un minore attrito e un colore nero. La grafite come additivo può modificare il colore, la durezza, le caratteristiche elettriche, termiche e di attrito. La grafite è carbonio cristallino, il nerofumo è carbonio amorfo. La grafite rafforza il materiale della soletta dello sci, e ciò può essere utile in condizioni di freddo. La maggior parte degli sci da corsa utilizzati oggi hanno soles nere a causa di additivi come il nerofumo e la grafite. Uno degli scopi degli additivi è ottimizzare lo spessore del velo d'acqua lubrificante, la resistenza all'usura e l'idrofobicità della soletta. Inoltre le solette da sci devono anche essere in grado di assorbire le scioline. Le scioline sono utilizzate per migliorare le proprietà della soletta considerate le condizioni della neve e del tempo, le informazioni sulle scioline si trovano nella sezione dedicata. (7)

È stato dimostrato che l'aggiunta di perfluoropolietere liquido (PFPAE) nella matrice di polietilene ad altissimo peso molecolare rendeva l'UHMWPE più idrofobo. L'angolo di contatto è aumentato da 88 a 114. Una quantità ottimale di lubrificante, compresa tra l'1 e il 2,5%, è risultata essere la migliore concentrazione che ha diminuito il c.o.f. e quindi migliorato le proprietà di scorrimento dei substrati. (18)

3. Sciolina

Nel mondo dello sci esistono fondamentalmente due tipologie di sciolina, a seconda che lo scopo del suo utilizzo sia favorire l'aderenza dello sci sulla neve, e in questo caso si parla di grip wax/kick wax o sciolina di tenuta, o favorire lo scorrimento dello sci sulla neve, e in questo caso si parla di glide wax o sciolina di scorrimento.

La sciolina di tenuta viene utilizzata per la tecnica classica nello sci di fondo e viene applicata sulla parte dello sci che si trova direttamente sotto il piede in modo che lo sciatore sia in grado di spingere, facendo presa sulla neve, per muoversi in avanti. (19)

La sciolina di tenuta deve soddisfare requisiti contrastanti; cioè, alto attrito statico e basso attrito dinamico. Di solito viene utilizzata una miscela di componenti come cera, colorante liposolubile, gomma, colofonia. Le miscele più morbide vengono utilizzate per temperature più calde e miscele più dure per temperature più fredde. La scelta di una sciolina ottimale è un compito impegnativo, soprattutto in condizioni di neve fresca intorno a zero gradi Celsius. (20)

Le scioline di scorrimento sono utilizzate in tutte le discipline di sci; per lo stile skating di sci di fondo, sci alpino e snowboard. (19)

Esistono tre forme principali in cui può trovarsi una sciolina: in polvere, allo stato liquido e allo stato solido di tipo bulk.

Le prime sono cere in polvere a cui spesso sono aggiunti lubrificanti solidi e altre particelle. Le cere in polvere possono includere PTFE, nitrato di boro, nano polvere di bisolfuro di molibdeno, nano polvere di disolfuro di tungsteno, nano polvere di grafite tra le altre nanoparticelle. Le polveri di fluoro sono le più utilizzate e hanno una temperatura di applicazione fino a 180°C. (7)

Una cera liquida viene applicata sullo sci alla fine del processo di sciolinatura per ottenere la finitura perfetta sulla soletta dello sci prima di una gara. La cera rimane sulla soletta dello sci come un sottile strato di rivestimento e non penetra nella soletta dello sci. La cera può includere fluoro, grafite e persino alcuni metalli come l'alluminio e il gallio. Questo tipo di cera non viene riscaldata prima dell'uso, viene utilizzata come solvente che evapora ed è pronta pochi minuti dopo essere stata applicata come rivestimento sottile. (7)

Per l'obiettivo di questa tesi con il termine sciolina, si intende unicamente una sciolina di scorrimento allo stato solido di tipo bulk.

La sciolina di scorrimento viene utilizzata per ottimizzare la scorrevolezza riducendo le componenti del coefficiente d'attrito μ_{dry} , μ_{cap} , μ_{el} e μ_{dirt} a seconda delle condizioni di neve e temperatura. (7,21)

Le scioline sono tipicamente costituite da idrocarburi che hanno una temperatura di fusione inferiore a quella della soletta; le scioline sono costituite da catene corte di idrocarburi mentre la soletta è costituita da catene estremamente lunghe. Gli atomi di carbonio nelle scioline possono essere compresi in numero tra 20 e 100, mentre per la base possono essere molti milioni. In questo modo la cera avrà una temperatura di fusione inferiore rispetto alla base per una facile applicazione. Per migliorare l'effetto di scorrimento, la sciolina deve essere fusa nel materiale della soletta dello sci. La soletta in polietilene semicristallino si espanderà e gli spazi vuoti nella zona amorfa si apriranno lasciando che la sciolina fusa li riempia. (7)

La dissoluzione della cera nel polietilene è un processo reversibile e dipende dalla temperatura. Quando la base è riscaldata, la cera viene assorbita; quando si raffredda, viene espulsa. (21)

3.1. Applicazione della sciolina sulla soletta

Le particelle di cera solida sono troppo grandi per diffondere direttamente nella base. Per questo motivo il blocco di sciolina deve essere fuso per permettergli di penetrare nella base. (22)

Una base in polietilene assorbirà la cera da una temperatura di 70 ° C, misurata sulla superficie della base. All'aumentare della temperatura aumenta la penetrazione della sciolina nella soletta. Ciò significa che la temperatura e il tempo di azione del calore determinano i risultati. La temperatura di applicazione è suggerita dal produttore a seconda della composizione chimica della sciolina. (22)

La cera viene fusa su un ferro caldo, fatta gocciolare sulla soletta e spalmata in modo omogeneo su tutta la lunghezza dello sci per ottenere un sottile rivestimento sul materiale (Figura 13). È auspicabile mantenere la topografia della superficie originale della soletta, poiché è progettata per ottimizzare le prestazioni dello sci. Le solette degli sci vengono private della sciolina in eccesso mediante l'utilizzo di un raschietto in PMMA e spazzolate con una serie di spazzole con setole in bronzo, nylon e crine di cavallo a seconda della durezza della cera, riportandole alla struttura originale mentre la sciolina penetrata viene lasciata nel materiale di base. (7,22)

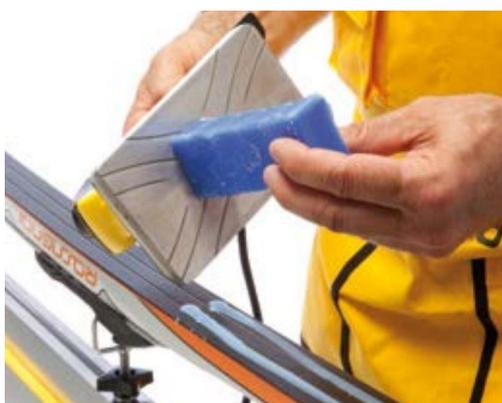


FIGURA 13: APPLICAZIONE DI UNA SCIOLINA DI TIPO BULK SU UNA SOLETTA DA SCI

Nel caso delle scioline fluorurate solo il 20% della quantità di cera rimane nella base dopo la spazzolatura. Il resto è scarto, che non può essere riutilizzato a causa dei danni da decomposizione termica arrecati alla struttura chimica dei PFCs. (6)

Le condizioni atmosferiche e della neve influenzano la scelta della sciolina. La temperatura della superficie della neve e dell'aria sono i due parametri più importanti da considerare. Se la

temperatura è bassa, la neve sarà più dura e lo stesso dovrà valere per la cera, se la temperatura è più alta la sciolina usata dovrebbe essere più morbida. La neve fresca a basse temperature ha spigoli taglienti, quindi se la cera è troppo morbida i fiocchi di neve scalfiranno la sciolina creando resistenza e aumentando l'attrito. Tuttavia, sono le scioline morbide ad avere la migliore idrorepellenza e il più basso coefficiente di attrito sulla neve soffice. Se la sciolina è troppo dura, l'attrito non creerà lo strato d'acqua desiderato tra la soletta dello sci e la neve. L'effetto lubrificante dello strato d'acqua non sarà sufficiente e la forza di attrito aumenterà. (7)

La durezza della cera è tipicamente misurata per mezzo di un penetrometro (Figura 14), attraverso la valutazione della sua resistenza alla penetrazione di un ago conico sottoposta ad un carico fisso per un tempo prestabilito (Norma ASTM D217-19b). Questo test simula la penetrazione dei cristalli di neve nella sciolina. (14)

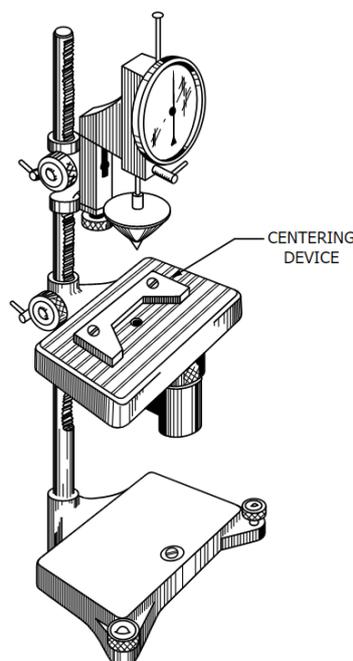


FIGURA 14: RAPPRESENTAZIONE GRAFICA DI UN PENETROMETRO

Le cere idrocarburiche si dividono normalmente in due tipologie; paraffine e microcristalline. La paraffina è costituita da catene idrocarburiche lineari, è il tipo più morbido e ha le migliori proprietà di attrito, ma si rompe facilmente sotto pressione. La microcristallina ha un peso molecolare più elevato, la sua catena idrocarburica presenta ramificazioni, ed è caratterizzata da una migliore resistenza alle sollecitazioni di taglio. (7)

Sia la paraffina che le cere microcristalline sono prodotti biodegradabili e non tossici. Sono disponibili anche qualità alimentari e farmaceutiche: la vaselina è una cera microcristallina, l'olio per bambini è una paraffina. Le catene idrocarburiche possono essere naturali (derivati dal petrolio greggio) o sintetiche. (21)

Queste scioline hanno un'idrofobicità limitata, e oggi sono tipicamente utilizzate in condizioni di bassa umidità dell'aria e bassa temperatura della neve (circa -15°C), quando si forma uno strato microscopico d'acqua sulla soletta dello sci. (6)

Il numero di atomi di carbonio presenti nelle catene idrocarburiche determina la fase in cui si trova la sostanza: fino a 19 atomi in catena gli idrocarburi sono liquidi e all'aumentare del numero aumenta la viscosità, sopra i 20 si trovano allo stato solido. (21)

Man mano che il numero di elementi costitutivi aumenta, le paraffine diventano più dure e fondono a temperature più elevate. Le paraffine utilizzate nelle scioline non sono singoli componenti, ma miscele. In una cera morbida gli atomi di carbonio sono tra 20 e 28, si tratta quindi di una miscela di nove cere e la media è di circa 24. In una cera dura la media è circa 30 e in una cera sintetica super dura la media è circa 50. (21)

Le cere fluorocarboniche, note anche come perfluoroalcani perché contengono solo atomi di carbonio e fluoro, vengono applicate su cere a base di idrocarburi e offrono elevate prestazioni su nevi bagnate, attribuite al loro alto grado di idrorepellenza e al coefficiente di attrito molto basso. Le cere fluorocarboniche non si mescolano con cere idrocarburiche o con polietilene, quindi una volta applicate alla base rimangono in superficie. Resistono all'olio e allo sporco grazie al loro alto grado di lipofobicità e all'energia superficiale di attrito molto bassa. (21)

Una volta applicate correttamente, queste cere lavorano per circa 30 km. (6)

I legami fluoro-carbonio sono estremamente forti e il fluoro ha il valore di elettronegatività più alto di tutti gli elementi. L'elevata elettronegatività fa sì che non attiri a sé altri elettroni e permette di non accumulare sporco e contaminanti.(7)

Le paraffine fluorurate (SFA) sono diventate disponibili intorno al 1990 e la loro caratteristica principale è l'idrorepellenza. I produttori di sciolina le mescolano con cere idrocarburiche calde o fredde per produrre cere in una grande varietà di concentrazioni di fluoro e gradi di durezza. A seconda della quantità di fluoro che contengono, queste cere sono classificate come a basso contenuto di fluoro, a medio contenuto di fluoro o ad alto contenuto di fluoro. Questi composti sono molto costosi, quindi più fluoro si aggiunge alla cera di idrocarburi, più costosa diventa la cera. Le cere a basso contenuto di fluoro costano tre volte di più delle cere di idrocarburi, le cere a medio fluoro cinque volte di più e le cere ad alto contenuto di fluoro dieci volte di più. (21)

In tabella 2 è possibile valutare la concentrazione di PFCA e PFOS per alcune scioline, in particolare è significativo il confronto tra la sciolina a basso contenuto di fluoro con quella ad alto contenuto di fluoro appartenenti allo stesso produttore (SkiGo). (23)

TABELLA 2

C6–22 PFCA and PFOS concentrations in ski waxes and raw materials (RM) in ng g^{-1} .

Ski wax	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17	C18	C19	C20	C21	C22	PFOS
Swix LF	9	9	64	119	7	5	2	1	3	n.d.	0.8							
Toko LF	6	3	15	4	39	6	10	4	8	2	2	1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.8
SkiGo LF	8	5	12	4	11	5	5	0.3	0.4	n.d.	0.7							
SkiGo HF	520	269	237	177	458	226	188	122	98	71	47	32	25	10	10	6	2	0.7
RM SFA	182	62	224	133	543	127	380	29	7	n.d.	0.6							
RM PFC	5890	957	7460	947	5830	771	3750	664	2170	108	390	12	86	4	18	n.d.	3	4

n.d.: not detected at a detection limit of approximately 0.7 ng g^{-1} .

