



La Chimica e l'Industria online

 Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

2022

5



**Economia circolare,
riciclo e nuove proposte didattiche**



**KAHLBERG
CONSULTING**

UNA VISIONE STRATEGICA, OLTRE LA NORMATIVA

REACH Europeo

REACH – Gestione e supporto amministrativo
di consorzi/lead registrant

POLIMERI – Registrazione REACH

POLIMERI – Gestione e supporto amministrativo

PRODUCT SAFETY (GHS; SEA; CLP; GB-CLP)

KKDIK – REACH Turco

UK REACH

K-REACH – Corea

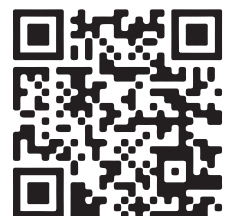
COSMETICA

BIOCIDI

MOCA – Materiali/oggetti a contatto con alimenti

EUROPA - TURCHIA - UK - COREA - RESTO DEL MONDO

www.kahlbergconsulting.com





APPROCCI CIRCOLARI PER LO SVILUPPO SOSTENIBILE

L'impatto del consumo delle risorse per soddisfare le esigenze di una popolazione mondiale in crescita sta alterando gli equilibri naturali con un effetto sul clima ormai chiaro. L'allarme degli anni passati si sta avverando con i numerosi fenomeni meteorologici estremi che hanno causato danni ingenti in diverse zone geografiche della terra. Siamo tutti coinvolti in questo problema e ciascuno di noi deve sentire la responsabilità di cercare di arrestare il cammino verso scenari catastrofici per il futuro. Bisogna attuare azioni che assicurino uno Sviluppo Sostenibile, definito nel 1987 dall'ONU come

“lo sviluppo che soddisfa i bisogni della generazione presente senza compromettere la capacità delle generazioni future di soddisfare i propri bisogni”. È necessario quindi trovare un equilibrio tra l'equità sociale, l'impatto ambientale e lo sviluppo economico, spesso indicato come le tre P: Persone, Pianeta e Profitto o come *the triple bottom line*.

Le azioni possibili per intervenire a livello globale sono diverse e quella forse più efficace può essere individuata nella riduzione dell'utilizzo delle risorse fossili attraverso il miglioramento dei processi, l'uso di materie prime ed energie rinnovabili e l'adozione di nuovi modelli di economia circolare che migliorino la gestione delle risorse, eliminando i rifiuti attraverso un miglior disegno dei prodotti e della loro circolazione, riducendo, di conseguenza, il fabbisogno di materie prime.

In questo numero vengono trattati alcuni di questi approcci: il numero si apre con un articolo di M. Baldoni che descrive l'attività del CONOU, una delle realtà più all'avanguardia nella gestione degli oli minerali, assicurando una raccolta di oltre il 46%



Da Green Chemistry, 2018, 9

dell'olio immesso al consumo e rigenerando il 98% del raccolto. Segue l'articolo di C. Antonetti *et al.* che è dedicato alla valorizzazione dell'acido levulinico, ottenuto da biomasse di scarto, che potrà rivelarsi un importante bulk chemical per il futuro. Nell'ambito della collaborazione con AIDIC, G. Bellussi con il suo articolo mostra come non solo elettricità e idrogeno siano in grado di annullare le emissioni di GHG, ma la scelta più opportuna va operata sulla base dei comportamenti lungo l'intero ciclo di vita dei potenziali candidati, e-fuel compresi.

N. Vecchini affronta il problema della gestione del fine vita della plastica, illustrando nel suo contributo le principali vie di riciclo attualmente utilizzate e quelle che a breve saranno disponibili. In particolare, ha descritto la tecnologia HOOP® di Versalis che sarà dimostrata in un impianto demo da realizzarsi nel sito di Mantova. Ulteriori informazioni in questo campo possono essere desunte anche nella rubrica “Focus” di F. Trifirò.

La transizione ecologica ed energetica richiede anche nuove professionalità che possano affrontare le sfide dell'integrazione/ottimizzazione dei processi e dei prodotti. M. Di Serio e G. Sannia illustrano due iniziative di formazione lanciate dall'Università di Napoli “Federico II” in collaborazione con altre università italiane, come esempio della risposta che il sistema universitario italiano sta cercando di dare a questa nuova esigenza formativa. Chiude l'argomento l'articolo di F. Trifirò che, rifacendosi ad alcuni recenti messaggi di Paul Anastas, mette in evidenza la centralità della *green chemistry* per lo sviluppo sostenibile.



