

ANNO XCVIII N°1 - GENNAIO/FEBBRAIO 2016

La Chimica e l'Industria

Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

MATERIALI INNOVATIVI

NUOVI MATERIALI, CARDINI PER LO SVILUPPO
DELL'INDUSTRIA CHIMICA DEL FUTURO

Poste Italiane S.p.A. Spedizione in abbonamento postale D.L. 353/03 (con. in L. 27/02/2004 n°46) art. 1 comma 1 Roma Aut. C/PM/13/2014 - ISSN 0009-4315



EDITO DA
CONSIGLIO NAZIONALE DEI CHIMICI



TECA®: energia in sicurezza.

I materiali plastici ideali per gli inserti e i seggi delle valvole.

- Affidabilità garantita da materie prime selezionate e costanti controlli qualitativi
- Flessibilità di fornitura con ampia gamma, consegne rapide e formati personalizzabili
- Materiali facilmente lavorabili per ottimizzare la vostra produzione
- Massima efficienza nel controllo dei fluidi in applicazioni gravose

TECAPEEK® (+260 °C), barre tonde e tubi estrusi fino a 12"
A richiesta anche conformi ISO 23936-1 e Norsok M-710 Rev. 3.

TECASINT® (+300 °C), semilavorati in poliimmide.





COP 21 E LEGISLAZIONI INTERNAZIONALI: CI MUOVIAMO TUTTI SULLA STESSA BARCA



La COP21, organizzata sotto l'egida delle Nazioni Unite ed in particolare dall'UNEP, chiamata anche 2015 Parigi Conferenza sul Clima, ha permesso, dopo vent'anni di dibattiti, di raggiungere un accordo fra 195 Paesi per contenere nel prossimo futuro la temperatura del pianeta sotto i 2 °C rispetto all'era preindustriale. Anche se al momento non ci sono normative vincolanti, i risultati della COP21 hanno colpito tutti per l'accordo realizzato fra un numero così elevato di Paesi, fra i quali 189 hanno presentato programmi di riduzione delle emissioni di gas serra. Inoltre è stato deciso di destinare 100 miliardi di dollari entro il 2020 ai Paesi in via di sviluppo per aiutarli a risolvere i problemi creati dai cambiamenti climatici.

Noi chimici, comunque, non siamo sorpresi da questo accordo perché la chimica è coinvolta in moltissime legislazioni internazionali che hanno l'obiettivo di diminuire il rischio connesso all'uso non corretto o criminale dei prodotti chimici. Le convenzioni chimiche, infatti, sono quelle con il maggior numero di Paesi aderenti e proprio attraverso la chimica le diverse Nazioni del mondo si rendono conto di vivere sulla stessa barca (sullo stesso pianeta) e collaborano insieme per risolvere i problemi dell'umanità.

Il Protocollo di Montreal riguarda la messa al bando di alcuni gas che distruggono lo strato di ozono presente nella stratosfera, che serve per abbattere le radiazioni UV, che, se arrivassero sulla Terra, provocherebbero il cancro.

Le sostanze da eliminare, che contengono cloro o bromo, formano nella stratosfera radicali che distruggono con reazioni a catena l'ozono. Il protocollo è entrato in vigore il 1° gennaio 1989 e fino ad oggi 197 Nazioni, praticamente tutte, hanno ratificato la convenzione. Attualmente il 98% di queste sostanze è stato eliminato dal mercato e si calcola che l'eliminazione di questi gas abbia evitato la morte per cancro a decine di milioni di persone nel mondo.

La Convenzione di Stoccolma sui Persistent Organic Pollutants (POP) riguarda l'eliminazione dal mercato, e quindi il loro uso, di sostanze chimiche che permangono nell'ambiente per lungo tempo inalterate, si accumulano nei tessuti grassi di uomini ed animali ed emigrano facilmente fra i diversi Paesi. La convenzione è un trattato globale per proteggere la salute umana e l'ambiente, è gestita dall'UNEP, è stata firmata nel 2001 ed entrata in vigore nel 2004 con 152 Paesi con 12 sostanze (la sporca dozzina); altre 9 sono state aggiunte nel 2009 e una nel 2011. Attualmente è firmata da 179 Paesi.


La Convenzione sulle Armi Chimiche (CWC), proposta nel 1993, è entrata in vigore nel 1997 con la creazione dell'OPCW (organizzazione per il controllo della convenzione) con sede a L'Aia con 87 Stati e poi ratificata nel 2010 da 188 Paesi. Attualmente aderiscono 192 Paesi. L'OPCW ha ricevuto il premio Nobel per la Pace nel 2013. La convenzione è un accordo fra diverse Nazioni sull'obbligo di disattivare gli impianti di produzione di armi chimiche, di

distruggere le armi immagazzinate, le vecchie armi e quelle abbandonate sul terreno in Paesi stranieri e di accettare tutti i controlli richiesti anche a usi pacifici. Le armi chimiche sono, infatti, tra gli inquinanti più pericolosi e la convenzione è servita anche ad aumentare la sensibilità verso il rischio chimico, soprattutto nei Paesi in via di sviluppo.

La Convenzione di Rotterdam, che opera sotto l'egida congiunta di UNEP e FAO, firmata nel 1998 da 73 Paesi e ratificata successivamente da 154, è entrata in vigore nel 2004 ed obbliga i produttori di sostanze tossiche, che per adesso non hanno alternative, ad informare i governi importatori sulla tossicità di queste sostanze e fornire loro tutte le conoscenze utili per un loro uso sicuro.

Gli aspetti positivi di queste convenzioni internazionali sono molteplici e sono i seguenti: scambio di informazioni dai Paesi industrializzati ai Paesi meno progrediti; fornitura di strumentazioni analitiche ai Paesi più poveri; spinta all'innovazione nell'industria chimica per renderla più sostenibile e per aumentare la sicurezza della produzione; miglioramento della salute del pianeta; spinta a realizzare usi pacifici dei prodotti chimici; formazione di tecnici e politici di Nazioni diverse capaci di risolvere insieme i problemi dell'umanità.

Ci si augura che questi accordi, e soprattutto quest'ultimo, la COP21, possano aiutare a instaurare la pace nel mondo, la concordia tra i popoli e creare un clima di dialogo sincero.



Texlon

100% PTFE puro,
espanso e multi-direzionale



Le lastre **Texlon** sono composte di 100% PTFE puro, multi-direzionale con densità superiore. Facilita l'installazione in quanto le guarnizioni prodotte da lastre **Texlon** si adattano perfettamente alla rugosità, disuniformità e irregolarità comuni alle flange usate. In applicazioni con sollecitazioni dovute a cicli termici e forze esterne, le lastre **Texlon** permettono una maggiore resistenza alle fughe. Con le guarnizioni prodotte con lastre **Texlon** è possibile coprire una vasta gamma di flange in acciaio.

APPLICAZIONI

Componenti: flange standard di grandi dimensioni, tubazioni, flange di apparecchiature, geometrie complesse.

Tipi di flange: flange in acciaio e componenti ad alto grado di FRP.

Mezzi: prodotti chimici altamente aggressivi, tutti i mezzi nell'industria alimentare e nelle applicazioni farmaceutiche.

Tutti i prodotti Texlon Texpack® sono certificati TALuft.

Richiedete il nuovo catalogo generale al nostro Customer Service

TEXPACK®

Texpack® srl - unipersonale - Azienda certificata UNI EN ISO 9001: 2008
Via Galileo Galilei, 24 - 25030 Adro (BS) Tel. +39 030 7480168 - Fax +39 030 7480201
info@texpack.it - www.texpack.it

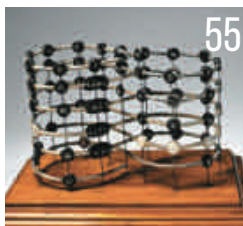
SOMMARIO



10



28



55

1. EDITORIALE

**COP 21 E LEGISLAZIONI
INTERNAZIONALI: CI MUOVIAMO
TUTTI SULLA STESSA BARCA**
Ferruccio Trifirò

4. ATTUALITÀ

ETHICS IN CHEMISTRY
Hartmut Frank - Jan Mehlich

7. CHIMICA &...

ALIMENTAZIONE
EXPO SPOTLIGHT: EUBIS
Katie Privett

10. **SIMBIOSI INDUSTRIALE IN ITALIA**
Nicoletta Ravasio - Federica Zaccheria

12. **FROM DAIRY 'WASTE' TO PROFITS**
Lucinda Tolhurst

16. **MATERIALI**
LA POROSITÀ NEI GEOPOLIMERI
Valentina Medri - Elettra Papa
Annalisa Natali Murri - Elena Landi
Patricia Benito - Angelo Vaccari

20. **RICERCA RESPONSABILE E CHIMICA**
Sesto Viticoli

24. **NANO CARBONI.**
DALLA RICERCA AL MERCATO
Paolo Ciambelli

28. **COSTRUIRE CON LA CHIMICA**
Marco Squinzi - Giorgio Ferrari
Amilcare Collina

32. **NANOREATTORI SUPRAMOLECOLARI
IN CATALISI OMOGENEA**
Alessandro Scarso

36. **SINTESI IN FLUSSO 'BIO-LOGICO'**
Francesca Mangiacavalli - Bruno Cerra
Claudio Santi - Antimo Gioiello

39. **STABILITY OF POLYMER SOLAR CELLS:
A CHEMICAL APPROACH**
Francesco Tassinari

44. **SISTEMI BIOLOGICI**
**ISMEC 2015 AND 8TH EDITION
OF PULIDORI AWARD**
Elżbieta Gumienna-Kontecka

45. **COMPLESSI ANIONE- π**
Matteo Savastano

55. **RIVISITANDO**
**SCOPERTA ED AFFERMAZIONE
DEL SISTEMA PERIODICO:
UNA STORIA SENZA FINE?**
Sergio Carrà

59. **DALLA LETTERATURA**
a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

60. **TECNOLOGIE INNOVATIVE**
a cura di Pierfausto Seneci

63. **LA CHIMICA ALLO SPECCHIO**
CHIMICA, CLIMA E CULTURA
Claudio Della Volpe



Chimica e Industria

EDITO DA

CONSIGLIO NAZIONALE DEI CHIMICI

DIRETTORE RESPONSABILE

ARMANDO ZINGALES

VICE - DIRETTORE

FERRUCCIO TRIFIRÒ

anna.simonini@soc.chim.it

COMITATO DI REDAZIONE

Ferruccio Trifirò (vice-direttore)

Anna Simonini (segreteria di redazione)

Alessandro Abbotto - Nicola Cardellicchio

Martino di Serio - Daniele Donati - Matteo Guidotti

Oreste Piccolo - Giuseppe Sant'Unione

Marco Taddia - Paolo Zanirato - Fiorenza Viani

COMITATO SCIENTIFICO

Alberto Albinati - Angela Agostiano

Luigi Ambrosio - Roberto Ballini

Vincenzo Barone - Luigi Campanella

Girolamo Cirrincione - Silvia Colombo

Salvatore Coluccia - Carlo Giavarini

Gianluca Giorgi - Roberto Gobetto

Benedetta Mennucci - Marco Musiani

Giuseppe Palleschi - Fabrizio Passarini

Michele Pavone - Roberto Purrello

Raffaele Riccio - Silvana Saiello - Giorgio Strukul

Ferruccio Trifirò (vice-direttore)

Armando Zingales (Direttore)

COMITATO D'ONORE

Sergio Carrà

Alberto Girelli

Italo Pasquon

REDAZIONE SCIENTIFICA

Anna Simonini

Piazzale R. Morandi, 2 - 20121 Milano

tel. +39 345 0478088

anna.simonini@soc.chim.it

PROGETTO GRAFICO

Segni e Suoni srl

IMPAGINAZIONE

Sara Moscardini

STAMPA

Grafica Ripoli snc

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

AGICOM srl

La Chimica e l'Industria è online:

www.soc.chim.it

(solo per gli associati e abbonati)

La quota di iscrizione dei singoli iscritti è comprensiva del costo e delle spese di spedizione della rivista in misura pari al 5%.

Una copia: € 8,00. Abbonamento annuo (6 numeri):

Italia € 40,00. Estero: € 80,00

ETHICS IN CHEMISTRY

**Participants:**

Francesco de Angelis (Aquila, Italy), Luigi Campanella (Rome, Italy), David Cole-Hamilton (St. Andrews, UK), Hartmut Frank (Bayreuth, Germany), Modest Gertsjuk (Kyjiv, Ukraine), Henning Hopf (Braunschweig, Germany), Roald Hoffmann (Ithaca, USA), Wolfram Koch (Frankfurt/M, Germany), Jan Mehlich (Münster, Germany/Taichung, Taiwan), Anca Silvestru (Cluj-Napoca, Romania), Brigitte van Tiggelen (Louvain, Belgium), Ferruccio Trifirò (Bologna, Italy), Hans-Georg Weinig (Frankfurt/M, Germany).

The programmatic symposium of the Working Party (WP) "Ethics in Chemistry" took place on September 25th and 26th in Frankfurt/Main, Germany. The main intention of the symposium was to develop a sustainable structure of the WP in order to ensure its future growth in members and activities, and to define major lines of activities. Thirteen members and supporters of the idea of the WP from seven countries came together to exchange views, discuss the administrative structure, and to identify topics for future activities.

Hartmut Frank opened the workshop on Friday (25th) morning, summarizing the aims and goals of the symposium and emphasizing the timeliness of new activities, as, e.g. the Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons (OPCW) in October 2015 issued the new "Hague Ethical Guidelines" (<https://www.opcw.org/special-sections/science-technology/the-hague-ethical-guidelines/>). HF thanked Harald Schwalbe, the local Chair in Organic

Chemistry, and his secretary, Mrs Paulus, for logistic support, Luigi Campanella and Francesco Dondi (University of Ferrara, Italy) for their untiring promotion of the general idea and of various past WP meetings, and Jan Mehlich for his initiatives to promote the internal discussions about important fields of activities. HF also acknowledged the financial support of GDCh.

The group payed tribute to the late Carl Djerassi who had passed away on 30 Jan 2015, not without having expressed his intentions in an email 10 days earlier - in his typical strong and often ironic way of addressing human and scientific problems - to participate posthumously.

In their welcoming remarks, David Cole-Hamilton, President of EuCheMS, and Wolfram Koch, GDCh Executive Director, pointed out their belief in the importance of ethical reflections of chemistry-related topics within the chemical community and beyond. By this,

they both expressed their personal and their institutions' support for the WP and encouraged the members to continue their efforts in establishing and nourishing the WP.

Jan Mehlich's talk, taken as a meta-ethical approach to structure the reflections on meaning and importance of Ethics in Chemistry, attempted to facilitate the discussion on objectives, goals and strategies of the WP. He identified two "domains" of ethical aspects of Chemistry: an internal level ("good scientific practice", issues related to publishing, mentoring, education, etc., covered by professional ethics and research ethics) and an external level (Chemistry's impact onto society, mankind and environment, Chemists' responsibility, aspects of risk and safety, etc., covered by S&T ethics, environmental and bioethics, Technology and Risk assessment, ELSI research). A focus of his talk was on the role of chemists in ethical debates on chemistry-related topics: Why should Chemists get involved with active participation, and how can they contribute? He suggested the following as major objectives of the WP:

Collect, analyse and communicate cases

- Literature review
- Cases reported by Chemists

Support and advise Chemists in Ethical dilemmata

- Upcoming questions in specific cases
- Encourage and support "whistle-blowing"

*Provide a platform for the collaborative elaboration of educational material**Convince Chemists of their role in ELSI research, motivate and support their active participation*

Provide a communication and networking platform and a contact pool for interested Chemists and legislators/policy-makers/TA, ELSI, sustainability, risk researchers/Ethicists/media/etc.



During the following discussion, Luigi Campanella expressed his agreement with the suggestions of JM to set priorities in a) formal structure and of organization of the WP, and b) subjects to be classified in internal or external domain; he asked the question whether the WP can become a Division of EUChEms. Other unresolved points of his concern were how the membership should be balanced in respect of geographical and social representation, the location of a secretariat, and the financial foundations of the WP.

After this first session the participants discussed the structure of the WP in the framework of the EuChEms. David Cole-Hamilton and Francesco De Angelis brought in advises from their profound experience. HF suggested a 5-member steering committee (Chair, Past Chair, Vice Chair, Secretary, Treasurer) to be elected as soon as possible, around the turn of the 2015/16. It was discussed whether it is necessary to take aspects of geographical or gender representation into account. However, at the current state of the WP and with the given number of (active) WP members such questions appear to be secondary. Selecting 5 WP members for the steering committee is a task for the following weeks. From WP-internal correspondence a first suggestion can be deduced: Chair: Henning Hopf, Past Chair: Hartmut Frank.

In the afternoon of the first day, Roald Hoffmann's lecture at the University of Frankfurt was attended by the group, following the social part of the event (dinner and informal discussions).

The first session of the second day started with a selection of exemplary topics of "Ethics in Chemistry". Ferruccio Trifirò, in his function as member of the scientific advisory board of OPCW, reported on activities in elaborating a "code of conduct" to reach the goal of banning the use of chemical warfare agents internationally and what kind of challenges and difficulties have to be faced and overcome. Modest Gertsyuk explained by the example of one of his environmental research projects how normative viewpoints across national borders have to be discussed in international science cooperations in order to achieve sustainable and ethically sound progress. Anca Silvestru told the group about educational aspects of Ethics in Chemistry and how young chemists need guidance in professionalizing their eth-

ical decision-making skills. In the discussion following her talk it was pointed out that "sustainable education for ethics" in the field of Chemistry is one of the WP's major objectives and can only be achieved in strong collaboration with the national chemical societies.

Roald Hoffmann gave an insightful talk about his points of view concerning ethical issues in Chemistry. He approaches the topic from a philosophical starting point, drawing parallels to ethicists David Resnik and E.O. Wilson. His claim is that "Ethics in Chemistry" is not a luxury add-on to the professional "daily business" of a chemist, but pervades this scientific discipline from its foundations on. Very basic Philosophy of Science influences our perception on what is "ethically right chemistry", for example the difference of deterministic and holistic conceptions of science, or the validity of the Galileian science ideal (hypothesis, experiments, analysis of results, revision or refinement of hypothesis and theory). From this it becomes obvious that it is inevitable for Chemists to reflect on ethical implications of their daily professional work, be it in aspects of science governance and regulation, risk communication to workers, citizens and policy-makers for prevention of harms and risks, or the promotion of a "better science" (example: science communication since the "natural vanillin forgery").

Hoffmann highlighted that "ethics in chemistry" cannot and should not be a repetitive individual subjective value judgement, but ideally roots in universal principles and cultural normative frameworks.

The afternoon session was dedicated to a summarizing discussion of the topics and future prospects, facilitated by Brigitte van Tigelen and Hans Georg Weinig. Next steps are:

Writing a Statute of the working party including descriptions of:

- Position in the chemical community
- Objectives and goals
- Communication strategies and channels
- Target groups
- Expectations on achievements and their impact
- The 5-membered steering board (including the names of the assigned WP members)

Communicating the outcome of this workshops

- Minutes for internal information and for the EuChEms leading board
- Information for the Chemical community about our activities
- Joint publication (journal article) on "Ethics in Chemistry"

Planning and organisation of a "Ethics in Chemistry" special symposium at the EuChEms conference in Sevilla (September 2016). This will then be the next WP meeting at the same time.

In conjunction with and conclusion of the symposium, the theatre play by RH "Was Euch gehört" ("Something that belongs to you") was presented on Saturday and Sunday evening.

We want to express our deep gratitude to Francesco Dondi, emphasizing the great importance of his untiring work and support in all the activities leading to the foundation of the Working Party, and for his participation in the planning of this Programmatic Symposium. Unfortunately, due to illness he was not able to come to Frankfurt to participate. And most lamentably, in the meantime, on 30 Oct. 2015, Francesco, this excellent scientist, extraordinary scholar, and always dependable friend, left us for ever.



PLUG&PURIFY

I filtri mobili a carbone attivo CECASORB™ sono il sistema a noleggio economico ed efficiente per la purificazione di liquidi e gas.

TECNOLOGIA. FACILE, VELOCE, SICURA.



IL GRUPPO ARKEMA IN CIFRE:

19.000 DIPENDENTI **137** I SITI PRODUTTIVI
10 CENTRI DI RICERCA **50** PAESI

CECA ITALIANA S.r.l.
Via Pregnana 63
20017 Rho (MI) - Italia -
Tel.: + 39 02 93513 811
Email: sales-ceca.italy@ceca.it
www.cecachemicals.com

CECA
ARKEMA GROUP



KATIE PRIVETT

GREEN CHEMISTRY TRAINING, EDUCATION & NETWORKS ASSISTANT
GREEN CHEMISTRY CENTRE OF EXCELLENCE
UNIVERSITY OF YORK, HESLINGTON, YORK - UNITED KINGDOM
KATIE.PRIVETT@YORK.AC.UK



EXPO SPOTLIGHT: EUBIS

EUBIS and CNR Milan joined forces to create a public workshop at EXPO that highlighted the importance of food waste valorisation, a vast range of practices that add value to and reduce the environmental impact of food waste, all along the supply chain from farm to fork, and beyond.



COST (European Cooperation in Science and Technology) is a pan-European intergovernmental framework. Its mission is to enable break-through scientific and technological developments leading to new concepts and products and thereby contribute to strengthening Europe's research and innovation capacities. www.cost.eu

To compliment the scientific research within the EUBIS COST Action TD1203, it is necessary to disseminate the work and spread the food waste (FW) valorisation story outside of the usual academic circles. EXPO 2015, Milan, presented the network with an opportunity to do just that - especially with such a well-fitting theme as 'Feeding the planet, energy for life'. Over 100 people attended the half-day meeting on Wednesday 5th August 2015, including enzymatic chemists, polymer chemists, agri-food professionals, journalists and even a captain of the Army - many of whom had no previous attachment to the Action but had booked their attendance purely out of intellectual interest. CNR Director of National Chemical Science & Materials Technology Department, Luigi Ambrosio, gave the introduction to the half-day meeting, highlighting the importance of food in all aspects of human life, and the irrational use of FWs in the present compared to the rational uses prevalent in the past. He was hopeful that events like this would help to enhance the sustainable use of wastes and encouraged recognition of the added value that FWs along the management chain can supply. Dr Nicoletta Ravasio then introduced Prof James Clark, as both the chair of the COST Action on FW valorisation and a founding figure in the Green Chemistry movement.

James Clark - Food waste as a source of renewable chemicals and materials

Prof Clark's presentation firstly introduced to the mixed audience the importance of FWs and their place in the emerging circular economy, which had led to the set-up of two networks - Biowaste Industrial Symbiosis (BIS) and the expanded EUBIS, taking the national network to a European and global scale. Both of these networks use the philosophy that wastes from one industry should go to benefit another, thus changing the inherent

concept of waste. In order to impress upon businesses and policy makers the impact FW utilisation could have, there was a need to assess volumes of available FWs - to compete with stable and well-developed oil refining, stakeholders need to know how much waste is available and where it is. He then explained the FW mapping work that had been done at York, and introduced EUBIS's FW mapping portal to the public for the first time.

Until this point, the mapping had been behind a members-only wall, but this was released as a resource for public audiences at this event. After introducing the interactive database and the ways in which it can be a useful tool for proving the potential of waste valorisation in Europe, Prof Clark then went on to explore some of the global figures that are available regarding food supply chain waste, including 9.4 Mtonnes of citrus processing wastes each year in Brazil, and the illegal burning of 175 Mtonnes of rice straw occurring annually in China. He then introduced the next steps for the FW mapping project - mapping their chemical potential. With 1.3 bn tonnes produced worldwide, the carbon potential of FW is enough to displace all oil-derived chemicals in the market, and almost any chemicals can be made from these wastes - it is now just a case of making these methods environmentally sustainable and economically viable.

The talk was concluded with a brief overview of the Green Chemistry Centre of Excellence's FW research, including the Orange Peel Exploitation Company project.

Nadia Plata - From food waste to products

The founder of EPTES, Switzerland, introduced her company's work on improving the commercial viability of FW valorisation and shared key lessons for consideration when commercialising such innovations. After a promising process leaves the laboratory, EPTES helps to optimise it at a larger scale, aiding a company in their transformations from waste to useful product, specialising in logistics and patenting. Challenges are identified along the commercialisation pathway, with one major hurdle the local market and waste behaviours - in Switzerland, the main FW management procedure is incineration and bio-oil is the only FW-derived product that is currently tradable.

EPTES focuses on producing food ingredients, nutraceuticals, fragrances and colourants from FW. Production options of these high added value products (HAVPs) can be via chemical or biological means, and as well as

the production technology, there are a vast range of considerations that need to be addressed when putting the techniques into practice. Transportation is a large factor in determining viability of large-scale production. Generally, FWs cost around € 0.2-0.5 per kg to transport, and time limitations add extra complexity. For example, winery waste is only produced around October-November, so forward planning is required to ensure transportation and extraction occurs during this time. Storage time for FW is typically short as it is prone to rotting - infrastructure for freezing/drying is necessary to prolong lifetimes. Odour can be a barrier to commercialisation - health authorities may shut down a large-scale FW processing facility if its construction in a residential area leads to complaints, therefore it is vital to carefully plan the site and foresee potential impacts. Once production is up and running, the product needs to fulfil product quality standards such as stability, and must match the market's standard product as closely as possible (a notoriously tricky feat for bio-derived products). It is vital that the consumer accepts the product - communication is essential for maximising acceptance, making a potentially negative-sounding idea acceptable, or even desirable.

The main obstacles that EPTES's clients face are infrastructure costs, cultural and consumer acceptance, FW composition changes (change year-to-year), lack of knowledge (which is where EPTES's R&D and demo plants come in), political resistance and communication strategies. The importance of setting up a centralised national recycling network for FW is stressed - in Switzerland, all other recycling (card, glass etc) is managed in this way, and a similar system for FW could have a major positive impact. The closing remarks highlighted top tips for encouraging development in the FW valorisation field. Firstly, ensure that your process and products are actually more environmentally friendly than the alternative, through calculation of environmental impact. Creating strong partnerships with producers (of both the FWs and the HAVPs) is important to cement collaboration and minimise complications with transportation and storage - this is also aided by finding companies a way to test processes before investing in expensive new technology. Sound planning is essential to create a viable economic model - firstly ensuring you take developments step-wise and don't immediately commit to high FW volumes, and also planning ahead to make the endeavour run smoothly. Effective communication with consumers is the final key ingredient to ensuring a marketable product is produced.

Lucinda Tolhurst - From "supply chain" to "supply cycle": the transformation of dairy processing

Lucid Insight is a consultancy focusing on turning the supply chain into the supply cycle by diverting wastes back into businesses. The talk's focus was the worldwide dairy industry. UK dairy processing since the 1900s has been dominated by a small number of large companies, whose waste volumes are too large to be distributed to traditional waste management methods (eg, ricotta production, land treatment). Therefore they had to invest heavily in developing effective wastewater treatment methods, and now have to re-invest to upgrade to valorisation.

The USA was a pioneer in dairy waste management - nowadays fractionation of this waste to whey proteins, lactose and phospholipids generates the industry more profit than cheese production. Arla (UK) are a leader in dairy valorisation, producing over a hundred products from their whey - specific isolated proteins and lactoses for nutraceuticals, plus biogas. However, there are still issues surrounding their delactosed whey permeate - this material is very salty and lacks sufficient levels of sugar for



fermentation. Also, the large volumes of water used in washing and milk processing are another source of waste that Arla have yet to address fully. Next, some emerging commercial success stories in this area were showcased. Cellulac, a company in Cambridge (UK) are creating lactic acid from whey for sale on the bulk chemicals market - a similar process is being commercialised in Italy (Egg-plant). Elsewhere, sorbitol and dulcitol from whey are being transformed into bioplastics. The potential of the aforementioned delactosed liquid fraction is being explored in Dublin, where its use as a preservative for foods like tomatoes and strawberries has improved shelf life and maintained nutritional value. In Denmark, NuRe-Sys are transforming dairy wastewaters into fertiliser, and in Wageningen, peptides from wastewaters are being exploited for nutraceuticals.

One way to improve environmental credentials of these new processes is to integrate them with an operational dairy processing plant. Recycling on-site saves money and energy whilst reducing waste - an Israeli company are recovering 80% of their cleaning chemicals from wastewaters, using the clean water for irrigation and putting the chemicals back into cleaning. In Mexico, Nestle's new milk powder plant saves 1.6m litres of water per day compared to previous technologies through in-house water recycling, meaning they no longer need to exploit precious groundwater.

Finally, an idealised circular model for the dairy industry was presented - it was highlighted that to improve environmental credentials even more, we must be careful about the energy inputs (renewable over fossil fuels) and ensure that outputs don't have negative impacts further along the line.

Salvatore Raccula - Edible films from shrimp and citrus wastes

Prior to exploring his prepared presentation, Dr Raccula shared some perspectives on the nature of waste in the food industry, stating that if a system is working properly it is not producing any waste at all. He also shared examples where the original 'wastes' are now in line to be more profitable than the original products, such as a vaccine developed from citrus peels that is being picked up by pharmaceutical companies, and cancer and tumour treatments derived from artichoke and pomegranate that are being licensed by the medical industry. In the case of citrus, juicing companies are re-ordering their processes to ensure maximum extraction of this valuable compound.

The focus of the talk was the work they have been doing on pectin and chitosan. As the relatively easy extraction of chitosan from seafood waste is already quite mature in Italy, especially Sicily, the market has become saturated. So the team combined Sicilian strengths and utilised chitosan as a preservative for prickly pear, local produce that has yet to find a market further afield. The reason for the small geographical scale of the prickly



pear market is that the thick, spiny skin needs to be removed before sale and so the very sugary fruit quickly degrades once exposed to air. Therefore the time from packaging to eating needs to remain quite small. By applying a coating of chitosan solution to the peeled prickly pears, drying and then packaging in a protective atmosphere, the lifetime of the pears is lengthened and thus the scope of transportation and potential market size is expanded. The feasibility of transportation and market expansion was tested with trials to shops outside of the usual market area (Hamburg instead of Milan). A similar practice was attempted with artichoke hearts - another Italian foodstuff with potential to expand geographical market size by enhancing shelf life. By coating them in pectin from FWs, the artichokes could be refrigerated for 24 days - the pectin served as a barrier to acids and oxygen. Questions following the talk included whether the coatings affected taste, to which the answer was no - they had undergone taste tests and difference was not noted. Secondly it was asked if the trials had shown promise of being profitable. This answer was less optimistic - they would not be able to sell the treated pears at a higher price (it wouldn't be accepted by the consumer) so the role of the film was to maximise the amount sold by expanding the market and minimising wastage.

Thierry Talou - Fruits and vegetables wastes: the Veggies&Fruit waste valorisation wheel

Dr Talou began by highlighting the importance of treating FW as a source of multiple products, not just one. Single use valorisation is common and relatively unsustainable, with examples such as extraction of benzaldehyde from apricot stones - a useful product from a waste, but ultimately only exploiting a tiny amount of the waste's potential. The Agro-refinery approach that he promotes is different to traditional biorefinery approaches because it aims to incorporate a wide range of bioprocesses as well as more traditional chemical processing.

Examples of projects based on the flavours and fragrances potential of wastes include the Flavoil project, where flavoured vegetal oils are created from vegetable wastes by one-pot extractions of oils and aromatics; the complete use of plum kernels to create benzaldehyde, virgin vegetal oil and agromaterials (trials for furniture applications); and the use of a range of fruit seeds for aromatic vegetal oils, flavoured flours and agromaterials production. An example of a fragrance that can be extracted from seeds is propionaldehyde, green apple smell from apple seeds, which are available in large quantities when making cider. Another interesting waste explored at INPT is fennel, whose extracted oil is very high in petroselenic acid, which makes it very interesting for cosmetics.

Dr Talou then gave an overview of the Veggies&Fruits Waste Valorisation Wheel he has created in collaboration with EUBIS. He approached the net-

work with his idea to create an interactive display where fruits and vegetables were connected to their wastes and the products that can be produced through valorisation. In total, 12 labs from 8 countries contributed resources and information for 7 fruits, 9 vegetables and 1 mushroom. He went on to describe some of the examples of the processes and products displayed on the wheel. From the network and their external contacts, the wheel showcases tomato wastes and their transformation into vegetal flour, lycopene for pharmaceutical uses and plastics for use in cars (a joint project between Heinz and Ford); and grape seed waste for oils, skin extracts for cosmetics and nutraceuticals and prunings for materials.

Igles Corelli - Veggie peels, wastes and Cucina Circolare

Nicoletta introduced the meeting's celebrity guest by highlighting that the main source of FW in developed countries is not produced during farming and processing, but is produced post-consumer. This means that there needs to be an emphasis on encouraging consumers to make full use of the foods they buy and to be aware of all the different ingredients one food can provide.

Igles Corelli is a famous Italian chef whose TV programme focuses on Cucina Circolare - Circular Cooking. His ethos is to encourage full use of produce without the need for complex cooking methods like ultrasound, vacuum cooking and water baths, which are unfeasible at home. He uses different parts of the food to create different aspects within the same dish or across a range of dishes. Whole foods are complex entities, which are processed into a range of simpler items for use in other complex entities (meals) - this is his definition of cucina circolare.

In order to demonstrate some examples, he had put together a video made in his restaurant's kitchen. The video highlighted three detailed examples - celery, king red prawns and anchovies. The celery was first split out into all of its constituent parts - outer stalks, leaves, parts close to the root, heart and inner stalks. The inner stalks were peeled, then pureed for the basis of a soufflé and celery cream, with the peels dehydrated to a wafer. The outer stalks were transformed into a broth and a jelly. The heart was chopped up to create a salad. The leaves were dried to create a powder that was then a basis for foams and dried foams. All of these parts were then used in three different celery-based dishes - a sorbet, a salad and a soup, all with a variety of celery elements. This showed that a vegetable that can often be seen as a basic, boring ingredient can be transformed into a range of exciting dishes without wasting a single part.

Igles intends to share his exciting approach to cooking by creating training materials for schools, communicating the message that if you respect produce then you can reduce costs and create exciting, healthy meals with no waste.

After the talk had concluded, Prof Clark asked if there was potential for translating some of these practices into the food processing industry, which deals with huge volumes of FW. Igles noted that in south Italy, a company making prawn carpaccio had approached him about making better use of their wastes, so he showed them how to use prawn heads to make a broth. However, although the company was interested, it was hard to finance and so has not been taken up at this stage.

Nicoletta rounded up the meeting and invited all those attending to have a closer look at the Veggies and Wastes Wheel at the front of the room, and also for those interested in learning more to join us the following day at CNR for the societal impacts workshop and exhibition.

NICOLETTA RAVASIO - FEDERICA ZACCHERIA

CNR ISTM MILANO

N.RAVASIO@ISTM.CNR.IT

F.ZACCHERIA@ISTM.CNR.IT



SIMBIOSI INDUSTRIALE IN ITALIA

Anche in Italia si moltiplicano le iniziative industriali di valorizzazione degli scarti agricoli. Dai tessuti vitaminizzati alla carta, dalla eco-pelle alla plastica biodegradabile ai cosmetici, le opportunità sono innumerevoli.

L'evento "Da scarto a risorsa" al Padiglione Italia è proseguito il giorno successivo presso l'area di ricerca del CNR di Milano dove si è tenuto il workshop "Societal impacts of food waste valorization". Nel corso delle presentazioni è stato messo in evidenza come lo sfruttamento dei residui dell'agro-industria abbia ricadute positive sulla società. Queste vanno dalla tutela dell'ambiente, in quanto l'utilizzo di questi scarti evita pratiche di smaltimento spesso dannose, alla salvaguardia dei livelli occupazionali. Questa valorizzazione infatti incrementa il profitto dei coltivatori o trasformatori consentendo così il mantenimento di alcune attività produttive e favorendo la nascita di start up. Inoltre essa contribuisce alla transizione verso la bio-economia attraverso la produzione di nuovi materiali e prodotti che vanno dai composti per la bioedilizia ai cosmetici bioecologici.

Contemporaneamente nella sala esposizioni Expo è stata allestita una piccola mostra di materiali derivati da scarti agro-industriali proposti sia da centri di ricerca che da aziende italiane.

L'agro-industria produce un'enorme quantità di scarti, sia nella fase colturale che durante la trasformazione industriale. Questi scarti e residui possono diventare materia prima per altri processi, anche di natura completamente diversa. È quella che si chiama Simbiosi Industriale, cioè una strategia per il trasferimento e la condivisione di risorse tra industrie dissimili. La diffusione e l'adozione di questo approccio consente di ottenere significativi vantaggi dal punto di vista economico e ambientale, rendendo i sistemi produttivi complessivamente più sostenibili.

In Italia i residui colturali uniti agli scarti dell'industria agro-alimentare superano i 12 milioni di t/anno. Tra questi ricordiamo quasi 2 milioni di t di residui dell'industria del vino, 1 milione di t di pastazzo di agrumi e 8 milioni di t di siero di latte. Proprio il pastazzo di agrumi è la materia prima per Adriana Santanocito e Enrica Arena, le fondatrici di Orange Fiber.

Orange Fiber è una startup che sviluppa filati innovativi e vitaminici dagli agrumi. L'obiettivo è creare un tessuto sostenibile e cosmetico che risponda all'esigenza di innovazione dei brand di moda. Dopo uno studio di fattibilità condotto con il Politecnico di Milano è stato sviluppato un brevetto depositato in Italia ed esteso a PCT internazionale. Nel febbraio 2014 viene costituita Orange Fiber, con sede a Catania e in Trentino. Il progetto è finanziato da due Business Angel, un avvocato e TrentinoSviluppo, e nel settembre 2014 viene presentato in anteprima il primo tes-

suto da agrumi al mondo, composto da acetato da agrumi e seta in due varianti: raso tinta unita e pizzo.

Le bucce di arancia sono preziosa materia prima anche per la cartiera Favini, presente con la serie di prodotti "Crush", una gamma di carte con una trama ed un aspetto sorprendente grazie all'aggiunta di scarti di lavorazione di frutta e noci, che sostituiscono fino al 15% di cellulosa vergine derivante da alberi. Favini utilizza sottoprodotti e scarti dell'industria degli agrumi, del mais, delle olive, del kiwi, del caffè, di nocciole, mandorle, lavanda e ciliegia che altrimenti sarebbero destinati a fertilizzanti o componenti di mangimi, bruciati o gettati in discarica. Alcuni elementi di questi materiali sono ancora visibili nella carta e le conferiscono una consistenza ed un aspetto particolare. I prodotti sono certificati FSC, una certificazione internazionale, indipendente e di parte terza, che promuove la gestione responsabile delle foreste nel mondo, specifica per il settore forestale e i prodotti - legnosi e non legnosi - derivati dalle foreste. Inoltre le carte Crush contengono il 30% di materiali riciclati dopo l'uso e vengono prodotti con energia 100% verde, con una riduzione del carbon footprint del 20% rispetto alla carta tradizionale.





In Trentino la start up Frumat produce dal 2009 non solo carta ma anche eco-pelle per calzature e rivestimenti di divani dalle bucce di mela. In soli 5 anni la quantità di scarti della lavorazione industriale delle mele utilizzato per realizzare i prodotti ecosostenibili di Frumat è passato da 0 a 30 tonnellate al mese. Il successo, particolarmente in Paesi molto sensibili alle tematiche ambientali come l'Austria, la Germania, la Svizzera e la Francia, ha portato anche a riconoscimenti importanti come il secondo premio conseguito dalla Frumat in occasione dell'edizione 2015 del concorso Best Practices Bioenergy, promosso da CremonaFiere e Legambiente.

Ricordiamo che i residui dell'estrazione di succhi di arancia e di mela sono già materie prime per la produzione su scala industriale di pectine, mentre queste applicazioni che sfruttano la fibra sono estremamente innovative.

Il settore delle bioplastiche è stato rappresentato da due realtà: Bio-on e Mycoplast. La mission di Bio-on è quella di contribuire alla protezione ed al corretto utilizzo delle risorse naturali attraverso la moderna biotecnologia. Bio-on infatti, premiata nel 2014 come piccola media impresa biotech più innovativa d'Europa e quotata in AIM Italia, il mercato di borsa italiana dedicato alle piccole e medie imprese italiane ad elevato potenziale di crescita, fornisce tecnologie per la produzione di poliidrossialcanoati (PHA) attraverso licenze che limitano i diritti ad un particolare territorio o ad una specifica applicazione. Ha progettato e brevettato la prima plastica PHA al mondo completamente basata su risorse rinnovabili (certificata 100% Bio-based dal US Department of Agriculture) 100% biodegradabile in acqua e nel suolo come certificato da Vincotte nel 2008, prodotta senza usare nessun solvente chimico.