I produttori di scioline hanno dichiarato di non utilizzare intenzionalmente PFCA o PFSA nelle loro scioline (comunicazione personale con REX, Hartola, Finlandia e Swix, Lillehammer, Norvegia). La presenza di PFCA e PFOS nelle scioline potrebbe essere originata dai processi di produzione di altri composti altamente fluorurati come SFA o PFC (coadiuvanti tecnologici o sottoprodotti). (23)

Gli SFA sono sintetizzati mediante l'aggiunta di uno ioduro perfluoroalchilico a un alchene seguita da dealogenazione utilizzando polvere di zinco. (19)

I composti fluorurati sono definiti ibridi perché si formano combinando elementi costitutivi in catena di idrocarburi e fluorocarburi in uno specifico ordine e rapporto. (21)

Sono state segnalate un grado di bagnabilità e penetrabilità significativamente aumentate per una quantità di fluoro compresa tra lo 0% e il 4%. Gli additivi a base di fluoro hanno mostrato la massima idrorepellenza per un contenuto di circa il 4% quando l'angolo di contatto statico dell'acqua raggiungeva un massimo di circa 125° - 130° . I risultati hanno evidenziato che esiste un limite al miglioramento delle proprietà della cera paraffinica in funzione del contenuto di additivo fluoro. L'angolo di contatto statico è diminuito dal 4% al 9% ed è aumentato di nuovo fino al 15% per rimanere costante per contenuti più elevati nell'additivo a base di fluoro. (4)

Le interazioni di fluorocarburi e idrocarburi sono altamente non ideali. Le molecole presenti nelle formulazioni sono anfifiliche, un alto contenuto di fluoro porterebbe allo sviluppo di micelle a base di fluoro. La parte di molecole contenente fluoro sarebbe raggruppata al centro delle micelle mentre la parte di idrocarburi rimarrebbe sulla loro superficie. Questa struttura delle molecole diminuisce l'influenza del fluoro sull'idrorepellenza. (14)

Il segmento idrocarburico delle cere fluorurate consente di miscelarle con le cere idrocarburiche e permette anche di avere una certa penetrazione nella base (Figura 15). Questi sono i principali vantaggi rispetto alle cere fluorocarboniche. (21)

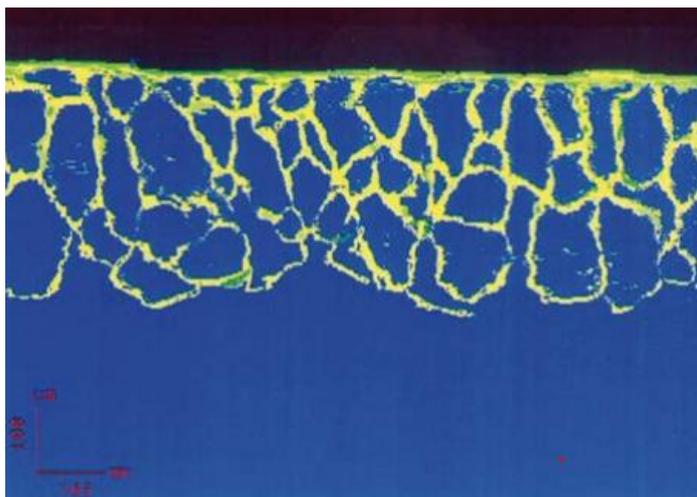


FIGURA 15: PENETRAZIONE PROFONDA DELLA SCIOLINA NELLA BASE

Il segmento fluorocarburico del composto fluorurato favorisce l'adesione di una cera fluorocarbonica alla cera fluorata. Quindi questi rivestimenti sono più durevoli applicati su una cera fluorurata piuttosto che applicati su una cera idrocarburica. (21)

Gli additivi impiegati nelle scioline sono gli stessi impiegati nella soletta dello sci perché hanno la stessa funzione protettiva e di miglioramento della scorrevolezza.

3.2. Caratterizzazione delle scioline fluorurate

La disomogeneità morfologica delle scioline può essere stabilita tramite il metodo della microscopia elettronica. Come risulta dagli studi XRD, insieme alla fase paraffinica, nelle cere fluorurate sono presenti le strutture mesofase e cristalline caratteristiche del PTFE. È stato dimostrato attraverso i metodi della spettroscopia IR e NMR in combinazione con calcoli dei parametri spettrali che la tecnologia di processo utilizzata della fluorurazione è accompagnata da una sostituzione incompleta del fluoro con l'idrogeno. Sono stati scoperti i gruppi strutturali degli oligomeri della paraffina e il loro rapporto è stato stimato. La lunghezza della catena oligomerica delle fluoroparaffine prodotte dipende dal prodotto idrocarburico iniziale e dalla modalità di processo, situazione che consente di regolare le proprietà delle fluoroparaffine. Come risulta dagli studi termici DTA e TGA, la dimensione delle macromolecole nei componenti della linea cristallina delle fluoroparaffine è inferiore a quella del PTFE industriale. (24)

4. Fluoropolimeri

I polimeri contenenti atomi di fluoro appartengono alla famiglia dei fluoropolimeri (Figura 16). Le qualità delle resine fluoropolimeriche e degli additivi oligomericici nei rivestimenti li rendono utili in applicazioni che richiedono un'elevata resistenza chimica, ai raggi UV, all'umidità, a grasso e sporco e, soprattutto, la capacità di ridurre notevolmente l'attrito. (25)

Il fluoro è un atomo abbastanza piccolo che ha una polarizzabilità molto bassa e un'elevata elettronegatività. Poiché c'è un alto grado di sovrapposizione tra gli orbitali esterni del fluoro e gli orbitali corrispondenti degli elementi del secondo periodo, i legami formati tra carbonio e fluoro sono molto forti. La maggiore energia di legame del legame C-F rispetto al legame C-H porta a una maggiore stabilità termica. (25)

Una sostanza chimica perfluorurata (PFC) è un composto organofluorico contenente solo legami carbonio-fluoro (senza legami C-H) e legami C-C, ma anche altri eteroatomi. Il piccolo momento di dipolo di questi composti contribuisce alla loro oleorepellenza e idrorepellenza, nonché alla bassa tensione superficiale, basso indice di rifrazione, basso coefficiente di attrito e ridotta adesione alle superfici. (25)

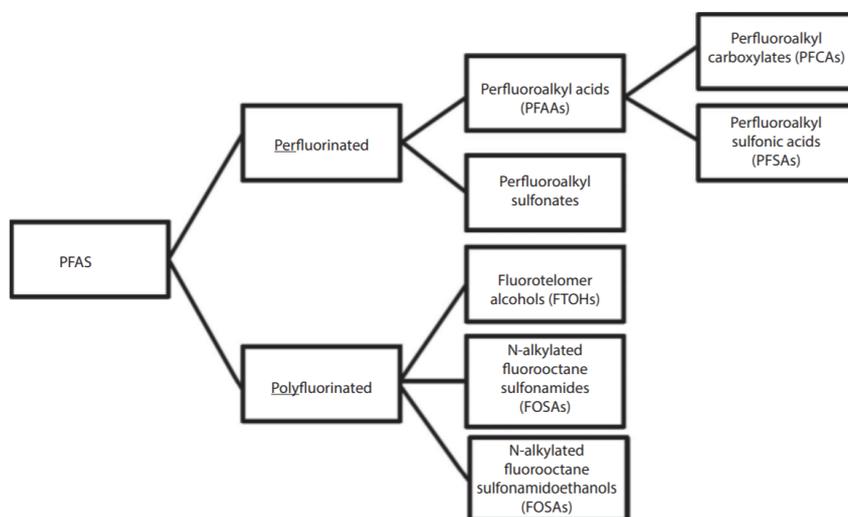


FIGURA 16: CLASSI DI COMPOSTI APPARTENENTI ALLA FAMIGLIA DEI PFAS

Tra tutte le sostanze fluorurate un sottoinsieme è costituito dalle sostanze alifatiche altamente fluorurate, che contengono uno o più atomi di carbonio in cui gli atomi di fluoro hanno sostituito gli atomi di idrogeno che normalmente si troverebbero nelle sostanze non fluorurate. Queste sostanze del sottoinsieme contengono la porzione perfluoroalchilica sono caratterizzate dalla formula C_nF_{2n+1} e sono indicate come sostanze perfluoroalchiliche o

polifluoroalchiliche aventi l'acronimo PFAS. I PFAS comprendono un ampio gruppo di sostanze chimiche che sono sia chimicamente che termicamente stabili e sono sia lipofobiche che idrofobiche, rendendole molto utili nei tensioattivi e come polimeri. Un totale di 146 di sostanze perfluoroalchiliche e 469 sostanze fluoroalchiliche sono potenzialmente in grado di degradarsi in PFCA. (25)

Le classi di PFAS più studiate sono gli acidi perfluorocarbossilati (PFCA) e gli acidi perfluoroalchilsolfonici (PFSA). Il composto PFCA più studiato è l'acido perfluorooottanoico (PFOA) e per i PFSA è il perfluorottano solfonato (PFOS)(25)

È stato scoperto che i PFAS sono in grado di bioaccumularsi (concentrarsi all'interno del corpo) e biomagnificare (la concentrazione aumenta ad ogni livello trofico attraverso la rete alimentare) nei sistemi artico, temperato e subtropicale. A causa della persistenza di queste sostanze chimiche nell'ambiente e di molteplici studi che hanno mostrato effetti nocivi sulla salute a concentrazioni molto basse sia nell'ambiente che nell'uomo, molte aziende manifatturiere hanno rimosso volontariamente i prodotti dal mercato all'inizio degli anni 2000. L'USEPA (*US Environmental Protection Agency*) ha stipulato un accordo con i produttori di sostanze chimiche fluorurate per conformarsi a un programma di gestione PFOA/PFOS e cessare la produzione di tutti i composti fluorurati con una base di otto atomi di carbonio nella catena polimerica (C8) prima del 2015. (25)

I PFOS hanno un'emivita ambientale segnalata tra 4 e 41 anni e quindi le acque sotterranee contaminate rappresentano un potenziale rischio per alcune comunità. I siti attualmente contaminati da PFAS rimarranno contaminati anche in futuro. (25)

Nel corso degli anni, questi tensioattivi perfluorurati hanno contenuto catene di carbonio perfluorurato di lunghezza compresa tra C4 e C24. L'USEPA ha indicato che alcuni degli omologhi superiori possono degradarsi nell'ambiente per produrre PFOA o altri acidi perfluorocarbossilici (PFCA). Di conseguenza, il programma di amministrazione PFOA 2010/2015 dell'USEPA si è concentrato sulla riduzione di queste sostanze chimiche perfluorurate a catena più lunga (cioè C8 o superiore) e sulle emissioni di PFOA, poiché i dati esistenti mostrano che i composti a catena più corta hanno un potenziale minore di tossicità e bioaccumulo. Altri paesi e sindacati di stati membri come l'Agenzia europea per le sostanze chimiche (ECHA da *European Chemicals Agency*) stanno emanando linee guida e prendendo in considerazione regolamenti simili al programma di amministrazione PFOA 2010/15 dell'USEPA nel tentativo di limitare PFOA e PFCA. (25)

4.1. Fluorurazione elettrochimica

La fluorurazione elettrochimica (ECF da *Electrochemical Fluorination*) è una tecnologia in cui una materia prima organica subisce l'elettrolisi in HF anidro, portando alla sostituzione di tutti gli atomi di H con atomi di F. La natura dei radicali liberi del processo porta al riarrangiamento e alla rottura della catena di atomi di C, risultando in una miscela di isomeri perfluorurati lineari e ramificati e omologhi della materia prima, oltre a PFC e altre specie. Il rapporto tra le catene C perfluorate lineari e ramificate formate nel processo ECF varia a seconda di come il processo è controllato, ma è circa dal 70% all'80% lineari e dal 20% al 30% ramificati nel caso della sintesi di PFOS e PFOA (Figura 17). (26)

L'ECF di $C_8H_{17}SO_2F$ produce perfluorottano sulfonil fluoruro (POSF, $C_8F_{17}SO_2F$), che è la principale materia prima utilizzata per produrre PFOS; una serie di materie prime funzionali come sulfonamidi, alcoli sulfamidici e monomeri sulfonammido acrilati; e una famiglia di tensioattivi e polimeri derivati da essi. (26)

Allo stesso modo, l'ECF del fluoruro di ottanoile, $C_7H_{15}COF$, è il principale processo storico utilizzato per produrre il perfluorottanoil fluoruro, $C_7F_{15}COF$, che viene ulteriormente fatto reagire per produrre PFOA e suoi sali. I produttori stanno ora realizzando prodotti alternativi utilizzando il processo ECF basato sul perfluorobutano, piuttosto che sul perfluorottano. (26)

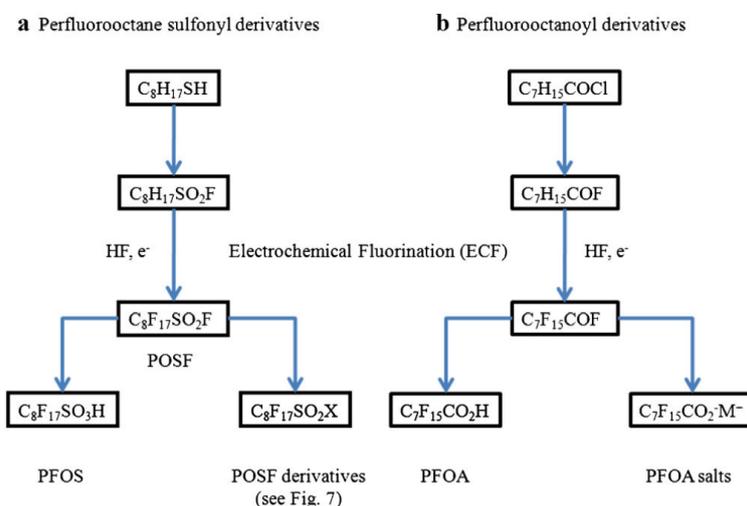


FIGURA 17: SINTESI, MEDIANTE FLUORURAZIONE ELETTROCHIMICA, DI ELEMENTI COSTITUTIVI CHE PORTANO A PFOS, PFOA E DERIVATI.