EDITORIALE

3 APPROCCI CIRCOLARI

PER LO SVILUPPO SOSTENIBILE

Martino Di Serio, Mario Marchionna

FOCUS SULL'INDUSTRIA CHIMICA

7 PER UN'ECONOMIA CIRCOLARE:

ESEMPI INDUSTRIALI DI RICICLO MOLECOLARE DELLE PLASTICHE

Ferruccio Trifirò

ATTUALITÀ

10 NUOVI CHEMISTRY EUROPE FELLOWS

a cura di Anna Simonini

CHIMICA & ECONOMIA CIRCOLARE

17 IL CONOU: CIRCOLARITÀ

DEGLI OLI MINERALI

Mariano Baldoni

23 PRIN LEVANTE 2020: VALORIZZAZIONE DELL'ACIDO LEVULINICO ATTRAVERSO TECNOLOGIE INNOVATIVE

Vincenzo Russo, Nicola Scotti, Tommaso Tabanelli, Raffaele Cucciniello, Claudia Antonetti

28 QUALI VETTORI PER LA TRANSIZIONE ENERGETICA?

Giuseppe Bellussi

36 IL RICICLO DELLE PLASTICHE

Nicola Vecchini

40 LE PROPOSTE FORMATIVE DELL'UNIVERSITÀ DI NAPOLI 'FEDERICO II' PER L'ECONOMIA CIRCOLARE E LA BIOECONOMIA

Martino Di Serio, Giovanni Sannia

44 ALCUNI RECENTI MESSAGGI DI PAUL

ANASTAS, PADRE DELLA GREEN CHEMISTRY

Ferruccio Trifirò

CHIMICA & FARMACEUTICA

48 PROSSIMITÀ CHIMICAMENTE INDOTTA

Daniilo Guglielmo Mirizzi

CHIMICA & NOI

54 CAFFÈ, MATERIALI "AVANZATI" ED ENERGIA

Rosa Maria Matteucci, Alberto Perrotta, Rossella Labarile, Matteo Grattieri, Massimo Trotta, Paolo Stufano

RIVISITANDO

58 TRIANGULENI: FRAMMENTI SU MISURA DI GRAFENE NON-KEKULÉ

Francesco Neve

PAGINE DI STORIA

66 PASTEUR, DAGLI ATOMI AI MICROBI

Marco Taddia

DALLA LETTERATURA

68 a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

70 INQUADRARE L'INCENERIMENTO DELLA PLASTICA

Claudio Della Volpe

University - Degree

Industrial Chemistry for Circular and Bio Economy



40



36

Biopesticide synthesis



Olefin Metathesis

44



DIRETTORE RESPONSABILE

Ferruccio Trifirò

VICE-DIRETTORI

Matteo Guidotti, Mario Marchionna

REDAZIONE SCIENTIFICA

Anna Simonini

Piazzale R. Morandi, 2 - 20121 Milano - tel. +39 345 0478088
anna.simonini@soc.chim.it

COMITATO DI REDAZIONE

Alessandro Abbotto, Catia Arbizzani, Tiziano Bandiera,
Silvia Bordiga, Marta Da Pian, Martino Di Serio, Matteo Guidotti,
Mario Marchionna, Oreste Piccolo, Anna Simonini,
Marco Taddia, Ferruccio Trifirò

COMITATO SCIENTIFICO

Eleonora Aquilini, Michael Assfalg, Maria Laura Bolognesi,
Paolo Caliceti, Luigi Campanella, Sergio Carrà, Silvia Colombo,
Valeria D'Auria, Vito Di Noto, Salvatore Failla, Gaetano Guerra,
Alceo Macchioni, Fulvio Magni, Moreno Meneghetti,
Maria Cristina Menziani, Luigi Mondello,
Antonio Proto, Raffaele Riccio

HANNO COLLABORATO

Claudio Della Volpe,
Silvia Cauteruccio, Monica Civera

PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE

Sara Moscardini

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

Agicom Srl
Viale Caduti in Guerra, 28 - Castelnuovo di Porto (Roma)
Tel. +39 06 9078285, fax +39 06 9079256
agicom@agicom.it
Skype: agicom.advertising

EDITORE

PAS-SCI Srl
Roma

Reg. Tribunale di Milano n. 134 del 11/04/2017

ISSN 2283-544X

http://www.soc.chim.it/riviste/chimica_industria/catalogo



Jumpstart
your
laboratories

PROGETTIAMO, REALIZZIAMO E GESTIAMO IL TUO LABORATORIO DI RICERCA INNOVATIVO

Vuoi costruire, ristrutturare, traslocare, modificare o semplicemente rinnovare i tuoi laboratori scientifici? Labs2Life è il tuo partner di riferimento per seguirti dalla progettazione iniziale fino all'intera gestione operativa del tuo laboratorio.



PROGETTAZIONE

Servizi di progettazione specifica di laboratori scientifici personalizzati sulle esigenze tecniche, comprensivi di attività di valutazione iniziale, studi di fattibilità, design dei layout funzionali, analisi dei requisiti ed espletamento delle pratiche autorizzative.



REALIZZAZIONE

Servizi di esecuzione progettuale e realizzazione completa chiavi in mano di laboratori scientifici (di ricerca, analisi e controllo qualità, farmaceutici, a contenimento biologico, camere sterili, etc.), in GMP e in allineamento con le più recenti normative internazionali.



GESTIONE

Servizi integrati per la gestione completa del laboratorio, comprensivi di pulizie specialistiche, manutenzioni strumenti e impianti e logistica oltre a servizi di Qualità, Sicurezza e Ambiente e consulenza specialistica per lo sviluppo ed elaborazione piani formativi.

Scopri di più su come realizzare con noi il tuo laboratorio, sui nostri servizi e sull'innovativo progetto dei Laboratori di Ricerca Condivisi, spazi comuni dove condividere tecnologie e idee.