Questo prodotto straordinario si ottiene per fermentazione naturale da batteri alimentati con co-prodotti o scarti di diverse produzioni agro-industriali. I primi sono stati gli scarti di barbabietola da zucchero, poi le bucce di patata grazie ad un accordo con Pizzoli, produttore di patate fresche e congelate, il glicerolo grezzo co-prodotto del biodiesel ed infine le bagasse di canna da zucchero, che verranno trasformate in un impianto in Brasile. La bio-plastica che si ottiene gode di straordinarie caratteristiche che la rendono adatta ai metodi di estrusione e iniezione per la realizzazione di una vasta gamma di applicazioni strategiche: dal biomedicale al packaging al design, l'abbigliamento e l'automotive.



Biomateriali di natura molto particolare sono stati presentati dalla start-up Mycoplast. L'ambizioso obiettivo di Mycoplast è sviluppare un processo produttivo di bioplastiche biodegradabili adottabile addirittura a livello di singola azienda agroalimentare, quindi su piccola e piccolissima scala. La plastica prodotta da Mycoplast è ottenuta facendo crescere la parte radicale dei funghi, il cosiddetto micelio, su residui agricoli, paglie, segatura, bucce di pomodoro, fondi di caffè. Il micelio è costituito principalmente di chitina, un biopolimero naturale (come la cellulosa), che si trova per esempio nei gusci dei gamberetti. Si possono utilizzare diverse famiglie di funghi e il processo richiede pochissima energia. I funghi si nutrono di zuccheri complessi, come la cellulosa presente nel legno e nelle paglie, hanno bisogno di un ambiente umido con una temperatura fra 20 e 25 gradi e prediligono il buio. Il micelio così ottenuto viene poi estratto e stampato nella forma desiderata che viene essiccata in stufa per devitalizzare il fungo stesso. Il materiale che ne risulta è leggero, ecologico, compostabile, resistente alla fiamma e molto gradevole al tatto.

Tra i prodotti presentati dagli enti di ricerca un prodotto cosmetico ottenuto utilizzando gli scarti del pomodoro da industria (semi+buccette) dopo estrazione dell'olio. La dr.ssa Alberti di Kialab in collaborazione con CNR-ISTM ha formulato uno scrub idratante che è stato molto apprezzato, in particolare dal vice direttore di questa rivista (Fig. 1).



Fig. 1

LUCINDA TOLHURST
 DIRECTOR, LUCID INSIGHT LTD
 LUCINDA@LUCID-INSIGHT.COM
 WWW.LUCID-INSIGHT.COM

FROM DAIRY ‘WASTE’ TO PROFITS

The dairy processing industry provides a remarkable example of food ‘waste’ utilisation. Large scale cheese manufacturers have transformed whey from a costly effluent into an innovative range of over 100 products, with further developments underway to find new uses for other dairy by-products.



Background

The large scale cheese processing industry has undergone a huge transformation from a “supply chain” towards a “supply cycle”. The majority of industry in the 1900’s was formulated around a linear supply chain, whereby raw materials enter the chain at one end, undergo processing to manufacture the product, which is then distributed for retail and utilised by the end-user. In many instances the materials were disposed of at the end of life without further thought. In addition, many material losses were, and still are, seen at each stage of the supply chain, as by-products and wastes were sent to landfill, and effluent discharged to watercourses. This represents a huge waste of resource, not just of the physical material being disposed of, but also the energy and other resources required to produce that material in the first place.

However, with heightened awareness of materials scarcity, environmental impacts and tightening regulation there has been a movement to return towards a “supply cycle”, whereby all resources entering the system are utilised and kept in circulation, as outlined in Fig. 1. This is not a new concept and is closely related to various other terminology in use: circular

economy; cradle to cradle; closed loop; and industrial symbiosis all have similar ideology of diverting material from landfill and keeping resources in use. There are three key enablers to reclaim materials that might otherwise be disposed to landfill:

1. *re-use and recycling*: use of the material in its original form or with similar chemical composition;
2. *extraction*: the separation of components to extract valuable materials and bulk materials, and utilisation of each component for different applications. This is often used for generating flavour and fragrance compounds or active ingredients;
3. *transformation*: the conversion of the resources into other materials, including fuels and chemicals, or construction materials and other applications.

The dairy processing sector provides an interesting example of the evolution of an industry to adapt to changing pressures, involving utilisation of by-products.

In the 1900’s the industry underwent significant consolidation with considerable resource consequences. For example, by the early 2000’s in the UK 80% of the total milk production was controlled by only six dairies and similarly ten companies controlled over 80% of the cheese produc-

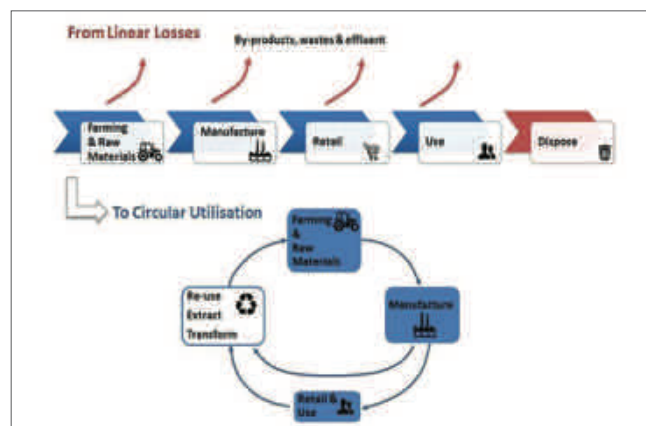


Fig. 1 - Transformation from a Linear “Supply Chain” to a “Supply Cycle”



tion [1]. The result of this was the unprecedented production of whey and dairy wastewaters at single locations, making traditional spreading to the surrounding land or provision to local animals unfeasible due to the vast quantities. The material is extremely bulky, being composed predominantly of water, and quickly spoils, making it uneconomic to distribute more widely for these lower value uses. With increasing regulations on discharge of untreated dairy processing wastewaters due to the high biological content and polluting effect, the dairy industry sought to identify alternative solutions, particularly for the liquid effluent from cheese production known as whey, and in the 1970's the first whey processing pilot was developed by the dairy co-operative that is now known as Arla [2]. Today, the manufacture of products from whey is a huge industry in its own right. The USA is the largest producer, accounting for 32% of the market share and according to Research and Markets was estimated to be worth \$1,776.6 million in 2014 and is expected to reach \$2,709 million by 2020 [3]. In addition to whey powder production, methods to extract value from whey have been developed using a cascade of processes, as can be seen in the simplified schematic below (Fig. 2) [4]. For example, ultrafiltration of raw whey separates the proteins from a liquid permeate. The proteins can be sold as whey protein concentrate or further separated out by microfiltration to generate whey phospholipids and whey protein isolates. Meanwhile, the whey permeate contains lactose, a valuable material that can be crystallized out of the permeate and used in the food industry and as an excipient in pharmaceuticals. This leaves a 'delactosed permeate' which can be more challenging to utilise, although there are developments in this space, as outlined later.

The success of these developments is such that dairy experts have reported that it is possible for cheese producers to generate more revenues from whey than from cheese products and in Europe demand now outstrips supply for whey products [5].

A particularly well developed circular approach has been employed by Arla, and their site in Jutland processes whey into over 100 different products, including 80 protein and 25 lactose based derivatives. In addition to the extensive whey processing facilities, the site opened a new lactose factory in 2014 to process 80,000 tonnes of the material each year [6]. Their current focus for the site is development of a new protein hydrolysate factory for infant, sports and clinical nutrition products [7].

Challenges

Utilisation of whey is a great success story, but there still remains a number of resource issues for the dairy processing industry. There are certain residues from whey processing that have been described by experts as "very challenging" to manage [8]. For example, delactosed whey permeate is very high in salt which can be damaging to freshwater systems, and is not suitable for microbial fermentation routes such as anaerobic digestion, as it does not contain sufficient carbon to make a good feedstock. Another significant resource consideration in the dairy industry is water usage, with disposal particularly high during cleaning of equipment and from the manufacture of powdered milk. In theory both the water and cleaning chemicals can be recovered for re-use, but it is not always economically viable, especially where these resources are in cheap supply. In addition, material recovery processes have their own environmental impact, including energy input for processing and logistics and often further material input, such as equipment and chemicals or biologics. Outputs must also be considered: creating more hazardous waste materials

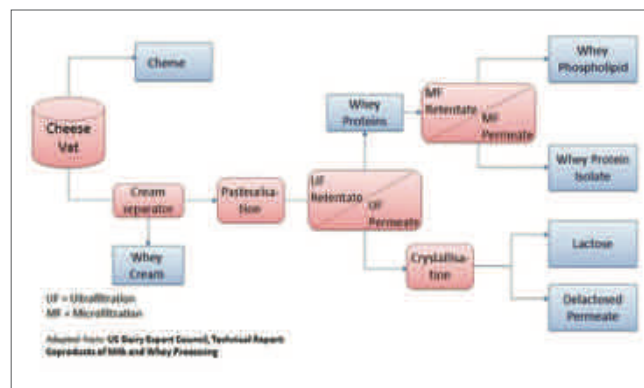


Fig. 2 - Whey and whey by-product processing

through the process may be a worse option than disposal, whereas creating a chemical that can replace a petrochemical (for example bioplastics) provides a double benefit. Therefore the options need to be evaluated within a wider context that simply keeping materials in the economy.

Recent innovation

There are a number of innovative developments globally that are providing solutions to untapped effluents and waste streams from dairy processing, and some of these are described in the examples below. There is huge variation within the industry and every dairy is unique, therefore there is no one single solution that will suit every situation. Specific issues such as the effluent type, material flows and composition variability, the regional logistics and markets for products, water availability and effluent discharge fees, to name just a few, need to be considered to find the right approach for any one site. Therefore a range of technologies are required across the industry to cater for this variation. However, the following examples demonstrate some of the options available.

The huge market demand for whey protein products has resulted in a deproteinized lactose whey by-product commonly known as 'whey permeate'. This is the liquid left over once the proteins have been filtered out, and it contains a relatively high level of the milk sugar, lactose. There is a large market for crystallised lactose from whey permeate, but production of lactose is not appropriate for all sites. In these cases, the lactose rich permeate can make an excellent carbon source for fermentation processes such as anaerobic digestion (AD). This has been exploited by a number of companies, such as Clearfleau in Europe and Lacteos & Energia (L&E) in Chile.

L&E initiated their whey permeate AD programme in 2010 for whey protein facilities. The process generates biogas and energy as electricity and heat for on-site utilisation, and they have their third plant under construction with Dairy Osorno [9]. However, although a good solution for some sites, energy from waste is low down on the waste hierarchy, and other companies have been looking at higher value utilisation of whey permeate. UK based Cellulac is one such company, and in 2014 they announced what they claimed to be the world's first industrial scale continuous production of lactic acid from whey permeate. Their optically pure D-lactic acid, produced from a combination of biological processes, hydrolysis and pressure, can be used to make poly lactic acid (PLA) for biodegradable plastics. The Italian award winning start-up company, EggPlant, which focuses on wastewater-to-bioplastics, has also considered conversion of lactose



from whey permeate to lactic acid [11]. Another innovative group in Italy, Dr Matteo Mariani and colleagues based at ISTM-CNR in Milan, have found a way to break the glycosidic bond in lactose and simultaneously reduce the resultant glucose and galactose sugars to produce sorbitol and dulcitol in a single step [12]. Sorbitol is already widely used in industry, such as in sugar-free foods, medical laxatives, cosmetics and toothpaste. More recently Mitsubishi Chemical have developed a bio-based isosorbide plastic from sorbitol, which has been used in the new Aquos Crystal 2 smartphone screens. Dulcitol is thought to have similar properties, but currently has very limited availability therefore requires further research regarding potential applications.

The above examples are potential approaches to utilise whey permeate in the cases where the lactose is not being extracted for products such as excipients in pharmaceuticals or the food industry. In these cases lactose is crystallised out of the whey permeate, and this process results in a de-lactosed permeate (DLP), which is an even more salty liquid but now with insignificant carbon content for growing microbes and so not suitable for any fermentation transformation processes. Dr Rena Barry-Ryan, from the Dublin Institute of Technology in Ireland, has taken advantage of this property and investigated the antimicrobial activity for the potential use of DLP as a food preservative [13]. They studied the effects of coating tomatoes and strawberries and found reduced decay, reduced growth of microbial populations, as well as improved overall quality and antioxidant properties. They suggest in their paper that there may be anti-microbial peptides involved in this effect, although others have suggested that the very high osmotic pressure is likely to be playing a significant part in this [14].

There has been a great deal of emphasis on deriving value from whey processing, but what about milk processing effluent? A Milchunion dairy plant in Germany has installed a system from NuReSys for recovering phosphorous and nitrogen from their wastewater [15]. The plant will treat 120 m³ per hour to produce 600 kg/day of magnesium ammonium phosphate in a granular product called BioStru™, which can be harvested and converted to a ready-to-use fertiliser. Meanwhile, a group at Wageningen University in the Netherlands has proposed that bioactive peptides could be recovered, particularly peptides from β-casein, which they found to inhibit oxidant activity related to various conditions such as asthma, atherosclerosis and cancer [16]. However, this is a long way away from commercialisation and potential issues over the public perception of consumption of these materials from a waste stream would need to be addressed.

There are also developments to recover chemicals that are used to clean the processing equipment, so that the chemicals can be recycled within

the system. This is particularly beneficial environmentally as the cleaning chemicals are often high in salts and/or phosphorus, which are polluting to the environment. In water restricted regions, such as the Middle East, the salt concentrations of effluent and materials spread to land are strictly controlled to prevent contamination. One dairy in Israel has partnered with Envirochemie to install their Envopur Nanofiltration system which can separate out up to 80% of the chemicals in a pure format for re-use [17]. This means that the resultant effluent is clean enough to be used to irrigate the surrounding land for agriculture. Meanwhile in Mexico, Nestle has also taken a water recovery approach, and has built a 'zero discharge plant' for their milk powder facility [18]. They have employed a series of technologies to purify the effluent from the factory including: reverse osmosis; activated carbon filtration; UV light; and chlorination. The system reportedly saves 1.6 million litres of water each day, enough to supply the average consumption of 6,400 people. The water is recycled on site and this means that they no longer draw water from the local groundwater supply.

Discussion and conclusions

Given the complexity of the composition of dairy products there is, in theory, a large array of products that can be generated from the by-products. Indeed, the industry has already demonstrated some excellent innovative successes, and continues to strive to expand upon these. As can be seen in the Fig. 3 below, the potential supply cycle is hugely complex if industry is to valorise every component, and although this suggests great opportunity, it also gives a sense of the scale of the input required for any single company to accomplish complete valorisation. Implementation of by-product utilisation often requires new knowledge, new skills, collaborations, development of new products and potentially entry into new markets, for example bioplastics, or at least forming new supply chains. Companies require clear motivation, and must see the benefits, in order to invest in these changes.

Idealised dairy by-product supply cycle

The dairy processing industry, particularly the story around whey products, provides an excellent example of how an industry can be transformed by valorisation of by-products. Continuing in this manner, there are many current activities and opportunities to extend this even further, including improved water efficiency, through to finding new ways to valorise the effluents from whey processing and milk effluents (Fig. 3). However, for these innovations to spread more broadly across the industry there needs to be a supportive framework to make it economically

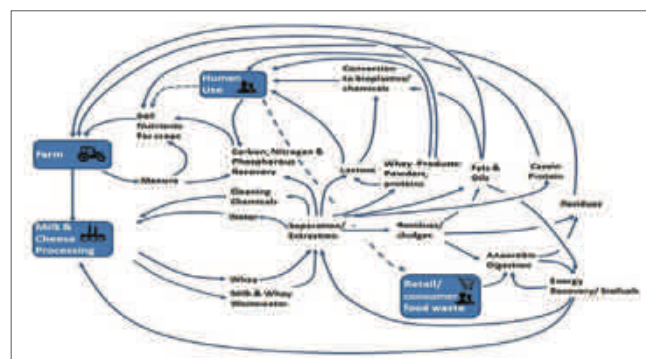


Fig. 3

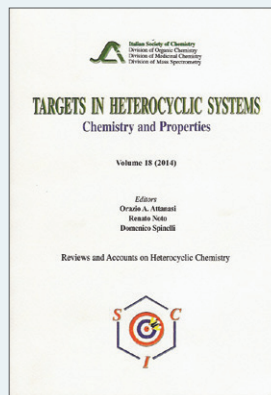


viable for companies to invest in the technologies and systems required. In addition, from an environmentally sustainable point of view it is necessary to consider the inputs and outputs required for further processing of by-products in order to determine whether there is an overall sustainable benefit from implementing additional resource recovery facilities.

Please contact Lucid Insight for a copy of a more detailed review of these case studies: lucinda@lucid-insight.com or visit www.lucid-insight.com/publications

REFERENCES

- [1] UK Government DEFRA, Surveys of milk utilisation by dairies in England and Wales, Scotland and Northern Ireland and RPA milk quota information, Dec 2013.
- [2] Arla website, 2015 <http://www.arlafoodsingredients.com/about1/about/history/>
- [3] Anon, North America Whey Protein Market Forecasted for 2015-2020, Mordor Intelligence, September 2015.
- [4] Anon, US Dairy Export Council, Technical Report: Coproducts of Milk and Whey Processing, 2014.
- [5] Personal communication during expert interviews.
- [6] Arla Press Release, Arla Foods Ingredients opens new lactose factory and has infant nutrition sector in its sights, June 2014. <http://www.arlafoodsingredients.com/about1/about/news-and-press/2014/pressrelease/arla-foods-ingredients-opens-new-lactose-factory-and-has-infant-nutrition-sector-in-its-sights-1082547/>
- [7] Arla Press Release, New factory set to boost supplies of 'gold standard' whey protein, Nov 2014. <http://www.arlafoodsingredients.com/about1/about/news-and-press/2014/pressrelease/new-factory-set-to-boost-supplies-of-gold-standard-whey-protein-1046786/>
- [8] Personal communication during expert interviews.
- [9] Personal communication and company website <http://lacteosyenergia.cl/>
- [10] Cellulac Press Release, Lactic acid from lactose whey in world first continuous production runs, May 2014 <http://cellulac.co.uk/en/etiam-cursus-leo-vel-metus/lactic-acid-from-lactose-whey-in-world-first-continuous-production-runs/>
- [11] Personal communication.
- [12] M. Mariani et al., Lactose: from stables to stars, 2015.
- [13] R. Barry-Ryan, 'Milking the Dairy Industry' to avoid waste, 2014 Presentation to the Ireland Agriculture and Food Authority http://www.teagasc.ie/publications/2014/3110/11_CatherineBarryRyan.pdf
- [14] Personal communication during expert interviews.
- [15] NuReSys website case study, July 2015 <http://nuresys.be.apache22.hostbasket.com/?project=milchunion>
- [16] C. Boeriu, Cost EUBIS Meeting Proceedings, March 2015 www.costeubis.org
- [17] Personal communication.
- [18] Nestle Press Release, Nestlé opens its first zero water factory expansion in Mexico, Oct 2014, http://www.nestle.com/Media/NewsAndFeatures/Mexico-water-efficient-factory?utm_source=alert&utm_medium=nf&utm_content=22102014&utm_campaign=CeroAguaMexico



Targets in Heterocyclic Systems

Vol. 18
È disponibile il 18° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi e Domenico Spinelli.

Sono disponibili anche i volumi 1-17 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open
- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a manuela.mostacci@soc.chim.it

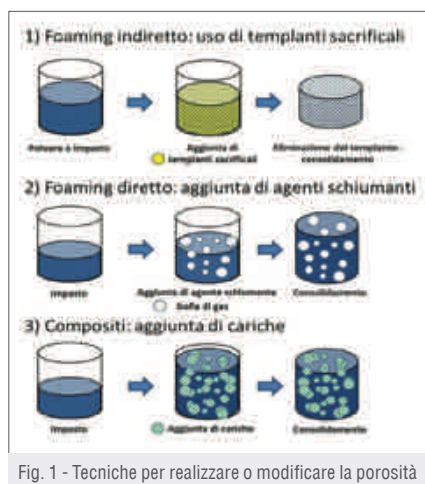


Fig. 1 - Tecniche per realizzare o modificare la porosità

LA POROSITÀ NEI GEOPOLIMERI

I geopolimeri sono alluminosilicati alcalini sintetici con una mesoporosità intrinseca. Sfruttando le tecniche di foaming diretto e indiretto e l'aggiunta di cariche, si può costruire una porosità gerarchica nella quale i meso-pori sono collegati direttamente a macro e ultra-macro pori.

La reazione tra una polvere di natura alluminosilicatica (metacaolino, scorie

d'altoforno, ceneri volanti, pozzolane ecc.) con una soluzione acquosa alcalina produce un materiale alluminosilicatico amorfo o semicristallino chiamato "geopolimero" [1]. Il prefisso "geo" indica che questi materiali, frutto di una "geosintesi", mimano i materiali di natura geologica, per esempio le argille [2]. "Polimero" si riferisce al fatto che i geopolimeri sono polisialati, abbreviazione di poli(silico-osso-alluminato) o $(-Si-O-Al-O-)_n$. La struttura dei sialati è costituita da tetraedri alternati SiO_4 e AlO_4 , uniti per condivisione degli ossigeni interstiziali. All'interno della struttura sono presenti ioni positivi (Na^+ , K^+ ecc.) che bilanciano la carica negativa degli ioni Al^{3+} in coordinazione tetraedrica con gli ossigeni [2]. In analogia con le zeoliti, la matrice geopolimerica formata da anelli Si-O-Al-O ha proprietà di scambio ionico [3]. Pertanto, i geopolimeri possono essere considerati la controparte amorfa o i precursori di zeoliti cristalline.

I geopolimeri sono inoltre ceramiche consolidate per via alcalina (*alkali bonded ceramics*, ABCs [4]) e nella loro accezione applicativa sono materiali compositi e nanostrutturati: la matrice geopolimerica intrinsecamente mesoporosa è costituita da nano-precipitati tra i 5 e gli 80 nm [5] e funge da legante per le cariche che funzionalizzano il materiale. In base alla loro composizione, i geopolimeri possono resistere fino a 1200 °C, poiché al massimo sinterizzano, fondono o espandono, ma non esplodono poiché non contengono acqua strutturale, diversamente dai cementi idraulici. Costituiscono quindi una famiglia di materiali con proprietà variabili, in base alla formulazione, tra quelle caratteristiche di ceramiche, cementi, zeoliti o refrattari. Un aspetto molto interessante è il processo a bassa temperatura ($T \leq 80$ °C) in mezzo acquoso che, oltre ad essere molto versatile e poco energivoro, permette di realizzare materiali porosi in un intervallo dimensionale tra nanometri e millimetri. Sfruttando tecniche di *foaming* diretto e indiretto [6] nonché l'aggiunta di cariche (Fig. 1), si può costruire una porosità gerarchica nella quale i mesopori sono collegati direttamente a macro e ultra-macropori. Questo amplia lo spettro applicativo dei geopolimeri ad utilizzi che comprendono parti strutturali alleggerite, pannelli isolanti, scambiatori di calore, filtri e membrane, sensori di gas o chimici, materiali di supporto per la catalisi o adsorbenti. Per tutte queste applicazioni, è assolutamente necessario con-

Foaming indiretto

Il *foaming* indiretto si basa su fasi sacrificali che vengono rimosse dopo consolidamento, mediante trattamento in temperatura o lisciviazione [6]. Mentre nella tecnica di "replica" è la struttura che prende la forma della fase sacrificale, nella tecnica "templante" la fase sacrificale (o agente porizzante) crea i pori e dà loro la forma.

Nella sintesi dei geopolimeri (geopolimerizzazione), pur non permanendo nella struttura finale, l'acqua svolge un ruolo fondamentale, fornendo il mezzo per la dissoluzione degli alluminosilicati, il trasferimento dei vari ioni, l'idrolisi dei composti di Al^{3+} e Si^{4+} e la policondensazione di specie idrossi-alluminato e idrossi-silicato. Il processo di geopolimerizzazione può essere diviso in due stadi: 1) dissoluzione-idrolisi alcalina, e 2) idrolisi-policondensazione [7].

Durante la fase di policondensazione, l'acqua, non entrando in struttura, agisce come un agente porizzante creando un impedimento sterico nella matrice geopolimerica che si sta consolidando. La mesoporosità intrinseca della matrice geopolimerica viene pertanto influenzata dalla quantità d'acqua presente nell'impasto ovvero dalla diluizione iniziale della soluzione alcalina

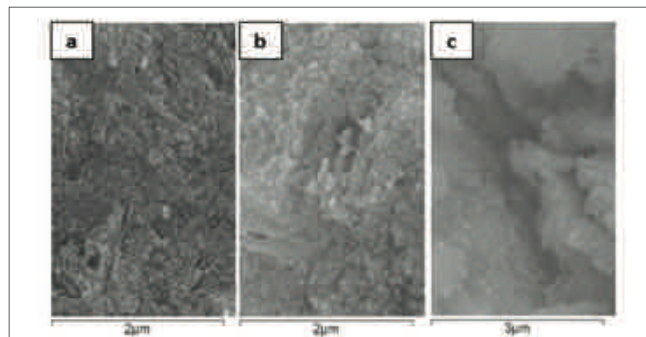


Fig. 2 - Variazione della microstruttura e della mesoporosità intrinseca della matrice K-PSS in base al rapporto molare $H_2O:K_2O$ nella soluzione alcalina attivatrice: 10 (a), 13.5 (b), 23 (c) [8]



| | Porosità totale, vol % | Forma dei pori | Dimensioni dei pori, μm | S _{BET} m ² /g |
|-----------------|------------------------|----------------------------------|-------------------------|------------------------------------|
| Matrici K-PSS | 30-55 | meso-macroporosità interconnessa | 0,01-0,54 | 15-100 |
| Ice-templating | 50-85 | ultra-macropori lamellari | 10-10000 | 4-50 |
| Foaming diretto | 70-85 | ultra-macropori sferici | 50-5000 | 1-100 |

Tab. 1 - Intervalli indicativi di porosità percentuale, dimensioni medie dei pori e superfici specifiche di matrici geopolimeriche o di geopolimeri prodotti mediante *ice-templating* e *foaming diretto*

(Fig. 2); maggiore è la diluizione e maggiore sono la quantità e la dimensione media dei pori, mentre minore è la superficie specifica del materiale [8]. L'eliminazione finale dell'acqua dal sistema di reazione avviene per semplice evaporazione.

In Tab. 1 sono riportati gli intervalli indicativi di porosità percentuale, dimensione dei pori e superficie specifica di matrici geopolimeriche e geopolimeri porosi preparati con differenti tecniche da metacaolino e di-silicato di potassio, con rapporto atomico Si:Al = 2:1 (K-PSS [2]).

Il *freeze casting* è un particolare tipo di tecnica templante e si basa sul congelamento di un impasto colato in uno stampo, con successiva sublimazione del mezzo liquido solidificato in un liofilizzatore. Quando il mezzo liquido è acqua, la tecnica prende il nome di *ice-templating* [9]: i cristalli di ghiaccio formati durante il congelamento dell'acqua fungono da templanti dei pori. Se il congelamento è unidirezionale si ottengono architetture porose anisotrope con ultra-macropori lamellari (Tab. 1). L'impasto geopolimerico è un sistema reattivo sol-gel mediato da una soluzione alcalina acquosa. Durante l'*ice-templating*, il mezzo di reazione congela e la geopolimerizzazione si interrompe [10].

Prima del congelamento è necessario innescare la geopolimerizzazione attraverso uno stadio di maturazione senza consolidamento dell'impasto. Viene poi aggiunta all'impasto "maturo" la quantità di acqua necessaria alla crescita delle lamelle di ghiaccio durante il congelamento unidirezionale e dopo sublimazione, il materiale viene lavato per eliminare eventuali tracce di silicato non reagito. Con questo metodo [10] sono stati ottenuti monoliti lamellari (Fig. 3) con diametro da 1 a 5 cm e altezza da 2 a 7 cm, e moduli 15x15 cm con spessore di 3 cm.

A seconda della quantità di acqua aggiunta, la porosità totale e la superficie specifica variano negli intervalli riportati in Tab. 1. Continuano ad essere presenti i mesopori tipici della matrice geopolimerica con un'ampia distribuzione dimensionale tra 4 e 100 nm e massimi tra 5 e 7 nm.

Altri tipi di templanti sacrificali, come olio o fibre polimeriche (ad esempio acido polilattico, PLA), possono essere aggiunti direttamente negli impasti geopolimerici e poi rimossi dopo consolidamento per creare forme particolari dei pori. Nel caso dell'olio (emulsione templante reattiva [11]), la matrice mesoporosa contiene macropori creati dalla goccia d'olio nell'emulsione e, a seguito della reazione di saponificazione in ambiente alcalino, il templante può essere estratto con acqua calda. Invece, utilizzando fibre di PLA si ottengono pori di dimensione, proporzioni e orientamento controllati mediante estrusione dell'impasto [12]. In questo caso l'eliminazione del templante avviene per trattamento termico blando, previo attacco alcalino.

Foaming diretto

Nella tecnica di *foaming diretto* [6], un impasto semiliquido (*slurry*) viene espanso per incorporazione di gas (espansione fisica o chimica indotta da un agente schiumante), versato in stampi ed essiccato, ottenendo porosità fino

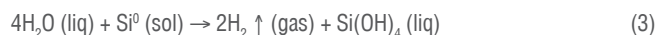
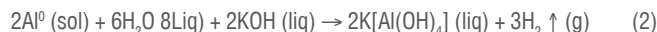
al 90%. La porosità delle schiume cellulari ottenute (Fig. 4) è multidimensionale e interconnessa, con macro e ultra-macropori sferici, con dimensioni dal micron al millimetro. Il costo è basso e la flessibilità è elevata in termini di composizione e modulazione della struttura finale. In Tab. 1 sono riportate le caratteristiche delle schiume ottenute con questo metodo.

Gli aspetti chiave del *foaming diretto* sono i meccanismi di stabilizzazione e di consolidamento: le schiume umide sono sistemi termodinamicamente instabili nei quali i processi come il drenaggio della fase liquida e la coalescenza delle bolle di gas comportano il degrado della schiuma. Le bolle di gas portano ad architetture espanse quando la viscosità dell'impasto liquido aumenta durante l'espansione con il consolidamento finale. Il collasso della struttura avviene quando la pressione del gas supera la resistenza delle pareti dei pori ovvero quando la viscosità è troppo bassa. Quando invece è troppo alta, non si ha espansione.

Gli agenti schiumanti sono tensioattivi o agenti espandenti. Poiché uno *slurry* geopolimerico contiene già diversi ioni (M⁺, Al³⁺, SiO₄²⁻) è indicato l'uso di tensioattivi non ionici [13]; il processo consiste nel mescolare lo *slurry* contenente il tensioattivo per generare schiume umide, intrappolando e stabilizzando le bolle d'aria. Invece, tra gli agenti espandenti il più comune è l'acqua ossigenata o perossido di idrogeno che è termodinamicamente instabile e si decompone (reazione 1):



Le bolle di ossigeno rimangono intrappolate all'interno dello *slurry* geopolimerico e ne espandono il volume. È possibile l'uso congiunto di H₂O₂ e tensioattivi poiché questi ultimi stabilizzano la schiuma e riducono la tendenza al collasso dei pori [14]. Un'altra tipologia di agenti espandenti è costituita dalle polveri di alluminio [14, 15] o silicio [8, 16] metallico. La reazione redox del metallo nel mezzo alcalino acquoso provoca l'evoluzione di H₂ (reazioni 2 e 3):



Queste reazioni sono esotermiche e consumano acqua. Per ottimizzare il processo devono essere considerate diverse variabili: la quantità di polvere metallica, la temperatura ed il tempo di maturazione e consolidamento, la geometria dello stampo. È necessario infatti un equilibrio cinetico tra geopolimerizzazione e reazione di ossido-riduzione, poiché quest'ultima sottrae acqua (mezzo di reazione) al sistema e, generando calore, accelera il consolidamento. Inoltre, la geometria dello stampo influisce sui cammini di sviluppo del gas e sui tempi di consolidamento ed evaporazione dell'acqua, in funzione delle superfici libere e delle relative tensioni superficiali.



Fig. 3 - Monoliti lamellari ottenuti per *ice-templating*



Fig. 4 - Schiuma ottenuta per *foaming diretto*

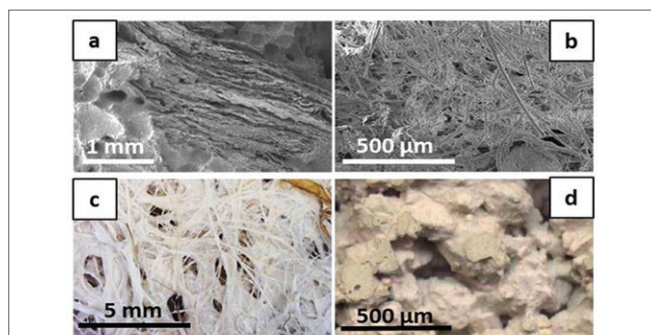


Fig. 5 - Micro-macro strutture di compositi porosi realizzati con l'aggiunta di: (a) vermiculite espansa [21], (b) lana minerale [22], (c) lana di pecora [23] e (d) frammenti di gres porcellanato [24]

Compositi

Gli impasti geopolimerici impiegati in edilizia o per applicazioni ad elevata temperatura sono sempre compositi e le cariche introdotte impartiscono la funzionalità, migliorano le prestazioni meccaniche ed evitano il ritiro dimensionale conseguente all'eliminazione dell'acqua. Le cariche possono essere metalliche, organiche o inorganiche, sia di origine naturale che di sintesi. La forma delle cariche influisce sulle proprietà meccaniche del materiale composito, mentre la loro natura chimica influenza prevalentemente le proprietà termiche e chimico-fisiche [17]. Anche la porosità dei geopolimeri può essere variata dall'aggiunta di cariche; in funzione delle cariche utilizzate, i geopolimeri ottenuti si possono suddividere in due categorie:

- *schiume composite*, quando le cariche contengono agenti espandenti, ovvero sono "reattive" in ambiente alcalino come ad esempio il fumo di silice (microsilice) [18] o il carburo di silicio [19], che contengono silicio metallico come impurezza derivante dalla sintesi. La reattività della carica in ambiente alcalino influenza la cinetica di espansione, mentre la superficie specifica della carica influenza la viscosità dello *slurry*;
- *compositi porosi*, quando le cariche inerti o parzialmente inerti nel processo di geopolimerizzazione sono aggregati leggeri come vermiculite, perlite o argilla espansa, lane minerali e naturali oppure frammenti di dimensioni grossolane (Fig. 5).

Per applicazioni termoisolanti in ambito edilizio, la conduttività termica è un parametro fondamentale in associazione con la densità del materiale. La conduttività termica delle matrici geopolimeriche a base di metacaolino è di 0,4-0,8 W/mK con densità sotto ai 1500 kg/m³, mentre nelle schiume si scende a valori inferiori a 0,2 W/mK [18] con densità attorno ai 500 kg/m³, ma utilizzando materie prime diverse dal metacaolino come la perlite [20] le conduttività si abbassano a 0,03 W/mK e le densità sono sotto i 300 kg/m³. Con i compositi porosi gli intervalli si ampliano, poiché le cariche in base alla loro natura e forma incidono sia sulla conduttività termica che sulla densità dei materiali ottenuti: è pertanto possibile ottenere materiali con alte densità ma basse conduttività termiche (Tab. 2).

Conclusioni

I geopolimeri sono alluminosilicati alcalini sintetici con mesoporosità intrinseca. Sfruttando le tecniche di *foaming* diretto o indiretto e l'aggiunta di cariche, si può ottenere una porosità gerarchica nella quale i mesopori sono collegati direttamente a macro e ultra-macro pori.

Per quanto riguarda il *foaming* indiretto, variando la quantità di acqua nell'impasto si modifica la porosità intrinseca delle matrici, mentre utilizzando la tecnica dell'*ice-templating* si ottengono porosità lamellari unidirezionali. È

| Carica | Densità, kg/cm ³ | Conduttività termica, W/mK |
|-------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Vermiculite espansa [21] | 750-850 | 0,2 |
| Lana minerale [22] | 200 | 0,08 |
| Lana naturale [23] | 1000 | 0,2 |
| Frammenti di gres porcellanato [24] | 1000 | 0,7 |

Tab. 2 - Densità e conduttività termica di alcuni compositi porosi

possibile inoltre controllare la dimensione, la geometria e l'orientazione dei pori utilizzando templanti sacrificali di forme opportune anche di natura organica. Con il metodo del *foaming* diretto si ottengono ultra-macropori sferici a patto di una ottimizzazione e di uno stretto controllo di tutti i parametri di processo. Sempre con questo metodo si possono ottenere schiume composite utilizzando cariche "reattive" in ambiente alcalino, ovvero contenenti tracce di metalli che reagiscono sviluppando gas.

Infine, l'aggiunta di cariche inerti o parzialmente inerti alla geopolimerizzazione rende possibile realizzare compositi porosi per applicazioni specifiche a seconda delle funzionalità indotte dalle cariche stesse.

BIBLIOGRAFIA

[1] J. Davidovits, *J. Thermal Anal.*, 1991, **37**, 1633.
 [2] J. Davidovits, *Geopolymers Chemistry and Applications*, Institut Geopolymere, Saint Quentin (F), 2008.
 [3] O. Bortnovsky *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**, 3052.
 [4] M. Gordon *et al.*, *Ceram. Trans.*, 2006, **175**, 215.
 [5] W.M. Kriven *et al.*, *Ceram. Trans.*, 2003, **153**, 227.
 [6] R. Studart *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**, 1771.
 [7] P. Duxon *et al.*, *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**, 2917.
 [8] E Landi *et al.*, *Appl. Clay Sci.*, 2013, **73**, 56.
 [9] S. Deville, *Adv. Eng. Mater.*, 2008, **10**, 155.
 [10] E. Papa *et al.*, *Micropor Mesopor. Mat.*, 2015, **215**, 206.
 [11] D. Medpelli *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97**, 70.
 [12] K. Okada *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, **31**, 461.
 [13] M. Strozi Cilla *et al.*, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 5723.
 [14] G. Masi *et al.*, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 13891.
 [15] E. Kamseu *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, **32**, 1593.
 [16] V. Medri *et al.*, *Ceram. Int.*, 2013, **39**, 7657.
 [17] V. Medri, in *Geopolimeri Polimeri Inorganici Chimicamente Attivati*, ICerS, Bologna (I), 2014, p. 149.
 [18] E. Prud'Homme *et al.*, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, **30**, 1641.
 [19] V. Medri, A. Ruffini, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, **32**, 1907.
 [20] V. Vaou, D. Papias, *Miner. Eng.*, 2010, **23**, 1146.
 [21] V. Medri *et al.*, *Mater. & Des.*, 2015, **85**, 266.
 [22] V. Medri *et al.*, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 10131.
 [23] E. Landi *et al.*, Brevetto Italiano per Modello di Utilità MI2014U000387.
 [24] V. Medri, E Landi, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 307.

Porosity in Geopolymers

Geopolymers are synthetic alkali-aluminosilicates with an intrinsic mesoporosity. Exploiting either indirect or direct foaming techniques and filler addition, a hierarchical porosity in which meso-pores are directly connected to macro- and ultra-macro pores can be obtained.

Automazione, Strumentazione, Sensori

SAVE Milano

Ad aprile 2016 torna SAVE Milano, mostra convegno verticale di una giornata dedicata ad automazione, strumentazione, sensoristica.

Da quest'anno le opportunità per aziende e operatori triplicano, per la concomitanza con mcT Alimentare / Visione e Tracciabilità a coinvolgere il mondo delle tecnologie per il food & bev, per la logistica e l'identificazione automatica.