4.2. Telomerizzazione

La telomerizzazione, è un secondo processo importante per la produzione di sostanze perfluoroalchiliche, in cui uno ioduro perfluoroalchilico, $C_mF_{2m+1}I$ (PFAI), più comunemente ioduro pentafluoroetilico, C_2F_5I (PFEI), viene fatto reagire con tetrafluoroetilene, $CF_2=CF_2$ (TFE) per ottenere una miscela di ioduri perfluoroalchilici con catene perfluorate più lunghe $C_mF_{2m+1}(CF_2CF_2)_nI$. La miscela di ioduri perfluoroalchilici prodotta viene spesso fatta reagire ulteriormente, in una seconda fase del processo, in cui viene inserito etilene, per dare $C_mF_{2m+1}(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2I$. Gli ioduri perfluoroalchilici, $C_mF_{2m+1}(CF_2CF_2)_nI$, comunemente noti come telomero A, risultanti dal primo passaggio (telomerizzazione), e gli "ioduri fluorotelomeri", $C_mF_{2m+1}(CF_2CF_2)_nCH_2CH_2I$, comunemente noti come telomero B, formati nel 2° passaggio, sono materie prime intermedie utilizzate per produrre elementi costitutivi che vengono ulteriormente fatti reagire per creare una famiglia di prodotti polimerici e tensioattivi "a base di fluorotelomero". Questo processo è illustrato in figura 18 per la sintesi di un alcol fluorotelomero (FTOH). (26)

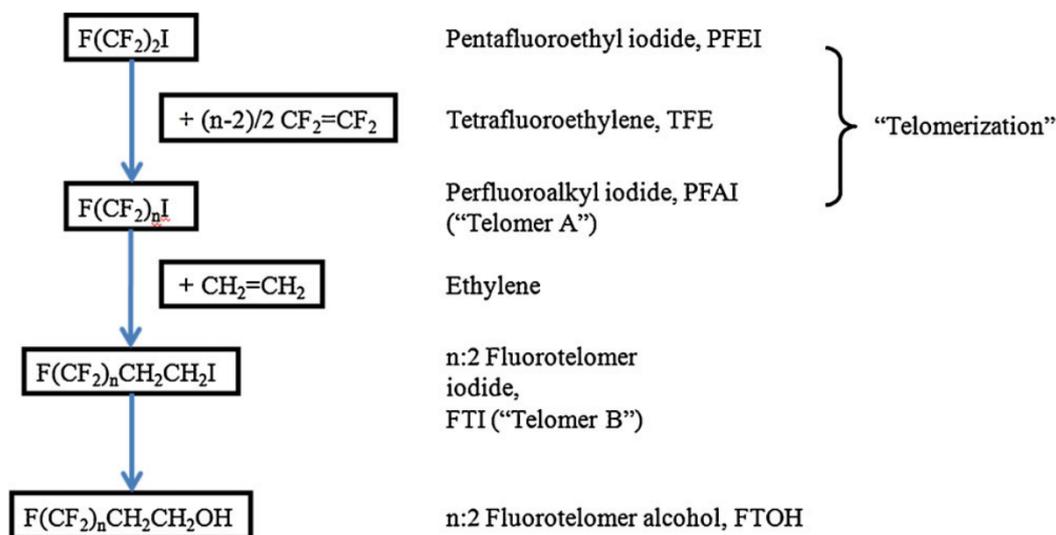


FIGURA 18: SINTESI, MEDIANTE TELOMERIZZAZIONE, DI ELEMENTI COSTITUTIVI CHE PORTANO AD ALCOLI FLUOROTELOMERI

Nella designazione "X:Y", ad esempio, alcol fluorotelomero 8:2 ($C_8F_{17}CH_2CH_2OH$, 8:2 FTOH), utilizzato per denominare sostanze a base di fluorotelomero, X è il numero di atomi di C perfluorurati e Y è il numero di atomi di C non fluorurati che hanno origine dalla sintesi commerciale. Come per i prodotti derivati dall'ECF, i principali produttori mondiali di fluorotelomeri stanno rendendo disponibili prodotti alternativi a catena più corta, in questo caso basati su 6 (anziché 8) atomi di Carbonio perfluoroalchilico. (26)

I copolimeri a blocchi semifluorurati (SFAs), $F(CF_2)_n(CH_2)_mH$ (o, brevemente, F_nH_m), sono una classe di sostanze chimiche prodotte con un'ampia varietà di lunghezze di catena, a seconda della destinazione d'uso, aggiungendo un'olefina a uno ioduro perfluoroalchilico seguito da una dealogenazione riduttiva. Queste reazioni portano anche a n-alcheni semifluorurati (SFAenes), $F(CF_2)_nCH=CH(CH_2)_{m-2}H$ (o, brevemente, F_nH_mene), come sottoprodotti.

A partire dagli anni '90, nelle scioline da sci sono state applicate miscele industriali di SFA a catena lunga (22 atomi di carbonio), perché riducono l'attrito e respingono lo sporco a causa della loro tensione superficiale estremamente bassa. Gli SFA a catena più corta sono utilizzati nelle applicazioni medicinali. Nelle scioline fluorurate fino al 15% degli SFA viene miscelato con normali paraffine. (26)

4.3. PFOS

Il PFOS ($C_8F_{17}SO_2$) (Figura 19) è un anione completamente fluorurato, comunemente usato come sale in alcune applicazioni o incorporato in polimeri più grandi. Il PFOS è prodotto sinteticamente da PFOSF e può essere derivato dai suoi sali quando disciolto. (27)

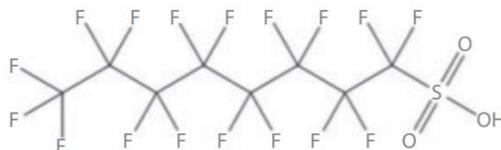


FIGURA 19: STRUTTURA CHIMICA DEL PFOS

Il termine "sostanze correlate ai PFOS" si applica a tutte le sostanze che contengono uno o più gruppi di PFOS e che possono degradare a PFOS nell'ambiente. PFOSF è un materiale intermedio per la produzione di tutti i composti alchilsolfonati C8-perfluorurati. (27)

La maggior parte delle sostanze correlate ai PFOS sono polimeri ad alto peso molecolare in cui PFOS è solo una frazione del polimero e del prodotto finale (27)

I PFOS possono essere formati dalla degradazione microbica ambientale o dal metabolismo in organismi più grandi da sostanze correlate ai PFOS come riportato dall'UNEP. (27)

4.4. PFOA

L'acido perfluorooctanoico (PFOA) (Figura 20) è un composto sintetico con una lunghezza della catena di otto atomi di carbonio, sette dei quali sono perfluorurati. (27)

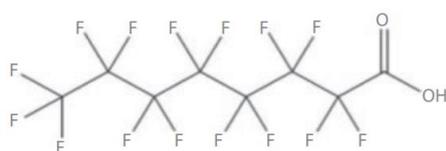


FIGURA 20: STRUTTURA CHIMICA DEL PFOA

Il termine PFOA non è intercambiabile con miscele commerciali contenenti PFOA, poiché queste miscele spesso non sono ben caratterizzate e possono includere qualsiasi prodotto che contenga anche una piccola quantità di PFOA. Il PFOA è anche comunemente indicato come "C8". Il PFOA viene utilizzato sotto forma di sali nella produzione di fluoropolimeri, che hanno proprietà speciali nella produzione e nelle applicazioni industriali, come resistenza al fuoco, olio, macchia, grasso e idrorepellenza. (27)

L'USEPA ha iniziato a concentrare l'attenzione sul PFOA negli anni '90 e ha scoperto che, insieme al PFOS, è molto persistente nell'ambiente. L'USEPA ha classificato il composto come potenziale cancerogeno. (27)

4.5. Fluorotelomeri

Tra i fluorotelomeri le due categorie principali sono gli alcoli fluorotelomerici $F(CF_2-CF_2)_nCH_2-CH_2OH$ e le olefine fluorotelomeriche $F(CF_2-CF_2)_nCH=CH_2$. (27)

I potenziali prodotti di degradazione dei fluorotelomeri e delle materie prime includono l'acido 5: 3, PFPeA (perfluoropentanoato) e PFHxA (perfluoroesanoato), a seconda delle condizioni ambientali. (27)

Nilsson et al. hanno riferito che gli acidi perfluorocarbossilici PFHA, PFOA, PFNA, PFDA e PFUnDA si bioaccumulano, con PFHxA che ha un'emivita relativamente breve nell'uomo rispetto ad altri acidi perfluorocarbossilici. (27)

Derivati del fluorotelomero basati principalmente su 6: 2 FTS (fluorotelomero solfonato) vengono ora utilizzati come sostituti di PFOS e PFOA. Il FTS ha una bassa tossicità acuta per

l'ambiente acquatico e per i mammiferi, basso rischio di tossicità acuta e cronica per i pesci, rispetto a PFOS e PFHxS e bassa bioconcentrazione e potenziale di biomagnificazione alimentare nei pesci. (27)

I fluorotelomeri sono sostanzialmente più puri rispetto alla componente 6: 2 (cosiddetti fluorotelomeri C6 puri); questi contengono infatti otto atomi di carbonio di cui sei perfluorurati. Questa nuova classe di prodotti è in linea con l'EPA 2010/2015 PFOA Global Stewardship Programme volto a ridurre il PFOA e i potenziali precursori del PFOA, ovvero la porzione FTS 8: 2, nonché omologhi superiori con catene di lunghezza maggiore, con obiettivi di Riduzione del 95% entro il 2010 delle emissioni dell'impianto e del contenuto di prodotto e impegno verso la completa eliminazione. (27)

5. Studi sui rischi per la salute

Il rischio per la salute, potenziale e reale, durante la sciolinatura, è costituito dall'inalazione di particelle e fumi contenenti PFA. L'ambiente di lavoro tipico per un tecnico professionista della sciolina è una piccola cabina chiusa o una grande tenda con solo pareti che separano le squadre l'una dall'altra, di solito non c'è un'adeguata ventilazione installata nelle cabine o nelle tende (Figura 21). (19)



FIGURA 21: INTERNO DI UNA TIPICA CABINA ADIBITA ALLA SCIOLINATURA DEGLI SCI

Per la formazione di composti pericolosi, la temperatura deve superare i 250 °C; pertanto, i produttori di sciolina consigliano di stirare non oltre i 180 °C, mentre la temperatura massima dei ferri da sciolinatura attualmente prodotti non supera i 210°C. (6)

Nelle tende bisognerebbe indossare sempre le maschere respiratorie per garantire un'esposizione accettabile ma ciò non è possibile quando è necessaria la comunicazione. Dal punto di vista dell'esposizione, le piccole cabine sono più soddisfacenti per lavorare. I tecnici aprono una finestra o una porta quando è necessaria la ventilazione. Tuttavia, lo svantaggio è che all'interno fa molto freddo. (19)

L'area di ricerca sui rischi per la salute causati dall'esposizione ai composti perfluorurati è stata molto attiva negli ultimi anni. Un gruppo di scienziati svedesi guidato da H. Nilsson ha pubblicato due articoli molto completi (*"Inhalation Exposure to Fluorotelomer Alcohols Yield Perfluorocarboxylates in Human Blood?"*, *"A Time Trend Study of Significantly Elevated Perfluorocarboxylate Levels in Humans after Using Fluorinated Ski Wax"*) (28)

L'acido perfluorooctanoico (PFOA) è una sostanza chimica sintetica presente nel sangue della popolazione comune. Un certo numero di tecnici della sciolinatura professionisti esaminati in un altro studio ha mostrato un contenuto di PFOA molto più elevato nel sangue, circa 20 volte superiore in media rispetto alla popolazione. Questo risultato è stato molto sorprendente perché il PFOA non è contenuto nelle scioline a livelli apprezzabili. (28)

Durante la stagione della Coppa del Mondo 2007-2008 è stato monitorato un gruppo di tecnici della sciolina che lavorava per le squadre nazionali di sci di fondo svedese e statunitense. Il loro carico di lavoro medio prevedeva 30 ore di sciolinatura a settimana. È stata monitorata anche la qualità dell'aria nella stanza delle scioline: i livelli di PFOA erano molto bassi, ma sono stati trovati livelli elevati di 2-pefluorooctiletanolo (FTOH). L'FTOH è un liquido altobollente che passa allo stato gassoso durante il riscaldamento e si sospetta che costituisca un pericolo per la salute. (28)

Non vi era alcun rapporto sull'origine di FTOH; potrebbe essere un'impurità nella cera fluorurata o formata da altri ingredienti della sciolina durante il processo di stiratura. I livelli di PFOA nel sangue dei tecnici continuavano ad aumentare anche dopo la fine della stagione e non c'era esposizione alla sciolina. Ciò ha portato i ricercatori a concludere che l'FTOH, dopo essere stato inalato, si stava lentamente trasformando in PFOA nei corpi dei tecnici attraverso un processo chiamato biotrasformazione (28)

La trasformazione metabolica dell'FTOH in metaboliti terminali PFCA passa attraverso reazioni sia di fase I che di fase II. Le reazioni di fase I sono ossidazioni di intermedi e la fase II include coniugazioni di intermedi come coniugazioni di glucuronide e solfato. (19)

Il principale destino biologico di FTOH è la coniugazione di glutatione o solfonato con il composto originario e gli intermedi FTAL, FTUAL, FTCA e successivamente non subisce alcuna ulteriore trasformazione per formare PFCA. (19)

La parte di FTOH che non forma coniugato viene ossidata ad aldeide fluorotelomerica (FTAL) che viene ulteriormente metabolizzata ad aldeide fluorotelomerica insatura (FTUCA) mediante eliminazione del fluoruro di idrogeno o FTCA che può subire α -ossidazione per formare PFNA, PFHpA o PFPeA. FTUCA viene quindi coniugato con glutatione, metabolizzato a β -cheto acido e quindi forma sFTOH o subisce β -ossidazione per formare il metabolita terminale PFOA. (Figura 22) (19)