PER UN'ECONOMIA CIRCOLARE: ESEMPI INDUSTRIALI DI RICICLO MOLECOLARE DELLE PLASTICHE

Prima di parlare delle attività recenti di alcune industrie chimiche, di cui una in Italia, nella realizzazione di impianti per il riciclo molecolare dei rifiuti plastici, si ricorda la definizione di riciclo chimico delle plastiche da parte del Consiglio Europeo delle Industrie Chimiche (CEFIC) [1, 2]. Per il CEFIC ci sono tre modalità di riciclo chimico dei rifiuti di plastiche:

- 1) "Rifiuto di plastica a polimero": questo processo consiste nell'estrarre il polimero sciogliendo i rifiuti plastici selezionati con un solvente e/o calore, separando così gli additivi; il polimero estratto può essere quindi lavorato con nuovi additivi per produrre nuove materie plastiche;
- 2) "Rifiuto di plastica a monomero": questo processo scompone, tramite reazioni chimiche, i rifiuti plastici in monomeri che possono poi essere utilizzati per produrre nuovi polimeri;
- 3) "Rifiuto di plastica a materie prime": questo processo trasforma i rifiuti plastici in un olio (una miscela di idrocarburi) per pirolisi e poi, sia per successivo steam cracking dell'olio ottenuto in materie prime, sia, in alternativa, con l'utilizzo di un processo di gassificazione dell'olio ottenuto per produrre un gas di sintesi che viene successivamente trasformato in materie prime per i polimeri.

In questo articolo vengono trattati due esempi industriali, realizzati per adesso solo in impianti pilota, di produzioni di materie prime per pirolisi di rifiuti plastici: il primo avviato da LyondellBasell a Ferrara, il secondo da Basf a Ludwigshafen, in Germania. Non si parlerà dell'altro importante impianto pilota realizzato a Mantova da Versalis, essendoci un articolo dedicato proprio nell'attua-

le numero della rivista. Poiché Eastman, azienda chimica americana, costruirà in Francia il più grande impianto al mondo di riciclo molecolare di rifiuti di plastiche, si faranno dei cenni sul tipo di tecnologia utilizzata.

Il processo MoReTec di Lyondell Basell

LyondellBasell ha inaugurato l'impianto pilota MoReTeC (Molecular Recycling Technology) il 18 agosto 2020 nello stabilimento di Ferrara per recuperare i rifiuti plastici, che vanno attualmente in discarica o a un termovalorizzatore, impiegando un riciclo molecolare per produrre materie prime per la sintesi di plastiche con un processo catalitico ad alta temperatura [3-5]. Il processo utilizza dei catalizzatori per condurre una reazione di fast pirolisi, ossia un trattamento a 400-500 °C in assenza di ossigeno per tempi di contatto di alcune ore per produrre dei prodotti liquidi, poi successivamente trasformati in un olio simile alla nafta da inviare ad un impianto di steam cracking di frazioni di petrolio per ottenere etilene e propilene. L'impianto pilota lavora usando 5-10 kg di rifiuti all'ora e, in futuro, sarà costruito un impianto industriale. Prima di realizzare l'impianto pilota a Ferrara la LyondellBasell ha studiato diversi catalizzatori da impiegare nella pirolisi per ottimizzare l'olio prodotto, in collaborazione con l'Houston Technology Center (HTC) negli Stati Uniti; successivamente, presso il suo centro di ricerche di Karlsruhe, in collaborazione con il locale Institute of Technology (KIT), ha studiato il reattore da usare per la pirolisi e anche le tecniche di post-trattamento sull'olio di pirolisi per migliorarne la qualità. Uno dei catalizzatori impiegati nella pirolisi, riportato solo come

riferimento, per la depolimerizzazione delle plastiche è l'Halloysite che ha la formula $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. I rifiuti di plastiche utilizzati sono stati di HDPE, PP, loro miscele, LDPE, LLDPE, polibuteni e copolimeri etilene-propilene. Eventualmente potrebbero essere usati rifiuti di altri polimeri miscelati con i precedenti, come PS, EVA, EVOH e PVC, ma in minore quantità.

Il processo ChemCycling di BASF

ChemCycling è la tecnologia di riciclo molecolare di rifiuti di plastica sviluppata in Germania da BASF mediante pirogassificazione, ossia trattamento ad alta temperatura fra 300-700 °C in assenza di ossigeno di rifiuti plastici, per ottenere un olio che viene purificato e poi trasformato in materie prime in un classico impianto di steam cracking di frazioni di petrolio oppure utilizzato per ottenere un gas di sintesi che può essere poi trasformato in materie prime per produrre polimeri [6, 7]. Un impianto pilota è andato in marcia nel dicembre 2018 a Ludwigshafen. Questa tecnologia sfrutta rifiuti plastici che non possono essere riciclati meccanicamente, perché sono miscele di polimeri, per esempio PE, PP e PS e, in particolare, imballaggi in film multistrato che devono svolgere ruoli importanti come: protezione del prodotto, igiene e durata di conservazione, usando una quantità minima di plastica.