Il programma prevede:

- ✓ quattro sessioni plenarie in contemporanea
- ✓ una parte espositiva con più di cento aziende partecipanti
- ✓ workshop, seminari, corsi di formazione
- ✓ coffee-break e buffet offerti dagli sponsor
- ✓ in esclusiva gratuitamente tutti i contenuti in PDF

14 aprile 2016

Crowne Plaza Hotel - San Donato Milanese (MI)

In concomitanza con

mcm Milano

mcT
Alimentare
Visione e Tracciabilità

Sponsored by



Supported by



Organizzato da

EIOI

Partner ufficiale



Registrazione gratuita per gli operatori professionali



4

edizioni di successo



800

operatori previsti



+100

aziende rappresentate



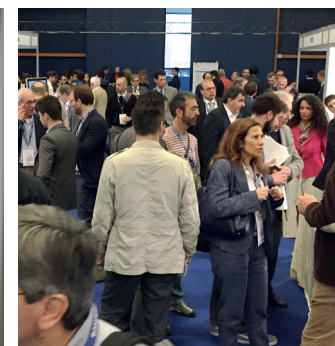
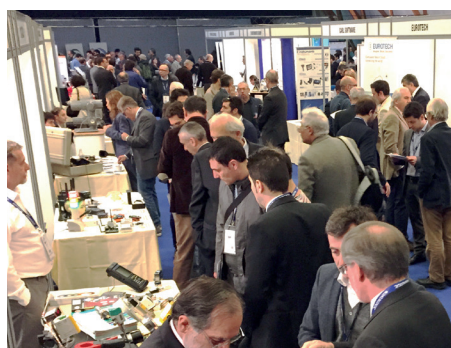
4

convegni plenari



+15

workshop



www.exposave.com/milano

RICERCA RESPONSABILE E CHIMICA

La nuova programmazione Europea 2014-2020 si prefigge l'obiettivo generale di una Crescita Intelligente, Sostenibile ed Inclusiva. La chimica, come Scienza e come Industria, rappresenta uno strumento fondamentale per realizzare le condizioni di una Sostenibilità complessiva: economica, ambientale e sociale.



Fig. 1 - La catena del valore

Il contesto generale

La nuova Programmazione Europea 2014-20120 si prefigge l'obiettivo generale di favorire una Crescita Intelligente, Sostenibile ed Inclusiva e, pertanto, comprende un insieme concertato di azioni finalizzate a realizzare uno Sviluppo che abbia una valenza sia sul piano tecnologico che su quello Sociale. Per raggiungere tale obiettivo diventa pertanto fondamentale costruire la cosiddetta "Catena del Valore" (Fig. 1) dove sostanzialmente si riafferma il concetto che Conoscenza, Innovazione e Mercato rappresentano i tre step fondamentali di un unico percorso, il cui obiettivo è realizzare soluzioni e servizi per le esigenze attuali della Collettività.

È in questo contesto generale che è nato, e si sta sempre più affermando, il concetto di *Ricerca ed Innovazione Responsabile (RRI)*, espressione che sta a significare *un processo collettivo trasparente, interattivo attraverso cui gli innovatori e le parti sociali diventano mutuamente responsabili gli uni verso gli altri; caratterizzato da una visione di accettabilità etica, sostenibilità e domanda sociale dei processi e dei prodotti di mercato; finalizzato ad una migliore comprensione e penetrazione del progresso scientifico e tecnologico nella nostra società* [1-3].

Le ragioni dell'importanza della RRI risiedono sostanzialmente nei seguenti fattori:

- l'innovazione in molti settori (medicina, energia, elettronica ecc.) sta divenendo sempre più complessa, più *disruptive* e ad impatto globale, per cui diventa prioritario motivarla e saperla indirizzare verso i benefici sociali;
- la necessità di evitare di perdere le opportunità che possono derivare da nuove tecnologie, il cui sviluppo rimane bloccato da una non

accettazione della comunità civile;

- la necessità di prevenire situazioni particolari di rischio;
- la necessità di saper sviluppare modelli previsionali per evitare conseguenze negative non volute dello sviluppo tecnologico;
- la necessità di coniugare la sostenibilità economica con la sostenibilità ambientale e quella sociale.

Per un suo corretto sviluppo nell'ottica di una crescita *smart, sustainable e inclusive*, diventa necessario sviluppare le seguenti attività specifiche:

- focalizzare l'innovazione sui benefici sociali ed ambientali;
- coinvolgere in modo crescente la Società;
- sviluppare sistemi di controllo tempestivi ed efficaci;
- rendere i processi di ricerca e innovazione aperti e trasparenti;

Il contesto italiano

Il concetto di Ricerca ed Innovazione Responsabile, seppur con lentezza e spesso in modo disordinato, va facendosi strada all'interno delle istituzioni, degli organismi di ricerca, delle aziende e delle parti sociali del nostro Paese. Il panorama italiano si caratterizza per la presenza di alcuni gruppi, provenienti sia dalla ricerca pubblica che privata, che da tempo operano anche con successo nell'ambito delle tematiche proprie delle RRI, ma *tutto questo in assenza di una strategia nazionale*. La conseguenza naturale è che la razionalizzazione delle competenze e delle azioni è avvenuta esclusivamente nell'ambito dei Programmi Quadro Europei che si sono succeduti, o nell'ambito di iniziative settoriali che hanno visto coinvolti alcuni sistemi produttivi. Su tale quadro frammentato ha inoltre inciso, e certo non in maniera positiva, anche l'insufficienza di un corretto processo di comunicazione/informazione verso il cittadino circa il progresso scientifico e tecnologico o, meglio, circa i possibili benefici sociali dell'innovazione proposta.

D'altra parte è ormai da tempo condiviso, anche a livello italiano, che la sostenibilità sia uno dei *drivers* essenziali dell'innovazione. Emerge perciò la necessità di creare un Quadro di riferimento nazionale che permetta una razionalizzazione delle diverse esperienze, contribuendo ad un utilizzo più efficiente delle risorse pubbliche dedicate alla ricerca ed all'innovazione, alla creazione di valore aggiunto sui prodotti, processi e servizi innovativi.

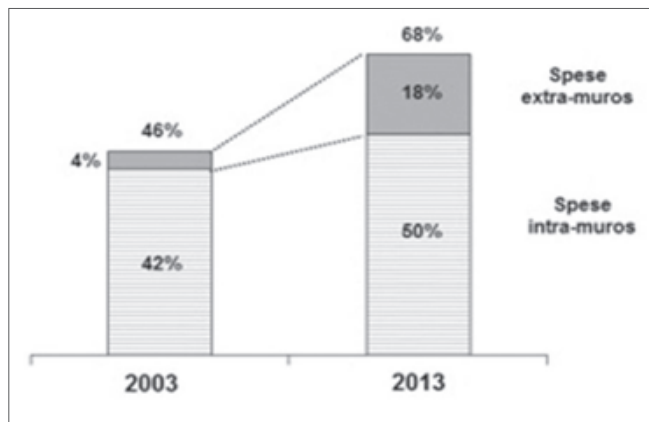


Fig. 2 - Spese in R&D come % delle spese in innovazione

La chimica e l'innovazione moderna

In relazione al concetto di sostenibilità complessiva (sociale, ambientale ed economica) la chimica, intesa nel suo complesso come disciplina scientifica e come impresa, gioca da tempo un ruolo fondamentale e forse unico.

Riguardo al *contesto economico*, la chimica europea continua a rivestire un ruolo primario nel panorama mondiale: infatti essa, con 527 miliardi di euro, rappresenta il 17% del valore della produzione mondiale (il 20% includendo i Paesi non UE) e mantiene la leadership mondiale in termini di investimenti in R&S.

L'Italia, con un valore della produzione di circa 52 miliardi di euro (9,7%), si conferma il terzo produttore europeo e l'undicesimo a livello mondiale. In ambito europeo l'Italia è anche il terzo mercato di utilizzo di prodotti chimici, il che riflette la forte vocazione industriale del Paese.

Il settore copre il 6% del fatturato dell'industria manifatturiera del Paese, ma il suo ruolo va ben al di là di questo dato, infatti i vari prodotti chimici trovano impiego "a valle" in tutti i settori industriali e, grazie al loro contenuto tecnologico, ne alimentano la competitività.

In un contesto in cui la concorrenza internazionale si fa sempre più pressante, *ricerca e innovazione* diventano sempre più fondamentali per sostenere la competitività. Rispetto all'immagine, talvolta stereotipata, di un'industria italiana che non fa ricerca, la chimica investe, nel nostro Paese, circa 500 milioni di euro all'anno e dedica circa 4.900 addetti alla R&S, con un'incidenza sull'occupazione pari al 4,2%, assai superiore alla media manifatturiera (2,6%).

Sempre più imprese in Italia trovano nella collaborazione con soggetti esterni un'opportunità per integrare un patrimonio di competenze e attrezzature necessariamente limitato con conoscenze scientifiche più di frontiera in aree limitrofe o persino distanti da quella aziendale. Questa tendenza è testimoniata dall'esplosione negli ultimi anni delle spese di R&S extra-muros passate dal 4% al 18% del totale delle spese di innovazione tra il 2000 e il 2012 (Fig. 2). In effetti, la chimica è il settore manifatturiero italiano in cui è maggiormente diffusa la collaborazione con università (11% delle imprese) e istituti di ricerca pubblici (5%). Se andiamo a considerare lo scenario tecnologico nel breve-medio periodo [4], possiamo senz'altro affermare che la chimica italiana intende svilupparsi tenendo adeguatamente conto dell'impatto ambientale e sociale dei propri prodotti/servizi. Infatti,

tutte le tecnologie ritenute prioritarie possono essere raggruppate in tre mega-gruppi di rilevanza strategica che si distribuiscono in tutti i settori produttivi considerati:

- tecnologie per la minimizzazione dei rischi di processo e per la competitività;
- tecnologie ecosostenibili;
- tecnologie formulative e innovative.

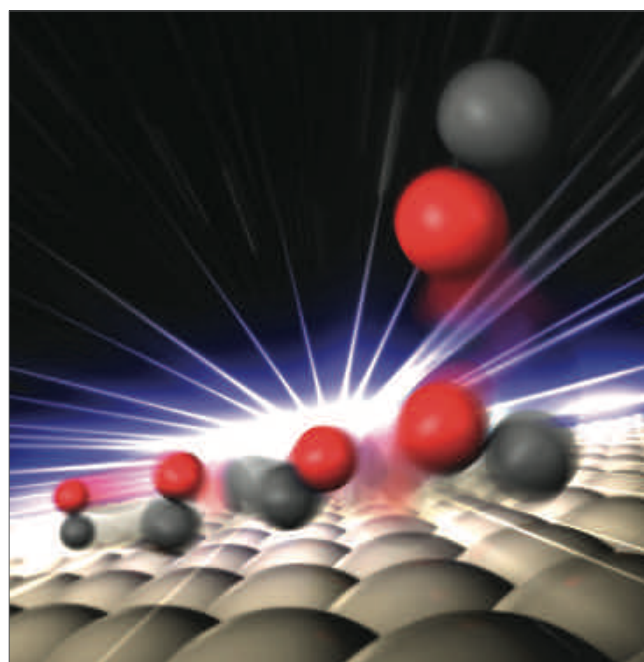
Quindi la tendenza è quella di:

- proporre uno sviluppo tecnologico rispettoso dell'ambiente ed economicamente vantaggioso;
- valorizzare ed incentivare l'uso di tecnologie che utilizzano fonti rinnovabili;
- raggiungere gli obiettivi indicati dell'Unione Europea al 2030 per le emissioni di gas serra ed efficienza energetica;
- conciliare lo sviluppo sostenibile e la competitività delle imprese attraverso la minimizzazione dei consumi energetici e il recupero dei reflui industriali;
- incentivare la collaborazione sulla ricerca tra industria chimica, università e centri di ricerca;
- proteggere l'innovazione con un approccio strategico alla proprietà intellettuale;
- stimolare la riflessione affinché l'invenzione, tipica del mondo accademico, diventi, in collaborazione con l'industria, innovazione di beni e servizi, creando così ricchezza.

Dall'insieme delle 15 tecnologie ritenute prioritarie per la chimica, alcuni esempi possono chiarire meglio come, nei fatti, il settore si stia sviluppando secondo alcune linee portanti della RRI.

Tecnologie in flusso

La sostenibilità tecnologica ed economica della produzione chimica è strettamente correlata alla produzione di milioni di tonnellate di rifiuti ed al loro relativo costo di decine di miliardi di euro.





Al fine di garantire la competitività del settore, appare evidente l'esigenza di sviluppare nuove ed adeguate tecnologie di produzione capaci di valorizzare materiali di partenza provenienti da risorse rinnovabili ma anche, nel contempo, di minimizzare i costi connessi all'energia, alla sicurezza oltre che alla qualità e alla quantità dei rifiuti da smaltire. In questo contesto il sistema pubblico e privato della ricerca ha rivolto la propria attenzione allo sviluppo di nuove tecnologie per la realizzazione di processi sintetici operanti in flusso.

L'uso di reattori in flusso (microreattori) promette vantaggi sia in termini di *innovazione di processo che di efficienza*: attraverso questi processi è possibile ottenere una migliore resa e qualità del prodotto finale, un'ottimale efficienza dei catalizzatori impiegati e una semplicità di variazione della scala di produzione. Inoltre, l'impiego della tecnologia in flusso promette una significativa *ottimizzazione del costo energetico del processo* con un più efficace controllo della temperatura dell'ambiente di reazione e della sicurezza attraverso la produzione minima e controllata delle sostanze pericolose.

Il futuro di tali tecnologie è oggi supportato da un sviluppo tecnologicamente sofisticato della relativa strumentazione. Questo permetterà l'estensione alla produzione di molecole di elevato valore aggiunto, quali molecole farmacologicamente attive, pesticidi, pigmenti, additivi chimici e altri prodotti che rientrano nella vasta area dei prodotti chimici ad elevato valore aggiunto quali quelli della chimica fine specialistica e farmaceutica.

Tecnologie per la chimica verde

In linea con i più recenti indirizzi della Commissione Europea in materia di bioeconomia, il Cluster Tecnologico Nazionale della "chimica Verde" SPRING è stato costituito con l'obiettivo di incoraggiare lo sviluppo in Italia di industrie e di tecnologie prioritarie "bio" attraverso un approccio olistico all'innovazione, volto a rilanciare la chimica italiana sotto il segno della sostenibilità ambientale, sociale ed economica nonché attraverso la valorizzazione del territorio e la collaborazione dei diversi interlocutori pubblici e privati. Due sono le grandi aree di intervento:

- le bioraffinerie integrate;
 - la filiera bio-energetica per la conversione di biomasse in biochemicals.
- Le bioraffinerie integrate nel territorio orientate alla produzione di un ampio range di prodotti ad alto e medio valore aggiunto e capaci di produrre l'energia per il proprio funzionamento e di valorizzare gli scarti in una logica di totale integrazione.

Richiedono uno sforzo progettuale che coinvolge tutti gli interlocuto-

ri, e quindi sono un modello culturale prima che industriale che può rivitalizzare l'economia di un territorio oltretutto di un Paese.

La costruzione delle filiere di materie prime che le alimentino nel rispetto dell'agricoltura e delle biodiversità locali e in sinergia con le filiere alimentari e con la disponibilità di scarti è un punto nodale per il successo di questa tipologia di iniziative. Questa linea di sviluppo ha una valenza pionieristica e una grande concretezza perché si lega ad investimenti privati molto ingenti su attività di forte innovazione già in atto e su un modello virtuoso di economia.

La filiera bio-energetica per la conversione di biomasse in biochemicals si colloca nell'ampio campo tecnologico dello sviluppo di nuove energie da fonti rinnovabili, in grado di competere con energie/combustibili di origine fossile.

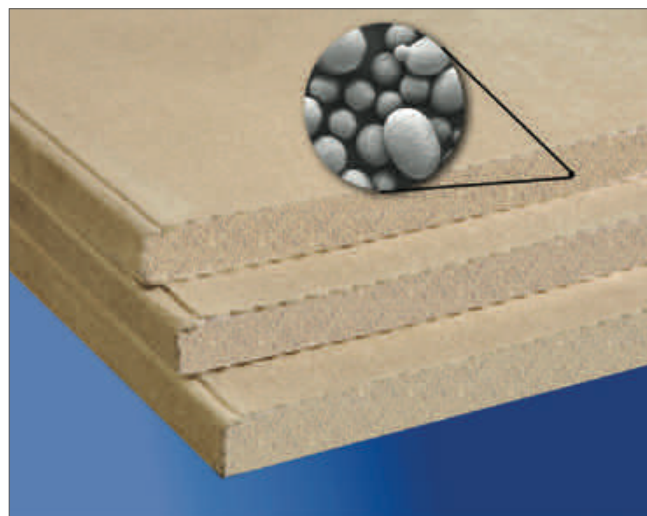
L'utilizzo di biomasse ai fini energetici è previsto in forte aumento negli anni futuri grazie alla diffusione di colture dedicate che dovrebbero passare dall'attuale 3% al 50% delle biomasse totali entro il 2030. Il vantaggio principale del settore agro-energetico è la possibilità di orientarsi verso diversi tipi di mercati (dalla generazione di energia elettrica e di calore, ai biocarburanti, fino all'ampia gamma di molecole della chimica di base e di specialità) semplicemente variando la specie coltivata, il residuo organico utilizzato e soprattutto sviluppando innovative tecnologie di trasformazione.

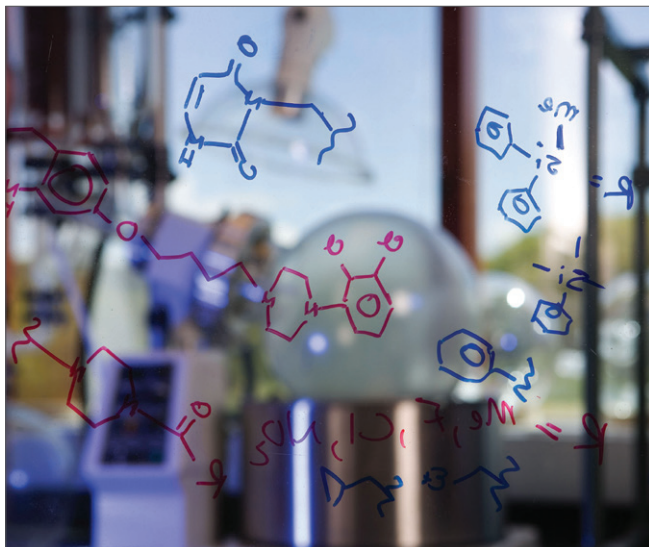
Materiali per l'edilizia

Il settore della chimica destinata alle costruzioni è caratterizzato da un elevato contenuto tecnologico di prodotti e sistemi proposti per le applicazioni più diversificate e impegnative, con una sempre maggior attenzione alla sostenibilità ambientale delle soluzioni impiegate. Pur essendo l'edilizia un settore estremamente importante in Italia (valore della produzione 2013 della filiera pari a 400 Mld di €), molti argomenti sono assolutamente trascurati nel panorama della ricerca italiana e nessun finanziamento pubblico è allocato ad essi.

Gli obiettivi strategici da perseguire in questo settore sono sostanzialmente:

- nuove funzionalità e multifunzionalità dei materiali. Le nuove funzionalità dei materiali sono di tipo chimico-biologico (proprietà batteriostatiche e antibatteriche), fisico-meccanico (proprietà idrofo-





be, idrofile, termoisolanti, fonoassorbenti, antiusura e antigraffio), elettrico-magnetico (proprietà barriera a campi elettrici, a radiofrequenze e a campi magnetici), strutturale (proprietà antisismiche, anti-intrusione, antiurto, anti-deflagrazione) ed estetico (proprietà luminescenti, catarifrangenti, antigraffiti, ecc.);

- durabilità e sostenibilità. Materiali con proprietà controllate nel tempo, con capacità di autodiagnosi e che consentano risparmio di energia e riduzione delle emissioni nocive.

Tecnologie della CO₂

Le tecnologie dell'utilizzo della CO₂ sono un elemento portante della strategia industriale presente in SPIRE, la piattaforma promossa dall'industria europea di processo per uno sviluppo sostenibile basato sull'utilizzo efficiente delle risorse e dell'energia. Per competere, l'industria di processo deve accelerare la capacità d'innovazione, superando la visione limitata della CO₂ come un problema od un rifiuto, per considerarla invece come una risorsa ed un'opportunità.

Per procedere in questa direzione è necessario riconsiderare l'utilizzo della CO₂ e sviluppare le tecnologie opportune che rendano economico il suo uso, superando i limiti attuali. L'Italia sebbene sia all'avanguardia della ricerca di base in questa direzione, è in forte ritardo nell'introduzione a livello industriale.

La conversione della CO₂ è al punto d'incontro di molti settori di sviluppo industriale per un futuro sostenibile dell'energia e della produzione chimica:

- la conversione della CO₂ a metano è attivamente studiata come soluzione per lo stoccaggio dell'eccesso di energia rinnovabile prodotta in momenti di scarso utilizzo, ad esempio durante la notte;
- la conversione (reversibile) di CO₂ ad acido formico permette il trasporto efficiente di H₂ da sorgenti rinnovabili, estendendo le possibilità di utilizzo dell'idrogeno combustibile pulito;
- la CO₂ può essere la fonte di carbonio per produrre olefine leggere;
- la CO₂ è anche un reagente per produrre polimeri innovativi, quali policarbonati o poliuretani, e sono allo studio processi per produrre altri prodotti chimici ad ampio utilizzo, quale acido acrilico od altri acidi carbossilici.

Conclusioni

I pochi esempi illustrati mostrano chiaramente che la chimica occupa un posto di primissimo piano nella realizzazione della *value chain* nell'ottica di una crescita intelligente, sostenibile e inclusiva.

Infatti, essa ha intrapreso da tempo la strada dello sviluppo di prodotti e processi tenendo conto della loro desiderabilità ma anche dei vincoli prima indicati, ovvero alto livello di protezione dell'ambiente, alto livello di protezione della salute umana e un adeguato ritorno economico per permettere la remunerazione degli investitori.

Seppure da migliorare, il rapporto tra ricerca pubblica e privata costituisce una buona base di partenza per un utilizzo più efficiente delle risorse pubbliche dedicate alla ricerca ed innovazione, alla creazione di valore aggiunto sui prodotti, processi e servizi innovativi, superando così un insieme di criticità che nascono da una applicazione insufficiente e non ordinata dei principi di RRI.

Solo attraverso una stretta sinergia tra il sistema della ricerca pubblica e della ricerca industriale sarà possibile realizzare le condizioni per una *governance* anticipatoria dei processi di innovazione, in modo da poter affrontare con significative probabilità di successo le sfide sociali del prossimo futuro.

BIBLIOGRAFIA

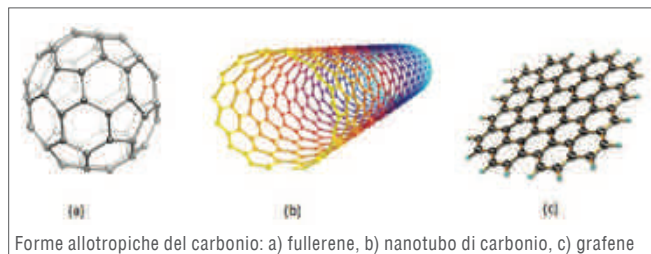
- [1] R. Von Schomberg, Prospects for Technology Assessment in a framework of responsible research and innovation, in Responsible Innovation, J. Wiley, London, 2013.
- [2] Report EU, Options for Strengthening Responsible Research and Innovation, 2013.
- [3] H. Sutcliffe, A Report on responsible Research & Innovation, in Matter, 2013.
- [4] AIRI, Le innovazioni del prossimo futuro, IX Edizione, Agra Editrice, 2015.



Responsible Research and Chemistry

The new 2014-2020 European Program has the general aim of a Smart, Sustainable and Inclusive Growth. Chemistry, as Science as well as Industry, is an essential tool to achieve the conditions of an overall Sustainability: economic, environmental and social.

NANO CARBONI. DALLA RICERCA AL MERCATO



Forme allotropiche del carbonio: a) fullerene, b) nanotubo di carbonio, c) grafene

Circa 30 anni fa le forme allotropiche note del carbonio erano la grafite ed il diamante, ma la configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^2$ poteva far prevedere che questo elemento potesse formare varie strutture, disordinate o cristalline, potendo esistere in 3 diverse ibridizzazioni, sp^3 , sp^2 , sp^1 .

I fullereni

La scoperta del fullerene [1], un cluster ad elevata stabilità costituito da 60 atomi di carbonio, nasce dalla sperimentazione sulla vaporizzazione di grafite per studiare il meccanismo di formazione di molecole a catena lunga di carbonio nello spazio inter- e circumstellare. Fu ipotizzata una struttura di icosaedro tronco, con 60 vertici e 32 facce (12 pentagoni e 20 esagoni), battezzata Buckminsterfullerene, dal nome dell'architetto americano Buckminsterfuller, che progettò grandi cupole geodesiche, simili nella struttura al C60. La scoperta fruttò il Nobel per la Chimica a Curley, Kroto e Smalley nel 1996. Nel 1991 Jack Howard (Dipartimento di Ingegneria chimica del MIT a Boston) rese per la prima volta concreto il trasferimento dal laboratorio alla produzione, sviluppando e brevettando la prima tecnica per la produzione di fullerene in fiamma dalla combustione di una portata di idrocarburo alimentata ad un bruciatore bidimensionale [2] (Fig. 1).

Nel 2001 Howard fondò poi Nano-C, che sviluppò la commercializzazione di fullerene (purezza >98%) o miscele di fullereni, ottimizzando le condizioni operative di un bruciatore tridimensionale



Fig. 1 - Produzione di fullerene. Dalla vaporizzazione sotto vuoto della grafite alla combustione di idrocarburi

Fullereni, nanotubi di carbonio, grafene hanno eccezionali proprietà, ma le ricadute di mercato sono ancora inferiori alle aspettative per la difficoltà di produrli di alta qualità, su larga scala, a basso costo. Attualmente, sono prevalentemente impiegati in nano compositi, inchiostri, rivestimenti.

(Fig. 1) ad alta capacità produttiva, ed eliminando sostanzialmente gli stadi di purificazione (estrazione, separazione per cromatografia liquida), necessari nel caso del metodo ad arco tra elettrodi di grafite.

La struttura del C60 con una geometria unica (sferica, ad elevata simmetria), la possibilità di incapsulare etero atomi nei 7 Å di diametro, la stabilità chimica, il basso valore di band gap, la facile riducibilità, la forte elettronegatività, l'elevata coniugazione senza super aromaticità, l'elevata idrofobicità e la totale insolubilità in acqua sono proprietà intrinseche abbastanza uniche, che sembravano aprire nuovi orizzonti di conoscenza ed applicazione. Con l'introduzione di metalli si osservò la generazione di superconduttività, rispettivamente a 19 e 33 K in K3C60 e RbCs2C60. L'ottenimento di numerosi altri fullereni a più elevato numero di atomi di carbonio, diventati noti come "bucky balls", contribuiva ad alimentare prospettive applicative. Le principali applicazioni proposte erano le seguenti: maschere per circuiti su wafer di silicio, fotorivelatori organici per imaging, celle solari organiche ad etero giunzione, transistori organici ad effetto di campo.

In realtà, i fullereni non hanno mai veramente "sfondato" sul mercato, rispetto alle aspettative.

Oggi, il settore biomedico sembra quello più promettente per questi materiali, accanto alle applicazioni correnti (celle fotovoltaiche, batterie, supercondensatori, lubrificanti). Un crescente interesse per i fullereni deriva infatti dalle loro proprietà antiossidanti, cento volte più efficaci rispetto alla vitamina E, dovute all'elevata e rapida reattività verso i radicali liberi, causa del danneggiamento o della morte delle cellule. La Vitamin C60 BioResearch Co. [4] nel 2005 immette sul mercato il "Radical sponge", primo prodotto cosmetico a base di fullerene, nel 2009 l'antirughe "Lipofullerene". Nuovi prodotti (Veil fullerene e Moist fullerene) sono stati lanciati nel 2015. È da notare che, come le precedenti formulazioni, tutti questi prodotti contengono quantità minime di fullerene (minori dello 0,03% in peso!), a compensazione del suo costo, mediamente elevato.



| | Modulo di Young [GPa] | Resistenza a trazione [GPa] | Densità [g/cm ³] |
|---------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------------|
| MWNT | 1.200 | ~150 | 2,6 |
| SWNT | 1.054 | 75 | 1,3 |
| SWNT (fasci) | 563 | ~150 | 1,3 |
| Grafene (nel piano) | 350 | 2,5 | 2,2-2,6 |
| Acciaio | 208 | 0,4 | 7,8 |
| Kevlar | 60-180 | 3,6-3,8 | 1,44 |

Tab. 1 - Proprietà meccaniche di nanotubi di carbonio privi di difetti a confronto con grafene e altri materiali

| | SWNT | MWNT |
|---|-------------------------|--------------|
| Lunghezza da meno di 100 nm a parecchi centimetri | | |
| Diametro | 0,8-2 nm | 5-20 nm |
| L/D | 100-40.000.000 | 20-2.000.000 |
| Conducibilità termica | 3.500 W/mK >diamante | - |
| Acciaio | - | 100 GPa |

Tab. 2 - Altre caratteristiche di nanotubi di carbonio a parete singola e multipla

I nanotubi di carbonio

La scoperta dei nanotubi di carbonio a parete multipla (MWNT) (1991) è attribuita a S. Iijima [5], che due anni dopo [6] scoprì quelli a parete singola (SWNT). In realtà, evidenze sperimentali di strutture simili erano state riportate già nel 1976 da Endo [7] e addirittura nel 1952 da ricercatori in Unione Sovietica [8]. Alcune caratteristiche dei nanotubi di carbonio sono riportate nelle Tab. 1 e 2. È importante sottolineare che le proprietà di questi materiali possono essere modificate mediante funzionalizzazione chimica, anche ai fini della loro solubilità e biocompatibilità, della compatibilità in compositi, del rilascio controllato di farmaci.

Per la loro preparazione, accanto all'arco elettrico o l'ablazione laser, la tecnica più efficace e scalabile, è la Chemical Vapor Deposition (CVD), che, in presenza di catalizzatore (CCVD su metalli di transizione), consente un efficace controllo del processo e quindi delle caratteristiche dei nanotubi di carbonio (CNT), prodotti a partire da un precursore del carbonio, tipicamente un idrocarburo.

Quando nel Dipartimento di Ingegneria chimica e alimentare e poi nel Centro NANOMATES dell'Università di Salerno cominciammo ad occuparci di CNT, fu chiara la necessità di identificare uno spazio originale di ricerca, considerata la grandissima quantità di pubblicazioni che apparivano sull'argomento. Si scelse l'approccio dello studio del processo, secondo i principi dell'ingegneria delle reazioni chimiche (reattore in flusso, analisi in linea in continuo, formulazione del sistema supporto-catalizzatore, caratterizzazione step-by-step del catalizzatore, ottimizzazione delle condizioni operative), al fine di realizzare un processo di crescita controllata di nanotubi di alta qualità e purezza, caratteristiche geometriche (diametro, lunghezza, spessore) diverse,

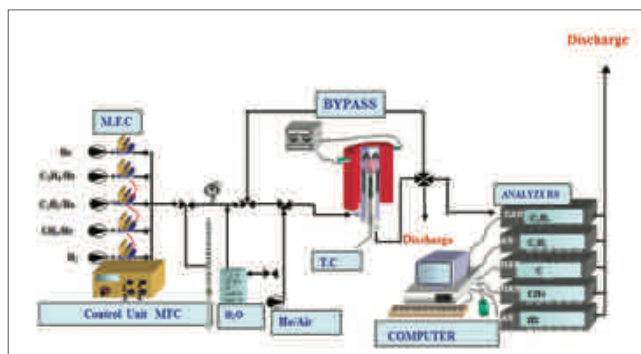


Fig. 2 - Impianto sperimentale utilizzato per la preparazione dei CNT

costi contenuti. Con questo approccio, abbiamo prodotto una buona quantità di ricerca, nella scia dell'evoluzione in questo settore che si andava sviluppando nel mondo. In Fig. 2 è riportato lo schema dell'impianto sperimentale da noi realizzato ed impiegato per produrre CNT e grafene.

Qui di seguito sono riportati alcuni esempi dei risultati ottenuti. Abbiamo sviluppato un nano sensore di temperatura costituito da uno strato bidimensionale di MWNT, a spessore controllato, caratterizzato da velocità di risposta e stabilità maggiore rispetto a sensori tradizionali (Ge, Si e Pt), stabilità per tempi lunghi, linearità di risposta in un intervallo di temperatura di parecchie centinaia di gradi centigradi [9]. Nel progetto europeo CATHERINE (Carbon nAnotube Technology for High-speed nExt-geneRation nano-InterCONNEctS), la necessità di impiegare nanotubi di carbonio in parallelo, lunghi circa 90 micron, è stata soddisfatta realizzando la crescita all'interno dei nano pori di una membrana di allumina, in assenza di catalizzatore. La membrana agisce da struttura template dei nanotubi, tutti di uguale lunghezza e diametro, e consente la realizzazione dei componenti base delle interconnessioni (Fig. 3) [10, 11].

Le eccezionali proprietà di conducibilità termica dei nanotubi di carbonio possono essere sfruttate per la gestione termica di sistemi di microelettronica ad elevata densità di potenza, che determina un innalzamento della temperatura che può diventare insostenibile anche per materiali come il rame, tipicamente impiegati per questo tipo di applicazioni. Ad esempio, per smaltire il calore generato da dispositivi tipo flip-chip in microelettronica, abbiamo realizzato la crescita di foreste ordinate di nanotubi di carbonio sulla superficie di specifici supporti (Si, GaN), sulla quale sono depositate in maniera controllata, mediante

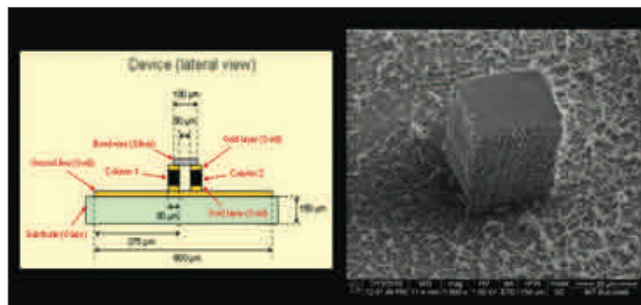


Fig. 3 - Schema di dispositivo per interconnessioni e particolare della colonna costituita dal composito membrana di allumina/CNT

| | |
|---|----------|
| Mobilità dei portatori di carica [cm ² /V·s] | ~200.000 |
| Conducibilità Termica [W/m·K] | ~5.000 |
| Trasparenza [%] | ~97 |
| Area superficiale specifica [m ² /g] | ~2.600 |
| Modulo di Young [TPa] | ~1 |
| Resistenza a trazione [GPa] | ~1.100 |
| Band gap [-] | ~0 |

Tab. 3 - Proprietà meccaniche, elettriche e termiche del grafene

microcontact printing, nano particelle di ferrite di Ni o di Co (3-4 nm di diametro), che agiscono da catalizzatore per la crescita dei nanotubi. I nanotubi hanno la stessa lunghezza e lo stesso diametro, costituendo la foresta ordinata che, in questo caso non ha bisogno di una struttura “portante”, come abbiamo visto nel caso delle membrana di allumina, poiché, data la ridotta lunghezza (meno di 10 micron), i nanotubi si autosostengono [12].

La stessa competenza acquisita per il patterning catalitico di diversi supporti ha consentito di realizzare nanodosimetri per radiazioni X, da impiegare in radioterapia, radiodiagnostica, esposizione personale e ambientale [13]. Tali nanodosimetri, basati sul principio della camera di ionizzazione, consentono misure in tempo reale con risposta lineare, alimentando la camera con tensioni di solo qualche unità di volt e quindi permettendone l'impiego per applicazioni *in vivo*. Su uno degli elettrodi è stata fatta crescere una foresta di nanotubi (Fig. 4), secondo la tecnica descritta sopra, o uno strato di grafene. Le prestazioni di tali dispositivi hanno generato un notevole interesse applicativo, ottenendo il primo posto nella sezione Life Science del Premio Nazionale Innovazione nel 2012, e generando la costituzione dello spin off NARRANDO.

Nanocarboni e sport

Quello delle attrezzature sportive è uno dei principali settori del mercato dei CNT, destinato a crescere ulteriormente nei prossimi anni. I CNT sono il componente più ampiamente presente nelle attrezzature sportive, le cui prestazioni migliorano per la presenza di nano materiali, poiché i CNT sono 100 volte più resistenti, ma 6 volte più leggeri dell'acciaio.

Questo mercato, dominato dagli USA con il 40% circa, ha un valore di circa 70 miliardi di euro, cui i CNT contribuiscono per circa mezzo miliardo, assorbendo il 15% circa del loro consumo. Il prezzo medio dei CNT è intorno ai 100 euro/kg, relativamente elevato, poiché l'impiego per tale mercato è ancora indirizzato a prodotti destinati ad un numero non elevato di consumatori, con maggiori esigenze di prestazioni e quindi di qualità.

Racchette da tennis, palle e mazze da golf, mazze da hockey e da baseball, sci, canne da pesca, biciclette, archi da tiro, contengono differenti nano materiali, ma prevalentemente nano carboni [14].

Il grafene

E nel 2004 all'Università di Manchester si annunciava la scoperta del grafene [15], ottenuta “giocando” con grafite e nastro adesivo come

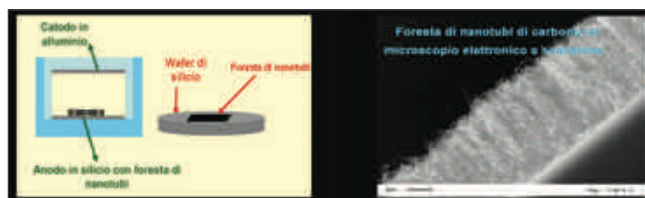


Fig. 4 - Schema della camera di ionizzazione e immagine SEM della foresta di nanotubi

strumento di esfoliazione della struttura a strati della grafite! La scoperta fruttò anche in questo caso il Nobel nel 2010 ai fisici Geim e Novoselov.

Un singolo foglietto di grafite o, se si vuole, la parete srotolata di un nanotubo a parete singola, quindi un materiale bi-dimensionale, dello spessore di un atomo, dalle eccezionali proprietà di conducibilità, trasparenza, durezza, flessibilità, impermeabilità (Tab. 3). Le particolari proprietà elettroniche dovute al confinamento degli elettroni nella geometria esagonale a nido d'ape del singolo strato facevano prevedere una possibile rivoluzione nell'elettronica, al di là quindi del silicio.

Tuttavia, produrre grafene non è facile, specialmente se si vogliono ottenere foglietti o fogli a singolo strato di grafene di alta qualità. Le tecniche impiegate (Fig. 5) sono di tipo bottom-up (chemical vapor deposition o crescita epitassiale su carburo di silicio), oppure top-down (esfoliazione meccanica, o in fase liquida di grafite, esfoliazione chimica di ossido di grafite). Occorre notare che si è generata una certa confusione rispetto alla definizione di materiali a base di grafene (grafene, ossido di grafene, ossido di grafite, ossido di grafene ridotto), che richiederebbero una sistemazione di nomenclatura.

Un'interessante valutazione sulla direzione della ricerca verso la produzione su larga scala di grafene di alta qualità a basso costo mediante strategie semplici ed eco-compatibili è l'analisi di oltre 200 brevetti, pubblicata in [16]. Le tecniche prevalenti sono la CVD per grafene di elevata qualità e l'esfoliazione per prodotti di minore qualità. Le grandi multinazionali sono indirizzate verso prodotti per applicazioni in elettronica e optoelettronica a base di film sottili ad alta area di grafene di alta qualità via CVD, mentre le start up guardano alla produzione su larga scala, via esfoliazione, di “nano fogli” di grafene a più strati per prodotti meno sofisticati, quali compositi, elettrodi, inchiostri conduttivi, rivestimenti.