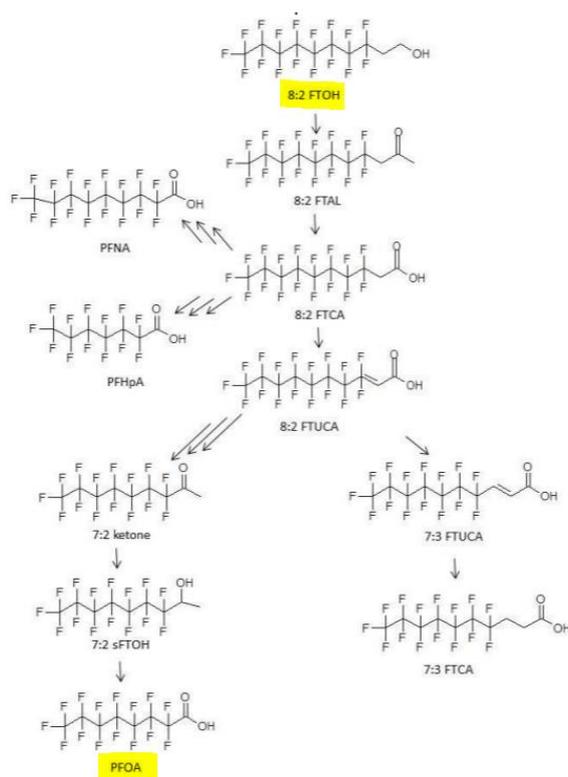


FIGURA 22: TRASFORMAZIONE METABOLICA DELL'FTOH IN PFOA

H. Nilsson, l'autore principale dei recenti articoli svedesi citati sopra, consiglia: "Assicurati che la stanza sia ventilata. Si consiglia anche un respiratore con un filtro adeguato." Ha aggiunto: "Non c'è bisogno di preoccuparsi troppo se si intende solo sciolinare uno o due paia di sci occasionalmente". Le preoccupazioni sono maggiori per i professionisti come quelli degli studi, che sciolinano fino a 20 paia di sci al giorno. (28)

PFOA e PFOS sono stati rilevati negli esseri umani attraverso vari percorsi di esposizione, ad esempio cibo, materiali a contatto con gli alimenti, acqua potabile, latte materno, polvere

aerodispersa, aria e così via. PFOA, PFOS e perfluoroesano solfonato (PFHxS) hanno un'emivita molto lunga nell'uomo e sono riconosciuti come biopersistenti. (29)

I composti a catena più corta come PFBS (perfluorobutan solfonato) e PFBA (perfluorobutanoato) hanno un'emivita più breve nell'uomo, tuttavia possono permanere nell'ambiente. (29)

Gli effetti tossici nei mammiferi includono: effetti istopatologici; aumento dell'incidenza del tumore; adenomi epatocellulari; ipertrofia epatocellulare; aumento del peso di fegato, reni, cervello e testicoli; peso corporeo ridotto; cambiamento nel ciclo estrale; cambiamenti nei livelli del neurotrasmettitore; diminuzione del colesterolo sierico; diminuzione della bilirubina; e diminuzione della triiodotironina. (29)

Nel 2006, il Comitato britannico per la tossicità delle sostanze chimiche negli alimenti, nei prodotti di consumo e nell'ambiente ha rilasciato una dichiarazione sull'assunzione tollerabile per l'acido perfluorooctanoico (PFOA) in cui raccomandava un TDI (dose giornaliera tollerabile) di $3\mu\text{g} / \text{kg peso} / \text{giorno}$ per il PFOA, stabilito in base alla gamma di effetti sul fegato, sui reni e sul sistema ematologico e immunitario. (29)

Numerosi studi epidemiologici che valutano vaste coorti di popolazioni professionali e generali altamente esposte hanno esaminato l'associazione dell'esposizione al PFOA a una varietà di endpoint sanitari. I risultati sulla salute valutati includono i profili lipidici e di chimica clinica nel sangue; parametri riproduttivi; effetti sulla tiroide; diabete; funzioni immunitarie; misure di nascita, crescita fetale e dello sviluppo; cancro. (29)

Il progetto sulla salute C8 (*C8 Health Project*) è il più grande studio che valuta l'esposizione umana e gli endpoint sanitari per il PFOA; lo studio ha incluso più di 65000 persone nelle comunità della Mid-Ohio Valley che sono state esposte a PFOA per più di 1 anno. Nell'ambito del C8 Health Project, un gruppo di epidemiologi esperti ha riesaminato i dati epidemiologici e altri dati disponibili nel 2011 e nel 2012 per valutare i probabili collegamenti tra l'esposizione al

PFOA e la malattia. Esisteva un probabile collegamento tra l'esposizione al PFOA e le seguenti condizioni: (29)

- colesterolo alto,
- malattia della tiroide,
- ipertensione indotta dalla gravidanza,
- colite ulcerosa
- cancro ai reni e ai testicoli.

Studi pubblicati supportano il pensiero che il PFOS sia distribuito all'interno del corpo e possa essere trasferito dalle donne incinte ai loro bambini dal momento che la sostanza è stata individuata all'interno del sangue presente nel cordone ombelicale e nel latte materno. (29)

Le concentrazioni di PFOS nel siero umano negli Stati Uniti sono diminuite tra il 1999 e il 2010. Nel corso dello studio, la concentrazione di PFOS nel siero umano è diminuita da 30,4 µg/L a 6,31 µg/L e la concentrazione al 95° percentile è diminuita da 75,7 µg/L a 21,7 µg/L. Durante questo periodo, c'è stata una forte riduzione delle emissioni ambientali da parte dei produttori, nonché una graduale eliminazione della produzione di composti C8 negli Stati Uniti. (29)

Un problema comune a tutta la produzione chimica è l'esposizione a sostanze chimiche disciolte nelle nostre forniture di acqua potabile. Le due sostanze chimiche di cui si conoscono più informazioni, i composti PFOS e PFOA, sono altamente solubili in acqua. Solitamente sono presenti come anioni in soluzione e hanno una volatilità molto bassa a causa della loro natura ionica. I PFC a catena lunga hanno una bassa pressione di vapore e gli ambienti acquatici dovrebbero essere l'ambiente in cui si trovano più frequentemente. Inoltre, questi composti non si degradano facilmente. Sono resistenti alla biodegradazione, alla fotoossidazione atmosferica, alla fotolisi diretta e all'idrolisi. La struttura dei PFC aumenta la loro resistenza alla degradazione: i legami carbonio-fluoro richiedono una notevole energia per rompersi e gli atomi di fluoro proteggono la catena di atomi di carbonio. (30)

I possibili meccanismi attraverso i quali PFOS o suoi precursori possono essere trasportati attraverso l'ambiente includono: 1) trasporto in acque superficiali; 2) dispersione in aria (per alcuni composti volatili); 3) adsorbimento su particelle presenti nelle acque superficiali, nei sedimenti e nell'aria; e, 4) assorbimento da parte di organismi acquatici, aviari o terrestri. (30)

Il peso delle prove per l'ingrandimento trofico è stato ritenuto sufficiente per considerare il PFOA come bioaccumulabile dal Comitato di revisione degli inquinanti organici persistenti della Convenzione di Stoccolma (UNEP 2015). (30)

L'impatto dei composti chimici perfluorurati sull'ambiente e sulla salute umana è ora ben documentato, stabilito e riconosciuto negli Stati Uniti, Canada, Regno Unito, Svezia, Norvegia, Germania e Australia. (31)

6. L'impatto ambientale delle scioline fluorurate

6.1. Usura della sciolina

Un grosso problema con la sciolina è che tende ad usurarsi. Dopo pochi chilometri di utilizzo, lo scorrimento normalmente è minore rispetto a quando gli sci erano appena sciolinati. L'ASTM definisce l'usura come un danneggiamento a una superficie solida che comporta una perdita progressiva di materiale a causa del movimento relativo tra quella superficie e la sostanza a contatto. (7)

La sciolina può essere rimossa dalla soletta in tre modi: per fusione, per dissoluzione chimica e per separazione fisica degli atomi dalla superficie. Quando lo sciatore si trova sulla pista innevata, la fusione non si verifica e la dissoluzione chimica è minima, quindi la separazione fisica degli atomi dalla superficie è il modo in cui la sciolina viene consumata, può essere usurata da particelle, fluidi o dallo scivolamento. (7)

L'usura adesiva può verificarsi quando la temperatura è mite, la cera è relativamente morbida e non è presente uno strato di acqua lubrificante, oppure a basse temperature, quando la cera e la neve sono più dure. Ne consegue che la sciolina viene consumata dalla soletta dello sci e lasciata come sporco sulla pista. L'usura adesiva è causata dal contatto diretto tra le superfici, si verifica una deformazione plastica che crea detriti di usura e trasferimento di materiale tra i substrati a contatto. Quando la cera è morbida e il film di acqua lubrificante è assente, o parzialmente assente, può esserci un legame locale tra le asperità della cera e le asperità della neve e il trasferimento della cera alla pista da sci. (7)

L'usura abrasiva è la perdita o la deformazione del materiale dovuta a particelle dure che vengono forzate l'una contro l'altra e spostate lungo una superficie solida. L'usura a due corpi si verifica quando la neve è pulita, quindi la neve dura raschia via la cera, in genere la neve artificiale. (7)

L'usura abrasiva dipende inoltre dall'angolo di attacco. L'angolo di attacco è definito come l'angolo tra le asperità della neve più dure e sporgenti e la superficie della cera più morbida. A causa della superficie più ruvida, l'angolo di attacco è maggiore per la neve più fredda, con conseguente aumento dell'usura. (32)

Le particelle dure possono essere catturate nella neve e graffiare la cera e la base. L'usura a tre corpi si verifica quando agenti contaminanti e ghiaccio si trovano sulla pista e si inseriscono tra la neve e la base. (7)

Poiché l'usura adesiva dipende solo dalla durezza del materiale, l'usura diminuisce sia per la neve che per la cera con la diminuzione della temperatura. L'usura abrasiva, tuttavia, si verifica quando una superficie dura è a contatto con una superficie più morbida. Pertanto, l'usura abrasiva della cera aumenta con la diminuzione della temperatura della neve. (32)

La lunghezza della catena molecolare influisce sull'usura, con una maggiore usura della sciolina caratterizzata da una catena più corta. Molecole più lunghe e quindi scioline più dure devono essere utilizzate per la neve più dura. (32)

6.2. Dispersione nell'ambiente

Man mano che diventiamo sempre più consapevoli dell'impatto delle nostre azioni sul nostro pianeta, un'area che sta ricevendo molta attenzione nel mondo degli sport sulla neve è l'impatto ambientale della sciolinatura. (33)

È stato studiato il potenziale inquinamento della neve, e successivamente del suolo e delle acque sotterranee, da parte di additivi di cera fluorurata non biodegradabile. Alcuni anni fa, una concentrazione di additivi fluorurati è stata trovata sulla neve all'inizio del Vasaloppet, un iconico evento di sci di fondo in Svezia. (Figura 23) (33)

Anche se l'uso della sciolina da sci non è una delle principali fonti globali di acidi perfluoroalchilici per l'ambiente, può portare a concentrazioni localmente elevate di PFCA. (23)

I campioni di neve sono stati prelevati il giorno dopo la gara in diversi punti del percorso, mentre il terreno è stato campionato dopo lo scioglimento della neve nello stesso sito. (23)

In tutti i campioni di neve sono state rilevate tracce di fluoropolimeri con i composti C8 e C14-20 PFCA che mostrano la concentrazione più alta. Un confronto con campioni di neve esterni alla pista in cui questi composti non sono presenti indica che le scioline sono la fonte dominante di inquinamento. Contrariamente ai campioni di neve, i C6-14 PFCA erano generalmente dominanti nei campioni di terreno. (23) Dal grafico successivo è possibile osservare quali siano i primi PCFA a separarsi dalle solette degli sci. La concentrazione dei composti perfluorurati a catena lunga è maggiore nei primi km del percorso.

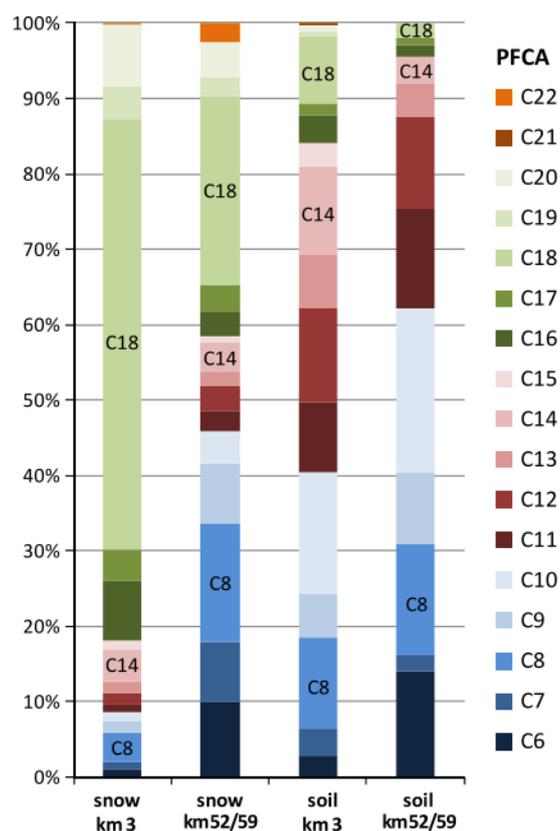


FIGURA 23: COMPOSIZIONE PERCENTUALE DEI PFCA A CATENA LUNGA E A CATENA CORTA NELLA NEVE E NEL SUOLO IN DIFFERENTI PUNTI DEL PERCORSO SCIISTICO

Molti composti organici sono resistenti sia alla degradazione biologica che alle tecnologie di trattamento fisico-chimico convenzionali come sedimentazione, coagulazione, filtrazione e ozonizzazione. (34)

La rimozione di composti organici indesiderati dall'acqua contaminata può essere ottenuta con l'adsorbimento, che è uno dei metodi più importanti che è stato ampiamente utilizzato nel trattamento delle acque dagli anni '30. (34)

Il processo di adsorbimento può essere descritto come il legame di composti organici sulla superficie dell'adsorbente. Esistono due meccanismi generali attraverso i quali è possibile ottenere l'adsorbimento: il fisisorbimento che è il legame risultante dalle forze di Van der Waals e il chemisorbimento, che è il legame attraverso i legami covalenti. (34)

Quando si selezionano materiali adsorbenti per adsorbire composti organici, è importante considerare due fattori: vale a dire, affinità adsorbente e capacità superficiale. Sebbene sia

disponibile un'ampia gamma di adsorbenti tra cui scegliere, la maggior parte rientra nelle seguenti categorie:

- adsorbenti carboniosi (ad es. Carbone attivo),
- adsorbenti ossigenati (zeoliti),
- adsorbenti polimerici
- adsorbenti ossidici.