Futuro impianto di riciclo molecolare di plastiche della Eastman in Francia

È recente la notizia che la Eastman investirà 1 miliardo di dollari per costruire un impianto di riciclo molecolare di materie plastiche in Francia, anche se non è ancora chiaro dove, ma sarà il più grande al mondo [8, 9]. La tecnologia che sarà sviluppata è quella del riciclo molecolare di rifiuti di plastiche di poliestere e ne saranno riciclati fino a 160 mila tonnellate all'anno, rifiuti che attualmente vengono inceneriti o inviati in discarica. La costruzione dell'impianto dovrebbe iniziare nel 2023. Il processo di riciclo molecolare utilizzato dalla Eastman

avviene per depolimerizzazione delle plastiche (PET) a monomeri per metanolisi o glicolisi e poi per successiva purificazione dei monomeri ottenuti; i rifiuti di PET da riciclare saranno bottiglie di bibite analcoliche, tappeti e tessuti di poliestere. Nella depolimerizzazione con metanolo si produce dimetiltereftalato e glicole etilenico, nella depolimerizzazione per glicolisi si ottiene il bis-(2-idrossietil)tereftalato (BHET) e/o i suoi oligomeri. Un impianto pilota di riciclo molecolare era già stato realizzato a Kingsport (USA) con l'intenzione di costruire *in situ* il più grande impianto al mondo di riciclo molecolare delle plastiche, tuttavia il programma è poi stato cambiato, prediligendo la soluzione francese, dove l'azienda prevede anche di realizzare un "Centro di innovazione per il riciclo molecolare" che consentirebbe alla Francia di sostenere un ruolo di leadership nell'economia circolare, per frenare l'incenerimento dei rifiuti di plastica e risparmiare materiali.

BIBLIOGRAFIA

- [1] [Riciclo chimico plastica | Covestro AG](#)
- [2] [La plastica da rifiuto a risorsa: il ruolo del riciclo chimico](#)
- [3] [Riciclo molecolare a Ferrara \(polimerica.it\)](#)
- [4] [LyondellBasell to build molecular plastic recycling facility in Italy \(nspackaging.com\)](#)
- [5] [US Patent Application for PLASTIC DEPOLYMERIZATION USING HALLOYSITE Patent Application \(Application #20210070958 issued March 11, 2021\) - Justia Patents Search](#)
- [6] [Chemical recycling of plastic waste \(basf.com\)](#)
- [7] [BASF's ChemCycling project uses chemically recycled plastics in products - Recycling Today](#)
- [8] <https://www.innovationintextiles.com/1-billion-polyester-recycling-plant-plan/>
- [9] [The Recycled Plastics Challenge: Eastman's Focus On Revolutionizing Recycling Textile World 25/2/2021](#)

Costruiamo insieme un futuro **SOSTENIBILE**



Attraverso la ricerca e l'innovazione offriamo le **soluzioni migliori per costruire opere sostenibili, durature, di qualità** contribuendo alla crescita e allo sviluppo delle comunità di tutto il mondo.

È TUTTO **OK**,
CON **MAPEI**

Scopri di più su mapei.it

 **MAPEI**® *85*
years
1937-2022



NUOVI CHEMISTRY EUROPE FELLOWS

Chemistry Europe ha premiato 27 chimici per il loro eccezionale supporto e contributo alla joint publishing europea (https://www.chemistryviews.org/details/ezine/1495639/Chemistry_Europe_Fellows_20202021/). La Fellowship è il più alto riconoscimento assegnato da Chemistry Europe, i cui criteri di assegnazione sono riportati a questo [link](#). Tra i nuovi Fellows ci sono Angela Agostiano (anche [Presidente eletto per il 2024](#)) e Nicola Armaroli, ai quali abbiamo rivolto qualche domanda. Ci congratuliamo con tutti i nuovi Chemistry Europe Fellows, in particolare con i colleghi italiani.

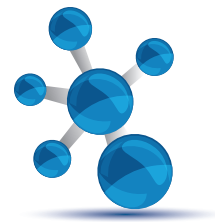
INTERVISTA AD ANGELA AGOSTIANO

Dipartimento di Chimica, Università di Bari



Ricorda il suo primo contatto con quella che oggi si chiama Chemistry Europe o una delle sue parti?

Il mio primo incontro con Chemistry Europe è stato attraverso la Società Chimica Italiana. Nel mio ruolo prima di vicepresidente e poi di presidente, ho mano a mano conosciuto questa realtà editoriale attraverso i resoconti che venivano fatti durante il Consiglio Centrale dal Prof. Francesco De Angelis, membro del Council di Chemistry Europe, che, in maniera molto dettagliata, riportava non solo le attività, ma anche le finalità e la storia delle varie riviste. Ho quindi potuto percepire l'importanza di un'operazione che aveva coinvolto molte società scientifiche europee, tra cui anche la SCI, che avevano fatto confluire storiche riviste nazionali in riviste di taglio europeo, che coprivano diversi settori della chimica, con la finalità di riconoscersi sotto uno stesso ombrello che potesse dare una identità più immediatamente riconoscibile alla produzione scientifica dei chimici europei ed identificare codici di comportamento unici condivisi. Un'operazione direi



molto lungimirante, che ha preso ancora più corpo con il cambiamento del nome, da ChemPub-Soc Europe a Chemistry Europe, che, a livello comunicativo, rende con ancora più immediato lo spirito di una realtà editoriale casa dei chimici europei.

In che modo le riviste e il sistema Chemistry Europe rappresentano un valore aggiunto per il suo lavoro professionale come chimico/a o come docente?