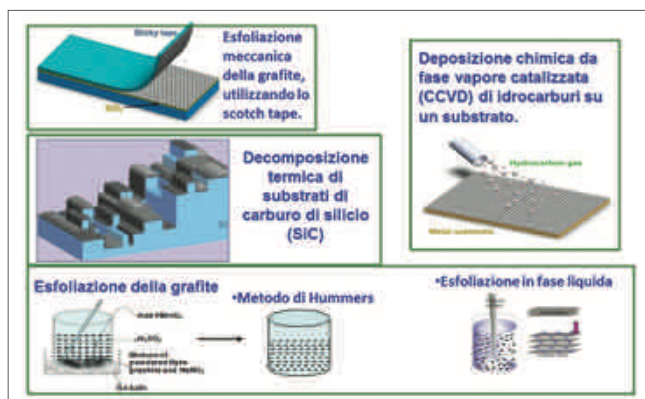


Fig. 5 - Tecniche di produzione del grafene

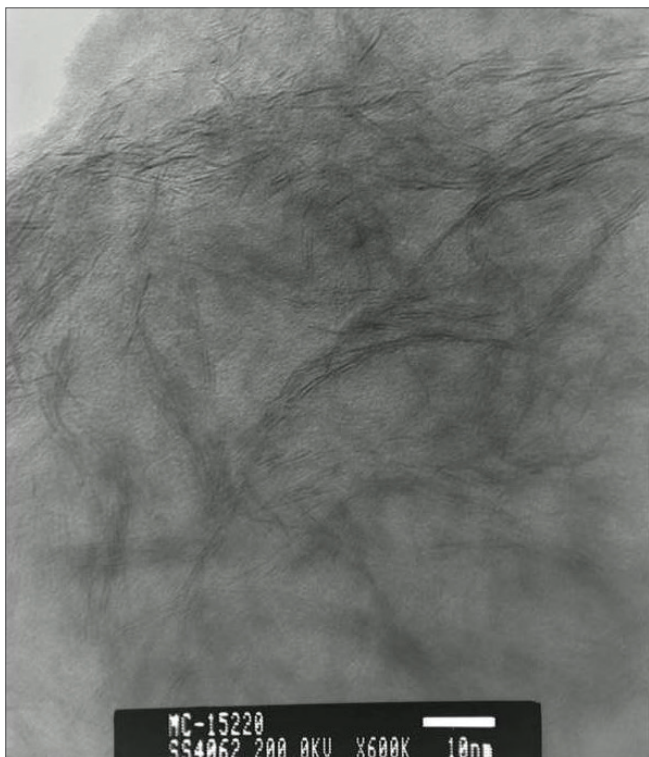


Fig. 6 - Immagine TEM di nanofoglietti di WS2

Molte società producono grafene in piccole quantità, soprattutto via CVD. Il mercato è attualmente dominato dalle vendite per fini di ricerca, ma tra 10 anni si prevede che più della metà del mercato possa essere occupato da applicazioni nel settore dei compositi e dell'accumulo di energia (batterie, supercondensatori). Se si raggiungesse un costo di circa 10 euro/kg, il nano grafene diventerebbe competitivo con i nanotubi di carbonio per queste applicazioni. Si prevede che nel futuro più prossimo un po' più del 10% del grafene prodotto sarà impiegato per inchiostri e rivestimenti. Più tempo ci vorrà per le applicazioni sofisticate in elettronica e optoelettronica.

Il mercato (oggi 65 milioni di euro) è previsto decuplicarsi in 5 anni, la capacità produttiva (28 tonnellate nel 2010) si stima possa incrementarsi di venti volte nel 2017.

Nel 2011 la Vorbek-materials annuncia quello che forse è stato il primo prodotto commerciale a base di grafene, un imballaggio antifurto che impiega Inchiostro al grafene [17].

Nel 2014 Directa Plus [18] inaugura a Lomazzo, Como, uno stabilimento (il più grande d'Europa, secondo la Società) per la produzione di 30 t/anno di platelets di grafene, prodotto secondo una tecnica proprietaria, basata sulla esfoliazione della grafite naturale mediante intercalazione e successivo trattamento termico al plasma. Il materiale, molto povero di difetti, viene venduto per l'impiego nei trattamenti per la purificazione di aria e acqua, come ritardante di fiamma e agente termicamente conduttivo in tessuti, additivo in elastomeri, resine per compositi con fibre di carbonio.

Nello stesso anno, l'azienda Victoria [19] presentava al mercato una gamma di ruote per biciclette da corsa (Qurano), costruite con grafene-

ne-enhanced compositi contenenti grafene. L'aggiunta di grafene alla matrice di fibre di carbonio determina un miglioramento delle prestazioni fino al 30%.

Negli ultimi due anni si sono susseguiti annunci "rivoluzionari" su batterie polimeriche al grafene, molto più economiche di quelle al litio. Cominciano ad emergere applicazioni che impiegano grafene in sensori, membrane per la filtrazione dell'acqua, transistor.

Conclusioni

Grandi aspettative sono ciclicamente sorte dalle straordinarie proprietà di fullereni, nanotubi di carbonio, grafene. Tuttavia, i nano carboni di più elevata qualità, come i nanotubi di carbonio a parete singola o il grafene a singolo strato, sono i più difficili da produrre su larga scala. Pertanto, ad oggi, le principali applicazioni sono dominate da prodotti "mechanical grade".

Di contro, l'entità dei finanziamenti, pubblici e privati, è imponente (vedi il progetto europeo Graphene flagship).

Ma la scoperta del grafene è ancora più importante per aver aperto un nuovo capitolo per la ricerca e le applicazioni: i nano materiali 2-D (Fig. 6) [20].

Resta aperto il problema della eventuale nocività di tali materiali. Il tema merita di essere affrontato con ampio spazio. Resta il fatto che le conseguenti normative che ne deriverebbero potrebbero condizionare non poco la diffusione di tali nano materiali (specialmente i CNT).

BIBLIOGRAFIA

- [1] H.W. Kroto *et al.*, *Letters to Nature*, 14 November 1985.
- [2] J.B. Howard *et al.*, *Letters to Nature*, 11 July 1991.
- [3] <http://www.nano-c.com/pdf/mastersoftheflame.pdf>
- [4] <http://www.vC60.com>
- [5] S. Iijima, *Nature*, 1991, **354**, 56.
- [6] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, 1993, **356**, 603.
- [7] M. Endo *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1976, **32**, 335.
- [8] L.V. Radushkevich, N.V. Lukyanovich, *Zh. Fiz. Khim.*, 1952, **26**, 88.
- [9] A. Di Bartolomeo *et al.*, *Pat. Appl.* PCT/IB2009/054326.
- [10] P. Ciambelli *et al.*, *Nanotechnology*, 2011, **22**, 265613.
- [11] M. Sarno *et al.*, *Carbon*, 2013, **55**, 10.
- [12] M. Sarno, P. Ciambelli, *unpublished results*.
- [13] M. Funaro *et al.*, *Nanotechnology*, 2013, **24**, 075704.
- [14] <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=25744.php>
- [15] K.S. Novoselov *et al.*, *Science*, 2004, **306**, 666.
- [16] <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=30661.php>
- [17] <http://www.vorbek.com>
- [18] <http://www.directa-plus.com>
- [19] <http://www.vittoria.com>
- [20] C. Altavilla *et al.*, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 3879, *Pat. Appl.* WO2012042511

Nano Carbons. From Research to Market

Fullerenes, carbon nanotubes, graphene have exceptional properties. However, the market impact is still lower than expected, due to the difficulty to get high grade, large scale, low cost products. Today, they are mostly present in nano composites, inks, coatings.



COSTRUIRE CON LA CHIMICA

La chimica svolge un ruolo fondamentale nella moderna industria delle costruzioni. La sostenibilità nel settore delle costruzioni richiede lo sviluppo di prodotti chimici e tecnologie innovativi, volti a migliorare le caratteristiche dei materiali e a ridurre l'impatto ambientale.

L'industria delle costruzioni in Italia

Nonostante il perdurare di una fase economica difficile per il nostro Paese, il sistema complessivo delle costruzioni rimane una realtà produttiva fondamentale in ambito nazionale. Esso contribuisce, infatti, per oltre un decimo, alla produzione di beni e servizi, così come alla relativa occupazione [1]. Il valore della produzione del 2013 è stato di circa 400 miliardi di euro, diversamente ripartiti tra i differenti comparti che costituiscono la cosiddetta "filiera delle costruzioni":

- 1) il settore delle costruzioni in senso stretto - rappresentato dalle imprese di costruzione deputate alla realizzazione delle opere e degli interventi (197 miliardi);
- 2) l'aggregato delle tecnologie - composto da produttori di macchinari e impianti (49 miliardi);
- 3) la filiera dei materiali per le costruzioni - costituita dalle aziende che producono e commercializzano prodotti vetrari, ceramici, laterizi, chimici, prodotti in metalli ferrosi e non, cemento e calcestruzzo, bitumi e asfalti (53 miliardi);
- 4) la filiera della progettazione, consulenza tecnica e dei servizi (101 miliardi).

Il ruolo della chimica nelle costruzioni

I prodotti e gli ausiliari chimici per le costruzioni rappresentano l'1% del valore della produzione della filiera (circa 4 miliardi di euro), ma costituiscono uno dei comparti che contribuisce maggiormente allo sviluppo tecnologico di questo settore, che viene considerato tradizionalmente conservativo e poco incline all'innovazione [2].

Oggi esistono alcune migliaia di prodotti chimici diversi che vengono quotidianamente utilizzati nell'industria delle costruzioni in tutto il mondo. La chimica entra massicciamente nel settore delle pitture e dei pigmenti, degli adesivi per pietra naturale, ceramica e resistenti, dei sigillanti e degli impermeabilizzanti. Anche laddove le componenti principali sono il cemento e gli aggregati (sabbia e ghiaia), come nelle malte per l'edilizia e nel calcestruzzo, la chimica (organica e inorganica) gioca un ruolo fondamentale nell'impartire agli impasti cementizi caratteristiche specifiche, altrimenti non raggiungibili.

Un esempio illuminante a tal proposito, è rappresentato dagli additivi superfluidificanti, basati su polimeri idrosolubili di sintesi, che, aggiunti a

dosaggi sub-percentuali agli impasti di calcestruzzo fresco, ne modificano drammaticamente le proprietà reologiche, consentendo di pompare il calcestruzzo per lunghe distanze ed elevati dislivelli.

Inoltre, con questi additivi, è possibile ridurre l'acqua di impasto ed ottenere conglomerati che, una volta induriti, sono caratterizzati da proprietà meccaniche e di durabilità nel tempo decisamente superiori. Questi additivi hanno rivoluzionato il settore delle grandi opere, consentendo la realizzazione di strutture, come la torre Burj Khalifa a Dubai (EAU), che altrimenti non avrebbero mai potuto essere realizzate (Fig. 1).

Le tecnologie sostenibili nella chimica per le costruzioni

Lo sviluppo sostenibile necessita di materiali più performanti, di un migliore sfruttamento delle risorse e di elevata efficienza energetica; prevede la riduzione all'esposizione alle sostanze tossiche; esige opportunità di occupazione stabile e qualificata, con adeguato potere d'acquisto.

Anche nel settore della chimica per le costruzioni, l'innovazione tecnologica rappresenta uno degli strumenti per perseguire questi obiettivi. Infatti, tramite l'innovazione è possibile migliorare la qualità e la salubrità dei prodotti e ridurre il loro costo. Tecnologie innovative sono rivolte alla riduzione dell'inquinamento, alla minimizzazione dei rifiuti e del dispendio energetico nell'estrazione delle risorse e nei processi produttivi. Infine, è



Fig. 1 - La Torre Burj Khalifa a Dubai, inaugurata nel 2010 (altezza 828 metri, 163 piani, 330.000 m³ di calcestruzzo gettati in opera)



Fig. 2 - Il sistema di marcatura GEM EMICODE e la camera ambientale per la misura delle emissioni di VOC in ambiente "indoor" (Laboratorio R&D Mapei SpA)

possibile ridurre/eliminare il contenuto di sostanze pericolose nei prodotti e renderli perciò riciclabili o riutilizzabili.

L'innovazione tecnologica procede con dinamiche diverse. L'*innovazione incrementale* è rivolta al progressivo miglioramento e all'estensione delle tecnologie e dei prodotti esistenti. Per contro, l'*innovazione radicale* è definita come un processo discontinuo che, molto spesso, implica la sostituzione delle tecnologie mature da parte di altre emergenti, piuttosto che la loro trasformazione. Tuttavia, raramente l'innovazione radicale è il risultato di colpi di genio o di fortuna; più spesso, è un lungo e difficile processo, che implica l'assunzione di rischi tecnici ed economici (funzionerà? e a quale costo?). Inoltre, le innovazioni radicali, nella loro prima incarnazione, sono in genere piuttosto imperfette. Il loro successo definitivo dipende, quasi sempre, da miglioramenti, raffinamenti e modifiche, nonché dallo sviluppo di tecnologie complementari, da modifiche organizzative e, non da ultimo, dal consenso sociale sull'innovazione stessa. In tal senso, l'innovazione radicale deve essere vista come un processo piuttosto che un evento discreto [3]. Nell'innovazione radicale è insito il concetto di *discontinuità tecnologica*, definita come quel processo derivante da una tecnologia emergente, in grado di produrre un incremento di almeno un ordine di grandezza del valore prezzo/prestazione rispetto alla tecnologia esistente [4].

Da ciò deriva la necessità, da parte della ricerca industriale, di interfacciarsi strettamente con la comunità scientifica per individuare in anticipo, tra le scoperte scientifiche, quelle che potrebbero generare le tecnologie emergenti, in grado di sostituire quelle ormai mature e produrre innovazioni radicali in grado di far acquisire a chi le possiede un vantaggio competitivo sul mercato.

Esempi di innovazione incrementale

Un grande sforzo è stato fatto, ed è tuttora in corso, per rimuovere le sostanze nocive dai prodotti chimici per l'edilizia. Molti solventi sono stati eliminati dalle formulazioni e sostituiti dall'acqua, mantenendo inalterate e, in molti casi, migliorando le proprietà tecnologiche dei prodotti stessi. In molti casi, questa transizione è stata accelerata dall'emanazione di specifiche norme di tutela ambientale e sanitaria, a conferma del ruolo fondamentale che hanno la regolamentazione e un'appropriata politica ambientale per la sostenibilità dei prodotti. Un esempio è rappresentato dai prodotti per l'edilizia da utilizzare all'interno degli edifici, che possono fortemente influenzare la qualità dell'aria interna nelle nostre case.

Negli ultimi anni, sono nati numerosi label per certificare i prodotti basso emissivi che possono garantire una buona qualità dell'aria interna. In Europa è stato istituito un sistema di classificazione volontario dei prodotti (EMICODE) in base alle emissioni di VOC (Volatile Organic Compounds), con marchi specifici rilasciati dal GEV (Gemeinschaft Emissionskontrollierte Verlegewerkstoffe, Klebstoffe und Bauprodukte e.V.), associazione tedesca per il controllo delle emissioni dei prodotti per pavimentazioni, adesivi e materiali per edilizia.

L'emissione dei VOC viene valutata, per i diversi prodotti, utilizzando camere ambientali in grado di misurare la concentrazione di VOC liberatasi nell'ambiente (Fig. 2).

I prodotti valutati sono liquidi (primeri), polveri (autolivellanti, adesivi cementizi, malte, fughe cementizie), paste (adesivi per resilianti, parquet, fughe epossidiche...), sigillanti e vernici per parquet. Il campione viene posato su una lastra di vetro non assorbente, con una superficie nota, viene pesato e immediatamente trasferito nella camera ambientale. Il rapporto tra l'area del campione e il volume della camera ambientale è molto importante, in quanto simula la reale situazione in un appartamento (rapporto pavimento/volume della stanza).

La camera ambientale ha temperatura e umidità relativa controllate ($T=23^{\circ}\text{C}$ e $\text{RH}=50\%$), ed è flussata da aria purificata. Il flusso di aria permette un ricambio totale della camera ogni 2 ore.

Dopo 3 e 28 giorni, l'aria all'interno delle camere viene campionata attraverso apposite pompe su cartucce capaci di ritenere tutti i VOC ed analizzate con tecnica HRGC/MS, ottenendo un'analisi quali-quantitativa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dei VOC presenti nell'aria delle camere.

Esempi di innovazione radicale

Il calcestruzzo, con 10 miliardi di metri cubi prodotti ogni anno, è di gran lunga il materiale più utilizzato nel pianeta [5]. Per varie ragioni, circa il 2% del calcestruzzo fresco prodotto non viene utilizzato (200 milioni di metri cubi all'anno) e viene restituito all'impianto di betonaggio con l'autobetoniera, costituendo un grave problema. Infatti, non sempre è possibile riciclare il calcestruzzo reso per la produzione di manufatti provvisori all'interno dell'impianto; così, molto spesso questo esubero viene inviato a smaltimento in discarica, con conseguente impatto sull'ambiente e spreco di risorse. Un nuovo additivo [6], basato su polimeri superassorbenti e sali inorganici, consente di trasformare integralmente, in pochi minuti e senza produrre residui, il calcestruzzo fresco non utilizzato in aggregati (sabbia e ghiaia), che possono essere rapidamente riciclati nella produzione di nuo-



Fig. 3 - Esempio di produzione di un aggregato a partire dal calcestruzzo fresco non gettato (calcestruzzo reso)

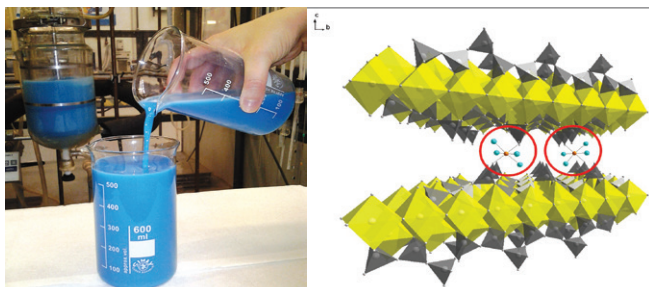


Fig. 4 - Nanodispersione di silicati idrati di metalli di transizione. Il metallo di transizione occupa le posizioni nell'interlayer del reticolo pseudobornite, distorcendone la struttura e aumentandone la superficie specifica e la reattività delle nanoparticelle

vo calcestruzzo (Fig. 3). Il "carbon footprinting" di questa nuova tecnologia di recupero del calcestruzzo è 100 volte inferiore a quello associato allo smaltimento in discarica. Inoltre, il calcestruzzo viene completamente riciclato nella stessa filiera di produzione, riducendo il consumo di aggregati naturali e abbattendo i costi di smaltimento, secondo i principi della "circular economy".

La discontinuità tecnologica

La nascita delle nanotecnologie viene fatta risalire al discorso di Richard Feynman del 29 dicembre 1959 al Californian Institute of Technology "There's a plenty of room at the bottom", in cui preconizzava la possibilità di manipolare la materia a scala atomica. Da allora, le nanotecnologie sono divenute un fattore di discontinuità in molti campi della tecnologia industriale, grazie alla disponibilità di nuovi prodotti e materiali ingegnerizzati a scala atomica, caratterizzati da nuove proprietà e accresciute prestazioni.

Un esempio di nanotecnologie applicate all'industria delle costruzioni è rappresentato da nuovi polimeri inorganici silicatici, che, aggiunti agli impasti cementizi, permettono di controllare la velocità di reazione del cemento con l'acqua, orientando la crescita dei prodotti di idratazione verso la formazione di una nanostruttura della pasta cementizia molto più compatta e durevole [7] (Fig. 4). Utilizzando questi prodotti, è possibile accelerare fortemente lo sviluppo delle resistenze meccaniche dei conglomerati cementizi ed eliminare la maturazione a vapore negli impianti di produzione dei manufatti prefabbricati, con conseguenti vantaggi economici e ambientali. Applicando i criteri di calcolo del LCA (Life Cycle Assessment), è stato possibile determinare che l'utilizzo del nuovo additivo riduce del 12% l'emissione di CO₂, rispetto ad un equivalente manufatto realizzato con la tradizionale tecnologia della maturazione assistita dal vapore.



Fig. 5 - Sistema a "cappotto" per l'isolamento termico degli edifici. Il risultato finale viene raggiunto mediante l'interfacciamento di 9 diversi componenti

Inoltre, il processo di nucleazione omogenea dei prodotti di idratazione del cemento indotto dal nuovo additivo avviene nei pori capillari della pasta cementizia e non sulla superficie dei grani di cemento, come avviene negli impasti normali, rendendo il calcestruzzo indurito più impermeabile alla penetrazione dell'acqua in pressione e aumentando la durabilità del manufatto.

Da prodotto a sistema

Non sempre un singolo prodotto è in grado di raggiungere la prestazione richiesta, anche se opportunamente formulato. Ad esempio, non esistono prodotti o materiali che, da soli, possono risolvere efficacemente il problema dell'isolamento termico degli edifici. A tale scopo, sono stati sviluppati "sistemi di prodotti", costituiti da strati di materiali diversi, di varia natura e spessore, interfacciati tra loro in modo da garantire un risultato ottimale e durevole (Fig. 5). Oltre all'esempio citato, l'industria dei materiali per edilizia ha sviluppato sistemi per l'isolamento acustico, per il rinforzo strutturale e l'adeguamento antisismico di edifici, per il risanamento di murature, per impermeabilizzazione, per finiture murali. Ciò consente di offrire al mercato la soluzione di un problema con conseguenti garanzie per il sistema cliente.

Conclusioni

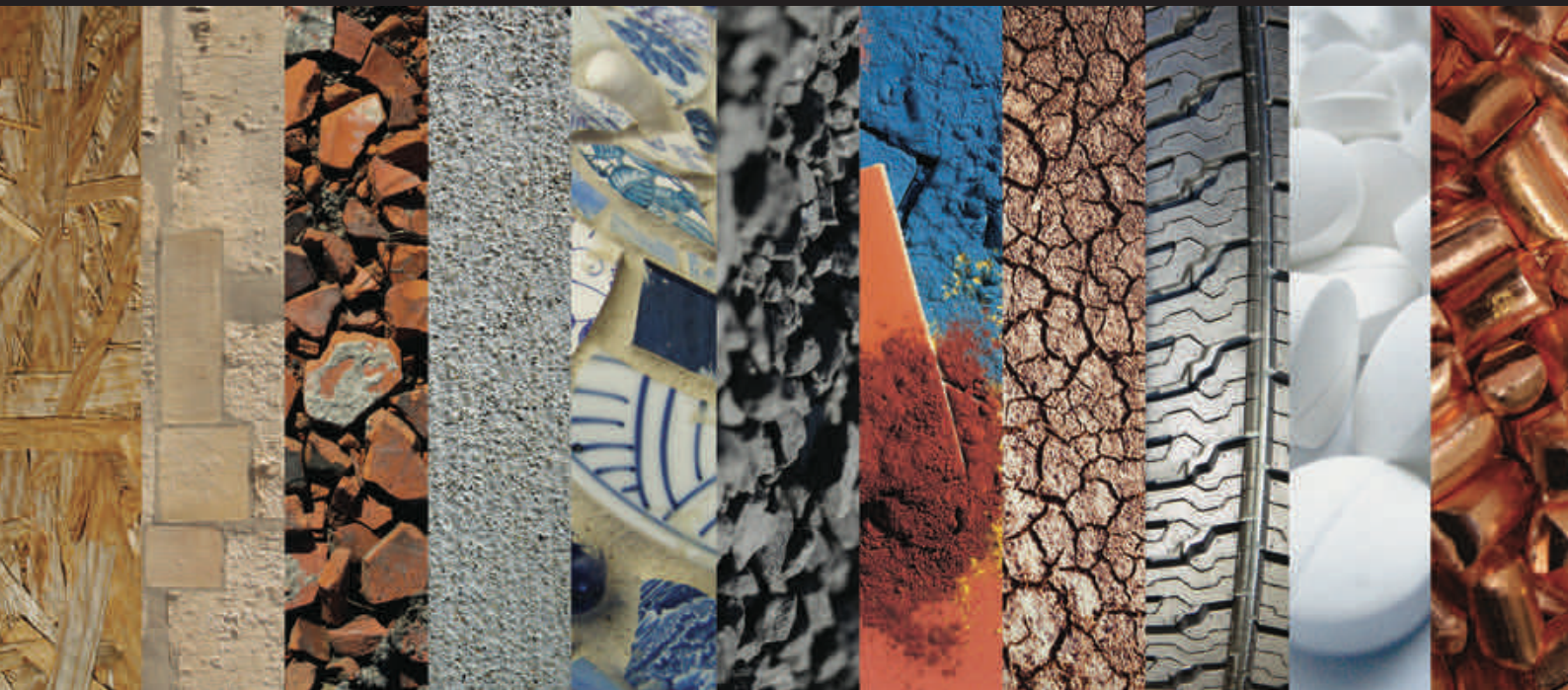
Il progresso dell'industria delle costruzioni verso un futuro sostenibile è strettamente legato all'innovazione generata dal settore della chimica. Lo sviluppo di tecnologie sostenibili in questo settore deve procedere non solo in modo incrementale, migliorando e rendendo sempre più salubri i prodotti esistenti, ma anche puntando all'innovazione radicale, basata sulla ricerca scientifica e la conoscenza delle tecnologie emergenti.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Federcostruzioni, Il Sistema delle Costruzioni in Italia, Rapporto 2014, 2014.
- [2] Fillea, Legambiente, Innovazione e sostenibilità nel Settore Edilizio, "Costruire il Futuro", 2012, http://www.legambiente.it/sites/default/files/docs/innovazione_sostenibilita_inedilizia_2012.pdf
- [3] A. Slocum, E.S. Rubin, Understanding radical technology innovation and its application to CO₂ capture R&D: interim report, Vol. 1 - Literature Review, report 5-30-2008, Carnegie Mellon University.
- [4] M.L. Tushman, P. Anderson, *Administrative Science Quarterly*, 1986, **31**(3), 439.
- [5] World Building Council for Sustainable Development, Cement Industry Energy and CO₂ Performance: Getting the Numbers Right, 2010, 43 pp. <http://www.wbcسد.org/>
- [6] WO2012/084716, Method for producing aggregates from cement composition.
- [7] WO2015/086453, Accelerating admixture for cementitious compositions.

Building with Chemistry

Chemistry is paramount in modern construction technologies. Sustainability in construction necessarily deals with the development of innovative chemicals and technologies to improve the materials performance and their environmental impact.



TECMAT

SCIENTIFIC INSTRUMENTS TECHNICAL SERVICE AND SALE
EXCLUSIVE ITALIAN THERMO FISHER MICROSTRUCTURES DISTRIBUTOR

SALE OF INSTRUMENTS AND SPARE PARTS

TECHNICAL SERVICE



↑ SURFER
POROSYMETRY
BY GAS ADSORPTION



↑ PASCAL SERIES
POROSYMETRY
BY MERCURY INTRUSION



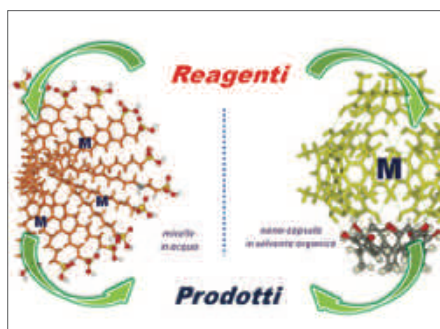
↑ PYCNOMATIC ATC
PYCNOMETRY
BY GAS DISPLACEMENT



↑ TPDRO 1100
INVESTIGATION OF
SURFACE REACTIVITY



NANOREATTORI SUPRAMOLECOLARI IN CATALISI OMOGENEA



Semplici sistemi auto-assemblanti, quali i tensioattivi in acqua e capsule esameriche di resorcinarene in solventi organici, permettono di ottenere efficaci sistemi nanometrici impiegabili come nanoreattori in grado di ospitare sistemi catalitici omogenei con positive ripercussioni sulle relative reazioni catalitiche. L'effetto di solvatazione offerto da queste nanostrutture nei confronti di catalizzatori omogenei consente di migliorare notevolmente la resa delle reazioni, la selettività di prodotto e di substrato e la riciclabilità dei sistemi catalitici, oltre a rappresentare semplici ma efficaci sistemi mimetici degli enzimi.

La catalisi rappresenta una disciplina che sta al cuore delle trasformazioni molecolari e che non può essere attribuita prioritariamente ad uno o all'altro settore della chimica. Infatti sono pochissime le reazioni chimiche che avvengono in assenza di catalisi e sono limitate all'uso di reagenti di per sé estremamente reattivi e di conseguenza difficili da maneggiare. L'energia di attivazione necessaria per far avvenire una reazione rappresenta un muro che consente la stabilità cinetica di molte specie molecolari. Il superamento di tali barriere di energia attraverso percorsi alternativi forniti dai catalizzatori rappresenta l'essenza del controllo che l'uomo riesce scientemente ad esercitare sulla materia. La catalisi nel suo complesso, a livello mondiale, si stima comporti un impatto economico pari a circa 15 miliardi di dollari che diventano 15.000 se si considerano i prodotti ottenuti mediante processi catalitici [1]. Altre stime parlano di circa un terzo del prodotto interno lordo mondiale che dipende in qualche modo dalla catalisi [2].

L'importanza che la catalisi sta assumendo nell'evoluzione della chimica moderna si può vedere anche, ma ovviamente non solo, dalla rapidità con cui crescono nuove riviste scientifiche che trattano esclusivamente questo argomento. A titolo di esempio si osserva come tre delle maggiori case editoriali mondiali in campo chimico abbiano inaugurato negli ultimi dieci anni nuove riviste specifiche di catalisi e che queste siano cresciute molto velocemente in termini di visibilità, prestigio e citazioni (*ChemCatChem*, Wiley, IF 4.55, inaugurata nel 2008; *Cat. Sci. Technol.*, Royal Society of Chemistry, IF 5.42, inaugurata nel 2010; *ACS Catalysis*, American Chemical Society, IF 9.31, inaugurata nel 2010). La catalisi gioca inoltre un ruolo chiave nella trasformazione di processi tradizionali in nuovi processi caratterizzati da minore impatto sull'uomo e sull'ambiente e maggiore sostenibilità, come infatti enunciato in uno dei dodici principi della *green chemistry*, che da anni rappresenta una guida fondamentale nel miglioramento dei processi di produzione.

La catalisi trova ispirazione massima nell'osservazione della natura, in particolare dei processi biochimici che coinvolgono ogni organismo vivente. Sia che si tratti del sistema unicellulare più semplice o delle specie animali più evolute, gli organismi viventi sono caratterizzati da processi di trasformazioni molecolari chimiche e biochimiche che avvengono in condizioni ambientali di temperatura, pressione e concentrazioni moderate. Per quanto questa rappresentazione sia volutamente estremamente semplicistica, ciò su cui è importante porre l'attenzione è l'elevatissimo grado di evoluzione raggiunto dagli enzimi. A grandi linee è stato stimato che esistano circa 4.000 reazioni biochimiche catalizzate da enzimi. Per dare un'idea dell'efficacia degli enzimi, è interessante osservare un enzima quale la catalasi, che riesce a decomporre milioni di molecole di perossido di idrogeno al secondo tanto che la reazione risulta limitata dalla diffusione del substrato sul sito attivo dell'enzima. Ancor più rimarchevole è l'attivazione consentita da alcune nucleasi che idrolizzano il legame fosfodiesterico del DNA riuscendo ad abbassare il tempo di dimezzamento della reazione da 100 miliardi di anni in assenza di enzima sino a pochi secondi in presenza dello stesso.

Due cose colpiscono della struttura degli enzimi: la prima è l'elevato numero di amminoacidi, e di conseguenza di atomi, la cui presenza è indispensabile per far sì che attraverso la struttura secondaria, terziaria e quaternaria della proteina si venga a formare un certo specifico sito attivo; la seconda è la profonda interazione che avviene tra quest'ultimo ed il substrato, il quale risulta sostanzialmente completamente avvolto dall'enzima. In poche parole, la superficie di contatto tra sito attivo dell'enzima e substrato risulta estremamente elevata e le interazioni supramolecolari tra enzima e substrato che stanno alla base del riconoscimento e dell'attivazione dello stesso sono quindi molto numerose e distribuite su tutta la superficie di quest'ultimo. È possibile quindi pensare agli enzimi come esempi di catalizzatori supramolecolari per eccellenza.

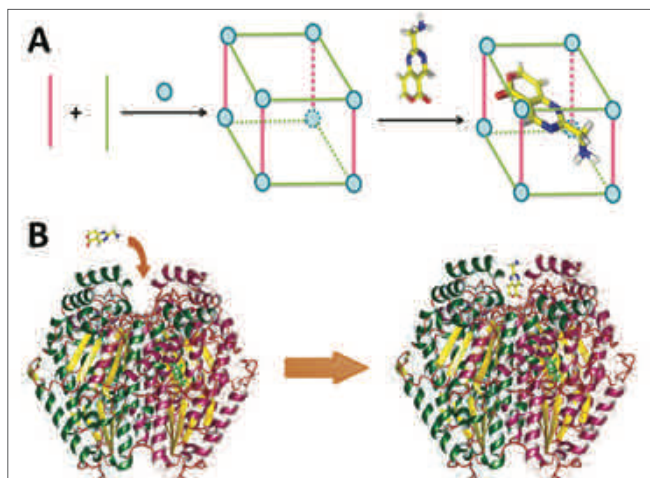


Fig. 1 - Esempio di A) auto-aggregazione di sub-unità a dare un sistema catalitico *host* in grado di legare efficacemente il substrato e B) di interazione superficiale estesa tra enzima e substrato

Lo sviluppo di catalizzatori omogenei ha raggiunto livelli molto sofisticati, ciononostante l'interazione superficiale tra questi ed i substrati che precede l'evento catalitico vero e proprio è molto inferiore rispetto a quella osservata negli enzimi. La domanda che quindi sorge è la seguente: come è possibile aumentare la superficie di contatto tra substrato e catalizzatori omogenei senza al contempo dover sostenere sforzi sintetici elevati? A questo scopo viene in soccorso la chimica supramolecolare e l'auto-assemblaggio di unità più semplici a dare strutture complesse auto-organizzate presenti in soluzione (Fig. 1), tutti fenomeni presenti nelle cellule, basti pensare alla struttura a doppio strato delle membrane cellulari, alla doppia elica del DNA, alle proteine con struttura quaternaria. È possibile quindi l'implementazione di interazioni supramolecolari nella tradizionale catalisi omogenea dando luogo alla cosiddetta catalisi supramolecolare che, negli ultimi anni, ha visto un forte sviluppo, con esempi eccellenti di accelerazioni in cui il sistema supramolecolare consentiva accelerazioni delle reazioni pari a un milione di volte rispetto alla reazione non catalizzata [3]. Esistono strutture molecolari molto facili da preparare che, in opportuni solventi, portano all'aggregazione ordinata a dare sistemi supramolecolari di dimensione nanometrica che possono essere utilizzati come nanoreattori in cui inserire sistemi catalitici omogenei al fine di migliorarne attività catalitica e/o la selettività di prodotto e di substrato, sfruttando al meglio l'effetto di compartimentalizzazione tra substrato e catalizzatore indotto dall'aggregazione. Nello specifico, a seconda del solvente, si possono impiegare agevolmente tensioattivi in acqua a dare aggregati micellari, oppure unità di resorcinarene in mezzo organico a dare una capsula esamerica in mezzo organico (Fig. 2). La presenza del sistema supramolecolare consente di allungare molto i tempi d'interazione tra substrato e catalizzatore. Ad esempio in soluzione i tempi di contatto tra molecole sono dell'ordine di 10^{-12} secondi mentre all'interno di sistemi supramolecolari, in virtù della presenza di forze intermolecolari, essi si allungano considerevolmente fino a 10^{-9} - 10^3 secondi, una durata sufficiente ad influenzare considerevolmente l'evento catalitico. Nel complesso il sistema supramolecolare si comporta come una seconda sfera di solvatazione della reazione in grado di influenzare sia l'ingresso che l'uscita di substrati e prodotti.

Catalisi in sistemi micellari

Nonostante lo studio della catalisi in acqua sia stato introdotto da alcuni decenni con esempi particolarmente importanti, quali l'idroformilazione del propene mediante il processo Ruhrchemie/Rhône-Poulenc, la scarsa solubilità della maggior

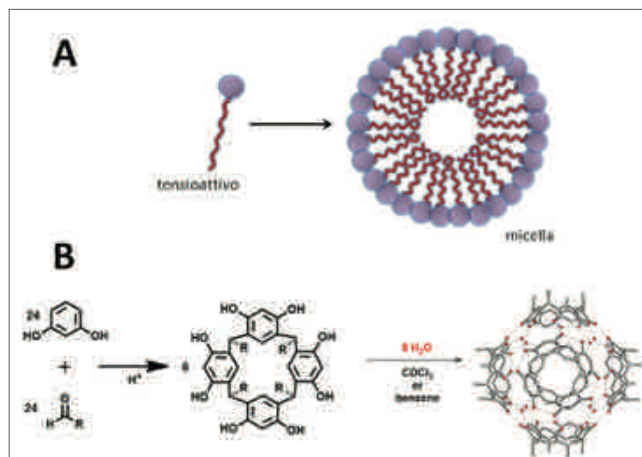


Fig. 2 - Esempi di semplici sistemi autoassemblanti per la modulazione dell'attività catalitica e della selettività di catalizzatori omogenei: sistemi micellari ottenuti mediante A) aggregazione di tensioattivi in acqua e B) auto-aggregazione di resorcin[4]arene in mezzo organico a dare una capsula esamerica

parte dei substrati organici in tale solvente ne ha fortemente limitato lo sviluppo. L'impiego di sistemi micellari in acqua ha avuto un forte impulso nell'ultimo decennio come semplice ed economica alternativa che permette di facilitare l'interazione tra substrati e catalizzatori in acqua quale solvente eco-compatibile, anche in un'ottica di scale-up industriale per la sintesi di principi attivi [4]. L'acqua infatti risulta il solvente ideale sia per aspetti legati all'impatto sull'uomo e sull'ambiente sia per i costi, basti considerare recenti contributi di diverse case farmaceutiche riguardanti i criteri di selezione dei solventi [5]. Le micelle sono sistemi nanometrici anisotropici caratterizzati da un elevato gradiente di polarità e dotati all'interno di maggiore ordine a livello molecolare, dato dal parziale allineamento delle catene idrofobiche. Questi aspetti stanno alla base del miglioramento dell'attività catalitica osservata per molte reazioni legata ad un effetto di compartimentalizzazione, oltre a miglioramenti significativi a livello di selettività di prodotto. In quest'ambito nell'ultimo decennio il nostro gruppo di ricerca ha messo a punto una serie di diverse reazioni di ossidazione stereoselettiva quali: ossidazioni di tioeteri a solfosidi, ossidazione di Baeyer-Villiger di chetoni ciclici meso e di risoluzione cinetica di ciclobutanoni, epossidazioni di alcheni terminali (Fig. 3). In particolare in tutti gli esempi mostrati è stato possibile effettuare un rapido screening di tensioattivi, confrontando attività catalitica e livello di stereoselezione con la medesima reazione condotta in solvente organico alla stessa temperatura e nelle stesse condizioni sperimentali. Ad esempio, per quanto concerne la reazione di solfossidazione del *p*-nitrofenil-tioanisolo la reazione in acqua con sodio dodecilsolfato quale tensioattivo ha permesso rese pari al 63%, rapporto solfossido:solfone di 90:1 ed ee 88%, mentre la stessa reazione in mezzo organico mostra resa 41%, 25:1 solfossido:solfone ed ee 26% [6]. Similmente per la reazione di Baeyer-Villiger nel caso dell'ossidazione del 4-propil-cicloesano la reazione in acqua e SDS mostra resa dell'8% ed ee 74%, mentre in solvente organico resa del 28% ed ee 35% (Fig. 3B) [7]. Per la reazione di epossidazione di 4-metil-pentene la resa in acqua con triton-X100 o in mezzo organico mostra valori invariati, mentre per quanto riguarda l'enantioselezione questa passa da 58% ee in mezzo organico a 84% in acqua e TritonX100 (Fig. 3C) [8].