L'adsorbente è tenuto in un letto di filtrazione, dopodiché l'acqua contaminata passa attraverso il letto e le molecole organiche vengono adsorbite sulla superficie dell'adsorbente. Quando l'adsorbente si satura delle molecole adsorbite e perde la sua capacità adsorbente, può essere rimosso dal sistema e rigenerato. (34)

Il processo di adsorbimento è spontaneo, e come tale è accompagnato da una diminuzione dell'energia libera del sistema. Man mano che il processo di adsorbimento procede, il soluto assorbito tende a desorbire nella soluzione. Alla fine, uguali quantità di soluto vengono adsorbite e desorbite simultaneamente. Di conseguenza, le velocità di adsorbimento e desorbimento raggiungeranno uno stato di equilibrio. La posizione di equilibrio è caratteristica del soluto, adsorbente, solvente, temperatura e pH. (34) Una caratteristica importante da riconoscere con il processo di adsorbimento è la generazione di isoterme che risultano da un insieme di condizioni a temperatura costante. I modelli isotermici ben noti sono il modello Freundlich e il modello Langmuir. (34) L'adsorbimento viene applicato per trattare le sorgenti di acque sotterranee contaminate con PFOS e sostanze chimiche PFOA; tuttavia, non ci sono molti studi riportati in letteratura che forniscono molti dettagli sul design e sulle prestazioni. (34)

Il Minnesota Department of Health (MDH) ha stabilito i limiti di rischio per la salute (HRL) per i quattro seguenti PFC:

- per PFOS 0,3 µg/L;
- per PFOA 0,3 µg/L;
- Valori basati sulla salute (HBV da *Health Based Value*) per PFBA (perfluorobutanoato) 7 µg / L; e, per PFBS (perfluorobutano solfonato) 7 µg / L. Gli HBV sono criteri che considerano una sostanza sicura per il consumo umano per tutta la vita. (31)

Anche la Minnesota Pollution Control Agency (MPCA) ha stabilito valori di riferimento del suolo (criteri di screening) per gli ambienti residenziali (31):

- PFBA 77 mg / kg;
- PFOA 2,1 mg / kg;
- PFOS 2,1 mg / kg

6.3. Convenzione di Stoccolma, REACH ed impegno ambientale

Nel 2001 è stato firmato un trattato ambientale internazionale, la Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti, per eliminare o limitare la produzione e l'uso di inquinanti organici persistenti (POP, da *Persistent Organic Pollutants*). (19)

La Convenzione di Stoccolma è entrata in vigore nel maggio 2004. Nel 2005, la Svezia ha proposto un divieto globale dei PFOS e delle sue sostanze correlate e che questi composti fossero elencati nell'allegato A della Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti. In precedenza, sia la Svezia che la Gran Bretagna avevano concordato un divieto nazionale sui PFOS con la Commissione Europea (CE) e avevano sollecitato la CE a perseguire un divieto a livello dell'UE. Di conseguenza, il Comitato POPS ha intrapreso una valutazione della gestione del rischio dei PFOS e ha raccomandato alla Conferenza delle Parti (COP, da *Conference Of Parties*) della Convenzione di Stoccolma che l'acido PFOS, i suoi sali e il fluoruro PFOS, dovrebbero essere elencati nell'Allegato A o nell'Allegato B della Convenzione. (19)

Le parti devono adottare misure per eliminare la produzione e l'uso delle sostanze chimiche elencate nell'allegato A e limitare la produzione e l'uso delle sostanze chimiche elencate nell'allegato B alla luce di tutti gli scopi accettabili applicabili e /o delle esenzioni specifiche elencate negli allegati. (35)

Nel 2009, la Convenzione di Stoccolma è stata modificata per vietare nove nuove sostanze chimiche e la produzione e l'uso di PFOS, dei suoi sali e del perfluorooctano sulfonil fluoruro (POSF) sono stati limitati dall'Allegato B. Questo divieto è entrato in vigore il 26 agosto 2010. Le parti della Convenzione e gli osservatori sono stati invitati a presentare informazioni sulle alternative all'uso dell'acido perfluorooctansolfonico (PFOS) al Comitato di revisione dei POP entro il 9 gennaio 2012. (31)

In origine, c'erano dodici sostanze chimiche elencate nella Convenzione: aldrin, clordano, DDT, dieldrin, endrin, eptaclor, mirex, toxaphene, policlorobifenili, diossine, furani ed esaclorobenzene (HCB). (31)

Ci sono alcune eccezioni nella Convenzione di Stoccolma per l'uso di PFOS, suoi sali e PFOSF. Nell'Unione Europea gli scopi accettati ai sensi del paragrafo 1 della parte III dell'allegato B della Convenzione di Stoccolma sono: photo-imaging, rivestimenti per semiconduttori, etching per semiconduttori e filtri ceramici, fluidi idraulici per aviazione, placcatura per metalli duri. Il PFOA non faceva parte della Convenzione di Stoccolma (introduzione nell'allegato A a partire

dal 2019 (35)), ma nel 2006 l'Agenzia per la protezione dell'ambiente (EPA) degli Stati Uniti e i principali produttori di PFOA hanno lanciato il programma di gestione del PFOA 2010/15 in cui le aziende si sono impegnate a ridurre le emissioni globali e il contenuto di prodotto di PFOA e sostanze chimiche correlate con il 95% entro il 2015. L'Autorità europea per la sicurezza alimentare (EFSA, da *European Food Safety Authority*) ha stabilito una dose giornaliera tollerabile (TDI, da *Tolerable Daily Intake*) per PFOS e PFOA rispettivamente di 150 e 1 500 ng / kg di peso corporeo / giorno. (19)

Il regolamento (CE) n. 1907/2006 concernente la registrazione, valutazione, autorizzazione e restrizione delle sostanze chimiche (REACH, da *Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals*) approvato dal Parlamento Europeo il 18 dicembre 2006, è la legge europea che ha sostituito tutti i regolamenti nazionali sulla sicurezza dei prodotti chimici immessi nel territorio degli Stati Membri. Il principale obiettivo del REACH è quello di migliorare la conoscenza dei pericoli e dei rischi derivanti da prodotti chimici in modo da assicurare un elevato livello di protezione della salute umana e dell'ambiente. (8)

Tra i provvedimenti previsti dal REACH c'è anche l'adozione di restrizioni di portata generale che riguardano tutte le imprese che producono o immettono sul mercato e utilizzano sostanze che presentano pericoli specifici; queste attività sono volte a garantire la sostituzione delle sostanze estremamente preoccupanti con sostanze o tecnologie meno pericolose. (8)

Il recente Regolamento (UE) 2017/1000 del 13 giugno 2017 ha introdotto restrizioni per quanto riguarda la presenza di acido perfluorooctanoico (PFOA), i suoi sali e le sostanze correlate in prodotti chimici o articoli immessi sul mercato europeo. Il PFOA è infatti inserito nella lista di sostanze estremamente preoccupanti (SVHC, da *Substances of Very High Concern*) dalla Commissione Europea per la sua persistenza nell'ambiente, con effetti tossici sugli organismi acquatici, nonché per i potenziali rischi di accumulo nell'uomo, dove alcuni studi hanno dimostrato che la sostanza possa interferire negativamente sul sistema riproduttivo. (8)

Per questo motivo la Commissione Europea ha disposto che, a decorrere dal 4 luglio 2020 il PFOA non deve essere usato per la produzione di o l'immissione sul mercato in:

- a) Un'altra sostanza, come costituente;
- b) Una miscela
- c) Un articolo

In una concentrazione pari o superiore a 25 ppm, equivalenti allo 0,0000025%. Una concentrazione così bassa è facilmente riscontrabile come impurezza in qualsiasi cera fluorurata a catena lunga (le cosiddette cere C8), tra cui quelle comunemente usate nelle scioline, seppure il PFOA non venga usato intenzionalmente nella produzione delle stesse. (6,8)

La Norvegia è uno dei paesi leader che pone l'accento sulle questioni di sviluppo ecologicamente sostenibile. Nella sciolinatura, la Norvegia è anche il leader mondiale nella promozione della protezione della salute delle persone che lavorano con le scioline. In Norvegia è stato istituito il movimento "Tøffest uten fluor" (Più duri/tosti senza fluoro), che mira a ridurre in modo significativo i composti perfluorurati, in particolare tra le giovani generazioni di sciatori e i loro ambiziosi allenatori e genitori. (6)

La campagna volontaria, sostenuta da 300 sci club norvegesi, si basa sull'idea di gare senza fluoro. Grazie alla risposta immediata alla situazione, a partire dalla stagione invernale 2018/2019, è stata introdotta nei club norvegesi una norma che vieta l'uso di cere paraffiniche contenenti fluoro da parte dei giovani sotto i 16 anni. (6)

7. Divieto di utilizzo di scioline fluorurate

Punto 222.8 del regolamento FIS: Divieto di utilizzo di scioline fluorurate

L'uso di cera fluorurata o prodotti per il tuning contenenti fluoro è vietato per tutte le discipline e livelli FIS. La cera fluorurata può essere un vantaggio competitivo e il suo utilizzo in competizione comporterà la squalifica. (36)

Per poter verificare il rispetto del divieto da parte degli atleti, la FIS e l'IBU (*International Biathlon Union*) hanno incaricato Kompass GmbH, Ilmenau, di sviluppare e produrre un dispositivo mobile di misurazione (*fluorine tracker*). La ricerca e la calibrazione sono svolte dall'Istituto Fraunhofer per la Meccanica dei Materiali IWM sotto la direzione del Prof. Matthias Scherge. (37)

In laboratorio si utilizza l'XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy, un macchinario di dimensioni 2×2×2 metri e che richiede un ultra alto vuoto. Da questo si può già evincere che non si tratta di una procedura adeguata, in quanto la macchina non può essere trasportata sul sito della competizione e provata lì in loco. (38)

In passato, ad esempio in alcune gare juniores norvegesi, è stato utilizzato un test del nastro. Una striscia adesiva viene applicata alla soletta dello sci e rimossa nella speranza che alcune particelle di cera rimangano sulla striscia. Questo pezzo di nastro viene quindi portato all'istituto in Germania per il test. Tuttavia gli atleti protestavano in quanto non era possibile garantire che un'eventuale manipolazione da parte di terzi durante il percorso dal sito della competizione al laboratorio. Non c'è modo stabilire all'inizio della gara se un atleta non possa

partirà o se abbia superato il test e pertanto gli sia consentito partecipare. Esistono alcuni detersivi liquidi, per la rimozione di scioline non contenenti fluoro, che contengono fluoro. Potrebbe presentarsi la seguente possibilità: avere uno sci pulito e contaminarlo utilizzando un solvente o un detergente per la cera. Tracce di fluoro dalla produzione della sciolina possono anche essere presenti nelle scioline di base. Sono attualmente in fase di definizione i valori limite e le tolleranze per distinguere tra l'utilizzo di cere fluorurate e l'eventuale contaminazione o pulizia incompleta del materiale esistente. (38)

È stato utilizzato un metodo di simulazione che consente di valutare un sistema complesso con poche centinaia di milioni di atomi. Sono stati calcolati gli angoli di contatto, cioè le proprietà di bagnabilità. Sulla base di queste simulazioni, si è giunti alla conclusione che ci sia un solo elemento nell'intera tavola periodica per sostituire il fluoro che produce idrorepellenza simile, e questo è l'idrogeno. Se si riuscisse a coprire la superficie dello sci con idrogeno atomico, allora si otterrebbero le stesse proprietà di scorrimento del fluoro. Ma questo è solo un approccio teorico. Non c'è modo di legare l'idrogeno, specialmente l'idrogeno atomico, alla superficie di uno sci. Al momento non esiste una vera alternativa al fluoro in termini di prestazioni. Le gare saranno più lente una volta che il fluoro sarà sparito. (38)

Il Consiglio FIS, in accordo con la raccomandazione del suo Gruppo di lavoro per il divieto dell'utilizzo delle cere fluorurate, ha approvato il rinvio dell'attuazione del divieto all'inizio della stagione 2021-22, a partire dal 1 luglio 2021. (39)

Secondo la proposta del gruppo di lavoro, la prossima stagione sarà utilizzata per ulteriori test di laboratorio e sul campo, per finalizzare i protocolli di prova e consentire la produzione di dispositivi aggiuntivi per l'acquisto da parte degli stakeholders e consentire l'entrata in vigore del divieto a tutti i livelli della competizione FIS. (39)

Nelle ultime settimane, FIS è stata in grado di testare un sistema Fluorine Tracker portatile in grado di rilevare il fluoro su sci e snowboard progettati per essere utilizzati all'inizio e alla fine di una competizione. L'errore standard nei valori di fluoro misurati dai sensori del dispositivo utilizzati durante questi test è inferiore all'uno per cento (1%) e conferma la capacità del dispositivo di misurare accuratamente il fluoro nelle basi degli sci. (39)

Ad esempio, è stato osservato che l'errore dell'operatore era sufficientemente significativo da richiedere miglioramenti del design della testa del sensore del dispositivo per garantire un allineamento coerente. I primi 1.500 test hanno anche indicato la necessità di un sensore aggiuntivo per eliminare gli errori di misurazione relativi ai vari tipi di materiali di base, strutture e preparazioni di base. Inoltre, poiché i test sono stati condotti in un laboratorio al chiuso, sono necessari ulteriori test all'aperto in condizioni di luce, temperatura e condizioni atmosferiche per garantire un funzionamento coerente del dispositivo. (39)

8. Alternative

Alcune aziende (ad esempio, Dominator, Green Ice Ski Wax e Purl Wax) pensano in modo socialmente responsabile. Sono impegnati nella produzione di cere idrocarburiche prive di fluoro e, quindi, investono nella ricerca e nello sviluppo di composti chimici alternativi che mantengano buone proprietà dello sci pur rispettando l'ambiente. L'attuale leader nella produzione di sciolina da sci è l'azienda norvegese Swix, che controlla quasi il 75% della quota di mercato mondiale per sciolina e strumenti per sciolinatura. (6)