Credo che per un chimico che lavori nel campo della ricerca e dell'insegnamento, ma anche per quelli che lavorano in settori produttivi, l'accesso a risultati scientifici che subiscano un processo trasparente e condiviso di valutazione prima di essere pubblicati sia indispensabile. Viviamo in una società in cui l'accesso all'informazione avviene moltissimo attraverso canali che non vengono controllati e che danno origine, sia tra gli addetti ai lavori sia tra la società civile che le legge e le ascolta, a convinzioni sbagliate, a volte stereotipate, molto spesso dannose che influenzano negativamente il nostro lavoro e la nostra credibilità.

Il valore aggiunto che proviene dal sottoporsi ad un serio processo di validazione del proprio lavoro, che avvenga con modalità condivise da comunità scientifiche di Paesi diversi, piuttosto che limitarsi a parlare delle proprie ricerche sui social media, è qualcosa che occorre trasferire soprattutto ai nostri giovani che hanno sempre più la tentazione di trovare rapidamente sul web le informazioni, piuttosto che sottoporsi ad una seria ricerca bibliografica su riviste che possano garantire un libero ma documentato accesso ai risultati della ricerca.

Aggiungerei che il sistema Chemistry Europe garantisce anche che venga dato il giusto rilievo ad articoli che affrontano temi collegati alle grandi sfide a cui i chimici, come gli altri scienziati, sono chiamati a dare risposte, nel campo dell'energia, dell'ambiente, della salute, con il lancio di riviste con un approccio sempre più interdisciplinare che pongono questi temi al centro di un dibattito scientifico indirizzato a dare risposte scientifica-

mente adeguate ma anche eticamente giuste e accettabili.

È inoltre molto importante che i chimici europei possano sviluppare attraverso Chemistry Europe un forte senso di identità e di appartenenza, da non confondere con una ricerca di isolamento o supremazia, ma che abbia alla base la consapevolezza che i temi affrontati nelle riviste vanno al cuore delle problematiche che l'Europa riconosce come fondamentali nel campo del rispetto dell'ambiente, dello sviluppo sostenibile, di una distribuzione dell'energia equa e democratica, del riconoscimento dell'accesso libero alle informazioni scientifiche.

Chemistry Europe ha fondato 25 anni fa la rivista *Chemistry - A European Journal* e dieci anni fa la sua rivista *ChemistryViews*. Ha pubblicato oltre 9000 articoli scientifici nel 2019. A cosa suggerisce che dovrebbe puntare Chemistry Europe? Perché? Ha avuto un'esperienza con una rivista Chemistry Europe?

Ho pubblicato nel 2021 sulla rivista *Chemistry - A European Journal* un articolo dal carattere molto interdisciplinare su materiali nanostrutturati coinvolti in processi di trasferimento di energia ed ho apprezzato molto la serietà del percorso che ha portato alla sua pubblicazione. Sinceramente una delle cose che apprezzo più del taglio della rivista è la sezione 'Science Voices', dedicata ad articoli sui temi della equità, della diversità e della inclusione che penso siano di grande interesse per la comunità. Mi piace molto il coinvolgimento degli editori nel promuovere un dialogo aperto su temi quali l'impatto della cultura accademica sul disagio mentale, il problema dell'accettazione della disabilità nel mondo scientifico, il difficile inserimento delle giovani donne ricercatrici dopo la pandemia, la corretta educazione da impartire nelle scuole sui cambi climatici. Come donna mi ha molto colpito l'articolo sulla difficile integrazione tra vita privata e vita lavorativa. Credo che la rivista debba puntare sempre di più sulla pubblicazione di articoli che si pongono alla frontiera tra le varie discipline della chimica e che

affrontino temi su cui la letteratura non è ancora consolidata, che rappresentano anche una sfida, che aprano nuove prospettive. Credo che questo possa rappresentare uno stimolo per chi già lavora nel mondo della ricerca e una opportunità per chi invece è portatore di temi di ricerca innovativi ma non ha ancora una posizione riconosciuta nel mondo accademico.

Cosa le piace di più dell'orientamento europeo e del networking della sua società chimica? Quali progetti dovrebbero essere maggiormente sostenuti sia a livello nazionale che europeo?

Penso che il futuro della SCI sia strettamente correlato alla sua capacità di networking per rappresentare un luogo di incontro e di confronto fra chimici che appartengono al mondo della ricerca, nelle Università e negli Enti pubblici, al mondo della scuola ma anche al mondo delle professioni, nelle industrie e nei laboratori. Mantenere uno stretto rapporto di collaborazione e confronto con organizzazioni che aggregano settori produttivi è non solo auspicabile, ma strettamente necessario anche per la programmazione di una didattica che possa offrire migliori possibilità ai nostri laureati nel momento in cui si affacciano al mondo del lavoro.