Mediante indagine NMR è possibile ottenere maggiori informazioni circa l'interazione catalizzatore:micella, essenziale per la solubilizzazione del primo in mezzo acquoso. In particolare mediante indagine NMR bidimensionale di tipo NOESY e DOSY (esperimenti NMR di diffusione) si osserva come spesso complessi bis-cationici risultino maggiormente solubilizzati mediante micelle anioniche in cui il catalizzatore si comporta quale contro-catione sulla superficie, mentre per comples-

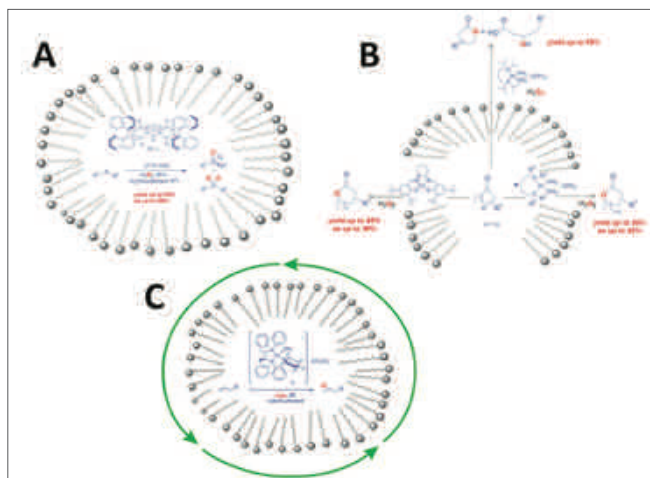


Fig. 3 - Esempi di reazioni di ossidazioni stereoselettive che beneficiano dell'impiego di mezzi acquosi micellari rispetto all'impiego di tradizionali solventi organici clorurati: A) reazione di solfossidazione di tioeteri; B) reazione di ossidazione di Baeyer-Villiger; C) reazione di epossidazione di alcheni terminali e possibile riciclo

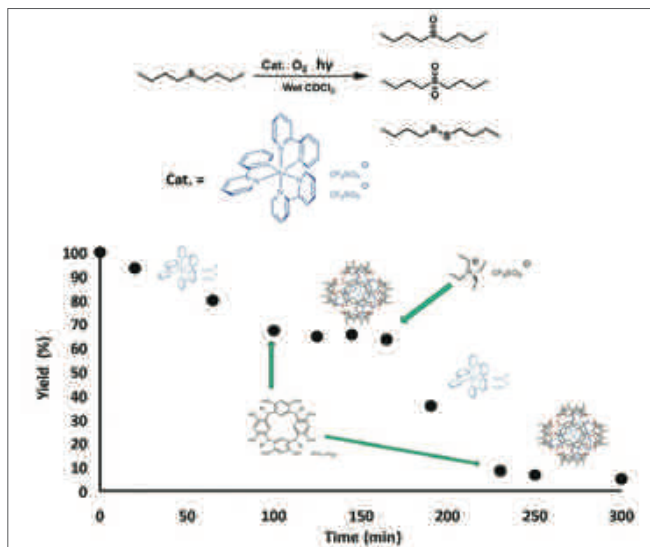


Fig. 4 - L'incapsulamento reversibile di un fotocatalizzatore di Ru(II) all'interno della capsula di resorcin[4]arene permette di modulare l'attività catalitica in reazioni di solfossidazione

so mono-cationici o caratterizzati da leganti più idrofobici si osserva la dissoluzione del complesso all'interno della micella nella porzione idrofobica della stessa. Altro aspetto particolarmente importante a favore dell'uso di sistemi micellari consiste nella possibilità di riciclare il sistema catalitico quando prodotti e reagenti sono sufficientemente idrofobici ed il catalizzatore cationico non risulta estraibile in mezzo apolare. Ad esempio nel caso della reazione di epossidazione stereoselettiva indicata in Fig. 3C è stato possibile riciclare il sistema catalitico per tre volte senza osservare significative variazioni né di attività catalitica né di stereoselezione. Effetti simili sono stati osservati in reazioni di idratazione di nitrili ed alchini [9] e nell'idroformilazione di alcheni [10].

Catalisi all'interno di capsule in mezzo organico

Il resorcin[4]arene può essere facilmente preparato in un unico passaggio sintetico per condensazione di quantità equimolari di resorcinolo e aldeidi alifatiche

(Fig. 2B). La reazione fornisce in resa elevata il solo prodotto ciclico tetramerico esclusivamente nella conformazione a cono con tutti i gruppi ossidrilici aromatici rivolti dallo stesso lato del macrociclo mentre le catene apolari che garantiscono la solubilizzazione in mezzo organico risultano tutte disposte sul bordo opposto del cono. La formazione spontanea di una capsula esamerica mediante formazione di 60 legami ad idrogeno tra 6 molecole di resorcinarene disposte come le facce di un cubo ed 8 molecole di acqua venne inizialmente dimostrata allo stato solido nel 1997. Successivamente, la medesima struttura a concentrazioni superiori al micro molare è stata dimostrata in soluzione, evidenziando come la cavità di diametro pari a circa 12 Å e volume pari a 1375 Å³ sia in grado di ospitare 6-8 molecole di solvente quali cloroformio o benzene o molecole cationiche stabilizzate all'interno della capsula particolarmente ricca di densità elettronica derivante dalle superfici aromatiche.

Tale sistema supramolecolare è stato sfruttato come nanoreattore in cui incapsulare catalizzatori organometallici osservando, ad esempio, la modulazione reversibile dell'attività catalitica. A titolo di esempio infatti è stato possibile impiegare la capsula per legare reversibilmente un noto fotocatalizzatore quale il [Ru(bpy)₃]²⁺ che in presenza di ossigeno molecolare ed irraggiamento visibile porta alla formazione di ossigeno di singoletto in grado di promuovere l'ossidazione di tioeteri ai corrispondenti solfossidi. Mediante successive aggiunte di capsula e di *guest* competitivo tetra-alchilammonio in grado di scalzare il complesso metallico dall'interno della cavità della capsula, è stato possibile modulare in maniera ON/OFF l'attività catalitica semplicemente variando la sfera di solvatazione del complesso mantenendo invariate tutte le altre condizioni sperimentali (Fig. 4) [11].

Alternativamente la capsula ha consentito anche modificazioni della selettività di prodotto e di reagente grazie a requisiti sterici impartiti dalla capsula stessa alle interazioni substrato-catalizzatore. Ad esempio, il complesso cationico di Au con legante carbenico mostrato in Fig. 5 è risultato incapsulabile quantitativamente in presenza di un equivalente di capsula. Mentre la reazione del catalizzatore con il 4-fenil-1-butino in presenza di tracce di acqua ha portato come prevedibile alla reazione di idratazione Markovnikov e formazione del corrispondente metilchetone, la reazione con il complesso incapsulato ha mostrato, oltre a questo prodotto, la formazione dell'atipica aldeide alifatica in seguito ad addizione *anti*-Markovnikov oltre ad un prodotto di ciclizzazione intramolecolare 1,2-diidronaftalene [12]. Allo stesso modo, il medesimo complesso ha permesso di selezionare alchini alifatici ciclici rispetto agli aciclici ed alchini aromatici rigidi più corti rispetto ad analoghi più lunghi sulla base di requisiti di co-incapsulamento dei substrati con il catalizzatore all'interno della capsula [13].

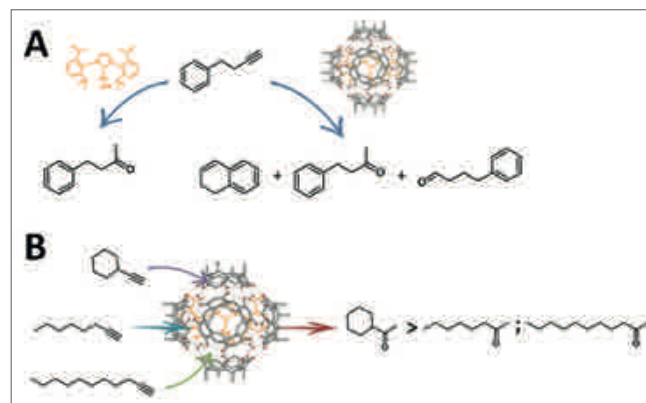


Fig. 5 - L'incapsulamento di un complesso organometallico di oro consente di modificare drasticamente A) la selettività di prodotto e B) di reagente per reazioni di idratazione di alchini terminali

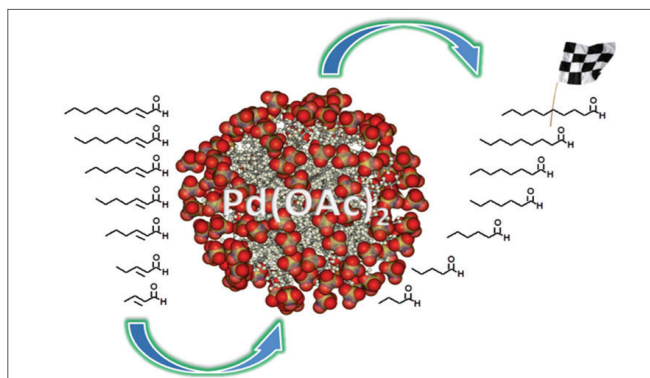


Fig. 6 - Esempio di selettività di substrato indotta da micelle in grado di stabilizzare nanoparticelle di palladio e selezionare substrati più lunghi ed idrofobici rispetto ad analoghi più corti ed idrofilici con differenze di reattività pari ad alcune centinaia di volte

Esempi di selettività di substrato all'interno di sistemi micellari o capsule auto-assemblate

La specifica solvatazione fornita da sistemi micellari in acqua o dalla capsula di resorcin[4]arene in mezzo organico consente di implementare dei fenomeni di riconoscimento che sono raramente riscontrabili nei tradizionali catalizzatori omogenei e che permettono la selezione dei reagenti sulla base delle loro proprietà, quali polarità e dimensione. Questi aspetti rappresentano un semplice esempio di mimesi della selettività di substrato che, in catalisi, è una delle specificità degli enzimi.

Ad esempio, in seguito ad un accurato screening di condizioni sperimentali è stato possibile mettere a punto dei sistemi catalitici in acqua in presenza di sodio dodecilsolfonato in grado di stabilizzare nanoparticelle di palladio ottenute per semplice dissoluzione di palladio acetato e successivo trattamento con idrogeno in flusso, le quali hanno mostrato ottime proprietà in reazioni di idrogenazione chemoselettiva di aldeidi α,β -insature alle corrispondenti aldeidi sature. In particolare, in esperimenti competitivi, si è osservato come la reazione di idrogenazione di una miscela di sette aldeidi insature da crotonaldeide fino a *trans*-decen-2-ale porti in mezzo organico ad un aumento di velocità maggiore di tre volte per il substrato più corto rispetto al più lungo, mentre nel mezzo micellare, basato sull'impiego del sodio dodecilsolfonato in acqua, la reattività di substrato si inverte a favore del substrato lungo, che reagisce trecento volte più velocemente del substrato corto (Fig. 6) [14].

Alternativamente, utilizzando la capsula esamerica di resorcin[4]arene è stato possibile selezionare substrati corti rispetto a substrati più lunghi sfruttando lo spazio ridotto disponibile all'interno della capsula in reazioni di sintesi di ammidi mediante da tipici agenti condensanti quali le carbodiimmidi. In particolare l'agente condensante 1-etil-3-(3-dimetilamminopropil)carbodiimide (EDC) in forma cationica risulta incapsulato quantitativamente all'interno della capsula esamerica. Lo spazio residuo presente all'interno della capsula permette la selezione di coppie di reagenti ammina ed acido di dimensioni minori (Fig. 7). Infatti, la reazione tra butilammina ed ottilammina con acido esanoico e dodecanoico con EDC liberi in soluzione mostra rese simili nell'intervallo 15-28% per le quattro possibili ammidi. Al contrario, in presenza della capsula di resorcin[4]arene la reazione favorisce notevolmente l'ammido più corta ottenuta con resa pari al 50% mentre la più lunga con resa pari solo al 4% [15].

Conclusioni

Semplici sistemi supramolecolari autoassemblati operanti sia in solvente acquoso che organico permettono di operare in qualità di nanoreattori, all'interno dei quali condurre reazioni di catalisi omogenea sfruttando le interazioni supra-

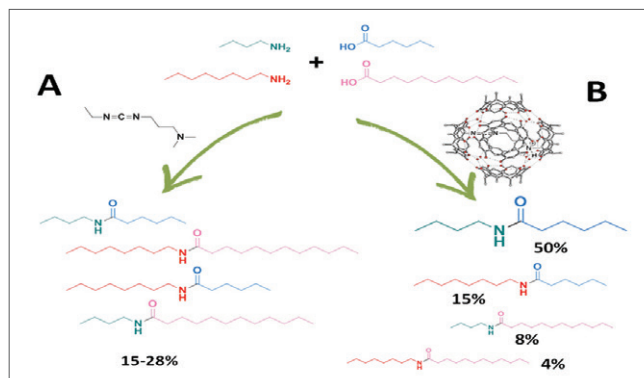


Fig. 7 - Per la reazione di condensazione tra due ammine e due acidi mediata dall'EDC si osserva come A) in assenza del nano-reattore le quattro possibili ammidi vengono ottenute con rese tra loro paragonabili, B) in presenza della capsula che ospita l'EDC la formazione dell'aldeide ottenuta tra l'acido e l'ammina più piccoli risulta fortemente favorita

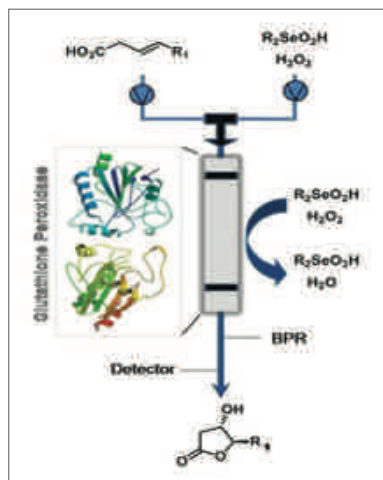
molecolari con tali aggregati al fine di migliorare l'attività catalitica e la riciclabilità dei sistemi. Tale approccio, che non richiede sintesi elaborate né procedure di difficile esecuzione, rappresenta un interessante anello di collegamento con la catalisi enzimatica a cui si ispira e con la quale condivide molti aspetti e vantaggi. Esso ha già dimostrato[4], ad esempio nella sintesi di principi attivi di farmaci su una scala multi-kg, di non avere soltanto vantaggi dal punto di vista ambientale, ma anche di prospettiva economica e di produttività, riducendo l'uso di solventi organici e di acqua, impiegando condizioni di reazione più blande, migliorando le rese e la gestione dei processi e riducendo i costi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Adams, *Top. Catal.*, 2009, **52**, 924.
- [2] http://www.nacatsoc.org/edu_catalysis.asp, J. Armor (Ed.), North American Catalysis Society.
- [3] C.J. Hastings *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 6938.
- [4] F. Gallou *et al.*, *Green Chem.*, 2016, **18**, 14.
- [5] a) P.J. Jessop, *Green Chem.*, 2011, **13**, 1391; b) R.K. Henderson *et al.*, *Green Chem.*, 2011, **13**, 854; b) D. Prat *et al.*, *Green Chem.*, 2014, **16**, 4546; c) H.E. Eastman *et al.*, *Aldrichimica ACTA*, 2015, **48**, 51.
- [6] A. Scarso, G. Strukul, *Adv. Synth. Catal.*, 2005, **347**, 1227.
- [7] A. Cavarzan *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 7930.
- [8] M. Colladon, A. Scarso, G. Strukul, *Adv. Synth. Catal.*, 2007, **349**, 797.
- [9] a) F. Trentin *et al.*, *Adv. Synth. Catal.*, 2012, **354**, 1095; b) A. Cavarzan, A. Scarso, G. Strukul, *Green Chem.*, 2010, **5**, 790.
- [10] M. Gottardo *et al.*, *Adv. Synth. Catal.*, 2010, **352**, 2251.
- [11] G. Bianchini *et al.*, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 12082.
- [12] A. Cavarzan *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 2848.
- [13] A. Cavarzan *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2013, **3**, 2898.
- [14] G. La Sorella *et al.*, *ChemCatChem*, 2014, **6**, 1575.
- [15] S. Giust *et al.*, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 1658.

Supramolecular Nanoreactors in Homogeneous Catalysis

Simple self-assembling systems like the aggregation of surfactants in water or the hydrogen bonding between resorcin[4]arene units leading to a hexameric capsule in organic solvents enable the formation of efficient nanoreactors that can host homogeneous catalysts leading to marked increase in yields, product and substrate selectivity as well as catalyst recycling. Moreover, such systems represents simple enzyme mimics.



SINTESI IN FLUSSO ‘BIO-LOGICO’

Grazie ad un approccio multidisciplinare, nuove tecnologie emergenti come i sintetizzatori a flusso continuo hanno permesso lo sviluppo di sintesi più sicure e green a costi più bassi ed alta produttività. Ispirandoci alla natura, in questo lavoro abbiamo riprodotto il processo ossidativo catalizzato dalla glutazione perossidasi in un sistema ‘bio-logico’ in flusso.

Nel corso dell'ultimo secolo, la sintesi chimica ha vissuto una continua evoluzione nello sviluppo di nuove reazioni e nell'applicazione di metodologie sintetiche avanzate [1]. In questo contesto, i risultati ottenuti hanno arricchito la conoscenza della reattività di strutture chimiche complesse, permettendo la delucidazione di meccanismi alla base di sistemi biologici e, soprattutto, l'accesso a (quasi) qualsiasi struttura chimica, inimmaginabile fino a qualche anno fa. Sebbene la capacità di preparare nuove entità chimiche sia migliorata notevolmente negli anni, l'efficienza con cui vengono condotte le trasformazioni sintetiche necessita di ulteriori sforzi scientifici, risorse economiche e capitale intellettuale. Infatti, da una parte si producono ancora significative quantità di materiale di scarto con la produzione di tonnellate di rifiuti da gestire e mettere in sicurezza, dall'altra si impiega forza lavoro altamente qualificata e specializzata anche quando le attività da svolgere sono semplici, tediose e ripetitive. Analogamente, l'ottimizzazione, la purificazione e l'analisi delle reazioni sono spesso operazioni costose e lunghe, ciò provoca il rallentamento del percorso progettuale che porta al raggiungimento degli obiettivi prefissati. Anche per queste ragioni, negli ultimi anni, il chimico impegnato nel settore farmaceutico e di processo, sia in ambito accademico che industriale, è stato chiamato ad un significativo cambiamento sia di mentalità che nel modo di affrontare le problematiche sintetiche adottando un approccio sempre più interdisciplinare e caratterizzato da alta innovazione. A tal proposito, l'avvento e l'impiego di nuove metodologie, le cosiddette ‘enabling technologies’, hanno ampliato il campo di applicazione, consentendo un accesso più facile alle principali trasformazioni chimiche, in precedenza difficili o addirittura impossibili da attuare a causa delle restrizioni imposte dagli standard di sicurezza, dalle tempistiche e dai costi.

Tra questi sistemi, una tecnologia emergente che sta rivoluzionando il settore della chimica farmaceutica e sintetica nel processo di ‘drug discovery’ è la chimica in flusso [2-5]. Questa metodologia prevede che substrati, reagenti e solventi siano continuamente processati in un reattore così che il composto risultante sia prodotto in continuo. Nella fase di ottimizzazione dei passaggi sintetici, le condizioni di reazione ed i parametri sperimentali possono essere modificati indipendentemente, in maniera automatizzata e

con elevata precisione anche in condizioni supercritiche. Tra gli altri vantaggi, la chimica in flusso garantisce una buona riproducibilità e scalabilità dei processi sintetici in piena sicurezza. Inoltre, i composti generati possono essere lavorati e purificati in linea e i vari passaggi sintetici possono essere condotti in maniera telescopica così da eseguire l'intera sequenza sintetica in un flusso continuo. Recentemente, le potenzialità associate all'impiego della tecnologia in flusso sono state sfruttate per sviluppare nuovi protocolli di sintesi più robusti ed affidabili per la costruzione di librerie di composti per campagne di screening [6], così come per la produzione in larga scala di composti biologicamente attivi [7], di intermedi di processo difficili da realizzare e di farmaci in commercio [8, 9]. Inoltre,

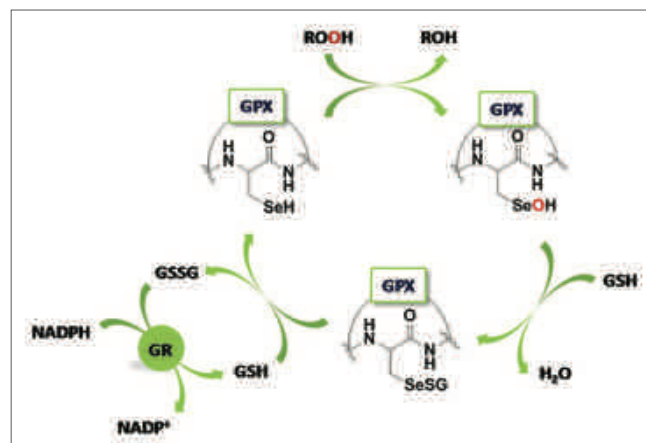


Fig. 1 - Meccanismo catalitico operato dalla GPx

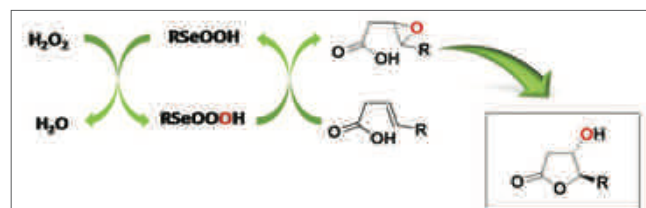


Fig. 2 - Meccanismo catalitico GPx-mimetico

Questo articolo è tratto dall'intervento presentato al convegno WSeS-4, svoltosi a Perugia dal 20 al 21 aprile 2015

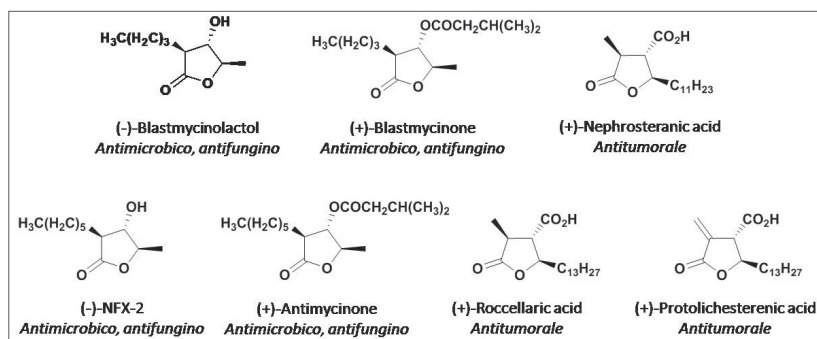


Fig. 3 - γ -Butirrolattoni naturali biologicamente attivi

la definizione dei principi della 'green sustainable chemistry' ha fortemente promosso la ricerca di metodiche che sfruttano l'impiego di catalizzatori sia in fase omogenea che eterogenea per ridurre i costi e la produzione di scarti, aumentando al tempo stesso la resa e il grado di chemo-, regio- e stereoselettività di una reazione.

Nell'ambito del gruppo multidisciplinare 'SeS-Redox and Catalysis', tra le varie attività, sono state integrate competenze nella chimica in flusso con la catalisi promossa da composti selenorganici. In particolare, prendendo ispirazione dall'ormai riconosciuto ruolo del selenio quale micronutriente nel corpo umano [10], dalla sua presenza come eteroatomo nell'amminoacido naturale seleno-cisteina e dal meccanismo catalitico di seleno-enzimi quali le glutazione perossidasi (GPx) [11], si è deciso di studiare la possibilità di mimarne l'attività attraverso una catalisi 'bio-logica' [12] basata sull'impiego di nuovi reagenti seleno-organici in flusso. È noto infatti che il selenolo presente nella seleno-cisteina della triade catalitica delle GPx, neutralizza i perossidi formando i corrispondenti alcoli ed ossidandosi a sua volta ad acido seleninico (Fig. 1). Tale intermedio reagisce in maniera sequenziale con due molecole di glutazione ridotto (GSH) per dare il selenilsolfuro ed il selenolo. Il glutazione ossidato (GS-SG) viene quindi ripristinato in forma ridotta grazie all'azione del sistema glutazione reduttasi (GR)-NADPH [13]. Questo meccanismo enzimatico è stato quindi riprodotto in laboratorio impiegando acidi seleninici come specie catalitiche in presenza di acqua ossigenata come co-ossidante per la generazione dell'acido perseleninico, la specie reattiva ossidante. Il trasferimento dell'ossigeno da parte della specie catalitica al doppio legame dell'acido alchenoico scelto come substrato modello porta alla formazione di un intermedio epossidico, il quale subisce un attacco nucleofilo intramolecolare (Fig. 2).

Il nucleo γ -butirrolattone così ottenuto costituisce un motivo strutturale privilegiato largamente diffuso in composti di origine naturale con attività biologica come il (-)-blastmycinolactol, il (+)-blastmycinone e il (+)-antimycinone (Fig. 3). Inoltre, i sistemi β -idrossi- γ -butirrolattone sono stati variamente usati come 'chiral building block' per la sintesi enantioselectiva di prodotti naturali di alto interesse farmaceutico [14].

La reazione modello è stata studiata in una piattaforma chimica in flusso continuo dotata di un modulo di pompaggio equipaggiato con pompe HPLC, di un sistema di iniezione a sei vie, un modulo di reazione che accoglie un mesoreattore a bobina, un detector, un regolatore di pressione e un collettore di frazioni. Il tutto è stato associato ad un sistema di automazione gestito da un software. La soluzione acquosa di acido seleninico ed acqua ossigenata viene quindi pompata e fatta incontrare per mezzo di una giunzione a T con una soluzione organica di acetato di etile in cui è presente il substrato acido alchenoico (Fig. 4). La miscela risultante viene quindi flussata nel reattore posto alla temperatura di 25 °C.

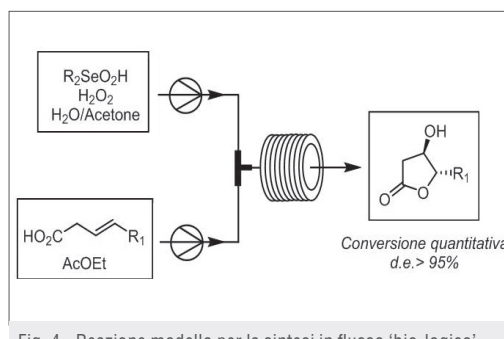


Fig. 4 - Reazione modello per la sintesi in flusso 'bio-logica' di β -idrossi- γ -butirrolattoni

L'intero processo ottimizzato ha permesso di ottenere il lattone desiderato in resa pressoché quantitativa, con un'elevata diastereoselettività e tempi di reazione ridotti di circa dieci volte rispetto alle condizioni adottate in 'batch'. Inoltre, l'impiego di quantità catalitiche di acido seleninico a temperatura ambiente, l'utilizzo di un co-ossidante non tossico che genera una molecola di acqua come unico sotto-prodotto, l'impiego di un sistema solvente bifasico eco-compatibile combinati alla 'atom economy' costituiscono i punti di forza di questa nuova metodologia sintetica ecosostenibile. Incoraggiati da questi risultati preliminari, lo studio che è attualmente in corso nel gruppo di ricerca coordinato dal prof. Antimo Gioiello presso il 'Laboratory of Medicinal and Advanced Synthetic Chemistry (Lab MASC)' del dipartimento di Scienze Farmaceutiche dell'Università di Perugia, è stato indirizzato verso l'ottimizzazione del protocollo sintetico anche attraverso un sistema di purificazione in linea la cui versatilità ed efficienza sarà provata su diversi substrati per generare una libreria focalizzata sul nucleo γ -butirrolattone in maniera diastereoselettiva e con buone rese complessive.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S.V. Ley *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 3449.
- [2] M. Baumann *et al.*, *Mol. Div.*, 2011, **15**, 613.
- [3] J.C. Pastre *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 8849.
- [4] C. Wiles *et al.*, *Green Chem.*, 2012, **14**, 38.
- [5] J. Wegner *et al.*, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 4583.
- [6] A. Gioiello *et al.*, *ACS Comb. Sci.*, 2013, **15**, 253.
- [7] P. Filippini *et al.*, *Org. Process Res. Dev.*, 2014, **18**, 1345.
- [8] F. Lévesque *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 1706.
- [9] T. Tsubogo *et al.*, *Nature*, 2015, **520**, 329.
- [10] K. Schwarz *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 3292.
- [11] L. Flohè *et al.*, *FEBS Lett.*, 1973, **32**, 132.
- [12] C. Tidei, C. Santi, "Bio-Logic" Catalysis: New Bioinspired Catalytic Reactions from Organoselenium Chemistry: Between Synthesis and Biochemistry, Bentham, 2014.
- [13] C. Santi *et al.*, *Curr. Chem. Biol.*, 2013, **7**, 25.
- [14] R.B. Chhor *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2003, **9**, 260.

Bio-Logical' Flow Synthesis

Facilitating by a multidisciplinary approach, new enabling technologies as flow synthesizers have found application in the development of safer and greener synthesis at lower costs and high productivity. Taken inspiration from nature, we have translated the oxidative pathway of glutathione peroxidase into a 'bio-logical' flow system.

ProLab

il Lims integrato... sempre



LABORATORIO CONTROLLO QUALITA'
RICERCA E SVILUPPO

GESTIONE PRODUZIONI e RINTRACCIABILITA' di FILIERA

PRODUZIONE CHIMICA E MANUFATTURIERA

PRODUZIONE AGROALIMENTARE

INTEGRAZIONE CON ALTRI SOFTWARE
(ERP, MRP, Amministrativi, ecc)

contattaci per una demo!

open.co 

www.openco.it - info@openco.it



STABILITY OF POLYMER SOLAR CELLS: A CHEMICAL APPROACH

Polymer solar cells are almost ready to emerge as a viable technology for commercial applications: the efficiencies are constantly growing and new manufacturing methods are cutting the prices down. The stability of these devices seems to be the next big issue to solve. In recent years researchers made great efforts to study and understand the degradative mechanisms of the polymeric materials used for these applications. We can treasure these insights to try to design more stable polymers for photovoltaics.



Polymer solar cells produced by Belectric OPV installed in the German pavilion in EXPO Milan (photo courtesy of Adele Mucci)

Production of electricity from solar energy is becoming more and more diffuse, and Italy is playing a leading role: in 2014 the country covered the 7.9% of its electrical internal demand by photovoltaic solar cells, which places it at first place worldwide in this ranking. Solar cells made from crystalline silicon are still covering almost the totality of the market share, but researchers are trying very hard to develop new technologies capable of surpassing the intrinsic limitations of the silicon solar cells.

One of the most discussed technologies is the one known under the label of polymer solar cells (PSCs). These cells are characterized by complex architectures, and can be differentiated by a great variety of materials and structural parameters, but they all have in common the presence

of a conjugated, small band-gap polymer in their active layer. A large variety of polymer families has been used in these devices, for example poly(*p*-phenylene)vinylenes, polythiophenes, polyfluorenes, etc. These polymers can all absorb a solar photon and generate an exciton, which can then dissociate to give an electrical current.

The most common architecture for PSC is known as “bulk-heterojunction”. In these devices the active layer is composed of a blend of an electron-donor (the polymer, for example poly-3-hexylthiophene, P3HT) and an electron-acceptor (the most used one is the phenyl-C61-butyric acid methyl ester, PCBM), mixed in a finely interpenetrating matrix so that the interface is large and the efficiency of the charge separation enhanced (Fig. 1).

The great advantages of such a technology, compared to the silicon based cells, are the low cost of the materials, their flexibility, the ease of processability and the independence from limited resources. Unfortunately, it has two major drawbacks that researchers are having a hard time to surpass. The first is efficiency, especially if compared to the more traditional silicon solar cells. The highest quantum efficiency reported so far for single layer bulk-heterojunction polymer solar cells is around 10% [1], which is still quite far away from the 25% of its silicon counterpart. Even if the gap between the two efficiency is still enormous, it is also true that PSC do not have necessarily to compete for the same applications than the silicon solar cells: their field of applications is much larger than the one of the inorganic cells thanks to their flexibility and low weight.

The second and maybe major problem of the PSC is their stability. While silicon solar cells are perfectly capable of surpassing 20 years of field use, PSC have still to demonstrate 10 years stability, even on the laboratory bench. Until few years ago, the attention of the researchers was completely focused on the efficiency of the cells, but now the efficiencies have already reached market feasibility and the stability problem is becoming more and more studied. The “International Summit on Organic

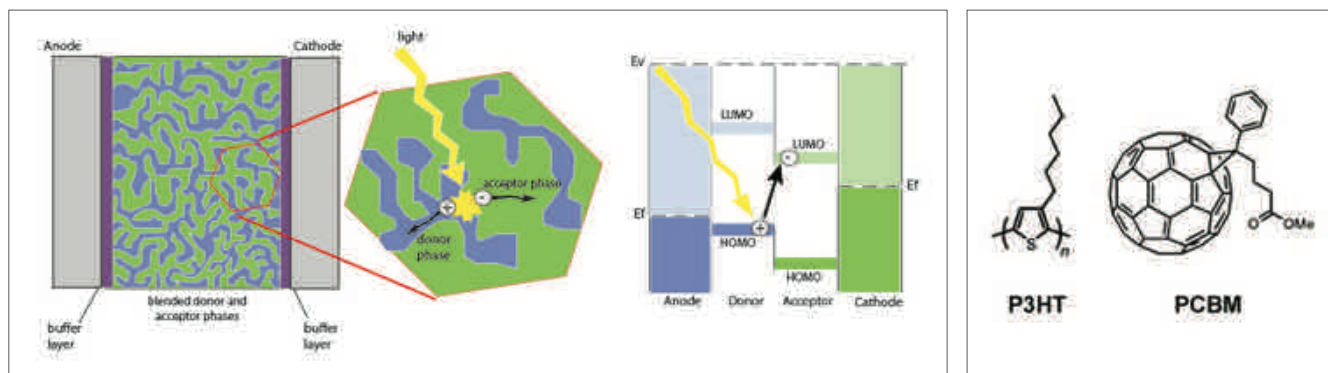


Fig. 1 - a) Scheme of the structure of a bulk-heterojunction solar cell, with energy levels diagram to show the charge separation; b) the molecular structures of P3HT and PCBM

Photovoltaic Stability” (ISOS), that has reached its 8th edition this year, is an example of the recent efforts to investigate and improve stability of Organic PhotoVoltaics (OPV), establishing standard testing protocols and initiating focused research on organic solar cell degradation.

When talking of PSC, we can differentiate between two kind of instabilities: extrinsic and intrinsic. Extrinsic instability can be common to different solar cells technologies, and is related to the degradation of the device as a whole (corrosion, fouling, etc.). Intrinsic instability relates to the properties of the specific materials (and of their assemblies) used in the solar cell, and can be again differentiated between chemical or physical degradation (for example, photo-oxidation of the polymer vs. phase segregation of the donor-acceptor blend).

As chemists, our interest is directed towards the chemical processes that drive the degradation of the active polymers: by understanding how they work we can then find a way to block them or avoid them altogether. A big amount of work has been put in this field by the research community, and nowadays there is a fairly good understanding of what are the most common degradation pathways for these polymers.

The fact that the first and most important degradation reaction for these polymers is photo-oxidation is extremely ironic, since these materials are purposely made to be irradiated with the strongest possible amount of light. In the early days of research on organic photovoltaics, it was immediately clear that there was a crucial problem with the stability of the ether substituted poly-phenylenevinylene (PPV) polymers that were used at the time as the “workhorse” materials. The photochemical degradation of this type of polymers has been studied by Chambon *et al.* [2], in a paper where they recognized two main reactive sites on the polymer that could give stability problems: the first one being the side chains on the aromatic ring and the second one being the double bond of the backbone itself. It was later found that these processes are due to the formation of

a radical cation of the polymer [3], formed by a photo-induced electronic transfer between the excited polymer and an oxygen molecule (Fig. 2). The presence of the radical cation then initiates a chain oxidation process by fixation of molecular oxygen or by reaction with a superoxide oxygen anion formed during the radical formation. The result is the extraction of a hydrogen atom at the α -position of the ether moiety that propagates the chain oxidative reaction.

After the realization of the excessive instability of the substituted PPVs, the attention of the community shifted on a different polymer, luckily much more stable: several studies have been done using (P3HT) as the model molecule. P3HT has become with time the standard of organic photovoltaics: it is the most used conjugated polymer and it is commonly taken as the stone of paragon for new materials. Manceau *et al.* demonstrated that the light-excited P3HT interacts with an oxygen molecule to give a side-chain oxidation reaction, with the formation of an hydroperoxide at the benzylic position [4]. This extremely reactive species can then dissociate, due to light or heat, with the formation of radicals, which can attack the main backbone of the polymer, breaking the π -conjugation. The photooxidation mechanism is extremely similar to the one of the PPVs, but the process is considerably slower.

In another study [5] this photo-oxidative instability was investigated on a wider range of polymers, chosen among the new class of low-band gap donor materials. These polymers have been largely studied in recent years because they are characterized by large absorption ranges of the solar spectrum, that boosts their efficiency in PSCs. They are made by electron-rich and electron-poor monomers in an alternating chain; in this way, there is a push-pull effect that increases electron delocalization along the chain and lowers the band-gap. The results of the study highlight some interesting “general rules” when it comes to the stability to photo-oxidation, and a general stability scale for some of the most

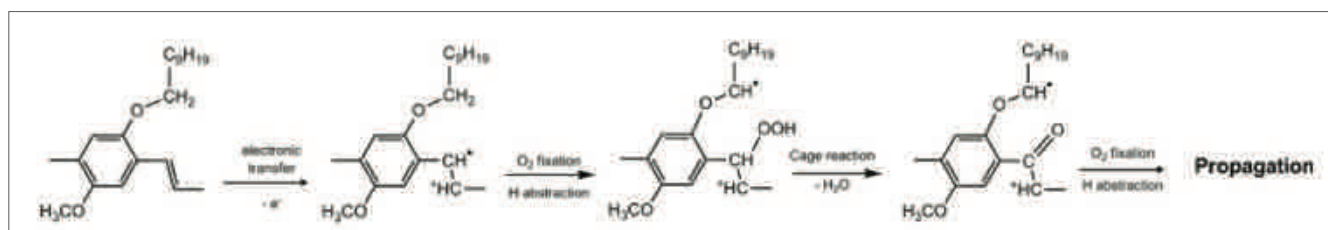


Fig. 2 - Mechanism of the formation and propagation of the radical cation of the PPV. Reprinted with permission from S. Chambon *et al.* [3] (Copyright 2009 Wiley)

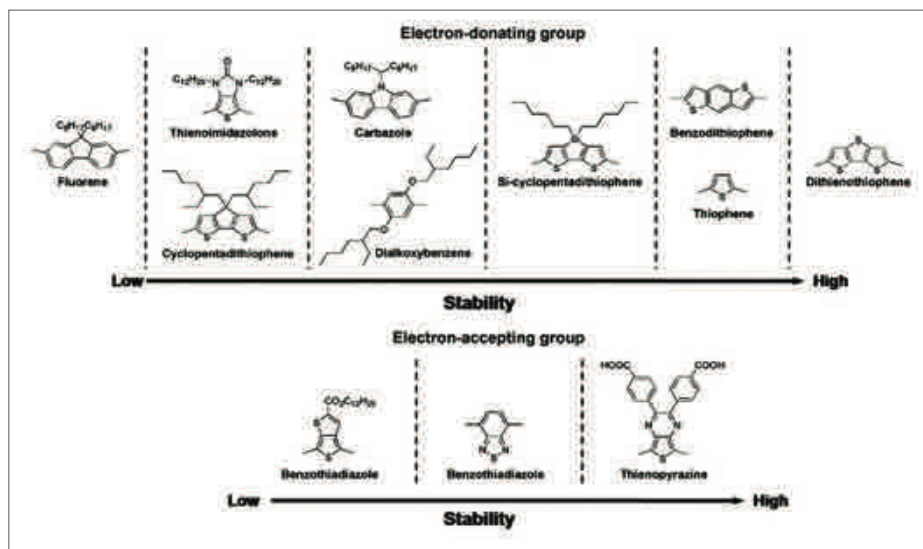


Fig. 3 - Scale of stability for both electron-donor and electron-acceptor common monomers in low-band gap polymers. Reprinted with permission from M. Manceau *et al.* [5] (Copyright 2011 Royal Society of Chemistry)

commonly used monomers (Fig. 3). To obtain these data, the researchers prepared different series of polymers using a combinatorial approach, and then recorded UV-vis spectra of the different films at time intervals during the degradation process. They then extrapolate the relative effect on the rate of photo-degradation of each different monomer.

The study confirms that the side-chain is a weak spot in the stability of the material, since the most stable monomers are the ones without any substituent. Another confirmation of the degradative mechanism can be found considering the low stability of the monomer in the presence of quaternary carbons, which is consistent with the oxidizability scale. It also appears that aromatic polycyclic units help increasing the stability of the polymer.