Swix offre prodotti etichettati "Fluorine Free" in tutte le categorie di cere e acceleranti dalla stagione 2017/2018. Un esempio è Future Cera Wax, basato su PFC con una catena di carbonio C-6 più corta invece di C-8. In secondo luogo, l'azienda dichiara che il 90% dei suoi rifiuti di paraffina rimane dove è stato manipolato, quindi i rifiuti vengono smaltiti correttamente. (6)

Con il termine PFAS "catena corta" sono definiti:

- acidi perfluoroalchil carbossilici (PFCAs) con un numero ≤ 7 di atomi di carbonio (6 o meno atomi di carbonio sono perfluorurati) come ad es. PFBA (acido perfluorobutanoico, 4 atomi di C);
- perfluoroalcano solfonati (PFSAs) con un numero \leq di atomi di carbonio (5 o meno atomi di carbonio sono perfluorurati) come ad es. PFBS (acido perfluorobutan-solfonico, 4 atomi di C). (40)

I PFAS a catena corta hanno una maggiore solubilità in acqua rispetto ai PFAS a catena più lunga. Il loro assorbimento sul suolo dipende dalla lunghezza della catena, con i PFAS a catena più corta che hanno un assorbimento inferiore rispetto ai composti a catena più lunga. Sono necessarie ulteriori ricerche per determinare a quale lunghezza della catena, nel caso in cui ve ne siano, gli effetti tossici dei PFAS a catena corta sono ridotti al minimo. (41)

L'osmosi inversa (RO da *Reverse Osmosis*) è l'unico trattamento dell'acqua che ha dimostrato la completa rimozione dei PFAS in una situazione reale. (41)

Dal 2014 Swix collabora con l'organizzazione di ricerca SINTEF al progetto "LowFriMat" per trovare alternative di lubrificazione adeguate ai composti pericolosi del PFOA. Inoltre, c'è un grande potenziale nell'uso di nuovi materiali, come materiali ibridi e trattamento al plasma, nonché nello sviluppo di nanomateriali per basi e scioline, che sembra essere promettente per sciare in armonia con l'ambiente. (6)

Uno studio del 2015 suggerisce che una modifica del materiale della soletta e l'incorporazione di nanoparticelle possa migliorare la resistenza all'usura e le proprietà idrofobiche dell'UHMWPE al punto da rendere non necessario l'uso della sciolina.

I nanocompositi a matrice UHMWPE, costituiti da 0,5% in peso di nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT, da *Multi Walled Carbon Nanotubes*) o 0,5% in peso di ossido di grafene (GO, da *Graphene Oxide*), sono stati preparati utilizzando la tecnica *Direct Compression Moulding* (DCM). (42)

I nanotubi di carbonio descrivono una famiglia di nano-materiali costituiti da carbonio e possono essere a parete singola (SWCNT, da *Single Walled Carbon Nanotubes*), a doppia parete (DWCNT, da *Double Walled Carbon Nanotubes*) o a parete multipla (MWCNT) (Figura 24). Dove uno, due o più strati di grafene, rispettivamente, vengono arrotolati come tubi. I nanotubi di carbonio sono dotati di proprietà eccezionalmente elevate, come conduttività elettrica e termica, resistenza, rigidità e tenacità. Inoltre, MWCNT presenta una conduttività elettrica in linea con il rame, una resistenza meccanica da 15 a 20 volte più forte dell'acciaio (pur essendo 5 volte più leggero). (42)

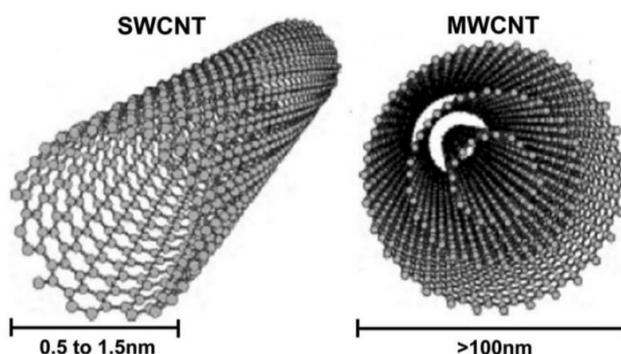


FIGURA 24: STRUTTURA DI DUE TIPOLOGIE DI NANOTUBI DI CARBONIO (SWCNT E MWCNT)

Il grafene è costituito da un singolo strato di carbonio racchiuso in un reticolo esagonale (a nido d'ape). Facendo reagire la grafite con forti ossidanti, utilizzando il "metodo di ossidazione Staudenmaier" (acido solforico in combinazione con acido nitrico e KClO_3) o il "processo Hummers" (acido solforico in presenza di NaNO_3 e KMnO_4) è possibile ottenere l'ossido di grafene. Il grafene è 100 volte più resistente dell'acciaio e ha una conduttività termica 10 volte superiore a quella del rame. Per far esfoliare e per reagire con polimeri non polari, come il polietilene, è necessaria una modifica della superficie. (42)

Sono stati effettuati due trattamenti (reticolazione e invecchiamento) su UHMWPE e compositi UHMWPE/MWCNT e UHMWPE/GO per valutare l'effetto su vari parametri tra cui angolo di contatto, coefficiente d'attrito e tasso d'usura (Figura 25). (42)

La reticolazione è un processo in cui le lunghe catene di polimero vengono legate insieme, chimicamente o per radiazione, aumentando di conseguenza la massa molecolare della catena polimerica. La dose utilizzata per la reticolazione è stata di 75 kGy (kJ/kg) di irradiazione gamma. (42)

L'invecchiamento accelerato consente di esaminare le prestazioni dei polimeri di nuova concezione/produzione nell'immediato futuro, rispetto all'invecchiamento dei materiali in pochi anni. Seguendo la norma ASTM F2003, i campioni da invecchiare sono stati immersi in acqua distillata e posti in provette sigillate per 21 giorni in un forno a 70 ° C. (42)

Per rappresentare uno sci di base standard sono stati preparati campioni di materiale da un Fischer RCS Carbonlite Classic Plus 2008. Questo sci è una scelta abbastanza comune per i praticanti avanzati / d'élite. (42)

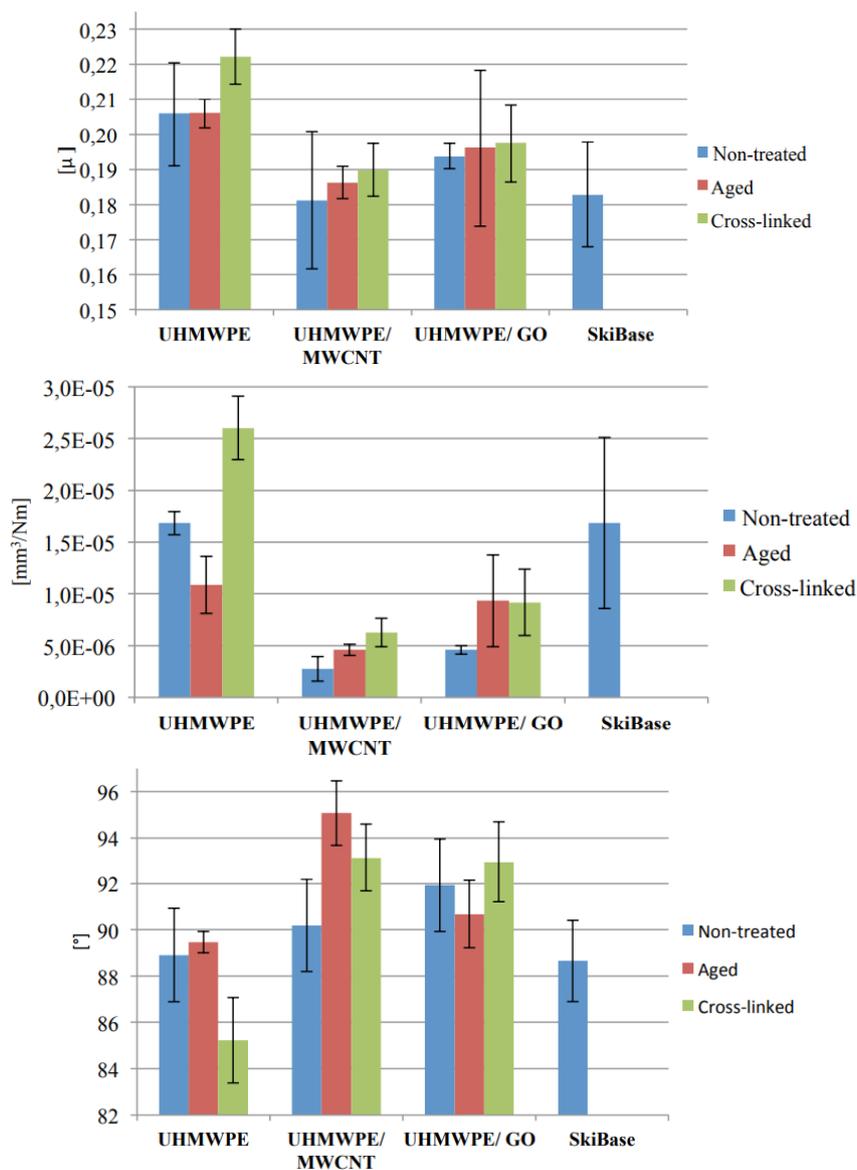


FIGURA 25: CONFRONTO TRA UHMWPE, UHMWPE/MWCNT, UHMWPE/GO E UNA SOLETTA TRADIZIONALE IN TERMINI DI COEFFICIENTE D'ATTRITO, TASSO D'USURA ED ANGOLO DI CONTATTO

Il coefficiente d'attrito è il parametro più importante da considerare per valutare alternative efficaci alle scioline perfluorate, tuttavia nonostante tale parametro risulti peggiore rispetto ad una comune soletta da sci di fondo, e a maggior ragione lo sarebbe nei confronti di una soletta sciolinata, è interessante notare il miglioramento apportato dagli additivi nanocarboniosi in tutti gli ambiti considerati rispetto all'UHMWPE.

Alla soletta dello sci appartengono additivi contenenti fluoro e questo è il motivo per cui nei materiali considerati non si raggiungono gli stessi livelli prestazionali, ma in prospettiva di una totale eliminazione del fluoro dalle competizioni sciistiche questa può risultare una valida alternativa. Il caso del c.o.f. del composito UHMWPE/MWCNT risulta il più simile ad una normale soletta da sci, ma le sue proprietà di idrofobicità e resistenza ad usura risultano migliori.

Volendo continuare a sfruttare le proprietà del fluoro già discusse, una soletta in PTFE risulterebbe vantaggiosa dal punto di vista della salute. Non è necessario utilizzare perfluoroalcani pericolosi per la salute per migliorare l'idrorepellenza della superficie dello sci. Il PTFE standard, evidentemente, ha una scarsa resistenza all'usura, ma può essere facilmente sostituito dal PTFE reticolato, che ha un tasso di resistenza all'usura molto più alto. (3)

Alcuni studi hanno evidenziato un cambiamento nelle proprietà tribologiche del PTFE reticolato rispetto alla versione non reticolata, in particolare risultano evidenti un lieve aumento del coefficiente di attrito (5%) a fronte di un miglioramento della resistenza ad usura fino a tre ordini di grandezza, a seconda della quantità di radiazione assorbita (Figura 26). (43)

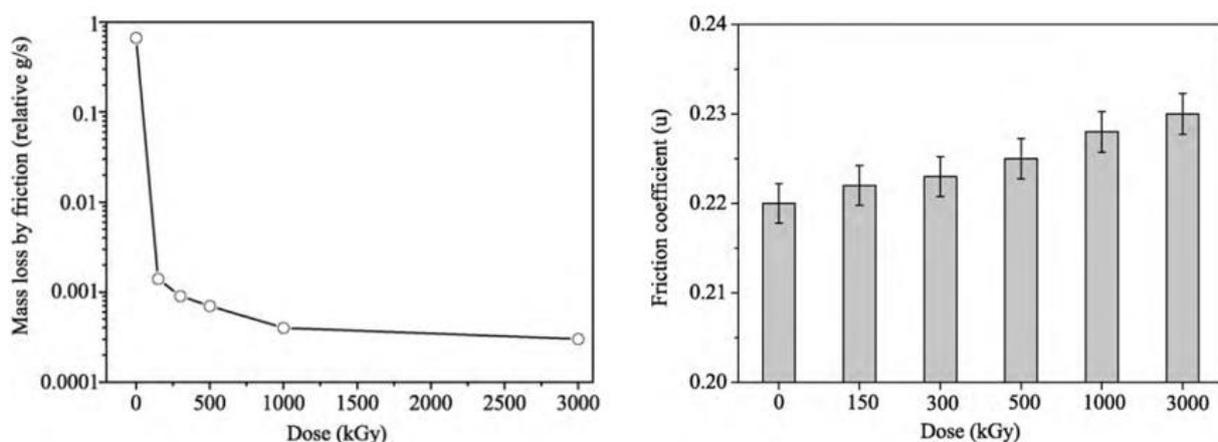


FIGURA 26: CONFRONTO PROPRIETÀ PTFE STANDARD CON PTFE RETICOLATO CON VARI DOSAGGI DI RADIAZIONE

I test non sono stati condotti utilizzando ghiaccio o neve come controfaccia¹, ma un acciaio e anche le velocità impiegate sono troppo basse rispetto a quelle proprie della disciplina dello sci di fondo. Ulteriori verifiche sono dunque necessarie per validare questo materiale come alternativa all'accoppiamento UHMWPE-sciolina.