Credo sia anche necessario un rafforzamento della sua presenza a livello internazionale, perché le principali direttrici di sviluppo scientifico, tecnologico e normativo vengono ormai elaborate e formalizzate in ambiti sovranazionali. Come membro della SCI e anche come suo presidente per tre anni ho fortemente spinto per allargare la dimensione europea della mia Società e ritengo che oggi le sue attività sono fortemente collocate all'interno del panorama internazionale, attraverso le svariate iniziative dei suoi soci, soprattutto i più giovani, che hanno portato ad una grande collaborazione con le altre società chimiche nazionali, con EuChemS e con la IUPAC. È inoltre fortemente impegnata nel collaborare costruttivamente con Chemistry Europe. Ritengo che vada ulteriormente rafforzato il nostro impegno per ulteriori accordi bilaterali, lectureships e premi. La collaborazione a livello europeo è indispensabile, anche perché l'Europa gioca un ruolo impor-

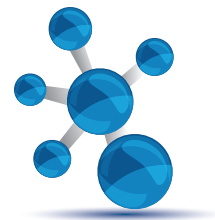
tantissimo pure nel finanziamento alla ricerca sia quella individuale di eccellenza, sia di quella più orientata al trasferimento tecnologico. Questo ultimo aspetto ha assunto un ruolo sempre più rilevante negli ultimi anni, insieme alla necessità di introdurre nei progetti la previsione sull'impatto sulla società civile. È oggettivamente ancora molto difficile accedere ai fondi europei, soprattutto per la ricerca italiana che deve per di più fare i conti con pesanti problemi di carenza di infrastrutture adeguate e pastoie burocratiche. Oltre a ciò il processo di revisione dei progetti deve diventare più equo e trasparente, ma è indubbio che solo attraverso questa strada possono essere affrontati problemi che diventano sempre più di natura globale e l'Europa deve attrezzarsi per affrontarli tutti insieme e rapidamente. I problemi legati alla pandemia con cui stiamo ancora combattendo devono insegnarci a non farci prendere alla sprovvista ed essere più competitivi.

Ha una particolare esperienza con la rivista della sua società chimica? Cosa significa per lei la rivista?

Come presidente SCI ho avuto uno stretto rapporto con il comitato di redazione de "La Chimica e l'Industria". Ho anche contribuito al passaggio dal formato cartaceo a quello elettronico, che ha reso la rivista disponibile online gratuitamente per tutti.

La rivista è un importantissimo punto di riferimento per i chimici di tutte le professioni. Oltre ad affrontare tematiche scientifiche rilevanti per lo sviluppo del Paese, è anche una indispensabile cassa di risonanza per tutte le iniziative SCI a livello divisionale e a livello centrale, pubblicando resoconti riguardanti le loro attività soprattutto congressuali.

Credo che la consapevolezza che noi tutti dovremmo avere dello stretto collegamento esistente tra l'attuale modello di sviluppo, legato ad uno sfruttamento intensivo delle risorse, ed i cambiamenti climatici ed ambientali, debba necessariamente portare ad assumerci la responsabilità di dare un contributo concreto alla creazione ed attuazione di un modello alternativo basato sulla riduzione dei consumi e la sostenibilità ed il controllo dei processi, che oltretutto, nel lungo



termine è anche l'unico che possa anche rappresentare un modello alternativo di sviluppo economico. Da questo punto di vista durante i suoi più di cento anni di vita la rivista ha dato un con-

tributo eccezionale, ospitando le voci più autorevoli a livello scientifico, alimentandone il dibattito e dando anche spazio ai giovani e allo sviluppo delle loro carriere.

INTERVISTA A NICOLA ARMAROLI

ISOF-CNR, Bologna



Ricorda il suo primo contatto con quella che oggi si chiama Chemistry Europe o una delle sue parti?

Sono sufficientemente vecchio, ahimè, da aver vissuto l'epoca degli antesignani di Chemistry Europe. Tra il 1994 e il 1996 pubblicai 3 articoli su **Gazzetta Chimica Italiana**, **Liebigs Annalen der Chemie**, e **Bulletin de la Société Chimique de France**, tre riviste che poi convogliarono nei nuovi giornali paneuropei e costituirono il nucleo fondante di Chemistry Europe: *European Journal of Organic Chemistry* e *European Journal of Inorganic Chemistry*. In quegli anni indimentica-

bili (1994-1996) ero dottorando e poi post-doc nel gruppo di Vincenzo Balzani, che collaborava coi gruppi di Fritz Vögtle (Bonn) e Jean-Pierre Sauvage (Strasburgo). All'epoca i grandi chimici - come questi tre veri e propri "mostri sacri" - ci tenevano a pubblicare con una certa frequenza sulle rispettive riviste nazionali. A noi giovani non sarebbe neppure passato per l'anticamera del cervello di lamentarci, come potrebbe forse accadere oggi. Era ancora l'epoca in cui contava solo *cosa* si pubblicava e non *dove* si pubblicava. Un'epoca bruscamente interrotta pochi anni dopo per fare spazio all'*impact factor* e alle dispute sul primo autore. Dopo vent'anni di questa fiera delle vanità, ormai giunta al capolinea, sono ancora più orgoglioso di quei tre articoli, che possono spiegare a un giovane di oggi l'evoluzione (involuzione?) della letteratura scientifica negli ultimi due decenni.

In che modo le riviste e il sistema Chemistry Europe rappresentano un valore aggiunto per il suo lavoro professionale come chimico/a o come docente?