Side chains, even if they are the main problem for the long term stability, are an important part of these polymers, necessary to impart solubility, thus granting an easy method of process (which is one of the strong point of this technology). Various research groups have thus studied differently functionalized monomers to try to assess a stability scale for the side chain. For example, a study [6] by Xia *et al.* showed the photo-oxidative stability is enhanced by changing the side chain on the acceptor monomer thieno[3,4-b]pyrazine in a scale that goes from -H<-methyl<-octyl<-phenyl. It is very interesting to note that this reflects perfectly the reactivity scale of the radical.

A recent study [7] highlighted the exceptional chemical stability of oxy-alkyl side chains bound to an aromatic group. Since oxygen atoms bound to alkyl carbons were known to reduce the stability towards photo-oxidation, oxygen bearing side chains were discarded in the design of new conjugated polymers. However, after ab-initio calculations, it was unexpectedly found that it is the relative position of the oxygen atom in the side chain that matters. If the oxygen atom is directly bound to the aromatic moiety, its electronegativity can hinder the electronic delocalization on the aromatic ring, rising the energy for radical formation.

Another possible strategy to solve the problem of the side chains was suggested by Liu *et al.* [8], by the introduction of a thermocleavable group on a polythiophene. In this manner the polymer is soluble and

can be casted with ease, and a thermal treatment at 300 °C cleaves the side chain leaving behind a native polythiophene. Polymers produced with this methodology showed an unprecedented stability towards oxygen [9] in working solar cells.

Given that side chains are the main weak spot, what other structural parameters can play a role in the stability of conjugated polymers? One example is the presence of heteroatoms in the ring structure.

Recently a lot of attention was drawn by the high efficiencies shown by solar cells employing Si-PCPDTBT polymer (Fig. 4) as the active layer, where the silicon atom in the fused ring structure helps increasing the crystallinity of the polymer film compared to PCPDTBT. A stability study on this two polymers was conducted by Aygül *et al.* [10], and they showed that the degradation behavior is strongly dependent on the

bridging atom. While the C-bridged polymer is having a constant degradation rate due to photo-oxidation, the Si-bridged one is showing a degradation rate with two different components, the first much faster than the second. Analysis of XPS spectra of the two polymers shows that the two different rates of the Si-PCPDTBT are two different reactions: the fast reaction rate is characterized by the oxidation of the silicon atom, while the slow second rate is related to the oxidation of the polymer backbone. The higher stability of Si-PCPDTBT is then explained claiming an oxygen scavenging role for the silicon atom, thus protecting the backbone.

In another paper, Fraga Dominguez *et al.* [11] study this reaction mechanism in detail, proposing a mechanism of the evolution of the degradation reaction for the Si-bridged polymer (Fig. 5). Again, the weak point appears to be the presence of the side chains, and the tertiary carbon atom is where the chain reaction starts. From here, the degradation continues in the two polymers following very similar paths, until the radical reaches the bridging atom. Here, based on DFT calculations, they show that the radical is strongly localized on the silicon atom and does not move towards the thiophene ring, as opposed to what happens in the other polymer, where this delocalization is more favorable. This claim is also supported by experimental data, where they show that the absorption spectra of the Si-PCPDTBT is less influenced by the photo-oxidation, implying a preservation of the conjugated structure of the polymer backbone.

Not only the structure of the backbone but also the length of the polymer chains plays a crucial factor for the stability of the PSCs. Kong *et al.* [12]

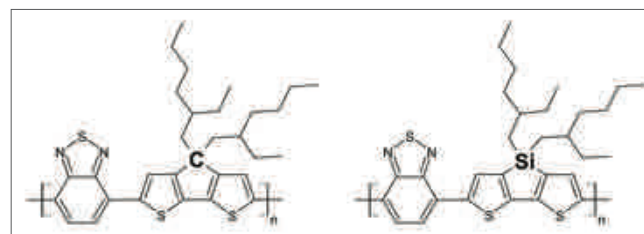


Fig. 4 - Structure of PCPDTBT and Si-PCPDTBT

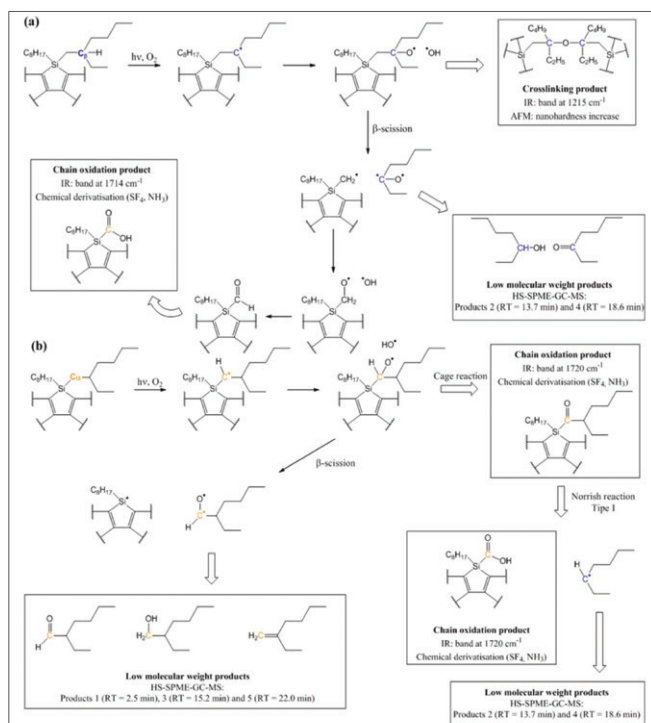


Fig. 5 - Mechanism of photooxidation of Si-PCPDTBT. Reprinted with permission from I. Fraga Domínguez *et al.* [11] (Copyright 2015 American Chemical Society)

show in a recent work that, exploiting a differential solvent extraction at various temperatures, they were able to separate an almost unimodal distribution of high molecular weight polymer chains. Devices prepared with only this high weight component showed a dramatic increase in both efficiency and stability when compared to the devices prepared with the non-purified polymer. The researchers claim that the reason for this behavior is a lower concentration of traps in the material (a trap is an energy state in the band gap, usually created by a light-induced reaction, that can help recombination of the exciton and thus decrease the efficiency), allowing for a reduced “burn-in” loss. Namely, the “burn-in” is the loss in efficiency that PSCs experience in the first few hours of working time under light exposure, and it has been related [13] to the reactions occurring between impurities in the polymer or the chain ends with oxygen trapped in the polymer film.

The same effect in reducing the burn-in loss is seen when looking at the difference in crystallinity of similar polymers [14]. For example, the burn-in loss for a device built using a regio-random or a regio-regular P3HT is respectively 12.4% and 5.5% after 60 hours of illumination, and the main difference between the two polymers is their aggregation state, which is amorphous for the former and crystalline for the latter. From the measurement carried out on these materials, Heumueller *et al.* show that the presence of light-induced traps is common between the two polymers, but that the highly crystalline one is more resistant to their influence. They claim that this behavior is due to the increased charge separation efficiency in the crystalline material: since there is a driving force for the charges to leave the amorphous region and migrate into the crystalline phase, and since electron and holes will occupy respectively the polymer and the fullerene phase, the charges have a minor probability to recom-

bine. On the contrary, in the amorphous material the active layer is made mostly of mixed phase, and the charges will have an increased probability of recombination. The hypothesis is that this charge separation in the crystalline material helps avoiding the traps-induced recombination, but this mechanism is still under investigation.

None the less, it is clear that even more stable, optimized materials will still be inherently sensitive to oxygen and water. The ultimate strategy to preserve the efficiency of these PSCs during their lifetime is to use an encapsulation barrier, but this can prove problematic. The need to maintain the flexibility of the device, which is one of the main selling point of this technology, limits the possible materials that can be used and, of course, the encapsulation needs also to be transparent and cheap. To the present day, encapsulation is the most costly part of the whole production process of commercial OPVs, and these are still far from being able to work without it.

However, even if there is still a long way to go before arriving to stable PSCs, we have to remember that lifetimes came a long way from the start of this technology, jumping from minutes-long functioning devices to bench lifetimes of years in just a decade of research. Now that the attention on this subject is very high, it is feasible that development will accelerate. Maybe we are closer than we think to significant market applications.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Z. He *et al.*, *Nat. Photonics*, 2015, **9**, 174.
- [2] S. Chambon *et al.*, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2007, **45**, 317.
- [3] S. Chambon *et al.*, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2009, **47**, 6044.
- [4] M. Manceau *et al.*, *Polym. Degrad. Stab.*, 2009, **94**, 898.
- [5] M. Manceau *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 4132.
- [6] Y. Xia *et al.*, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, 2011, **49**, 2969.
- [7] H.S. Silva *et al.*, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 54919.
- [8] J. Liu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 9486.
- [9] F.C. Krebs *et al.*, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 2007, **15**, 697.
- [10] U. Aygül *et al.*, *ChemPhysChem*, 2015, **16**, 428.
- [11] I. Fraga Domínguez *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 2166.
- [12] J. Kong *et al.*, *Nat. Commun.*, 2014, **5**.
- [13] C.H. Peters *et al.*, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 663.
- [14] T. Heumueller *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 2974.

Stabilità delle celle solari polimeriche: un approccio chimico

Le celle solari polimeriche sono molto vicine a diventare una tecnologia appetibile per applicazioni commerciali: le efficienze di conversione sono costantemente in crescita e nuovi metodi di produzione stanno riducendo drasticamente i costi dei dispositivi. L'ultima criticità da risolvere è il tempo di vita delle celle in condizioni di uso reale, ancora troppo corto se paragonato con le celle a base di silicio. Negli ultimi anni i ricercatori hanno dedicato molte attenzioni allo studio e alla comprensione dei meccanismi degradativi dei materiali polimerici utilizzati in queste celle solari. Partendo dai risultati ottenuti dalla comunità scientifica, si possono dedurre alcune linee guida generali per il design di materiali più stabili per il fotovoltaico.

We measure it.



Offerta speciale:
Licenza Cloud
Advanced gratuita
con allarme SMS.

Risparmia tempo migliorando l'efficienza!

Testo Saveris 2 è un data logger WiFi Cloud-based. Ideale per monitorare h24 i parametri più critici.

- Report automatici totalmente in formato digitale
- Dati sempre aggiornati e consultabili ovunque
- Allarmi programmabili con invio tramite e-mail e/o SMS

www.testo.it

ISMEC 2015 AND 8TH EDITION OF PULIDORI AWARD

The meeting was focused on different aspects of the study and application of the thermodynamics of complexes in the fields of Analytical, Biomedical, Environmental, Inorganic and Physical Chemistry.

The 2015 edition of the International Symposium on Metal Complexes (Ismec 2015) (<http://ismec2015.chem.uni.wroc.pl/>), took place in Wrocław, Poland, from the 24th to 28th of June 2015. The Ismec 2015 conference has been built on the success of the previous Ismec meetings, being the 42nd of a series of meetings that began in 1974 as the annual congress of the Italian group of “Thermodynamics of Complexes”. More than a decade later, with the addition of Spanish participants, it became the Italian-Spanish Congress on Thermodynamics of Metal Complexes, with annual meetings alternating between Italy and Spain. Since the 2012 edition of the congress, held in Lisbon (Portugal), participation was widened again and the name was changed to “International Symposium on METal Complexes (Ismec)”.

The Ismec 2015 conference hosted over 100 participants coming from 21 countries, most of them European (Czech Republic, France, Germany, Greece, Hungary, Israel, Italy, Poland, Portugal, Russian Federation, Spain, Switzerland, Ukraine, United Kingdom) and 7 non-European countries (Algeria, Australia, Japan, Kingdom of Saudi Arabia, Mexico, Uruguay, USA).

The meeting has been focused on various aspects of the basic studies and applications of the thermodynamics of metal complexes in the fields of analytical, bioinorganic, and biomedical chemistry, in particular focusing on topics such as:

- Chemical thermodynamics
- Solution equilibria and coordination chemistry
- Metal-complex interactions with biomolecules
- Metals in diseases: transport, homeostasis and toxicity
- Metal-based drugs: therapy and diagnosis
- Analytical methods and sensors, based on metal complexes
- Proteomics and metabolomics
- Metals in supramolecular chemistry
- Computational methods for equilibrium analysis.



Matteo Savastano (on the left),
the winner of Pulidori Award 2015

The conference provided a valuable discussion forum on recent advances on the above mentioned areas; fostering new collaborations among researchers from diverse backgrounds with complementary skills and goals has been of great importance. In addition to outstanding lectures (6 plenary, 4 key-note, 17 invited, and 15 oral communications), covering a wide range of topics, a poster session (56 posters), as well as informal discussions in the afternoons and evenings, provided an ideal forum for attendees to brainstorm as well as to present and exchange new data and cutting edge ideas. We are confident we have been able to provide the Ismec 2015 participants with an exciting event and would like to thank all of them for their valuable input!

Abstracts of all the Ismec 2015 presentations are published as the online book series “Acta of Ismec Symposia, Vol. 5 (ISSN 2239-2459, <http://ismec2015.chem.uni.wroc.pl/programme/scientific-programme/>) thus, allowing a broad dissemination of the most recent advances of scientific research discussed at the symposium. Authors of the most relevant presentations have been invited to write an article for a special issue of *Journal of Inorganic Biochemistry*.

The Best Poster Award were awarded to Urszula Komarnicka (University of Wrocław), Jeremy Branel (University of Strasbourg), and Romana Michalcova (Masaryk University, Brno), as the authors of the most outstanding posters.

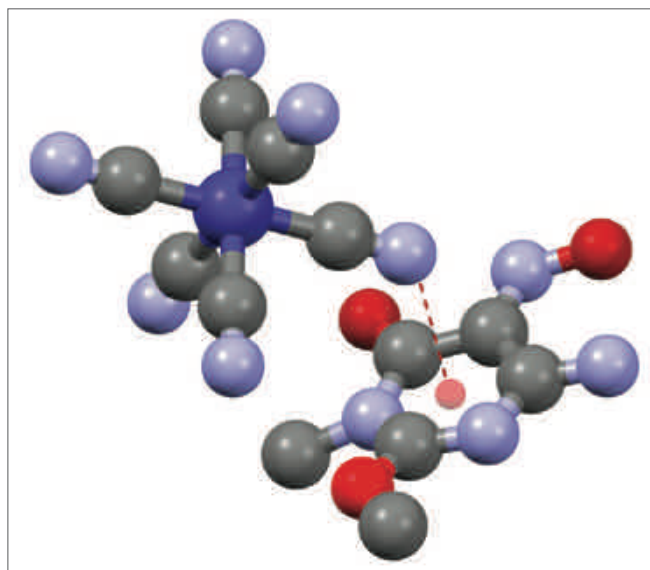
The Fernando Pulidori Prize (8th Edition) was awarded to Matteo Savastano, a PhD student from the University of Florence, presenting the paper entitled: “Thermodynamics of Anion- π Interactions in Aqueous Solution” (*J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 102). The winner has been awarded a prize of 200 €, has taken part at Ismec 2015 with the registration free of charge. Moreover, Matteo Savastano presented the winning work at the award ceremony. An extended abstract of that work can be found in the following pages of this journal.

The next Edition of the Ismec (Ismec 2016) will be held in Barcelona (Spain), in June 2016.



COMPLESSI ANIONE- π

L'interazione anione- π è una delle forze supramolecolari di più recente riconoscimento. Il presente lavoro sul legante pirimidinico HL contribuisce con dati termodinamici e strutturali allo studio teorico di tale interazione, oltre a delineare possibili applicazioni di questa molecola.



Figlia della chimica supramolecolare, la chimica di coordinazione anionica si propone di comprendere le interazioni non covalenti necessarie alla coordinazione di substrati carichi negativamente e, tramite l'applicazione di tale conoscenza, di produrre strutture e proprietà interessanti dal punto di vista sia chimico che biologico. La realizzabilità degli obiettivi della disciplina ci viene garantita dall'oggetto stesso di indagine, gli anioni, specie ubiquitarie il cui ruolo è prominente in molti ambiti, primo tra tutti la Vita, che utilizza substrati o cofattori anionici in oltre il 70% dei processi enzimatici [1]. Oggi l'importanza percepita delle specie anioniche appare in aumento: se da un lato premono problemi di ordine pratico, come le preoccupazioni ambientali legate all'inquinamento da specie antropogeniche e l'interesse nello sviluppo di sistemi di bonifica, dall'altro l'avanzamento della chimica di coordinazione anionica, insieme a quello della strumentazione in generale, fanno intravedere più vicina la possibilità di applicazioni in campo tecnologico e medico, stimolando così anche l'interesse scientifico.

Si può ravvisare nella chimica di coordinazione anionica un approccio ponderato di tipo modulare: si sono spesso sviluppati o riscontrati in sistemi naturali dei motivi coordinanti più o meno estesi, le cui proprietà leganti verso gli anioni, almeno in un primo momento, sono state studiate per quanto possibile individualmente. Successivamente si è proceduto ad usare questi motivi come subunità molecolari per la costruzione di recettori più complessi, nel tentativo di trasferire proprietà note alle nuove molecole e renderle così capaci di esercitare la selettività voluta verso le specie bersaglio, procedendo così verso sistemi a complessità crescente [1, 2]. Va qui ricordato che la visione modulare della chimica di coordinazione anionica, per quanto utile, sintetica ed efficace, è riduttiva e riduzionistica e deve essere accompagnata dalla consapevolezza della complessità della disciplina, che si estende ben al di là delle librerie di composti e della concezione delle proprietà di una molecola come mera somma delle proprietà delle sue componenti. L'interazione anione- π , ossia l'interazione tra una specie carica negativamente ed un sistema aromatico, è una delle forze non covalenti più recentemente riconosciute. La natura di questa interazione può essere razionalizzata attraverso due contributi principali: un termine elettrostatico, derivante dall'interazione dell'anione con il momento di quadrupolo del sistema aromatico, ed uno induttivo, dovuto all'interazione dell'anione con il dipolo che esso stesso induce sul sistema delocalizzato [1]. L'interesse della comunità scientifica e con esso lo studio teorico di questo tipo di forza supramolecolare, da più parti intrapreso, è la fase preliminare per poterne capire potenzialità e limiti, facendola infine rientrare in quel bagaglio di interazioni note e componentistica molecolare a disposizione di chi voglia disegnare recettori selettivi per una qualsivoglia specie di interesse (Fig. 1).

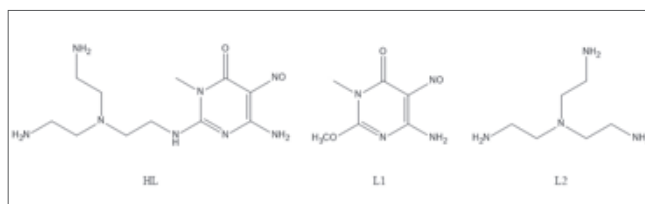


Fig. 1 - Formule di struttura dei leganti oggetto di studio in questo lavoro

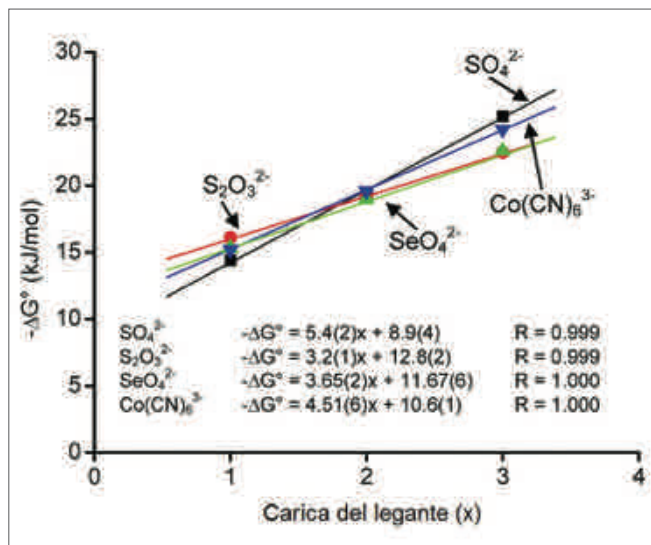


Fig. 2 - Correlazione lineare tra la carica del legante e l'energia libera di legame degli anioni oggetto di studio in questo lavoro. Riprodotto con l'autorizzazione di [4]. Copyright 2013 American Chemical Society

Risultati e discussione

Lo studio presentato di seguito concerne il legante HL, ottenuto per reazione della pirimidina L1 con il legante classico tren, L2. Il legante HL fu già oggetto di indagine in un precedente lavoro degli stessi gruppi di ricerca [3], nel quale venne riscontrata la formazione di diversi complessi legante-anione in soluzione acquosa e allo stato solido, esibenti forti interazioni anione-π. Il lavoro qui presentato [4] prende le mosse dalla correlazione lineare che fu notata tra l'energia libera di legame dello ione SO₄²⁻ al recettore HL e la carica presente su quest'ultimo, dipendente dal suo stato di protonazione. In particolare si è riscontrato un andamento del tipo:

$$-\Delta G^{\circ} = 5,4(\pm 0,2)x + 8,9(\pm 0,4) \text{ kJ/mol}$$

con x carica sul recettore [3].

I due termini del secondo membro dell'equazione sono rispettivamente l'incremento di energia libera di legame per incremento unitario di carica sul recettore, ovvero sia il contributo energetico alla stabilità del complesso dovuto alla formazione dei salt-bridges e l'energia libera di legame residua a carica del legante zero, che tiene conto di tutte le interazioni supramolecolari, di cui la principale, data la struttura del legante, è da attendersi sia quella anione-π.

Sulla base di questi risultati si è intrapreso lo studio dell'interazione del legante HL in soluzione acquosa con un numero più ampio di anioni non protonabili nel range di pH investigato (2,5-11), al fine di verificare se fosse possibile estrapolare una stima dell'interazione anione-π mediante regressione lineare, come nel caso di SO₄²⁻, e se, modificando le condizioni sperimentali, si potessero ottenere evidenze empiriche dirette della presenza di complessi anionici in soluzione acquosa con un legante scarico, la cui formazione fosse quindi promossa principalmente dall'interazione anione-π.

Il primo sistema investigato è stato HL-SO₄²⁻, per il quale, utilizzando un largo eccesso di anione, è stato possibile determinare potenzio-

metricamente la costante di formazione dell'addotto dell'anione con il legante a carica zero, trovando un valore consistente con quello proveniente dalla regressione lineare sopra citata.

Il dato così trovato è stato ulteriormente verificato con l'impiego della calorimetria isoterma di titolazione (ITC), che, oltre a confermare i dati precedenti, ci ha fornito un quadro termodinamico completo, consentendoci la determinazione dei calori di reazione associati alla formazione delle singole specie in soluzione ed il calcolo dei relativi contributi entropici.

La solidità riscontrata per i dati relativi a SO₄²⁻ ci ha spinti ad applicare lo stesso metodo di indagine ad una nuova serie di anioni, segnatamente S₂O₃²⁻, SeO₄²⁻ e [Co(CN)₆]³⁻.

Tutto il lavoro è stato svolto in soluzione acquosa 0,1 M di NMe₄Cl a 298,1 K, con un rapporto anione-legante compreso tra 1 e 3.

Come si vede chiaramente in Fig. 2, ogni sistema legante-anione mostra un'ottima correlazione lineare tra l'energia libera di legame e lo stato di protonazione del recettore, suggerendo la reale presenza di interazioni tra gli anioni ed il legante a carica zero. Tale interazione, così come l'effettiva presenza delle relative specie complesse in soluzione, è stata confermata attraverso la tecnica ITC, che ci ha inoltre fornito tutti i parametri termodinamici relativi a questi sistemi. I risultati otte-

| | log K | | | -ΔG° (kJ/mol) | ΔH° (kJ/mol) | TΔS° (kJ/mol) |
|---|----------------------|---------------|--------|----------------------|--------------|---------------|
| | Potenziometria | Corr. lineare | ITC | | | |
| HL+SO ₄ ²⁻ | 1,76(5) | 1,6(1) | 1,7(1) | 10,0(3) | 0,6(7) | 11(1) |
| H ₂ L ⁺ +SO ₄ ²⁻ | 2,53(5) ^b | | | 14,4(3) | -5,0(4) | 9,4(4) |
| H ₃ L ²⁺ +SO ₄ ²⁻ | 3,41(2) ^b | | | 19,5(1) | -3,3(4) | 16(1) |
| H ₄ L ³⁺ +SO ₄ ²⁻ | 4,42(2) ^b | | | 25,2(1) | 18,0(4) | 43,2(4) |
| HL+S ₂ O ₃ ²⁻ | | 2,19(4) | 1,9(1) | 10,8(6) ^c | 2,3(2) | 13,1(8) |
| H ₂ L ⁺ +S ₂ O ₃ ²⁻ | 2,83(7) | | | 16,1(4) | ^d | |
| H ₃ L ²⁺ +S ₂ O ₃ ²⁻ | 3,34(8) | | | 19,1(5) | ^d | |
| H ₄ L ³⁺ +S ₂ O ₃ ²⁻ | 3,95(9) | | | 22,5(5) | ^d | |
| HL+SeO ₄ ²⁻ | | 2,05(2) | 2,1(1) | 12,0(6) ^c | 3,34(9) | 15,3(7) |
| H ₂ L ⁺ +SeO ₄ ²⁻ | 2,68(6) | | | 15,3(6) | 9,9(2) | 25,2(8) |
| H ₃ L ²⁺ +SeO ₄ ²⁻ | 3,34(6) | | | 19,0(3) | 5,2(1) | 24,2(4) |
| H ₄ L ³⁺ +SeO ₄ ²⁻ | 3,96(8) | | | 22,6(5) | 15,2(4) | 37,8(9) |
| HL+Co(CN) ₆ ³⁻ | | 1,87(1) | 2,0(1) | 11,4(6) ^c | -2,43(7) | 9,0(7) |
| H ₂ L ⁺ +Co(CN) ₆ ³⁻ | 2,72(6) | | | 15,2(6) | 9,99(2) | 25,2(6) |
| H ₃ L ²⁺ +Co(CN) ₆ ³⁻ | 3,44(5) | | | 19,6(3) | 7,26(3) | 26,9(3) |
| H ₄ L ³⁺ +Co(CN) ₆ ³⁻ | 4,24(6) | | | 24,22(3) | ^e | |

^aDove non specificato altrimenti i valori di log K e ΔG° sono stati determinati potenziometricamente

^bPreso da [3]

^cValori determinati tramite ITC

^dNon determinato a causa della decomposizione di S₂O₃²⁻

^eNon determinato a causa dell'insufficiente solubilità del complesso

Tab. 1 - Parametri termodinamici relativi alla formazione dei complessi degli anioni con HL in NMe₄Cl 0,1 M a 298,1 K^a. I numeri in parentesi indicano la deviazione standard sull'ultima cifra significativa. Riprodotto con l'autorizzazione di [4]. Copyright 2013 American Chemical Society



| | log K | -ΔG° (kJ/mol) | ΔH° (kJ/mol) | TΔS° (kJ/mol) |
|--|---------|---------------|--------------|---------------|
| L1+SO ₄ ²⁻ | 1,5(1) | 8,6(6) | 3,28(9) | 11,9(7) |
| L1+S ₂ O ₃ ²⁻ | 1,91(9) | 10,9(5) | 1,37(7) | 12,3(6) |
| L1+SeO ₄ ²⁻ | 1,85(6) | 10,6(2) | 1,78(4) | 12,4(2) |
| L1+Co(CN) ₆ ³⁻ | 1,77(8) | 10,1(5) | -1,96(3) | 8,1(5) |

Tab. 2 - Parametri termodinamici relativi alla formazione dei complessi degli anioni con L1 determinati via ITC in NMe₄Cl 0,1 M a 298,1 K. I numeri in parentesi indicano la deviazione standard sull'ultima cifra significativa. Riprodotto con l'autorizzazione di [4]. Copyright 2013 American Chemical Society

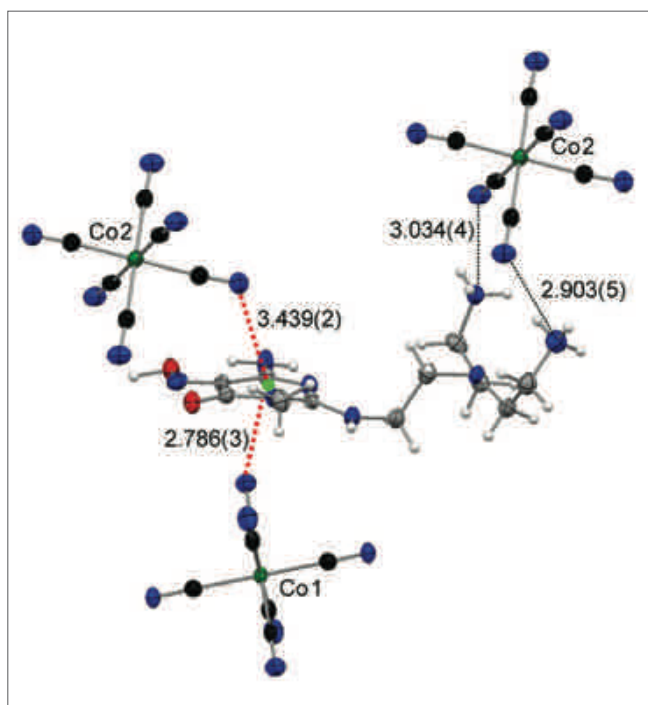


Fig. 3 - Porzione della struttura di [H₄L[Co(CN)₆]]₂H₂O che mostra l'interazione del legante H₄L³⁺ con gli anioni [Co(CN)₆]³⁻. Riprodotto con l'autorizzazione di [4]. Copyright 2013 American Chemical Society

nuti sono riportati in Tab. 1.

Si può innanzitutto notare come i valori di energia libera di interazione determinati sperimentalmente siano in buon accordo con quelli estrapolati tramite lo studio di correlazione lineare, ad indicare la sostanziale validità di questo tipo di approccio.

I dati termodinamici per l'interazione anione-π indicano che la formazione di questi complessi è sostanzialmente atermica e guidata da forti contributi entropici: questo tipo di caratteristiche termodinamiche è tipico di processi di associazione in soluzione acquosa che siano accompagnati da importanti effetti di desolvatazione. Data la scarsa neutralizzazione di carica che avviene in questo caso, dal momento che l'anione interagisce con un legante scarico, il termine entropico favorevole è probabilmente dovuto alla riduzione della superficie idrofoba della pirimidina esposta al solvente, limitando così il suo effetto negativo sulla struttura dinamica dell'acqua.

Per provare che la formazione dei complessi con il legante scarico sia effettivamente governata principalmente dall'interazione anione-π, escludendo ad esempio effetti dovuti alla catena poliamminica, si sono condotte misure calorimetriche anche sulla sola porzione pirimidinica della molecola L1.

I risultati di questo studio, riportati in Tab. 2, mostrano come anche i complessi di anioni della sola porzione pirimidinica L1 del legante siano effettivamente formati in soluzione. Inoltre la stabilità di tali complessi è solo leggermente inferiore a quella degli analoghi complessi con HL, a dimostrazione che il contributo energetico fornito dalla catena poliamminica non è determinante. Si noti anche come le caratteristiche termodinamiche dei processi di associazione restino sostanzialmente analoghe.

Sulla base di questi dati, in mancanza di altri possibili contributi evidenti alla stabilità di questi addotti legante-anione, si può concludere che i parametri termodinamici determinati siano effettivamente associati alla reale formazione di complessi anionici in acqua la cui stabilità è assicurata dall'interazione anione-π.

Ulteriore evidenza sperimentale delle forti interazioni anione-π a cui questo legante può dar luogo è stata riscontrata allo stato solido: è stato infatti isolato un cristallo singolo del complesso [H₄L[Co(CN)₆]]₂H₂O, la cui struttura, ottenuta per diffrazione di raggi X, è riportata in Fig. 3. Come si vede, il cristallo non è costituito da singole coppie legante-anione, ma da una struttura tridimensionale continua in cui ciascuna molecola di legante interagisce con due anioni [Co(CN)₆]³⁻ attraverso la formazione di salt-bridges, mediante gli atomi di azoto e di ossigeno protonati, e forti interazioni anione-π. Come si può notare uno dei due anioni presenta un'interazione significativamente più forte con l'anello aromatico, trovandosi a soli 2,8 Å di distanza dal suo centroide: la ricerca effettuata sul Cambridge Structural Database ha rivelato come questa sia la più corta distanza osservata tra un eterociclo ed uno ione CN⁻ legato ad un centro metallico.

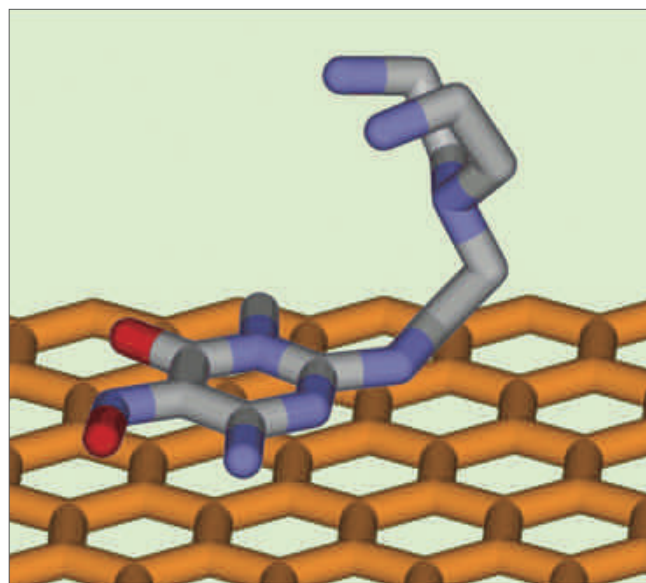


Fig. 4 - Rappresentazione schematica dell'interazione tra la superficie del carbone attivo e il residuo pirimidinico di HL. Riprodotto da [5] con l'autorizzazione della Royal Society of Chemistry

| Specie anionica | $X_{m_{AC}}$ (mmol m ⁻²) | $X_{m_{AC/HL}}$ (mmol m ⁻²) | Fattore di miglioramento |
|---|---|--|-----------------------------|
| SeO ₄ ²⁻ | 5,7(2) 10 ⁻⁵ | 2,8(2) 10 ⁻⁴ | 4,9 |
| Pt(CN) ₄ ²⁻ | 1,34(3) 10 ⁻⁴ | 6,1(2) 10 ⁻⁴ | 4,5 |
| Au(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻ | 1,48(5) 10 ⁻⁴ | 4,2(1) 10 ⁻⁴ | 2,8 |
| Co(CN) ₆ ³⁻ | 9,2(5) 10 ⁻⁵ | 3,26(6) 10 ⁻⁴ | 3,5 |
| Fe(CN) ₆ ⁴⁻ | 1,62(2) 10 ⁻⁴ | 1,10(4) 10 ⁻³ | 6,8 |

Tab. 3 - Capacità massima di adsorbimento di Langmuir del carbone attivo come tale ($X_{m_{AC}}$) e del materiale ibrido ($X_{m_{AC/HL}}$) verso le diverse specie anioniche. I numeri in parentesi indicano la deviazione standard sull'ultima cifra significativa. Riprodotto da [5] con l'autorizzazione della Royal Society of Chemistry

Stanti le buone capacità coordinative del legante HL verso specie anioniche e la possibilità di utilizzare la subunità pirimidinica come sito di ancoraggio del legante su superfici di tipo grafittico, successivi studi di natura più applicativa sono stati intrapresi sulla stessa molecola [5]. In particolare si è esteso lo studio ad anioni di notevole interesse tecnologico, come Au(S₂O₃)₂³⁻ e Pt(CN)₄²⁻, con l'intento di preparare un materiale ibrido carbone attivo-HL, mediante adsorbimento irreversibile del legante sulla superficie idrofoba (si veda Fig. 4) che consentisse il recupero di queste specie dalle loro soluzioni acquose. Si è inoltre intrapreso uno studio comparativo tra le proprietà coordinative di HL e quelle della sola subunità tren L2 nei confronti dello stesso set di substrati.

Entrambi i leganti, data la loro forma a tripode, esibiscono preferenze per anioni di geometria ottaedrica e tetraedrica, ivi incluso l'anione lineare Au(S₂O₃)₂³⁻, poiché coordinato attraverso le estremità tetraedriche, rispetto a quella quadrata planare. Inoltre il legante HL si è rivelato miglior legante del solo L2 per i due anioni di metalli preziosi in un ampio range di pH (2,5-10).

Questi risultati sono particolarmente interessanti dal punto di vista applicativo, in quanto il processo di cianurazione e successivo adsorbimento dei complessi metallici su carbone attivo è una tecnica tuttora in uso per l'estrazione di metalli nobili, soprattutto per l'oro. In quest'ottica la funzionalizzazione superficiale del carbone attivo con recettori adeguati si prefigura come una possibile via per il miglioramento del recupero di questi metalli. Ancora più interessante è forse la coordinazione dell'anione Au(S₂O₃)₂³⁻: il tiosolfato infatti potrebbe avere il potenziale per sostituire il cianuro nell'estrazione dell'oro, considerando il fatto che il complesso Au(S₂O₃)₂³⁻ è molto stabile ed è la specie maggioritaria ottenuta trattando con tiosolfato i minerali auriferi, offrendo il vantaggio di eliminare dal processo di estrazione gli svantaggi legati alla manipolazione di grandi quantità di una specie tossica come il cianuro. Tuttavia fino ad oggi l'impiego in tal senso del tiosolfato è stato limitato proprio dalla mancanza di un metodo efficace per recuperare Au(S₂O₃)₂³⁻ dalle sue soluzioni acquose.

Si è proceduto con la preparazione del materiale ibrido HL-carbone attivo, sospendendo quest'ultimo in una soluzione acquosa del legante ed attendendo il completamento del chemisorbimento spontaneo, per poi studiarne le proprietà coordinative attraverso isoterme di adsorbimento degli anioni: preparazione e funzionamento del materiale sono schematizzati in Fig. 5. I risultati ottenuti, ivi incluso il raffronto tra

l'adsorbimento degli anioni sul materiale ibrido e sul carbone attivo come tale, sono riportate in Tab. 3.

I dati, riportati in mmol m⁻² per tener conto della perdita di superficie specifica del materiale in seguito alla funzionalizzazione con HL (da 1.062 m² g⁻¹ a 495 m² g⁻¹), dovuta all'occlusione di una parte dei micropori del carbone attivo da parte delle molecole di legante, mostrano come il materiale ibrido ottenuto sia un miglior adsorbente per tutte le specie in esame. I risultati ottenuti lasciano intravedere la possibilità di migliorare le capacità di recupero di questi materiali ibridi attraverso il design di recettori poliamminici capaci di riconoscere selettivamente la specie di interesse.

Conclusioni

Si è messo in luce come per leganti flessibili, che non necessitano di cambi conformazionali importanti al momento della coordinazione di substrati, i contributi all'energia libera di formazione dell'addotto anione-legante provenienti dalla formazione di *salt-bridges* e dall'interazione anione- π possano essere separati ed analizzati individualmente.

Si è dimostrato come l'interazione anione- π possa fornire una stabilizzazione a complessi anionici in soluzione acquosa anche di 12 kJ/mol. Tale stabilizzazione, almeno per quanto riguarda i casi studiati, si è dimostrata di natura entropica, probabilmente originata da fenomeni di desolvatazione.

Infine si è illustrata una possibile applicazione reale del legante HL nel campo dell'estrazione dei metalli preziosi, sotto forma di funzione superficiale per materiali ibridi di carbonio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Bowman-James *et al.*, Anion Coordination Chemistry, Wiley-VCH, New York, 2012.
- [2] J.L. Sessler *et al.*, Anion Receptor Chemistry, RSC Publishing, Cambridge, 2006.
- [3] P. Arranz *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 9321.
- [4] P. Arranz *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**(1), 102.
- [5] P. Arranz *et al.*, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 58505.

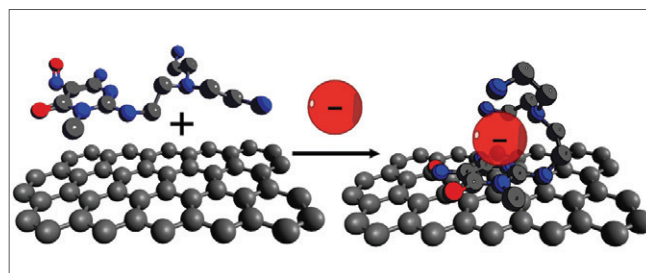


Fig. 5 - Rappresentazione schematica della preparazione del funzionamento del materiale ibrido HL-carbone attivo

Anion- π Complexes

The anion- π interaction is one of the most recently recognized supramolecular forces. This work, concerning the pyrimidinic ligand HL, contributes to the theoretical study of this interaction with thermodynamic and structural data; possible applications of this molecule are also illustrated.