Un altro metodo per rendere le superfici polimeriche idrofobe consiste nell'utilizzare un trattamento al plasma non termico e più specificamente la deposizione chimica da vapore potenziata con plasma (PECVD, da *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Un plasma è un gas ionizzato e PECVD è il processo utilizzato per depositare film sottili da un vapore a uno stato solido su un substrato (Figura 27). (18)

La PECVD si verifica quando i precursori del film depositato vengono generati dalla frammentazione del gas nel plasma e trasportati su una superficie dove reagiscono per formare uno strato solido. Il trattamento al plasma in presenza di O₂ e CF₄ è un metodo che è stato utilizzato per rendere idrofobici e superidrofobici i polimeri a base di polietilene. (18)

Lo scopo è di creare una nanostruttura in superficie e in secondo luogo depositare un film di fluoro che aumenterà la sua idrofobicità. È noto che la superidrofobicità di una data superficie è una combinazione della sua struttura superficiale e la sua natura chimica, un fenomeno noto come effetto loto. Pertanto, al fine di rendere la superficie UHMWPE superidrofobica (angoli di contatto con l'acqua maggiori di 150°) devono entrare in gioco due fattori: il nano-pattern della superficie e la sua natura chimica. Sotto la scarica elettrica del gas CF₄, si ha dissociazione dall'impatto elettronico e i radicali CF_x e principalmente CF₂ agiscono come agenti di funzionalizzazione. (18)

Per i polimeri semicristallini durante il trattamento al plasma la fase amorfa viene rimossa a un grado molto più elevato rispetto a quella cristallina. Questo processo è chiamato incisione. Le superfici dei campioni di polimero che subiscono il trattamento al plasma mostrano una rugosità media più elevata dopo il trattamento. (18)

¹Per controfaccia (*counter-face*) si intende una superficie che entra in contatto con un'altra durante un fenomeno d'attrito

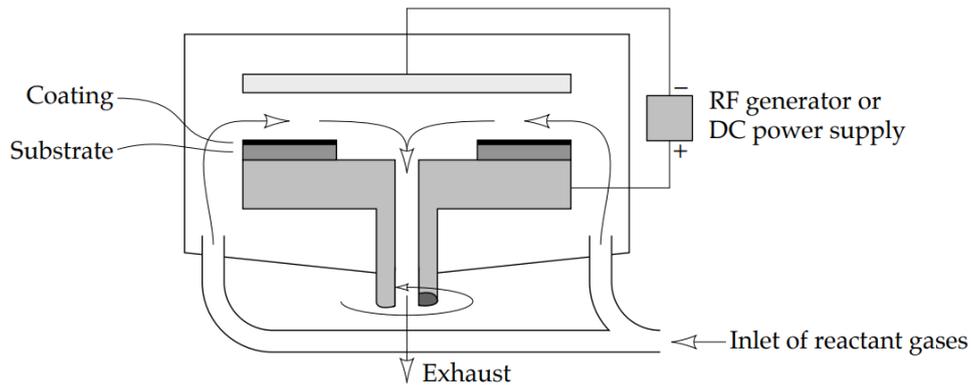


FIGURA 27: RAPPRESENTAZIONE SCHEMATICA DEL PROCESSO PECVD

Il brevetto EP3673022A1 dell'azienda DRAKE POWDERWORKS LLC., dal titolo "*Lubricious coatings for skis and snowboards and related methods of use*", riporta la scoperta di una formulazione a base di agenti di adesione (organosilani), composti fluorurati (PTFE o etilene-propilene fluorurato o fluorosilani), polimeri a memoria di forma (acrilati), fotoiniziatori di radicali liberi (fenoni) per la preparazione di un rivestimento permanente per la base degli sci. Antiossidanti, catalizzatori e carrier polimerici sono utilizzati per l'ottimizzazione di un processo di poliaddizione radicalica attivata da radiazione ultravioletta che dura oltre 1h. (44)

Il rivestimento forma una rete compenetrante in cui i limiti tra lo strato di rivestimento e il substrato di base sono meno distinti a causa della sovrapposizione tra il rivestimento e il substrato di base. (44)

Per sostituire le cere derivate dall'industria petrolchimica con altre cere di origine vegetale o animale, in letteratura sono già state descritte diverse alternative, sebbene le formulazioni finora sviluppate in questo campo siano scarse e di limitata efficacia. (45)

Nella domanda di brevetto statunitense US-A-2006/0107870 vengono descritte formulazioni di scioline il cui componente principale è la cera di soia, combinata con altre cere di origine vegetale o animale e opzionalmente con altri additivi, come grafite, coloranti e profumi. Una composizione auspicabile contiene, ad esempio, il 50% di cera di soia, il 15% di cera d'api, il 15% di cera di carnauba e il 20% di cera di candelilla. Nella domanda di brevetto canadese CA-A-2498447 sono descritte composizioni lubrificanti per sci contenenti cere di origine vegetale, opzionalmente con altri ingredienti aggiuntivi, ad esempio magnesio stearato o stearato derivato da olio di palma, acido citrico o grafite. (45)

Nella domanda di brevetto statunitense US-A-2010/0087345 sono descritte composizioni di lubrificanti per sci in forma solida contenenti una miscela di cera d'api e cera candelilla, opzionalmente con cera carnauba. (45)

L'azienda emergente NZero propone la sua invenzione, con il brevetto EP2894214A1, relativa ad una composizione lubrificante per sci comprendente una combinazione di cera di soia e un poliidrossialcanoato (Figura 28). Tale composizione ha il vantaggio di essere innocua per l'ambiente pur avendo un'elevata efficacia nel migliorare lo scorrimento. (45)



FIGURA 28: CERA ECOLOGICA PER SCIOLINATURA A CALDO

Poliidrossialcanoati: spesso abbreviati in PHA, sono poliesteri lineari, di origine naturale, formati a seguito della polimerizzazione di acidi idrossicarbossilici. I PHA sono facilmente biodegradabili, a differenza dei polimeri basati sull'industria petrolchimica come le paraffine o i perfluorocarburi e sono sintetizzati da diversi tipi di batteri. La produzione è stata anche descritta per mezzo di piante geneticamente modificate o per fermentazione anaerobica di rifiuti biologici. (45)

Preferibilmente, il poliidrossialcanoato che fa parte della composizione della presente invenzione comprende monomeri secondo la seguente formula generale (Figura 29):

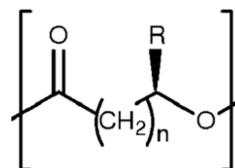


FIGURA 29: FORMULA CHIMICA DI UN GENERICO POLIIDROSSIALCANOATO

In una forma di realizzazione preferita $n = 1$ o 2 e R è scelto tra idrogeno e C_{1-5} alchile; ancora preferibile la soluzione con $n = 1$ e R è scelto tra idrogeno, metile ed etile. (45)

La composizione dell'invenzione comprende un PHA che è selezionato tra i seguenti omopolimeri e copolimeri: poli-3-idrossibutirrato (P3HB), poli-3-idrossibutirrato-co-3-idrossivalerato (P3HB-3HV), poli-3-idrossibutirrato-co-4-idrossibutirrato (P3HB-4HB) e loro miscele. (45)

Cera di soia: la distinzione tra i termini "cera" e "olio" per un dato prodotto grasso si riferisce fondamentalmente al suo punto di fusione, quindi è considerata una cera quando è solida a temperatura ambiente mentre è chiamata olio quando è liquido nelle stesse condizioni. (45)

La cera di soia si ottiene per idrogenazione dell'olio di soia. L'olio di soia contiene principalmente una miscela di trigliceridi, principalmente mono o polinsaturi. I trigliceridi sono

esteri degli acidi grassi e del glicerolo, in cui i tre gruppi idrossilici del glicerolo sono esterificati. I principali fattori che determinano se un trigliceride è solido o liquido a temperatura ambiente sono il grado di saturazione o insaturazione degli acidi grassi che lo costituiscono, nonché la lunghezza della loro catena. (45)

Nelle composizioni dell'invenzione il rapporto in peso tra cera di soia: poliidrossialcanoato è preferibilmente compreso tra 1,5: 1 e 500: 1, più preferibilmente è compreso tra 2: 1 e 200: 1. (45)

In figura 30 è possibile effettuare un confronto visivo tra la resistenza ad usura di una sciolina contenente un poliidrossialcanoato rispetto ad un'altra che ne è priva, attraverso la valutazione dell'incremento del c.o.f. all'aumentare del numero di prove. Dal grafico si evince un buon mantenimento delle proprietà tribologiche sebbene i risultati ottenuti attraverso prove basate sulla norma ASTM standard D1894-11 e1, siano lontani da quelli delle scioline perfluorate.

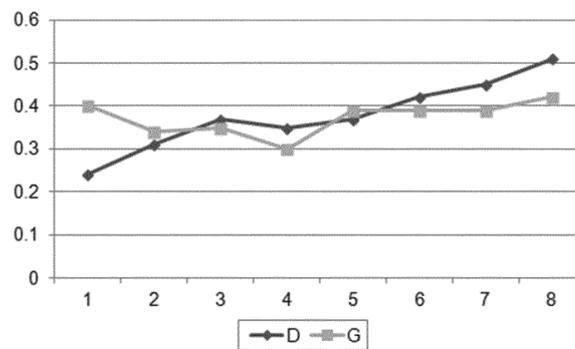


FIGURA 30: COEFFICIENTE D'ATTRITO DI DUE COMPOSIZIONI DIFFERENTI, SENZA POLIIDROSSIALCANOATI (D) E CON POLIIDROSSIALCANOATI (G), IN FUNZIONE DEL NUMERO DI TEST

9. Conclusioni

Il presente lavoro di tesi ha indagato la letteratura scientifica relativa alle scioline fluorurate utilizzate nello sci di fondo. Ai fini di una comprensione completa dell'argomento si è resa necessaria un'analisi del sistema tribologico sci-neve, svolta a livello preliminare.

Tra le varie tipologie di scioline, quelle contenenti fluoro risultano offrire le migliori prestazioni in condizioni di neve molle e bagnata, in prossimità o al di sopra della temperatura di fusione della neve stessa. Le caratteristiche di idrorepellenza e oleorepellenza di questi materiali consentono di contribuire in modo significativo alla diminuzione del coefficiente d'attrito delle solette, già notevolmente ridotto dalla scelta di materiali ad elevate prestazioni, quali UHMWPE e PTFE.

Attraverso l'analisi di articoli scientifici inerenti alla pericolosità di composti perfluorurati presenti nelle scioline in esame si è voluta ribadire l'assoluta necessità di proseguire la ricerca di nuove soluzioni sostenibili dal punto di vista della salute umana e ambientale, senza tuttavia compromettere il livello di prestazione raggiungibile. La presa di consapevolezza e di posizione da parte dei produttori e le nuove normative europee hanno accelerato questo processo di innovazione. È stato così possibile individuare un quadro all'interno del quale si posizionano le alternative sostenibili presenti sul mercato e quelle che sono oggetto di studi da parte della comunità scientifica.

Le alternative individuate possono essere ricondotte a 4 categorie:

1. Scioline contenenti fluoro (Fluoro|Wax)
2. Solette modificate con introduzione di fluoro, senza l'uso di scioline (Fluoro|Waxless)
3. Scioline di origine naturale (Fluoro-free|Wax)
4. Solette modificate prive di fluoro, senza l'uso di scioline (Fluoro-free|Waxless)

	FLUORO	FLUORO-FREE
WAX	Composti perfluorurati a catena corta	Origine naturale
WAXLESS	PTFE reticolato Coating fotopolimerizzabile Trattamento al plasma	Composito UHMWP-MWNCT/GO

Alla prima categoria appartengono i composti perfluorurati a catena corta. Una maggiore attenzione durante il processo produttivo evita la formazione di composti dannosi come PFCAs a catena lunga i cui danni sono stati dimostrati da numerosi studi. Non esistono allo stato attuale evidenze scientifiche che provino la tossicità di questi composti che per tale motivo sono definiti sicuri ed esclusi dalle normative internazionali.

Nella seconda categoria sono incluse le alternative che prevedono una modifica definitiva della soletta e che sfruttano le proprietà del fluoro. Trattandosi di rivestimenti permanenti ed essendo prodotti in ambienti controllati, i rischi per la salute e l'impatto ambientale sono ridotti al minimo. Tali soluzioni presentano lo svantaggio della minore adattabilità alle diverse condizioni della neve.

Nella terza categoria rientrano le scioline prodotte a partire da materie prime naturali. Dal punto di vista ambientale rappresentano la scelta preferibile essendo completamente biodegradabili, tuttavia non raggiungono ancora i composti fluorurati in termini prestazionali e questo ne impedisce la diffusione ad alto livello.

Nella quarta categoria è presente l'unica alternativa trovata in letteratura di modifica della soletta dello sci senza impiego dell'elemento fluoro. L'incremento della resistenza ad usura e dell'idrofobicità e la riduzione del coefficiente d'attrito garantiti da tali soluzioni rispetto all'UHMWPE costituiscono dati incoraggianti. Ciononostante, rispetto ad una tipica soletta da sci, priva di sciolina, non si riscontrano miglioramenti significativi.

Il numero esiguo di articoli scientifici rintracciabili, la riservatezza delle aziende nel rivelare dati sensibili e la generalità delle informazioni contenute nei brevetti accessibili hanno costituito i principali ostacoli ad un confronto tra le varie alternative, pertanto limitato ad una comparazione di tipo qualitativo. La complessità della verifica in condizioni reali, inoltre, impone di condurre i test tribologici principalmente in laboratorio, operando in condizioni diverse da quelle proprie dello sci di fondo in termini di velocità di scorrimento, temperatura e controfaccia.

Una possibile alternativa ai composti perfluorurati non ancora indagata è rappresentata dalla combinazione delle nanostrutture con cere di origine naturale, soluzione che permette di unire i vantaggi prestazionali forniti dalla nanostrutturazione ai benefici ambientali legati all'utilizzo di sostanze biodegradabili e biosostenibili.