Negli ultimi vent'anni il panorama delle riviste scientifiche è stato completamente cambiato dall'avvento della digitalizzazione e dall'ascesa delle nuove grandi potenze scientifiche asiatiche. In questo vero e proprio cataclisma, penso che la "vecchia" Europa sia rimasta un caposaldo di credibilità e solidità scientifica, anche grazie ad un sistema meno esasperatamente competitivo rispetto a Stati Uniti ed Asia. In questo contesto, le riviste della famiglia Chemistry Europe costituiscono per me un porto sicuro dove si può continua-

re a pubblicare nel massimo rispetto dei criteri di eccellenza scientifica e integrità morale. Criteri che oggi, purtroppo, non sono così scontati.

Chemistry Europe ha fondato 25 anni fa la rivista *Chemistry - A European Journal* e dieci anni fa la sua rivista *ChemistryViews*. Ha pubblicato oltre 9000 articoli scientifici nel 2019. A cosa suggerisce che dovrebbe puntare Chemistry Europe? Perché? Ha avuto un'esperienza con una rivista Chemistry Europe?

Chemistry - A European Journal è stato il giornale che ha letteralmente sancito la mia indipendenza scientifica e gli sono particolarmente affezionato: siamo praticamente cresciuti insieme. Per me è un onore far parte da qualche anno dell'**Editorial Board**. *Chemistry Views* mi fece un'intervista nel 2016 grazie alla quale ho stabilito una serie di importanti contatti di lavoro. In generale, le riviste di Chemistry Europe debbono puntare sempre più sulla solidità dei lavori pubblicati attraverso estremo rigore nel processo di peer review e richiesta di ampia documentazione nelle Supplementary Information. Se mi posso permettere, suggerirei di non seguire il trend di continuare ad aumentare il numero delle testate. È una tendenza che alimenta i profitti, ma certamente non la qualità. Il sistema non garantisce più un peer review accurato e si rischia l'effetto boomerang. Questa tendenza fa il paio con la calamitosa frenesia da impact factor, per cui oggi vi sono riviste evidentemente scadenti che hanno valori di IF più alti, ad esempio, di *Chem. Eur. J.* Basta nuovi giornali, la quantità non conta nulla, serve qualità. Fermiamoci prima che sia troppo tardi: è in gioco la credibilità del complesso edificio della scienza. È un rischio che non ci possiamo permettere, oggi meno che mai.

Cosa le piace di più dell'orientamento europeo e del networking della sua società chimica? Quali progetti dovrebbero essere maggiormente sostenuti sia a livello nazionale che europeo?

Dall'angolo di visione dell'**Executive Board della European Chemical Society** (EuChemS) posso testimoniare che il ruolo della Società Chimica Italiana è fondamentale nel promuovere e sostenere attività chiave di EuChemS: dalla **tavola periodica dell'abbondanza relativa** allo **European**

Young Chemists' Network e relativo premio - sponsorizzato dalla SCI - che è ormai largamente consolidato. Abbiamo espresso presidenti (a proposito: congratulazioni ad Angela Agostiano, **Presidente eletta**) tesoriere e chairperson di divisione. Continuando su questa strada, la Società Chimica Italiana resterà un attore fondamentale in seno alla comunità chimica europea. Come suggerimento, credo che dovremmo essere tutti più attenti a promuovere le nostre riviste pubblicando il più possibile nel sistema Chemistry Europe. In altre parole, dovremmo avere uno spirito di appartenenza più forte, analogo a quello che caratterizza i nostri colleghi britannici e statunitensi, che tendono tipicamente a privilegiare le "loro" riviste per pubblicare i risultati del loro lavoro. A questo proposito, desidero ringraziare Francesco De Angelis per il prezioso e instancabile lavoro di promozione di Chemistry Europe in seno alla comunità chimica italiana.

Ha una particolare esperienza con la rivista della sua società chimica? Cosa significa per lei la rivista?

Nel corso di 20 anni ho pubblicato 8 articoli su *La Chimica e l'Industria*, molti dei quali a tema energetico. Sono particolarmente legato ai primi due della serie, dell'anno 2003 (*Chim. Ind.*, 2003, **85(9)**, 45; *Chim. Ind.*, 2003, **85(4)**, 45), nei quali analizzavo i rischi di eccessive semplificazioni sugli impatti ambientali (sottostimati) delle grandi centrali elettriche a ciclo combinato a metano, che venivano proposte e costruite in quegli anni. Trovo straordinario che, ancora oggi, persone mi scrivano per ringraziarmi e complimentarsi per quei due lavori che hanno reso possibile la maturazione di una maggiore consapevolezza in merito a quei problemi nel nostro Paese. Hanno probabilmente contribuito a cambiare anche il quadro autorizzatorio, in particolare riguardo all'impatto del particolato secondario sulla qualità dell'aria, che all'epoca era totalmente ignorato. Col senno di poi, posso dire che quegli articoli sono tra quelli che hanno avuto maggiore impatto nella società e anche nello sviluppo stesso della mia storia professionale. A ennesima dimostrazione dei forti limiti del feticcio impact factor. Insomma, sono particolarmente affezionato - e anche molto grato - a *La Chimica e l'Industria*.



LA NUOVA SEDE DEI LABORATORI HERATECH A RAVENNA

I **Laboratori Heratech**, poli scientifici di primaria importanza in Italia per l'analisi ambientale, hanno inaugurato, a giugno 2022, la nuova sede nel complesso del Gruppo Hera situato nella zona industriale di Ravenna.