HONEYWELL PUNTA I RIFLETTORI SU NE-HON 6

LA PRIMA TUTA DA LAVORO MONOUSO CERTIFICATA AD ALTA VISIBILITÀ

ROISSY, Francia, 2 dicembre 2015 — Honeywell (NYSE:HON) ha introdotto sul mercato Ne-Hon TM 6, la prima tuta da lavoro monouso High Visibility (HV) del settore ad essere certificata per quanto riguarda la protezione dagli agenti chimici. Garantendo la sicurezza e la visibilità di chi è costretto a svolgere "lavori sporchi" in settori ad alto rischio, la nuova tuta da lavoro è ideale per chi opera nel settore ferroviario, aerospaziale, edile e oil and gas.

"Ne-Hon 6 è stata pensata per offrire una soluzione realmente innovativa a una sfida globale lanciata da un operatore ferroviario leader a livello nazionale. Unisce protezione dagli agenti chimici e conformità agli standard UE (Alta Visibilità di Classe 3)," ha affermato David Guiho, product manager per Honeywell Industrial Safety, EMEA. "Facendo seguito a un importante programma di ricerca e sviluppo, la Ne-Hon 6 è stata studiata per essere indossata sopra o in alternativa all'abbigliamento quotidiano ad alta visibilità per evitare che si sporchi. Consente di eseguire normalmente le attività lavorative, garantendo al contempo il rispetto degli standard di sicurezza dei lavoratori e riducendo significativamente gli elevati costi di lavanderia. La tuta da lavoro viene semplicemente rimossa e gettata via alla fine del turno e, grazie al suo minimo ingombro, la si può portare sempre con sé per qualsiasi situazione imprevista".

Per chi è esposto a rischi chimici, la Ne-Hon 6 offre una resistenza agli agenti chimici in linea con EN 13034:2009 (Test cabina Tipo 6). La tuta da lavoro è resistente e comoda grazie al suo materiale leggero, traspirante e impermeabile ed è disponibile nelle taglie dalla S alla XXXL.

L'Elevata Visibilità conforme alla Classe 3 dello standard EN20471 è stata ottenuta mediante l'uso di Poliestere arancione fluorescente con bande riflettenti. Ulteriori caratteristiche per un comfort migliorato includono una fascia elasticizzata posteriore in vita, maniche a raglan che offrono un'eccellente libertà di movimento e tassello a forma di diamante a livello del cavallo.

Oltre alla vita elasticizzata e ai polsini alle caviglie, sono stati aggiunti anche passanti per i pollici per evitare che le maniche salgano, mentre la resistenza migliorata è garantita dalle sezioni rinforzate a livello delle ginocchia.

Per maggiori informazioni su Honeywell Industrial Safety, i suoi prodotti e i suoi servizi, visitate il sito Web www.honeywellsafety.com.



SPS IPC DRIVES: FIERA E CONGRESSO A PARMA IL 24-26 MAGGIO 2016

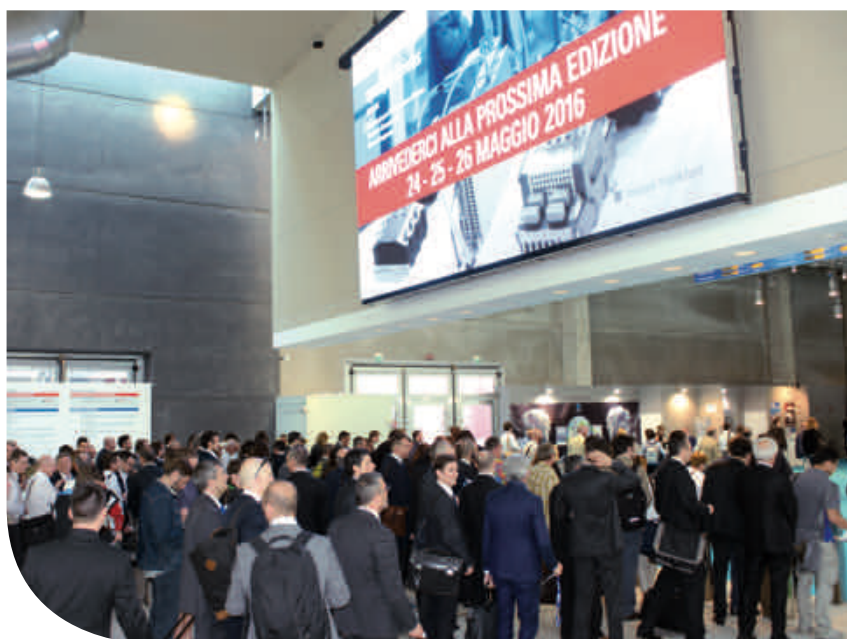
I NUMERI SONO ANCORA IN EVOLUZIONE MA I SEGNALI DI CRESCITA GIÀ TESTIMONIANO LA STABILITÀ DELL'EVENTO E L'AUMENTO DELLA FIDUCIA DA PARTE DEGLI ATTORI DEL SETTORE: SPS IPC DRIVES ITALIA CONTA GIÀ CIRCA 600 ESPOSITORI E SI CONFERMA PUNTO DI RIFERIMENTO A LIVELLO NAZIONALE PER QUANTO RIGUARDA L'AUTOMAZIONE INDUSTRIALE.

Dal 24 al 26 maggio, sempre a Parma, la fiera si arricchisce di contenuti e di nuovi eventi. Confermati i due padiglioni espositivi, il 2 e il 3. Il padiglione di ingresso, il 4, ospiterà la nuova area dimostrativa **Know How 4.0**, il progetto **Industrial Software** e una spaziosa sala convegno per le **Tavole Rotonde** dedicate ai fil rouge e i convegni dei partner Cisco e Roland Berger. Come lo scorso anno un'area esterna verrà allestita tra i padiglioni espositivi e ospiterà le iniziative di alcune aziende pensate per i visitatori e indicate nel biglietto di ingresso. Confermato anche il progetto dedicato ai **System Integrator** che si collocherà in una nuova area del padiglione 3.

Know How 4.0, le idee di chi progetta prendono forma per chi produce

La più attrattiva delle novità di questa edizione sarà indubbiamente lo spazio Know How 4.0, un'area dimostrativa nel padiglione 4 che intende dare sostanza ai concetti di **Industria 4.0** e di **Smart Factory** con isole di lavoro reali e virtuali affiancate da contenuti multimediali. Concetti quali l'innovazione di processo / prodotto, la computerizzazione, l'uso di tecnologie abilitanti, dell'elettronica e dell'IT, saranno coniugati e dimostrati praticamente sotto gli occhi dei visitatori, in un clima di condivisione delle conoscenze teso a far circolare una nuova cultura di impresa e nuovi modelli di business e di relazione. Lo spazio Know How 4.0 si fa portavoce della richiesta generalizzata di comprensione e circolazione delle innovazioni di settore e apre il dibattito per avvicinare il mondo dell'industria alle nuove opportunità messe a disposizione dalle tecnologie più moderne. Nello stesso luogo saranno presenti anche gli espositori del settore **Industrial software**, i giovani ingegneri del **mondo universitario** e le **startup**. In quest'ottica, i progetti più interessanti realizzati da studenti, laureandi e neo-ingegneri, potranno essere concretamente mostrati ai visitatori, sotto forma di prototipi, applicazioni e prodotti.

I tradizionali incontri su **"Food&Beverage"**, **"Pharma&Beauty"** e **"Automotive"**



verranno declinati quest'anno dalle aziende seguendo il tema **Industrie 4.0** e i convegni scientifici verteranno su **Progettazione mecatronica e robotica** (24 maggio) e **Big Data** (25 maggio). A questo si aggiungono partnership di eccezionale livello come **Cisco** e **Roland Berger**, rispettivamente azienda leader a livello mondiale del networking e società di consulenza di caratura europea. Nell'ambito della Tavola Rotonda "Automotive" Roland Berger presenterà **"Osservatorio Industry 4.0: la nuova frontiera della competitività industriale"** con focus sui settori automotive, cyber security, elettromeccanica, food e pharma&beauty. Il 24 maggio, in apertura, Cisco presenterà la terza tappa di **"IoE Talks: la fabbrica in digitale"**, con l'intento di esplorare le potenzialità dell'Internet of Everything mettendo in luce la portata di un cambiamento già in atto per l'innovazione del nostro sistema Paese.

Per prepararsi a SPS Italia, il **12 aprile a Milano** la Tavola Rotonda **"R-Fid, sistemi di visione, sensoristica e software. Le tecnologie che concorrono ai processi 4.0"**, sarà l'occasione per entrare nel vivo delle tematiche e fare networking insieme ad alcune delle aziende protagoniste del settore.

Iscrizioni e maggiori informazioni su: www.spsitalia.it.

SOLARPLANT: PER UN PROGETTO INNOVATIVO CI VUOLE UN'IDEA E IL PARTNER GIUSTO. COME SCHIAVETTI TEKNO

DALLA RISOLUZIONE DI UN PROBLEMA DI CORTO CIRCUITO ALLA CREAZIONE DI UN NUOVO STANDARD PER L'ISOLAMENTO DEI CAVI SOLARI. L'ESPERIENZA DI SOLARPLANT.

La Solarplant offre servizi di installazione, manutenzione e riparazione di impianti elettrici e servizi di tipo amministrativo per aiutare le aziende a fare fronte agli adempimenti richiesti dalla normativa del settore in costante evoluzione. Fondata nel 2010 ha sede a Massa Carrara, ed ha partecipato alla progettazione, direzione lavori e installazione di circa 10 MW di impianti fotovoltaici, distribuiti in varie taglie, come centrali da 1 MW e installazioni industriali da 100, 200 e 300 kW.

Nel corso della manutenzione di impianti fotovoltaici, il personale della Solarplant si è trovato davanti ad un problema relativo ai cavi solari. Questi cavi erano infatti posti all'interno di una canalizzazione interrata e il contatto prolungato con l'acqua presente nel sottosuolo, usurava l'isolamento dei cavi, con conseguenti problemi di corto circuito a causa delle infiltrazioni. Afferma l'ingegner Parlanti della Solarplant: "L'anno scorso nei pressi di un impianto a Pisa abbiamo notato che l'acqua presente nei tombini ribolliva letteralmente per effetto delle correnti di cortocircuito. Di fronte a questa evidenza, ci siamo convinti della necessità di dissotterrare i cavi solari e di posarli in modo differente".

Il passo successivo è stato la ricerca del fornitore per realizzare il progetto. La Solarplant ha effettuato quindi un'indagine di mercato tra aziende che realizzano canalizzazioni in acciaio zincato. La scelta è caduta su **Schiavetti Tekno**, la divisione di Spina Group che produce differenti tipologie di passerelle portacavi, adatte ai diversi carichi di esercizio e relativi accessori e profilati, realizzate in vari materiali, come l'acciaio zincato a caldo prima e dopo la lavorazione, acciaio inossidabile, alluminio e sue leghe. Schiavetti Tekno propone una linea produttiva di alto livello ed un catalogo completo di

passerelle portacavi e accessori, assicurando un servizio d'eccellenza in termini di assistenza tecnica e post-vendita, esecuzione di test e collaudi, progettazione e produzione speciale in accordo alla specifica del singolo cliente, e documentazione a corredo della fornitura.

"In un primo momento abbiamo individuato Schiavetti Tekno per la dimensione dell'azienda, che ci forniva garanzie sulla disponibilità di materiale, e per il prezzo competitivo. Ma l'elemento decisivo è stato la disponibilità e la professionalità dei nostri interlocutori in Schiavetti Tekno, sia a livello commerciale che di consulenza ingegneristica" afferma l'ingegner Parlanti *"Noi avevamo avuto l'intuizione di dissotterrare i cavi solari, ma è stata la consulenza di Schiavetti Tekno che ci ha permesso di tradurla in un progetto realizzabile"*. Per la realizzazione del progetto si è creato un efficiente team di lavoro. *"La modalità di lavoro è stata snella ed efficace. Abbiamo condiviso la planimetria dell'impianto con Schiavetti Tekno, che ha messo in campo il know how e la competenza tecnica per concretizzare l'idea nel progetto di sopraelevare i cavi solari montandoli su delle passerelle lungo il perimetro della struttura"* dichiara l'ingegner Parlanti.

Schiavetti Tekno ha proposto un sistema di passerelle sopraelevato per l'impianto e si è occupata delle fasi di progettazione, produzione e spedizione in loco dei materiali necessari a realizzare la struttura richiesta. *"Insieme al cliente abbiamo progettato una struttura di canalizzazione per cavi sopraelevata. Un risultato molto importante perché non si tratta di una soluzione "workaround" ma di una soluzione che risolve il problema in modo definitivo"* afferma l'Ingegnere Badà di Schiavetti Tekno *"Grazie alle nostre capacità produttive, siamo stati in grado di studiare un sistema di passerelle portacavi su misura per il cliente, realizzando pezzi speciali non presenti a catalogo per questo progetto"* conclude l'Ingegnere Badà.

Il progetto completo messo a punto da Schiavetti Tekno prevede la produzione ad hoc di picchetti ed angolari secondo le specifiche del cliente. Il materiale utilizzato è l'acciaio zincato a caldo.

La fase di cantiere non ha presentato particolari problemi. *"Non è stato necessario l'utilizzo di mezzi pesanti come ruspe per effettuare della movimentazione di terra"* - precisa l'ingegner Parlanti - *"Il posizionamento dei picchetti è stata la parte più complessa, in quanto dovevamo allinearli alla struttura e seguire l'andamento del terreno, che è collinare"*.

I vantaggi del progetto sono presto detti. *"La nostra priorità era evitare l'immersione dei cavi solari in acqua ed eliminare i problemi di cortocircuito: questo obiettivo può dirsi raggiunto. Sicuramente possiamo prevedere per il futuro anche un risparmio nei costi di manutenzione dei cavi, considerato che il percorso ora è a vista"* afferma l'ingegner Parlanti: *"In termini assoluti, il punto di forza del progetto è senz'altro l'innovazione. Un'innovazione che vorremmo proporre anche ad altri impianti solari, anche di dimensioni maggiori"* conclude l'ingegner Parlanti.





NOVITA' DANETECH: NUOVI MICROBAGNI TERMOSTATICI PORTATILI PER CALIBRAZIONI DI TEMPERATURA

DANETECH SRL, SPECIALIZZATA NELLA FORNITURA DI STRUMENTI, SISTEMI E SOFTWARE DI CALIBRAZIONE È LIETA DI ANNUNCIARE LA NUOVA COLLABORAZIONE DI DISTRIBUZIONE COMMERCIALE CON SIKA.

Con sede a Kaufungen (Germania) SIKA progetta e produce strumenti e sistemi di calibrazione di temperatura e pressione.

Fra gli strumenti di calibrazione di temperatura, si annovera una serie completa di fornetti e microbagni termostatici portatili, in grado di soddisfare esigenze di calibrazione su un campo molto esteso (da -55 a +1300 °C).

In particolare, la serie TP M/TP 3 M di microbagni portatili in liquido offre caratteristiche univoche, che risultano fondamentali in attività di calibrazione in campo ed in laboratorio:

- **Campi di generazione compresi fra -35° e + 255 °C**
- **Precisione di misura fino a 0.1°C**
- **Apertura bagno di diametro 60 mm**
- **Multifunzione: utilizzabile anche come fornello a secco, corpo nero per sensori ad infrarosso e blocco superficiale per sonde a contatto, con inserti e blocchi intercambiabili.**

La versione TP 3M si differenzia dalla TP M per la presenza di un ampio display touchscreen, con procedure di calibrazione programmabili, eseguibili automaticamente e completamente documentabili.

La multifunzionalità, in particolare, rende questa serie di strumenti di estremo interesse per le attività di calibrazione, unendo le funzionalità di 4 apparecchiature diverse e garantendo elevati livelli prestazionali.

Per ulteriori informazioni contattare:

DANETECH SRL
Via Magenta 77, edificio 6
20017-Rho (MI)
02/36569371
info@danetech.it

SAVE MILANO

LA GIORNATA VERTICALE DEL 14
APRILE DEDICATA ALLE SOLUZIONI
PER L'INDUSTRIA

È in calendario per il 14 aprile l'appuntamento con SAVE Milano Mostra Convegno dedicata alle Soluzioni e Applicazioni Verticali di Automazione, Strumentazione, Sensori.

Nell'attesa della nuova edizione del SAVE 2016 in programma a Verona (prevista per il 19-20 ottobre), procede a ritmo spedito l'organizzazione dell'evento lombardo, riferimento per aziende e operatori qualificati, che vogliono aggiornarsi, conoscere in anteprima le tendenze e le migliori strategie, soluzioni e applicazioni specifiche per i differenti mercati dell'industria di processo, oltre a sviluppare nuove e proficue collaborazioni. L'appuntamento, che nell'ultima edizione ha visto la partecipazione dei più importanti players del settore, è organizzato da EIOM con la collaborazione ANIPLA (Associazione Nazionale per l'Automazione), e il patrocinio di GISI (Associazione Imprese Italiane di Strumentazione).

Una ricca vetrina quella di aprile, l'iniziativa prevede, oltre ai convegni mattutini, un'area espositiva e una serie di workshop tecnico-applicativi pomeridiani organizzati dalle stesse aziende partecipanti.

Per massimizzare le sinergie e le opportunità SAVE Milano si svolgerà in concomitanza con MCM Milano, mcT Alimentare - Visione e Tracciabilità - Visione & Tracciabilità e il nuovo mcT Industry 4.0.

SAVE Milano vi aspetta il 14 aprile e anticipa l'evento di riferimento in Italia per i professionisti del settore: SAVE, Mostra Convegno dedicata alle Soluzioni e Applicazioni Verticali di Automazione, Strumentazione, Sensori in programma il 19 e 20 ottobre a Veronafiere.

Per info: www.exposave.com/milano

MCT PETROLCHIMICO 2015: RISCONTRI ECCEZIONALI

OLTRE 1.100 GLI OPERATORI QUALIFICATI ACCORSI ALL'APPUNTAMENTO DI MILANO

Milano, 9 dicembre 2015 – Una escalation continua anno dopo anno, sia di espositori che di visitatori: si chiude con un nuovo record la settima edizione di **mcT Tecnologie per il Petrolchimico**, evento di riferimento per i professionisti impegnati nel settore del Petrolchimico e dell'industria di Processo, organizzata a Milano lo scorso 25 novembre.

La giornata verticale, svolta in concomitanza con **mcT Safety and Security** - iniziativa dedicata alle soluzioni e le tecnologie per la sicurezza attiva e passiva nei contesti industriali a elevata criticità, ha richiamato nel capoluogo lombardo **oltre 1.100** operatori qualificati da tutta Italia, e **oltre 120** sono risultati gli espositori che hanno portato in mostra le migliori soluzioni, novità, applicazioni e sono entrati in contatto con il pubblico specializzato.

Sono numeri eccezionali quelli che hanno contraddistinto l'edizione 2015, che confermano come l'appuntamento mcT sia un evento unico nel settore Oil & Gas ed Energetico: mcT è infatti divenuto negli anni un'occasione irrinunciabile per tutti i professionisti, un luogo perfetto di incontro tra aziende e operatori, per aggiornarsi e confrontarsi nell'ottica di promuovere nuove sinergie di business.

La giornata è stata aperta dall'affollato convegno **"Tecnologie per il Petrolchimico per il settore energetico"**, coordinato da Regina Meloni e Carlo Perottoni (Saipem), che grazie all'aiuto dei maggiori esperti e influencer del settore ha portato l'attenzione sulle migliori soluzioni del momento in merito all'ottimizzazione dei cicli energetici e riduzione delle emissioni, oltre a tante case history di successo. Ad aprire i lavori, dopo i saluti di rito, Alessandro Lepore e Salvatore De Rinaldis (Saipem) che hanno portato in mostra interessanti casi applicativi sulle soluzioni per il recupero dell'energia e la riduzione delle emissioni negli impianti industriali; Giorgio Visconti (Dipartimento di Energia, Politecnico di Milano) ha invece introdotto alle innovative tecniche di idrogenazione catalitica per la riduzione delle emissioni Co2; Luca Mancuso (Amec Foster Wheeler Italiana) ha invece approfondito il tema attuale delle tecnologie per la cattura della Co2 in impianti per la produzione di energia elettrica ed idrogeno.

Molto apprezzati anche i contributi delle aziende sponsor, Nunzio Bonavita e Jean Berthold (ABB) hanno presentato le tecniche di spettroscopia laser, multi-gas

ultra-precise e ad alta risoluzione, per il monitoraggio ambientale e il controllo di processo; ricordiamo poi il contributo di Angelo Addati (SKF) con focus sulla manutenzione e sul monitoraggio degli impianti al fine di migliorare sicurezza ed emissioni ambientali. Salvatore Squillaci (Sick) ha introdotto la tecnologia ad ultrasuoni per la cattura e lo stoccaggio di Co2. In chiusura Marco Cuttica (AB Energy) ed Edgardo Porta (Rittal) hanno introdotto la case history "Viscolube", in cui sono stati illustrati i vantaggi della cogenerazione in ambito petrolchimico che consentono un elevato indice di rendimento e permettono allo stesso tempo un drastico incremento del risparmio energetico.

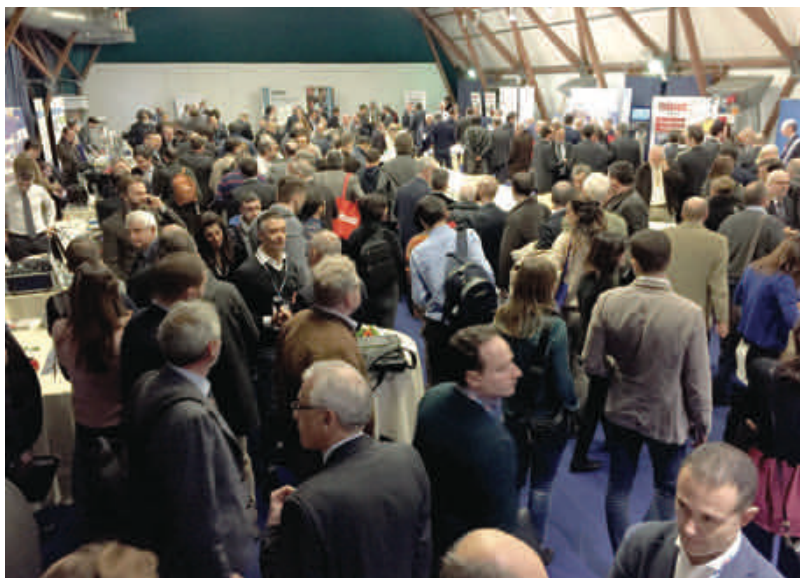
La partecipazione al convegno ha permesso l'acquisizione di crediti formativi in base al Regolamento per la Formazione Continua degli Ingegneri.

Notevole l'interesse del pubblico anche per il convegno **"Soluzioni per la Security e Safety nei contesti industriali ad alta criticità"** organizzato da AIAS (Associazione Professionale Italiana Ambiente e Sicurezza) all'interno della terza edizione di **mcT Safety & Security**; e per il seminario **"Le nuove frontiere della manutenzione industriale"**, organizzato da Aiman (Associazione Italiana Manutenzione), in cui sono stati presentati aggiornamenti in merito alle norme ISO, CEN, UNI, che hanno mutato il quadro tecnico organizzativo di riferimento.

Gli operatori presenti alla giornata, oltre a seguire con interesse le sessioni congressuali mattutine, hanno avuto modo di affollare la ricca parte espositiva, e di partecipare con attenzione ai **26 approfondimenti pomeridiani** dal taglio tecnico-applicativi proposti dalle stesse aziende partecipanti, tra cui citiamo i Platinum sponsor delle giornate **ABB, Rittal, Sick e SKF** che hanno potuto condividere le ultime soluzioni riguardanti le questioni più calde del momento.

L'appuntamento di Milano, a partecipazione gratuita, è stato organizzato da EIOM con la collaborazione di AIS/ISA Italy section (Associazione Italiana Strumentisti), il patrocinio di ANIPLA (Associazione Nazionale Italiana per l'Automazione) e di GISI (Associazione Imprese Italiane di Strumentazione), e il supporto della "Guida Petrolchimico".

Dopo l'eccellente settima edizione, **mcT Petrolchimico ritornerà a novembre 2016**, sempre a Milano, con una nuova edizione basata sulla formula verticale fondata su aggiornamento e crescita professionale che vuole offrire a esclusivo beneficio degli operatori e delle aziende, un concentrato di soluzioni e nuovi ed esclusivi contatti.





EVATECH RADDOPPIA I VOLUMI CON IL NUOVO IMPIANTO DA 3.500 TONNELLATE ANNO E PUNTA A UNA CRESCITA DEL FATTURATO A DOPPIA CIFRA

A POCO PIÙ DI UN ANNO DALL'ENTRATA A REGIME DEL NUOVO IMPIANTO PER LA PRODUZIONE DI EVATECH, FAINPLAST RADDOPPIA I VOLUMI DI COMPOUND EVA (COPOLIMERO ETILENE-VINILACETATO).

L'azienda ascolana, riferimento in Europa per il settore delle materie plastiche, ha raggiunto in pochi mesi un obiettivo ambizioso, grazie ad una linea produttiva fortemente automatizzata del valore di oltre 700 mila euro.

Un investimento che si è tradotto in pochi mesi in risultati importanti non solo in termini di volumi, ma anche di fatturato, che per EVAtech si stima possa superare i 10 milioni entro il 2016, circa il 10% dell'intero fatturato dell'azienda.

L'impianto è in grado di raggiungere una produttività di 3500 tonnellate l'anno. Oltre all'ampia produzione di compound destinato ai cavi per vari settori, tra cui il fotovoltaico, navale e ferroviario, con EVAtech Fainplast amplia la sua offerta di prodotto ad alto contenuto tecnologico. Questo compound è stato studiato appositamente per la realizzazione di manufatti espansi reticolati, con tecnologia ad iniezione. Leggero e con proprietà soft-touch, di resistenza all'abrasione e di elevato grip, è disponibile in diverse durezza, densità e colori e viene proposto per la produzione di manufatti espansi reticolati, tra cui, per esempio soles e intersuole.

Un prodotto dalle proprietà fisico-meccaniche molto buone, frutto dell'incessante lavoro del laboratorio R&D, nel quale l'azienda guidata da Battista Faraotti e da suo figlio Daniele, investe il 7% del proprio fatturato.

mcTER 2016

APPUNTAMENTO AL 30 GIUGNO
CON COGENERAZIONE, BIOMASSE,
BIOGAS ED EFFICIENZA
ENERGETICA

Dopo lo strepitoso successo dell'ultima edizione, il 30 giugno 2016 a Milano torna di scena l'importante giornata mcTER, evento leader in Italia dedicato alle tematiche della Cogenerazione, dell'Energia e dell'Efficienza Energetica.

mcTER da anni è divenuto punto d'incontro privilegiato del settore, l'appuntamento dello scorso giugno ha visto la partecipazione di oltre 100 espositori diretti - i protagonisti del mondo della cogenerazione e delle soluzioni e servizi collegati - unitamente a più di 1.300 visitatori qualificati tra progettisti, ingegneri, impiantisti, responsabili tecnici, manager, integratori, utilizzatori di energia e calore dall'industria, dal terziario e dai servizi tecnici.

mcTER offrirà una panoramica esauriente sulle principali opportunità novità nel campo della cogenerazione, con approfondimenti sugli aspetti normativi e sui sistemi di incentivazione, al fine di migliorare le conoscenze del settore e fornire un momento d'incontro altamente qualificato per tutti gli operatori specializzati e utilizzatori. L'evento verticale potrà offrire agli operatori altri importanti atout: anche nel 2016 sarà affiancato da diversi appuntamenti sinergici, ad iniziare dalla sesta edizione di mcTER Forest - giornata verticale dedicata a soluzioni, tecnologie, componenti per impianti alimentati a biomassa, anche in assetto cogenerativo; e dalla quinta edizione di mcTER Bio-Gas - dedicata ai biocombustibili gassosi.

Per info: www.mcter.com/cogenerazione_milano





SCOPERTA ED AFFERMAZIONE DEL SISTEMA PERIODICO: UNA STORIA SENZA FINE?

Il sistema periodico, la cui scoperta fu annunciata nel 1869 riscosse nell'immediato un modesto interesse da parte della comunità chimica. Solo nella prima metà del Novecento trovò una piena valutazione in seguito alla scoperta delle trasmutazioni nucleari e della meccanica quantistica. Successivamente l'interesse sulla distribuzione degli elementi nell'Universo fece nascere l'attenzione sulla nucleosintesi, la cui interpretazione ha avuto una profonda ricaduta sui problemi connessi, e per certi aspetti non risolti, riguardanti l'evoluzione ed origine della materia.



Fig. 1 - Versione autografa, con fotografia di Mendeleev, del sistema periodico e versione stampata in caratteri cirillici

Il fascino irresistibile della periodicità

Nel marzo del 1869 Dmitrij Ivanovic Mendeleev, professore di chimica presso l'Università di San Pietroburgo, informò il mondo scientifico di aver scoperto che le caratteristiche chimiche degli elementi variano periodicamente all'aumentare del loro peso atomico. Lo fece in modo sommo, quasi anonimo, mediante una comunicazione inviata alla riunione della Società Chimica Russa che venne letta in sua assenza dal segretario N.A. Menshutkin, perché era impegnato nei dintorni della città per la visita di alcune fabbriche di formaggio. I presenti decisero di rimandare ogni discussione in proposito senza rendersi conto che tale comunicazione conteneva una delle più importanti scoperte scientifiche del diciannovesimo secolo. Anticipando così il modesto interesse che nell'immediato la comunità dei chimici gli avrebbe riservato.

Karl Suebert nel 1895 ha laconicamente commentato il fatto scrivendo: "Sembra incomprensibile che la consapevolezza dell'importanza del sistema periodico venisse ritardata per diversi anni senza che ci si rendesse conto dei benefici che offriva ai teorici, agli sperimentali ed ai docenti."

In realtà Mendeleev in una precedente pubblicazione dello stesso anno aveva già anticipato la sua scoperta, formalizzata in una tipica tabella (Fig. 1), indicando inoltre la seguente serie di problemi su cui orientare le ricerche:

- la determinazione della posizione nella tabella di alcuni elementi;
- altre forme possibili della legge periodica;
- le relazioni fra le proprietà chimiche di elementi appartenenti allo stesso gruppo;
- la correzione dei pesi atomici di alcuni elementi;
- la ricerca di elementi non ancora scoperti.

Si trattava di una visione prospettica che suggerisce un'analogia a quanto si sarebbe verificato a Parigi nel 1900 nel primo Congresso internazionale di matematica, dove David Hilbert evidenziò 9 problemi, che successivamente divennero 23, che celavano lo sviluppo di tutta la matematica. Analogamente Mendeleev individuava un programma di ricerca che riguardava non solo le basi della chimica, ma anche la natura e l'evoluzione dell'Universo, come appare nella rappresentazione che nel 1886 William Crookes diede delle relazioni esistenti fra gli elementi mediante la spirale di Fig. 2, che indica anche l'ordine della evoluzione degli elementi a partire da una materia primordiale.

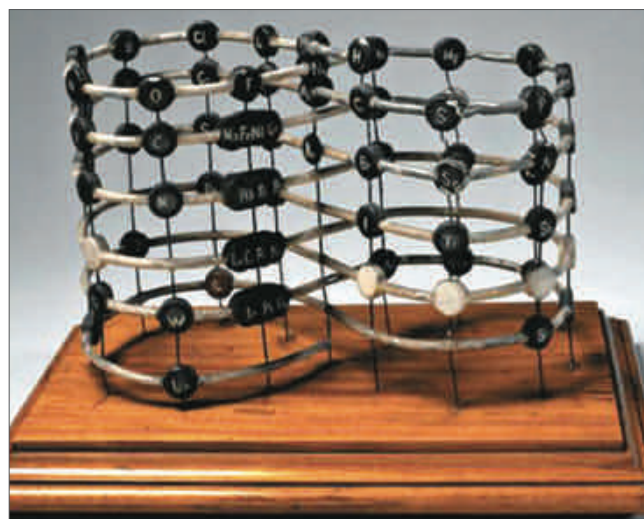


Fig. 2 - Rappresentazione di William Crookes delle connessioni fra gli elementi mediante un modello a spirale che indica l'ordine della loro evoluzione a partire da una materia primordiale

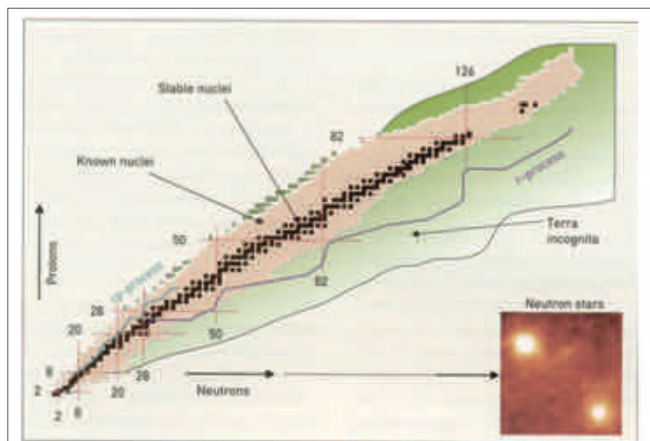


Fig. 3 - Valle di stabilità dei nuclei

In realtà anche se l'Ottocento è stato definito il secolo della chimica, prima dell'inizio del Novecento i tempi non erano del tutto maturi per recepire concetti connaturati con la struttura della materia da parte di una comunità scientifica che, pur accettando gli atomi quali strumenti per effettuare calcoli sulle trasformazioni della materia, dava anche credito alla dottrina dell'"energismo", che ne negava l'esistenza ed aveva come assertori grandi calibri, quali Ernest Mach, professore di fisica e filosofia a Vienna e Wilhelm Ostwald, premio Nobel nel 1911 per i contributi all'e-sordiente Chimica Fisica.

Il secolo comunque si chiudeva con rinfrescanti speculazioni provenienti dalla Danimarca da parte di Julien Thomsen, noto per i suoi lavori nella termochimica, che, ipotizzando una evoluzione degli elementi dall'idrogeno, quale sostanza basilare, nel 1894 presentò una struttura piramidale della tavola periodica.

Nel cuore dell'atomo

La scoperta della radioattività da parte di Henry Becquerel nel 1896, seguita dall'isolamento del radio da parte dei coniugi Curie, apriva una nuova era per le scienze atomiche perché la trasformazione di alcuni nuclei in altri, stava rinverdendo l'alchimia. Inoltre offriva ai fisici l'opportunità di usurpare il ruolo dei chimici poiché le esperienze sulla collisione di fasci di particelle con i nuclei atomici aprivano un vaso di Pandora dal quale usciva una moltitudine di nuovi elementi, battezzando così il decollo di quella che sarebbe diventata l'epopea della fisica degli acceleratori di particelle. In tale ambito fu possibile completare e modificare la tavola periodica grazie al contributo di Frederick Soddy e Henry Moseley, che introdussero rispettivamente la definizione di isotopo e l'impiego del numero atomico Z , esprime la somma dei suoi protoni e neutroni, invece del numero di massa A , chiarificando quindi definitivamente il concetto di elemento.

Ci si chiese quindi se la tavola periodica si dovesse considerare un'opera incompleta come la torre di Babele e se l'ingegno umano potesse sfidare Dio nella creazione di nuovi elementi, colmandone le lacune. Infatti, dei 92 elementi preconizzati, ne mancavano alcuni che furono ottenuti per irradiazione, in particolare con deuterio, di nuclei di elementi già esistenti. In prima approssimazione la stabilità dei nuclei è stata indagata assimilando alla goccia di un liquido soggetta a forze superficiali, di origine nucleare e forze elettrostatiche di repulsione fra i protoni, dimostrando che

un nucleo è stabile alle perturbazioni se: $(Z^2/A) < 49$, con $(1-(Z/A))=1,5$. I nuclei che non soddisfano le precedenti relazioni si dividono in due parti, per cui quelli pesanti non vengono osservati in natura. Ne consegue che i nuclei con lunga vita si possono rappresentare nella valle detta di stabilità illustrata nella (Fig. 3), che prevede che al di là dell'uranio, avente numero atomico 92, inizi un mare di instabilità, pur essendo presente una sottile striscia formata da alcuni elementi stabili transuranici che successivamente sono stati ottenuti artificialmente.

Nel quadro precedente il ruolo dei chimici era diventato marginale, anche se la reazione di fissione dei nuclei dell'uranio 235 bombardati da neutroni venne scoperta dal chimico Otto Han, sia pure operando sulla scia dei lavori di Fermi. Le conseguenze di questa scoperta in tutti i suoi risvolti, buoni e cattivi, sono ben note.

La spiegazione della periodicità del comportamento chimico degli elementi sarebbe stata conseguita solo dopo il 1925, quando, applicando la meccanica quantistica, si dimostrò che trae origine dall'estrema stabilità della distribuzione simmetrica che gli elettroni gravitanti attorno al nucleo atomico assumono nei gas nobili. Gli elettroni si distribuiscono, al massimo in coppie in diversi stati quantici. Quelli spaiati, presenti negli stati con l'energia più elevata, determinano il comportamento chimico di ciascun elemento inclusa la morfologia delle molecole in cui viene coinvolto. Questo comportamento è dovuto al principio di esclusione di Pauli, in base al quale ciascun stato quantico può essere occupato da uno o al massimo due elettroni a spin antiparallelo, come se ciascuno di essi avesse uno spazio privato. In termini diversi in un sistema di N elettroni di massa m contenuti in un volume V , è presente una pressione che esercita un effetto repulsivo, uguale a $(h^2/m)(N/V)^{5/3}$ essendo h la costante di Planck; per piccoli oggetti aventi dimensioni dell'ordine di $0,6 N^{1/3} \cdot 10^{-8}$ cm viene bilanciato dall'attrazione elettrostatica con i nuclei. Questo risultato permette di dare una risposta al quesito: perché la materia, costituita da nuclei positivi ed elettroni negativi e quindi soggetta ad attrazione coulombiana, non collassa? Quesito apparentemente facile, ma in realtà problema molto difficile, riguardante la stabilità della materia, ha avuto una soluzione soddisfacente solo grazie all'impegno di fisici matematici di prim'ordine, fra cui Freeman Dyson ed E.H. Lieb. In tale ambito si dimostra che gli atomi hanno le dimensioni opportune perché si creino le strutture a strati che caratterizzano il sistema periodico, in grado di generare le diversificate molecole che popolano il nostro mondo. Giustificando quindi l'esistenza della chimica, della biologia e degli addetti ai lavori (scienziati in genere).

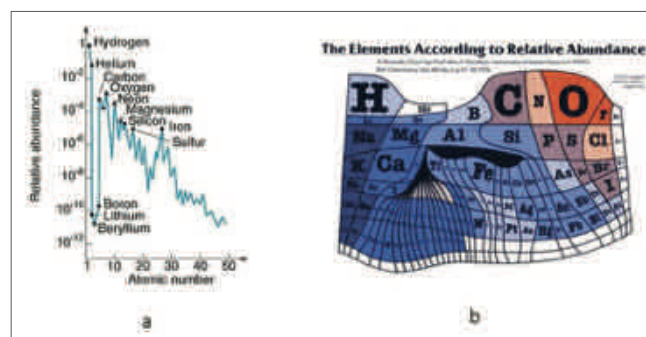


Fig. 4 - a) Diagramma dell'andamento dell'abbondanza relativa degli elementi nell'Universo; b) sistema periodico nel quale le dimensioni assegnate a ciascun elemento è proporzionale alla sua abbondanza sulla Terra

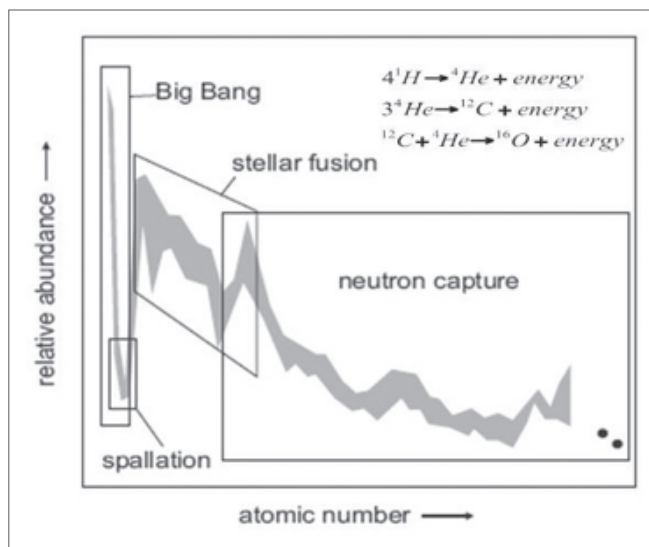


Fig. 5 - Distribuzione degli elementi in accordo alla chimica nucleare. Spallation indica la formazione di Li e Be attraverso la collisione dei nuclei di C ed O con protoni di alta energia presenti nei raggi cosmici

La creazione dell'Universo

Già dalla prima metà del Novecento risultava evidente che Mendeleev dovesse essere considerato una figura di primo piano nella storia della chimica, simile a quella di Linneo per la biologia per aver proposto criteri di classificazione degli organismi viventi che hanno aperto la strada alla formulazione dell'ipotesi evolutiva darwiniana. Un ruolo simile per il sistema periodico emerse dalla geochimica, grazie al contributo di uno scienziato norvegese, Victor Goldschmidt, che, attraverso un'estesa e minuziosa indagine sulla composizione chimica della terra, dei meteoriti e delle nubi galattiche, ottenuta quest'ultima da misure spettroscopiche, pubblicò nel 1937 i valori dell'abbondanza relativa degli elementi chimici presenti nell'Universo (Fig. 4). Il sistema periodico veniva così arricchito da importanti informazioni che mettevano in evidenza che più del 75% della massa dell'Universo è costituita da idrogeno e più del 99% da idrogeno più elio.