10. Fonti bibliografiche

1. Giesbrecht JL. Polymers on snow: towards skiing faster [Internet]. ETH Zurich; 2010 [citato 24 agosto 2020]. pag. 105 S. Available at: <http://hdl.handle.net/20.500.11850/151916>
2. Kuzim L. Investigation of the most essential factors influencing ski glide. Luleå University of Technology; 2006.
3. Kuzmin L. Interfacial kinetic ski friction. Mid Sweden University, SE-831 25 Östersund, Sweden; 2010.
4. Felix Breitschädel. Technical aspects to improve performance in cross-country skiing. Norwegian University of Science and Technology; 2014.
5. Plassmann MM. Environmental occurrence and fate of semifluorinated n-alkanes and perfluorinated alkyl acids present in ski waxes [Internet]. Stockholm: Department of Applied Environmental Science (ITM), Stockholm University; 2011 [citato 26 ottobre 2020]. Available at: <http://urn.kb.se/resolve?urn=urn:nbn:se:su:diva-56405> urn:nbn:se:su:diva-56405
6. Svermova P, Cernik M. Corporate Social Responsibility of Companies Producing PFOA Containing Waxes for Cross-Country Skiing. Sustainability. 24 giugno 2020;12(12):5141.
7. Haaland NH. Nano ski wax, effects and benefits. [Trondheim]: Norwegian University of Science and Technology; 2013.
8. Maflon s.p.a. Maplus manual - Il segreto per un'efficace sciolinatura di scorrimento. 2020.
9. Scherge M. Schnee – Das Gleitmittel für den Wettkampf. :6.
10. Pellegrini B, Stöggli TL, Holmberg H-C. Developments in the Biomechanics and Equipment of Olympic Cross-Country Skiers. Front Physiol. 24 luglio 2018;9:976.
11. Scherge M. Wettkampfvorbereitung aus der Sicht der Skitechniker. :5.
12. Buhl D, Fauve M, Rhyner H. The kinetic friction of polyethylen on snow: the influence of the snow temperature and the load. Cold Regions Science and Technology. dicembre 2001;33(2-3):133-40.
13. bagnabilità in «Dizionario delle Scienze Fisiche» [Internet]. [citato 5 ottobre 2020]. Available at: [https://www.treccani.it/enciclopedia/bagnabilita_\(Dizionario-delle-Scienze-Fisiche\)](https://www.treccani.it/enciclopedia/bagnabilita_(Dizionario-delle-Scienze-Fisiche))
14. Rogowski I, Gauvrit J-Y, Léonard D, Lanteri P. Typology of the gliding waxes in cross-country skiing: Comparison between classifications based on the chemical composition and those based on the physical and physicochemical properties. Cold Regions Science and Technology. dicembre 2005;43(3):140-9.
15. Scherge M. Skischliffe falsch interpretiert. Gliding. 1(2017) 1-7:7.

16. Stamboulides C. Microscopic ice friction of polymeric substrates [Chemical and Biological Engineering]. [Vancouver]: The University British of Columbia; 2010.
17. Abdelbary A. Wear of Polymers and Composites [Internet]. Cambridge, UNITED KINGDOM: Elsevier Science & Technology; 2015 [citato 18 novembre 2020]. Available at: <http://ebookcentral.proquest.com/lib/polito-ebooks/detail.action?docID=2055766>
18. Stamboulides C, Englezos P, Hatzikiriakos SG. Ice friction of ultra-high molecular weight polyethylene: The effects of fluorine additives and plasma (PECVD) treatment. *Tribology International*. gennaio 2013;57:177–83.
19. Nilsson H. Occupational exposure to fluorinated ski wax. [Örebro]: Örebro University; 2012.
20. Kuzmin L, Fuss FK. Cross-Country Ski Technology. In: *Routledge Handbook of Sports Technology and Engineering* [Internet]. Routledge; 2012 [citato 6 novembre 2020]. Available at: <https://www.taylorfrancis.com/books/9780203851036>
21. Dominator. Educational series, wax science demystified. Dominator; 2020.
22. Toko. Wax & tuning manual. 2020.
23. Plassmann MM, Berger U. Perfluoroalkyl carboxylic acids with up to 22 carbon atoms in snow and soil samples from a ski area. *Chemosphere*. maggio 2013;91(6):832–7.
24. Buznik VM, Vopilov YuE, Yurkov GYu, Ignat'eva LN, Toropov AN, Smirnov MA. The structural features of fluorinated paraffins. *Polym Sci Ser A*. luglio 2015;57(4):415–24.
25. Nicholas P. Cheremisinoff. What Fluoropolymers Are. In: *Perfluorinated Chemicals (PFCs): Contaminants of Concern* [Internet]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2016. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781119363828>
26. Buck RC, Franklin J, Berger U, Conder JM, Cousins IT, de Voogt P, et al. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: Terminology, classification, and origins. *Integr Environ Assess Manag*. ottobre 2011;7(4):513–41.
27. Nicholas P. Cheremisinoff. Definitions, Uses, and Evolution of PFCs. In: *Perfluorinated Chemicals (PFCS): Contaminants of Concern* [Internet]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2016 [citato 24 agosto 2020]. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781119363828>
28. Dominator. Educational series, Waxroom safety. Dominator; 2020.
29. Nicholas P. Cheremisinoff. Health Risk Studies. In: *Perfluorinated Chemicals (PFCS): Contaminants of Concern* [Internet]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2016. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781119363828>
30. Nicholas P. Cheremisinoff. Overview of the Environmental Concerns. In: *Perfluorinated Chemicals (PFCS): Contaminants of Concern* [Internet]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2016. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781119363828>

31. Nicholas P. Cheremisinoff. Standards, Advisories, and Restrictions. In: Perfluorinated Chemicals (PFCS): Contaminants of Concern [Internet]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2016. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781119363828>
32. Rohm S, Unterberger SH, Hasler M, Gufler M, van Putten J, Lackner R, et al. Wear of ski waxes: Effect of temperature, molecule chain length and position on the ski base. *Wear*. agosto 2017;384–385:43–9.
33. Karydas T. The environmental impact of wax. Dominator;
34. Nicholas P. Cheremisinoff. Adsorption Technology. In: Perfluorinated Chemicals (PFCS): Contaminants of Concern [Internet]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2016. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781119363828>
35. Listing of POPs in the Stockholm Convention [Internet]. [citato 29 ottobre 2020]. Available at: <http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx>
36. The International ski Competition Rules (ICR) [Internet]. 2020 [citato 25 agosto 2020]. Available at: https://assets.fis-ski.com/image/upload/v1596629669/fis-prod/assets/ICR_CrossCountry_2020_clean.pdf
37. Richter I. Nachweis von Fluor im Ski-Wachs [Internet]. [citato 14 ottobre 2020]. Available at: <http://www.kompass-sensor.com/news/nachweis-von-fluor-im-ski-wachs>
38. Professor Matthias Scherge im Interview über den Nachweis von Fluor und Alternativen - xc-ski.de Langlauf [Internet]. xc-ski.de. 2020 [citato 14 ottobre 2020]. Available at: <https://www.xc-ski.de/material/wissenschaft/professor-matthias-scherge-im-interview-ueber-den-nachweis-von-fluor-und-alternativen/>
39. Flourinated Wax Ban implementation to begin in the 2021-22 season [Internet]. [citato 14 ottobre 2020]. Available at: <https://www.fis-ski.com/en/international-ski-federation/news-multimedia/news/flourinated-wax-ban-implementation-to-begin-in-the-2021-22-season>
40. Benfenati E, Carnesecchi E, Leone C, Bertuzzi E, Lombardo A. Studio finalizzato all'individuazione di potenziali sostituti delle sostanze perfluoroalchiliche (PFAS) a catena lunga di minore impatto ambientale e sanitario. :174.
41. Yao Y, Burgess J, Volchek K, Brown CE. Short-Chain PFAS Their Sources, Properties, Toxicity, Environmental Fate, and Treatment. In: Perfluoroalkyl Substances in the Environment. 2018° ed. pag. 20.
42. Alfred Wikner. Tribological Behaviour of Newly Developed UHMWPE-nanocomposites. Luleå University of Technology; 2015.
43. Tang Z, Wang M, Zhao Y, Wu G. Tribological properties of radiation cross-linked polytetrafluoroethylene sheets. *Wear*. luglio 2010;269(5–6):485–90.
44. BATES JS, ALBERTSON K, SCHAYER C, Drake S, PRUZAN DS. Lubricious coatings for skis and snowboards and related methods of use [Internet]. EP3673022A1, 2020 [citato 31 ottobre 2020]. Available at:

<https://patents.google.com/patent/EP3673022A1/en?inventor=jeffrey+bates&oq=jeffrey+bates&sort=old>

45. BLANCO MF, HERNÁNDEZ MO, Pons JJ, Moreno RE. Lubricant composition for skis [Internet]. EP2894214A1, 2015 [citato 20 ottobre 2020]. Available at: <https://patents.google.com/patent/EP2894214A1/en?q=wax&assignee=Brav+Norway+AS>

11. Fonti iconografiche

1. Petter Engman, <https://www.vbm.se/en/for-medierna/skidutstallningen-pressbild/?cn-reloaded=1>
2. https://www.fischersports.com/it_it/speedmax-3d-skate-plus-1172?c=1103
3. <https://www.vasaloppet.se/en/races/ski-races/vasaloppet/>
4. <https://news.madshus.com/2017/06/04/inside-the-factory-testing/>
5. <http://albertaalpine.ca/2019/11/22/swix-tech-talk-race-wax-selection/>
6. Giesbrecht JL. Polymers on snow: towards skiing faster [Internet]. ETH Zurich; 2010 [citato 24 agosto 2020]. pag. 105 S. Available at: <http://hdl.handle.net/20.500.11850/151916>
7. Giesbrecht JL. Polymers on snow: towards skiing faster [Internet]. ETH Zurich; 2010 [citato 24 agosto 2020]. pag. 105 S. Available at: <http://hdl.handle.net/20.500.11850/151916>
8. Felix Breitschädel. Technical aspects to improve performance in cross-country skiing. Norwegian University of Science and Technology; 2014.
9. Felix Breitschädel. Technical aspects to improve performance in cross-country skiing. Norwegian University of Science and Technology; 2014.
10. Giesbrecht JL. Polymers on snow: towards skiing faster [Internet]. ETH Zurich; 2010 [citato 24 agosto 2020]. pag. 105 S. Available at: <http://hdl.handle.net/20.500.11850/151916>
11. Roberto Gal; Scegliere, elaborare, sciolare lo sci di fondo; Mulatere editore; 2008
12. Rielaborazione da: Stamboulides C. MICROSCOPIC ICE FRICTION OF POLYMERIC SUBSTRATES [Chemical and Biological Engineering]. [Vancouver]: The University British of Columbia; 2010.
13. https://compass-astm-org.ezproxy.biblio.polito.it/EDIT/html_annot.cgi?D217+19b
14. Toko. Wax & tuning manual. 2020.
15. Toko. Wax & tuning manual. 2020.

16. Nicholas P. Cheremisinoff. What Fluoropolymers Are. In: Perfluorinated Chemicals (PFCs): Contaminants of Concern [Internet]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2016. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781119363828>
17. Nicholas P. Cheremisinoff. What Fluoropolymers Are. In: Perfluorinated Chemicals (PFCs): Contaminants of Concern [Internet]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2016. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781119363828>
18. Nicholas P. Cheremisinoff. What Fluoropolymers Are. In: Perfluorinated Chemicals (PFCs): Contaminants of Concern [Internet]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2016. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781119363828>
19. Nicholas P. Cheremisinoff. What Fluoropolymers Are. In: Perfluorinated Chemicals (PFCs): Contaminants of Concern [Internet]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2016. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781119363828>
20. Nicholas P. Cheremisinoff. What Fluoropolymers Are. In: Perfluorinated Chemicals (PFCs): Contaminants of Concern [Internet]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2016. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781119363828>
21. Nilsson H. Occupational exposure to fluorinated ski wax. [Örebro]: Örebro University; 2012.
22. Nilsson H. Occupational exposure to fluorinated ski wax. [Örebro]: Örebro University; 2012.
23. Plassmann MM, Berger U. Perfluoroalkyl carboxylic acids with up to 22 carbon atoms in snow and soil samples from a ski area. *Chemosphere*. maggio 2013;91(6):832–7.
24. Alfred Wikner. Tribological Behaviour of Newly Developed UHMWPE-nanocomposites. Luleå University of Technology; 2015.
25. Alfred Wikner. Tribological Behaviour of Newly Developed UHMWPE-nanocomposites. Luleå University of Technology; 2015.
26. Tang Z, Wang M, Zhao Y, Wu G. Tribological properties of radiation cross-linked polytetrafluoroethylene sheets. *Wear*. luglio 2010;269(5–6):485–90.
27. Stachowiak GW, Batchelor AW. Engineering tribology. Fourth edition. Oxford: Elsevier/Butterworth-Heinemann; 2014. 852 pag.
28. <https://nzerowax.com/>
29. BLANCO MF, HERNÁNDEZ MO, Pons JJ, Moreno RE. Lubricant composition for skis [Internet]. EP2894214A1, 2015 [citato 20 ottobre 2020]. Available at: <https://patents.google.com/patent/EP2894214A1/en?q=wax&assignee=Brav+Norway+AS>
30. BLANCO MF, HERNÁNDEZ MO, Pons JJ, Moreno RE. Lubricant composition for skis [Internet]. EP2894214A1, 2015 [citato 20 ottobre 2020]. Available at: <https://patents.google.com/patent/EP2894214A1/en?q=wax&assignee=Brav+Norway+AS>

Ringraziamenti

Al mio relatore, Marco Sangermano, per aver accettato con entusiasmo la mia proposta di tesi e avermi dato fiducia facendomi lavorare in modo autonomo, ma dimostrandomi sempre grande disponibilità.

Ai miei compagni di corso Marco, Amedeo, Patrizio, André, Roberto e Manuel. Grazie per le lezioni seguite insieme e per il sostegno reciproco che ci siamo forniti nel preparare e superare gli esami.

A mia nonna Francesca, sempre attenta e presente nei momenti più significativi del mio percorso.

A Pina e Fabrizio, che mi hanno supportato nei momenti di sconforto e hanno gioito con me nei momenti di felicità.

E infine alla mia famiglia, senza la quale non avrei neanche avuto il coraggio di avventurarmi in un percorso così impegnativo.

A mamma e papà, grazie per non avermi mai fatto mancare nulla, per la pazienza nel sopportare i miei sfoghi prima e dopo gli esami, per la presenza, i consigli e il supporto a tutte le ore, tutti i giorni.

A mio fratello, che più di chiunque ha potuto capire il mio stato d'animo in questi anni ed ha saputo rasserenarmi quando non vedevo vie d'uscita.

E a Gio, che è sempre stato il mio punto di riferimento e il mio stimolo, per migliorare, per affrontare nuove sfide, insieme. Grazie per aver creduto in me.