L'importanza di questi risultati venne colta dal fisico George Gamow e dal suo allievo Ralph Alpher, che nel 1948 offrirono una interpretazione della creazione del nostro Universo, fotografata dalla evoluzione nel tempo della distribuzione degli elementi a partire da una materia primordiale chiamata *Ylem*, formata da una miscela di neutroni, elettroni e protoni. Attraverso una successione di reazioni nella quale si alternavano l'assorbimento di un neutrone da parte di un nucleo in evoluzione e l'emissione di un elettrone (decadimento beta) con sua trasformazione in un protone e quindi nel nucleo avente numero atomico superiore, è possibile costruire tutti gli elementi esistenti. Tutto ciò nell'ambito della teoria del Big Bang che, a partire dall'istante iniziale della creazione dell'Universo, prevede che la sua espansione sia associata ad una rapida diminuzione della temperatura.

Gamow e Alpher, speculando sulle vicissitudini dell'Universo primordiale, sostennero, nello scetticismo generale, che nell'Universo attuale debba essere presente una radiazione fossile di fondo di pochi gradi assoluti. Cosa confermata da Arno Penzias e Woodrow Wilson vent'anni dopo. Furono quindi in grado di prevedere, mediante un modello matematico co-

stituito da equazioni differenziali ordinarie, simili a quelle che descrivono la cinetica di reazioni chimiche successive, la formazione ed evoluzione dell'idrogeno e dell'elio, ovvero della quasi totalità della massa dell'Universo. Incespicando però nella formazione del carbonio a partire dal berillio poiché, avendo una breve vita media, è presente in piccola concentrazione, come appare dalla Fig. 5. La difficoltà venne superata grazie ad una penetrante osservazione di Fred Hoyle, astrofisico inglese, in base alla quale la velocità di formazione del carbonio potrebbe aumentare di diversi ordini di grandezza se esistesse un suo stato eccitato con un'energia uguale a quella del sistema combinato di un nucleo di elio ed uno di berillio. La rapida conferma sperimentale da parte di William Fowler di tale intuizione metteva in evidenza, per la prima volta, il valore euristico dell'intrigante principio antropico, in base al quale se stiamo osservando l'Universo ne consegue che le sue leggi devono essere compatibili con la nostra stessa esistenza.

Poiché la formazione degli elementi pesanti richiede temperature più elevate di quelle medie dell'Universo contemplate dal Big Bang, essendo invece presenti nell'interno delle stelle risultarono le adeguate fornaci per cucinare gli elementi pesanti, attraverso un processo di nucleosintesi articolato in una catena di reazioni nucleari che deriva da quello proposto originariamente da Hoyle.

L'approfondimento delle trasformazioni in gioco ha richiesto il contributo di diversi ricercatori; in particolare Al Cameron ha identificato le reazioni nucleari responsabili della produzione degli elementi più pesanti dell'ossigeno. Dopo il ferro gli elementi vengono fabbricati per addizione di neutroni, rapida (processi r) e lenta (processi s).

Il successo ottenuto ha suggerito di riscrivere la *Genesi* nella cornice del Big Bang (Fig. 6), anche se paradossalmente Hoyle lo negava, perché autore della teoria rivale dello stato stazionario, nel cui ambito la materia si forma dal nulla grazie alla presenza di un "campo di creazione" (creation field). Proposta poco ortodossa per la nostra educazione chimico-fisica, ma che evidenziava un problema incombente, ed inquietante, per chiunque si chieda che cosa sia la materia.

In sostanza la teoria attuale sull'origine del sistema periodico è nata dalla convergenza di due modelli in parte sbagliati, grazie a due scienziati che non avevano timori a far uso di ipotesi inconsuete, dimostrando che il mondo necessita di eretici in grado di sfidare le prevalenti e soffocanti ortodossie. A nessuno dei due è stato attribuito il premio Nobel, ma Hoyle è stato gratificato del premio Balzan.

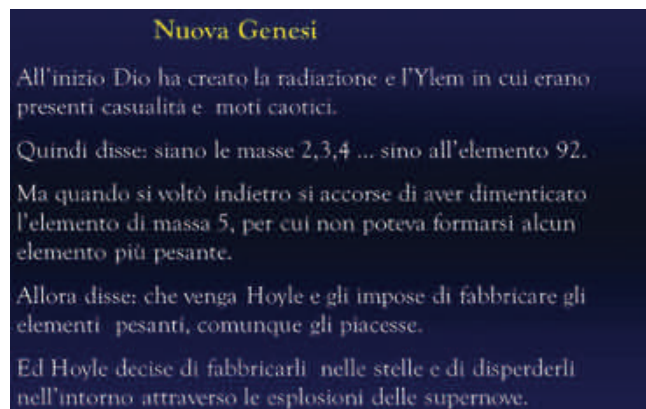


Fig. 6 - Nuova Genesi, da una presentazione di Barbara Gamow

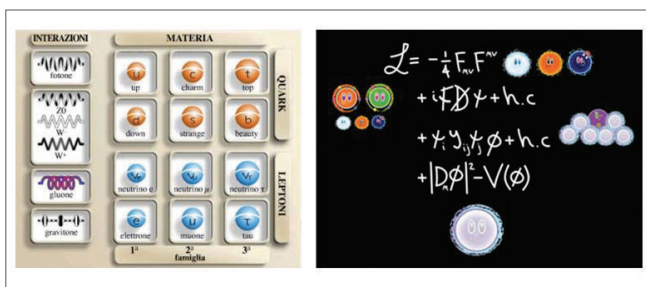


Fig. 7 - a) Particelle fondamentali secondo il modello standard; b) lagrangiana che descrive le loro interazioni

I risultati menzionati hanno ispirato i fisici impegnati nell'esplorazione del mondo subnucleare dove dai grandi acceleratori è emerso uno zoo di particelle la cui classificazione avrebbe infastidito Ernest Rutherford, il pioniere di tale settore di ricerca, che assimilava ogni attività estranea alla fisica alla raccolta dei francobolli.

Tuttavia nell'ambito di un modello definito standard è stato possibile individuare un gruppo limitato di particelle fondamentali, classificate nello schema riportato nella Fig. 7, dalla cui combinazione si ottengono le altre particelle, inclusi i nuclei del sistema periodico. Metaforicamente le particelle fondamentali giocano il ruolo degli atomi mentre quelle più complesse delle molecole. Nella colonna destra sono elencate tre famiglie aventi masse diverse, inclusi due quark e due particelle leggere quali l'elettrone e il neutrino (chiamati leptoni). Solo la prima famiglia è coinvolta nella formazione degli atomi che formano il nostro mondo. Nella colonna a sinistra si trovano le particelle che si comportano da mediatrici delle forze, quali il fotone, i gluoni ed i bosoni Z e W. Quest'ultimo, chiamato di Higgs, è l'ultimo rampollo snidato grazie all'impiego del più grande acceleratore esistente: il Large Hadron Collider (LHC) del CERN di Ginevra.

Alla base del modello domina il principio di simmetria il quale impone che se si effettuano particolari operazioni su un sistema, ad esempio una rotazione o uno spostamento nello spazio, le sue caratteristiche devono rimanere inalterate. Nel caso in esame tali invarianze richiedono l'insorgenza di forze di interazione fra le particelle, la cui energia si valuta mediante l'equazione riportata nella stessa Fig. 7. \mathcal{L} indica la lagrangiana esprimente la differenza fra le energie potenziale e cinetica del sistema. Equazione semplice e pittoresca, all'apparenza, ma che in realtà nasconde calcoli impegnativi che forniscono eccellenti risultati. In tale quadro trova una giustificazione anche la creazione della massa dell'Universo che viene associata ad un meccanismo, chiamato di rottura spontanea della simmetria, che ha avuto luogo subito dopo il Big Bang. Infatti la menzionata lagrangiana, originariamente simmetrica, è compatibile con una massa nulla delle particelle per cui non riflette il mondo in cui viviamo. La rottura di simmetria dalla quale emerge la massa, è simile a quanto si verifica se raffreddiamo un liquido nel quale le molecole si muovono simmetricamente in tutte le direzioni, sino alla solidificazione in corrispondenza della quale vengono congelate in determinate posizioni con definite orientazioni.

Un epilogo inquietante

"Why does the World exist?", perché esiste il mondo? si chiede il giornalista filosofo Jim Holt memore del principio di ragion sufficiente di Leibnitz, girando la domanda a Steven Weinberg, premio Nobel e

pioniere del modello standard. Sul dialogo pesa l'inquietudine di dare un senso ad un intruso avente un nome conturbante "Dark Matter". Si tratta di materia individuata sino ad ora solo per via indiretta da anomalie presenti nella dinamica delle galassie, che sta però acquistando un ruolo incombente nel panorama cosmologico poiché costituisce più del 70% della massa totale dell'Universo pur non essendo note sia la sua natura che la sua provenienza. Ovvero le condizioni al contorno del problema nel quale ci siamo cimentati.

Weinberg esprime scetticismo sul fatto che i fisici riusciranno a spiegare tali condizioni al contorno. Probabilmente ha ragione. Se Holt avesse però posto la domanda al grande Alan Turing gli avrebbe risposto che l'Universo è una equazione differenziale la cui condizione al contorno è la religione.

Gamow, invece, a chi gli chiedeva che cosa facesse Dio prima di creare il cielo e la terra, si rifaceva a Sant'Agostino affermando che preparava l'inferno per chi scruta i misteri profondi della natura.

BIBLIOGRAFIA DI RIFERIMENTO

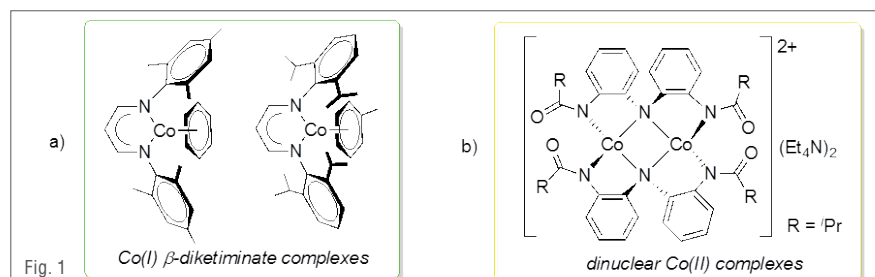
- [1] K. Masanori, H. Kragh, G. Pall, *Early Responses to the Periodic System*, Oxford University Press, 2015.
- [2] E. Persico, *Gli atomi e la loro energia*, Zanichelli, Bologna.
- [3] J.J. Brehm, W.J. Mullin, *The Introduction to the Structure of Matter*, John Wiley, 1989.
- [4] J.D. Barrow, F.J. Tipler, *The Anthropic Cosmological Principle*, Oxford University Press, 1986.
- [5] H. Kragh, *Cosmology and Controversy*, Princeton University Press, 1996.
- [6] E.H. Lieb, *Rev. Mod. Phys.*, 1976, **48**, 553.
- [7] R.A. Alpher, H. Bethe, G. Gamow, *Physical Review*, 1948, **73**, 803.
- [8] E.M. Burbidge, G.R. Burbidge, W.A. Fowler, F. Hoyle, *Rev. Modern Physycs*, 1957, **29**, 547.
- [9] S. Weinberg, *I primi tre minuti*, Mondadori, Milano, 1977.
- [10] S.E. Woosley, *Nature Physics*, 2007, **3**, 833.
- [11] G. Kane, *Modern Elementary Particle Physics*, Addison Wesley, 1993.
- [12] W. Peter Higgs, *Phys. Rev.*, 1966, **145**, 1156.
- [13] H. Genz, *Nothingness*, Perseus Books, 1999.
- [14] M. Krauss, CERN, *How We Found the Higgs Boson*, World Scientific, 2014.
- [15] S. Weinberg, *Quantum Theory of Fields*, Cambridge University Press, 1995.
- [16] J. Holt, *Why does the world exist?*, Profile Books, 2012.

Discovery and Achievement of the Periodic System: a Never-ending Story?

The Periodic Table, whose discovery was announced in 1869, received in the immediate modest interest from the chemical community. In the first half of the Twentieth century it got a full evaluation after the discovery of the nuclear transmutations and of quantum mechanics. Afterwards the interest on the distribution of elements in the Universe aroused the attention on nucleosynthesis, whose interpretation has had a profound fallout on problems related to some unresolved issues concerning the evolution and origin of matter.



A CURA DI SILVIA CAUTERUCCIO E MONICA CIVERA
 DIPARTIMENTO DI CHIMICA
 UNIVERSITÀ DI MILANO
 SILVIA.CAUTERUCCIO@UNIMI.IT
 MONICA.CIVERA@UNIMI.IT



Il cobalto in catalisi omogenea

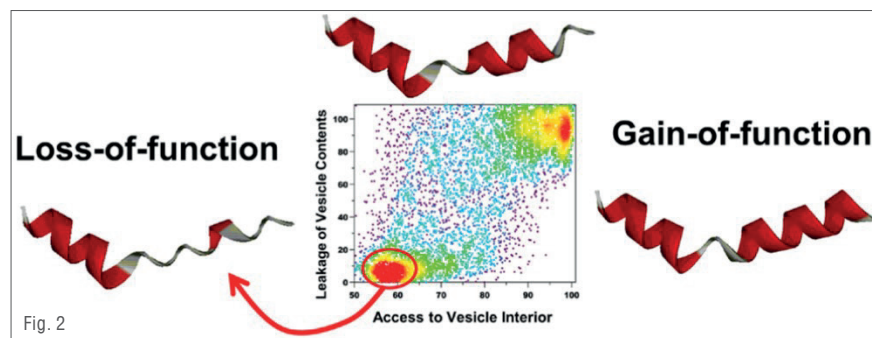
La ricerca di nuovi sistemi catalitici a base di metalli di transizione a basso costo, abbondanti in natura e di relativa bassa tossicità sta diventando un obiettivo sia accademico che industriale sempre più pressante soprattutto nella catalisi omogenea. Dando uno sguardo alla tavola periodica, gli ultimi elementi di transizione della serie 3d, in particolare ferro, cobalto, nichel e rame, si sono dimostrati ad oggi tra i candidati più promettenti. Se la catalisi organometallica applicata alla sintesi organica sta vivendo una vera e propria *età del ferro*, il “vicino” del nono gruppo, ovvero il cobalto, rappresenta un’alternativa altrettanto valida, i cui complessi organometallici attualmente studiati mostrano notevoli potenzialità in catalisi omogenea. Sebbene l’abbondanza del cobalto sulla terra (26,6 ppm) sia inferiore a quella del ferro (52.157 ppm), essa è significativamente più alta di quella del platino, rodio e iridio, fino a 40.000-70.000 volte maggiore. Questo aspetto risulta molto importante ad esempio nel contesto delle reazioni di idrosililazione di alcheni e alchini per la produzione di organosilani, tenendo presente che a livello mondiale l’industria del silicio consuma annualmente *ca.* 5-6 tonnellate di platino, i cui complessi organometallici utilizzati nelle idrosililazioni spesso non sono riciclabili. La *review* di Deng [L. Deng, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 290] mostra come questa problematica può trovare una risposta concreta nello sviluppo di complessi organometallici a base di cobalto, i quali, in base alla natura elettronica e sterica del legante organico, sono in grado di catalizzare efficientemente e selettivamente numerose reazioni di idrosililazione di derivati acetilenici e olefinici interni e terminali con idrosilani diversamente funzionalizzati. A titolo esemplificativo, una famiglia di complessi dinucleari di Co(I) (Fig. 1a) promuovono l’idrosililazione di olefine ter-

minali funzionalizzate fornendo i corrispondenti silani terminali con rese elevate (74-94%) e ottima selettività (>98%) nei prodotti lineari [P.L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 13244]. Interessante, la possibilità di ottenere con questi catalizzatori un unico prodotto silanico terminale a partire da diverse olefine interne, con una completa regioconvergenza. Accanto alle reazioni di idrosililazioni, sistemi catalitici a base di cobalto trovano sempre più applicazioni anche nel nuovo ed intrigante mondo delle reazioni di attivazione C-H [L. Ackermann, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 498]. In questo contesto, la minore elettronegatività del Co rispetto a quella dei metalli della serie 4d e 5d, si traduce in un maggior carattere nucleofilo degli intermedi organometallici a base di Co, dando vita a nuovi cicli catalitici nelle reazioni di attivazione C-H, nonché a peculiari ed elevati livelli di chemo e regioselettività. Come esempio, concludo segnalando una reazione intramolecolare di aminazione C_{sp3}-H su aril azidi, a dare derivati indolici e chinolinici saturi con buone rese, catalizzata da un complesso dinucleare di Co(II) (Fig. 1b) [C.E. MacBeth, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 6672].

Peptidi pore-forming

Capaci di passare attraverso la membrana cellulare, questi peptidi offrono interessanti appli-

cazioni in diversi campi biomedici come agenti anti tumorali, antivirali o possibili biomarker. Tuttavia, per essere utilizzati a questo scopo, i *pore-forming peptides* devono agire in modo altamente selettivo. Ad oggi risulta ancora difficile caratterizzare a livello molecolare la loro azione sulla membrana cellulare per via della elevata aspecificità e molteplicità di meccanismi. La melittina, peptide estratto dal veleno dell’ape, è stata variamente modificata con l’intento di ridurre la sua attività litica nei confronti delle membrane di cellule eucariote mantenendo invece quella verso le membrane batteriche. In un recente lavoro di *screening* di una libreria di circa 8.000 peptidi basati sulla sequenza della melittina [A.J. Krauson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 16144], si è osservato come la conformazione possa determinare una migliore, *gain of function*, o peggiore, *loss of function*, attività (Fig. 2). L’ipotesi è che i peptidi con un forte contenuto ad α elica si leghino alla membrana rendendola permeabile mentre quelli non strutturati risultino inattivi perché incapaci di assumere la conformazione attiva. Infatti la melittina in membrana forma un’elica e può creare pori dalla classica forma toroidale aggregandosi in un tetramero. Simulazioni di dinamica molecolare di questo complesso in membrana evidenziano come effettivamente la percentuale di struttura ad elica dei singoli monomeri resti sopra l’80% [J.M. Leveritt 3rd, *Biophys J.*, 2015, **108**, 2424]. Inoltre nel lavoro di Krauson, alcuni mutanti *loss of function* che mantengono attività antibatterica, quindi verso membrane anioniche, riacquistano la capacità di formare eliche probabilmente guidati da forti interazioni elettrostatiche mentre risultano non citotossici e quindi inattivi verso le membrane zwitterioniche.



A CURA DI PIERFAUSTO SENECI
 DIPARTIMENTO DI CHIMICA
 UNIVERSITÀ DI MILANO
 PIERFAUSTO.SENECI@UNIMI.IT

Vorrei proporvi una rubrica non direttamente collegata ad avanzamenti scientifici e tecnologici - non per questo meno importante. La parola chiave è *interdisciplinarietà*: la rivista *Nature*, nel numero del 17 settembre 2015, ha dedicato una sezione all'argomento, composta di sei fra commenti, analisi e resoconti. Io batto spesso su tale concetto, per "preparare" gli studenti ad un ambiente lavorativo in cui al ricercatore si chiede di essere specializzato nel suo campo di applicazione, ma anche interessato ad altre aree rilevanti; questo gli permetterà, dopo un *training on the job*, di discutere con cognizione di causa (per chimici farmaceutici, di convincere i colleghi biologi e farmacologi che quanto propongono non è sempre fattibile...) con i membri di un team di progetto afferenti a diverse discipline.

Dopo una breve introduzione [*Nature*, 2015, 525, 305], segue un'analisi statistica [R. van Noorden, p. 306-7] che contiene ovvietà (cresce il numero di lavori interdisciplinari, che citano lavori di altre discipline rispetto al journal su cui sono pubblicati), dati interessanti (i lavori interdisciplinari sono meno citati nei 3 anni successivi alla pubblicazione rispetto ai monotematici, ma il *trend* si inverte intorno ai 10 anni post-pubblicazione: interdisciplinarietà più complessa ma più rilevante a lungo termine?) e imprevedibili (maggior numero di lavori interdisciplinari per India, Cina ed Italia rispetto ad USA, UK, Giappone ed Italia).

Testimonianze da USA, UK, Asia ed Europa riguardo alla reale diffusione della "team science" nel mondo accademico [H. Ledford, p. 308-11] descrivono il bene ed il male dell'interdisciplinarietà: se al primo ascriverei l'uso dell'interdisciplinarietà per risolvere problematiche di grande rilevanza scientifica ed applicativa, vari punti negativi meritano una citazione. L'interdisciplinarietà formale è nota: assemblare proposte e CV in maniera non omogenea, sperando che il *reviewer* non si curi dell'integrazione fra discipline, ma guardi solo alla rilevanza nel proprio campo di ogni partecipante. Lo strisciante boicottaggio di centri interdisciplinari (presidi o direttori di dipartimento che sconsigliano a ricercatori di spostare i loro laboratori) pure non sorprende. Mi sorprende invece la testimonianza di un centro inglese che ha fun-



zionato bene nei primi 5 anni di attività (team numericamente ridotto, coeso e motivato), ma ha perso efficienza in seguito (team allargato, difficile coordinamento, compromissione di collaborazioni esistenti); forse la crescita deve essere guidata e monitorata, piuttosto che tumultuosa. Ancor più (perché contrasta con la mia filosofia) mi ha sorpreso il suggerimento di non coinvolgere laureandi in progetti interdisciplinari, sostenendo che prima si promuove l'eccellenza nella disciplina di elezione, e solo dopo si "allargano gli orizzonti": ci rifletterò, ma mi sa che c'è del vero...

Siete ricercatori con problemi di fondi (la domanda è retorica, se siete italiani)? Vi interesserà l'analisi sul finanziamento dell'interdisciplinarietà [R. Rylance, p. 313-5]. Si preannuncia un *report* internazionale sulla finanziabilità di ricerca interdisciplinare nel 2016, che conterrà dati oggettivi e non derivati da *biased views* dei pro-interdisciplinari (interdisciplinarietà necessaria perché i problemi dell'umanità sono interdisciplinari, perché la loro soluzione è ai confini fra discipline, e perché l'incontro fra discipline amplia gli orizzonti progettuali) e dei contro-interdisciplinari (favorire l'interdisciplinarietà significa penalizzare la qualità di un progetto, penalizzare la ricerca d'eccellenza in una disciplina, e distrarre un ricercatore dal suo scopo primario); più interessante è l'esempio

dello UK *scientist* che scrive, che è di estrazione umanistica ma collabora con *neuroscientists* per capire come lavora il cervello quando si legge un libro/poesia complesso. Due citazioni ahimè indicative dell'incomunicabilità *cross-disciplinare*: l'umanista che dice della valutazione di una serie di dati statistici "se fosse scritta in russo non noterei la differenza", ed il *neuroscientist* che dice dell'analisi di due opere di Shakespeare e Milton "ma perché voi umanisti non scrivete un'opera che possa essere usata sempre come *standard*?"

Se volete una "formula magica" per catalizzare l'interdisciplinarietà, trovate cinque *ground rules* da ricercatori di un centro interdisciplinare australiano [R.R. Brown, A. Deletic, T.H.F. Wong, p. 315-7]; anche se la loro storia riguarda l'ambiente in generale, e l'acqua in particolare, i principi sono generalmente validi. Più interessante è il messaggio per quattro categorie:

Funders: privilegiare gruppi che collaborano da tempo, creare *funding programs* interdisciplinari, bilanciare le discipline dei *reviewers* selezionati.

Institutions: introdurre indicatori di performance che privilegino (o almeno non penalizzino) l'interdisciplinarietà, identificare punti di forza interdisciplinari nella singola istituzione e promuoverli internamente, rendere più facile il contatto fra discipline diverse nella singola istituzione.

Publishers: investire nella creazione di *journals* interdisciplinari di alto profilo, nella selezione di *reviewers* con esperienza interdisciplinare, e nella regolare pubblicazione di fascicoli monotematici su specifiche aree interdisciplinari.

Researchers: sviluppare la resistenza/pervicacia necessaria per stabilire collaborazioni interdisciplinari di alto livello e ad ampio respiro, la capacità di offrire ed accettare suggerimenti e critiche da altre discipline.

Si chiude con la descrizione dello studio di artefatti antichi con moderne tecnologie [P.E. Pormann, p. 318-9], e con la storia dell'antesignano ricercatore multidisciplinare dell'Ottocento Richard Francis Burton [C. Pettitt, p. 319-20]. Lo spazio è tiranno, devo chiudere, ma questi - come i precedenti - sono contributi che stimolano a riflettere: buona lettura, e buon 2016.

la cogenerazione efficiente

- › impianti di cogenerazione
- › impianti di trigenerazione
- › gruppi elettrogeni a gas
- › service & maintenance

distributore
esclusivo
per l'Italia di

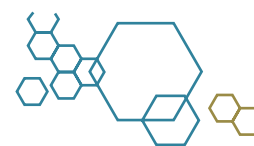

MWM
Energy. Efficiency. Environment.





POWERING YOUR COMPANY

WWW.AGICOM.IT



CHIMICA, CLIMA E CULTURA

Wilhelm Ostwald è uno di quei nomi che tornano ripetutamente nella nostra vita di chimici, non solo perché sviluppò alcune teorie od equazioni ancor oggi valide, dopo oltre un secolo, ma anche perché svolse un ruolo fondamentale nello sviluppo della “cultura” chimica e, più in generale, scientifica nel suo Paese e in tutto il mondo. Ostwald vinse il Nobel per la Chimica nel 1909; eppure ancora pochi anni prima era un convinto assertore di una teoria energetica ed “anti-atomica” che aveva esposto e difeso a partire almeno dalla famosa conferenza di Lubecca degli scienziati e medici tedeschi del 1895. Si convinse ad abbandonare quelle posizioni solo dopo gli esperimenti di J. Perrin, anch’egli Nobel nel 1926 per il suo lavoro sulla struttura discontinua della materia; aveva determinato fra l’altro il numero di Avogadro e la dimensione degli atomi.

Ma nessuno di noi si sentirebbe di criticare banalmente le asserzioni di Ostwald o di considerarlo “in ritardo” rispetto alle concezioni atomistiche moderne; era un periodo di grande fermento spirituale e scientifico in cui si gettarono le basi della meccanica quantistica e della scienza moderna e queste contraddizioni c’erano tutte: Boltzmann si era suicidato nel 1906 a Duino e non vinse mai il Nobel (come non lo vinse Poincaré, che pare non avesse scoperto nulla di cruciale); una veneziana come Agnes Pockels

ancora nel 1891 dovette rivolgersi a Lord Kelvin per pubblicare su *Nature* le prime misure di tensione superficiale fatte con l’antenato del trough di Langmuir e degne di questo nome (Fig. 1). Da allora ne è passata acqua sotto i ponti se per esempio oggi abbiamo come presidenti, attuale della Società Italiana di Fisica e prossima ventura di quella di Chimica, due donne.

Perché vi racconto questa storia? Perché anche oggi abbiamo scienziati di indubbio valore, anche loro premi Nobel o comunque molto famosi, che però criticano alcuni dei risultati fondamentali della ricerca moderna; il 26 novembre 2014 per esempio Carlo Rubbia, Nobel per la Fisica nel 1984 per aver contribuito alla scoperta dei portatori della cosiddetta “interazione debole” e nominato successivamente Senatore a Vita della Repubblica, ha sostenuto in un intervento in Senato (<http://www.senato.it/service/PDF/PDFServer/DF/309730.pdf>) che “*Ai tempi dei Romani, ad esempio, Annibale ha attraversato le Alpi con gli elefanti per venire in Italia. Oggi non ci potrebbe venire, perché la temperatura della Terra è inferiore a quella che era ai tempi dei Romani. Quindi, oggi gli elefanti non potrebbero attraversare la zona dove sono passati inizialmente. C’è stato il periodo, nel Medioevo, in cui si è verificata una piccola glaciazione; intorno all’anno 1000 c’è stato un aumento di temperatura simile a quello dei tempi dei Romani. Ricordiamo che ai tempi dei*

Romani la temperatura era più alta di quella di oggi; poi c’è stata una mini-glaciazione, durante il periodo del 1500-1600. Ad esempio, i Vichinghi hanno avuto degli enormi problemi di sopravvivenza a causa di questa miniglaciazione, che si è sviluppata con cambiamenti di temperatura sostanziali.”

Ora a parte le testimonianze di livello liceale di Polibio e Livio sulla neve incontrata da Annibale sulle Alpi, i dati climatologici (fra gli altri la famosa mummia del Similaun o i dati glaciologici di Gabrielli) raccontano storie del tutto diverse.

La temperatura al tempo dei Romani non era assolutamente maggiore che nel nostro periodo, anzi era inferiore (un solo elefante dei 37 di Annibale sopravvisse all’inverno padano) ma soprattutto il periodo caldo medioevale e la cosiddetta piccola età glaciale difficilmente avrebbero potuto dare fastidio ai Vichinghi, la cui epopea si situa tutta fra l’800 e il 1066 [U. Büntgen *et al.*, 2500 Years of European Climate Variability and Human Susceptibility, *Science*, 2011, **331**, 579] (Fig. 2).

Dice ancora Rubbia “*Vorrei ricordare ad esempio - chiedo al Ministro conferma di questo - che dal 2000 al 2014, la temperatura della Terra non è aumentata: essa è diminuita di -0,2 °C e noi non abbiamo osservato negli ultimi 15 anni alcun cambiamento climatico di una certa dimensione. Questo è un fatto di cui tutti voi dovete rendervi conto, perché non siamo di fronte ad un’esplosione esplosiva della temperatura: la temperatura è montata fino al 2000: da quel momento siamo rimasti costanti, anzi siamo scesi di 0,2 °C. È giusto, Ministro?*”.

Nessun climatologo si arrischierebbe a definire “climatico” un trend di soli 14 anni, per altro riportato in modo sbagliato: la temperatura media della Terra, secondo i dati più accettati (http://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs_v3/fig.A.txt) nel 2000 era superiore di 0,57 °C alla media 1951-1980 mentre nel 2014 lo era di 0,89 °C, ossia 0,32 °C IN PIÙ.

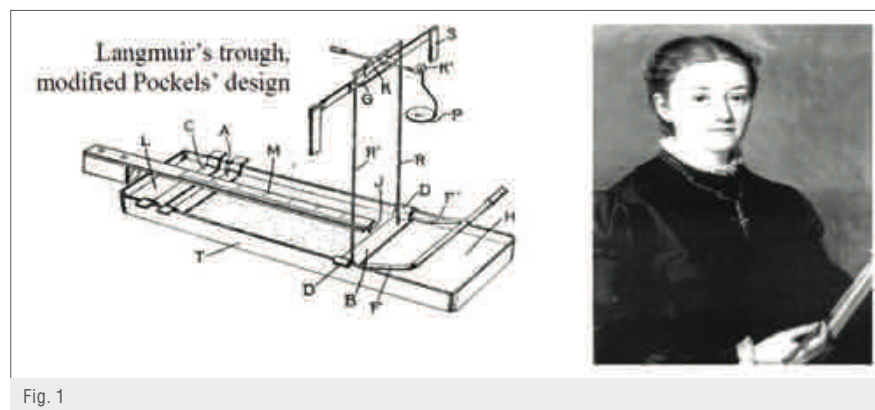


Fig. 1

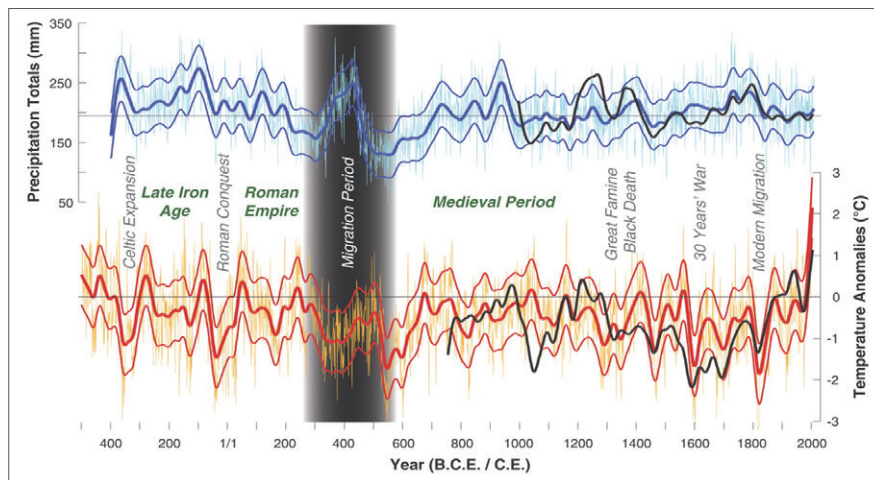


Fig. 2

Rubbia non è un caso isolato; sono sulla stessa linea parecchi colleghi fisici o chimici famosi, alcuni dei quali scrivono comunemente su questa rivista; ma anche la presidente della SIF, Luisa Cifarelli, allieva di Zichichi, che recentemente si è rifiutata di sottoscrivere un documento che dichiarava che è certo che l'umanità abbia un effetto sul clima e che è estremamente probabile che sia essa all'origine dell'attuale riscaldamento globale. Ora, mi dirà qualcuno che conosco,

dove è la differenza fra il diritto di Ostwald di rifiutare la teoria atomica e quello della Cifarelli di rifiutare la teoria climatologica attuale o di Rubbia di stravolgere la storia del clima?

Beh, è presto detto. Ostwald era uno dei protagonisti della chimica e della fisica della sua epoca, era uno che pubblicava cose che sono rimaste dopo più di 100 anni proprio nel settore in cui esprimeva poi dissenso e la scienza del

primo Novecento viveva grandi contrasti. Oggi, viceversa, non ci sono climatologi attivi che neghino l'evidenza del ruolo umano sul clima o che neghino almeno la possibilità che il ruolo dell'uomo sia decisivo; viceversa nessuno dei colleghi italiani che negano tale ruolo pubblica attivamente nel settore climatologico; anzi, a dire il vero, la cultura italiana del settore è abbastanza indietro; basti pensare che in Italia, unico Paese in Europa, non c'è una laurea in meteorologia o in climatologia, le previsioni e perfino i dati meteo passano ancora obbligatoriamente per l'aeronautica militare; si tratta di una situazione di arretratezza culturale che si paga duramente e che è alla base di polemiche così prive di fondamento.

Anche noi chimici non abbiamo fatto un gran figurone sul tema della COP21 durante la sua preparazione; comunque la SCI nel Consiglio Direttivo del 12 dicembre ha deliberato di costituire un gruppo di lavoro allo scopo di redigere un documento sul tema dei cambiamenti climatici che possa rappresentare la posizione ufficiale della SCI.

E questa decisione mi fa piacere! In attesa di leggere il documento, voi che ne pensate?

VETRINA SCI

NOVITÀ - Polo SCI - Polo a manica corta, a tre bottoni, bianca ad effetto perlato, colletto da un lato in tinta, dall'altro lato a contrasto con colori bandiera (visibili solo se alzato), bordo manica dx con fine inserto colore bandiera in contrasto, bordo manica a costine, spacchetti laterali con colore bandiera, cuciture del collo coperte con nastro in jersey colori bandiera, nastro di rinforzo laterale. Logo SCI sul petto. Composizione: piquet 100% cotone; peso: 210 g/mq; misure: S-M-L-XL-XXL; modello: uomo/donna. Costo 25 € comprese spese di spedizione.



Distintivo SCI - Le spille in oro ed in argento con il logo della SCI sono ben note a tutti e sono spesso indossate in occasioni ufficiali ma sono molti i Soci che abitualmente portano con orgoglio questo distintivo.

La spilla in oro è disponibile, tramite il nostro distributore autorizzato, a € 40,00.

La spilla in argento, riservata esclusivamente ai Soci, è disponibile con un contributo spese di € 10,00.



Francobollo IYC 2011 - In occasione dell'Anno Internazionale della Chimica 2011 la SCI ha promosso l'emissione di un francobollo celebrativo emesso il giorno 11 settembre 2011 in occasione dell'apertura dei lavori del XXIV Congresso Nazionale della SCI di Lecce. Il Bollettino Informativo di Poste Italiane relativo a questa emissione è visibile al sito: www.soc.chim.it/sites/default/files/users/gadmin/vetrina/bollettino_illustrativo.pdf

Un kit completo, comprendente il francobollo, il bollettino informativo, una busta affrancata con annullo del primo giorno d'emissione, una cartolina dell'Anno Internazionale della Chimica affrancata con annullo speciale ed altro materiale filatelico ancora, è disponibile, esclusivamente per i Soci, con un contributo spese di 20 euro.



Foulard e Cravatta - Solo per i Soci SCI sono stati creati dal setificio Mantero di Como (www.mantero.com) due oggetti esclusivi in seta di grande qualità ed eleganza: un foulard (87x87cm) ed una cravatta. In oltre 100 anni di attività, Mantero seta ha scalato le vette dell'alta moda, producendo foulard e cravatte di altissima qualità, tanto che molte grandi case di moda italiana e straniera affidano a Mantero le proprie realizzazioni in seta.

Sia sulla cravatta che sul foulard è presente un'etichetta che riporta "Mantero Seta per Società Chimica Italiana" a conferma dell'originalità ed esclusività dell'articolo. Foulard e cravatta sono disponibili al prezzo di 50 euro e 30 euro, rispettivamente, tramite il nostro distributore autorizzato.

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a simone.fantoni@soc.chim.it

sps ipc drives

ITALIA

Tecnologie per l'Automazione Elettrica
Sistemi e Componenti
Fiera e Congresso
Parma, 24-26 maggio 2016



+39 02 880 778.1
visitatori@spsitalia.it

Il futuro della fabbrica intelligente ti aspetta in fiera

A SPS Italia prodotti e soluzioni di automazione incontrano i sistemi digitali, a Parma dal 24 al 26 maggio.

KNOW
HOW **4.0**

Un'area dimostrativa dove le idee di chi progetta prendono forma per chi produce. Industria Intelligente, Robotica, Industria digitale, IoT e Sensoristica.
In collaborazione con il Politecnico di Milano

IoE **talks**
LA FABBRICA IN DIGITALE

"IoE Talks: la fabbrica in digitale". Convegno che esplora le opportunità dell'Internet of Everything con l'apporto di storie, testimonianze e relatori d'eccezione.

CISCO In
Collaborazione
con **intel**

Partecipazione gratuita, registrati su www.spsitalia.it



Scarica la APP ufficiale

 messe frankfurt

**Massimizzare la trasparenza.
Aumentare la disponibilità.
Semplificare le installazioni di
bus di campo.**

FieldConnex® Fieldbus Technology

- Semplice pianificazione, installazione, funzionamento e manutenzione in ogni zona pericolosa
- Facile gestione di impianti con bus di campo con un portafoglio di componenti innovativi
- Soluzione completa in grado di fornire supporto, servizio e prodotti

www.pepperl-fuchs.com/fieldconnex



Your automation, our passion.

pf PEPPERL+FUCHS