Il nuovo laboratorio, **specializzato nell'analisi di matrici rifiuti e aria**, nasce per soddisfare al meglio le esigenze della filiera del trattamento dei rifiuti - termovalorizzatori, siti di compostaggio, discariche, impianti chimico-fisici - **per garantire il rigoroso rispetto delle normative di legge**, e si presenta come partner in grado di fornire **controlli accreditati e certificati** al settore degli operatori industriali.

PER SAPERNE DI PIÙ

[CLICCA QUI](#)



#ECCELLENZAITALIANA

L'immagine dell'Italia nel mondo non è fatta solo di food, di moda, di design. Nella raccolta e rigenerazione degli oli lubrificanti usati siamo al primo posto in Europa. È un primato per l'ambiente. Un merito di tutti.
UN'ECCELLENZA ITALIANA.



**CONSORZIO
NAZIONALE
OLI USATI**
CONOU

CONOU.IT





Mariano Baldoni

Direttore Tecnico Operativo

Consorzio Nazionale per la Gestione, Raccolta e Trattamento degli Oli Minerali Usati
Roma

IL CONOU: CIRCOLARITÀ DEGLI OLI MINERALI

Il Conou, nei suoi quarant'anni di storia, dimostra che la circolarità totale (98%) è possibile, con una filiera di raccolta efficace e difendendo la priorità alla rigenerazione. Un traguardo conseguito segregando e concentrando gli inquinanti presenti "nell'olio usato", come dimostra il caso silicio. La qualità al centro anche per le basi rigenerate i cui standard consentono l'eliminazione di tutti i residui di degrado e additivi. Chiave di successo è anche il modello Consorzio che, senza fine di lucro, è in grado di assicurare la missione ambientale.

Premessa

Oggi, nei media e nei consessi specialistici molto si parla di economia circolare, ovvero di un sistema che tenda a soddisfare i bisogni delle popolazioni, abbandonando quella che Boulding^a chiamava "l'economia del Far West", ovvero "devastiamo tutto, sfruttiamo come possiamo, preleviamo le risorse, usiamole, consumiamo più che si possa e riversiamo i rifiuti nell'ambiente". Lo stesso Boulding, già negli anni Sessanta, va detto a suo merito, proponeva un cambio di modello ovvero il passaggio all'economia "dell'astronave", alludendo al fatto che il Pianeta è un sistema chiuso dal quale non possiamo uscire e che, pertanto, ci

imporrebbe massima attenzione al contenimento dei consumi e al riutilizzo di qualunque tipo di materiale già a sua volta usato.

Se vogliamo avere un'idea, peraltro a mio parere sconvolgente, di quale sia, al contrario, il nostro attuale comportamento, vale la pena mostrare (vedi Fig. 1) l'attuale situazione annuale di prelievo dal Pianeta e utilizzo dei materiali effettuati dall'umanità (rif. Circularity Gap Report^b).

Dal grafico appaiono evidenti i seguenti fenomeni:

- 1) il riciclo dei rifiuti opera solamente sull'8,5% del prelevato, un tasso sicuramente inadeguato per un sistema chiuso con una popolazione in crescita;
- 2) i rifiuti perduti o dispersi sono oltre il 46% del prelevato;
- 3) le emissioni per utilizzo energetico sono meno del 15%;
- 4) a stock (ovvero a investimento per attuali e futuri utilizzi) solo il 31%.

Da queste premesse si trae rapidamente la conclusione che è in corso un processo di devastazione del Pianeta, assolutamente insostenibile, cui la sola transizione energetica (pur necessaria e ineludibile) non potrà essere sufficiente a porre rimedio. In altri termini se pensiamo di continuare a prelevare, peraltro in modo crescente, oltre 100 miliardi di tonnellate all'anno dalla Terra, non potremo sal-

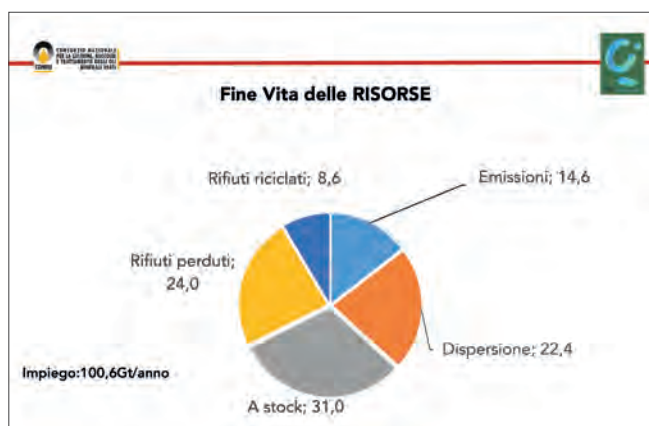


Fig. 1 - Il fine vita delle risorse (rif. Circularity Gap)

^aKenneth Ewart Boulding (1910-1993) è stato un economista e poeta inglese, cofondatore della teoria generale dei sistemi, Noto per la sua tesi (già negli anni Sessanta) sulla necessità di impostare la vita nel Pianeta in ottica di contenimento dei consumi e riciclo anziché di consumo e sfruttamento.

^bIl Circularity Gap Initiative misura annualmente lo stato dell'economia mondiale e identifica le leve chiave per la Transizione circolare per mezzo di una Global Data Alliance.

varci se pure trasporteremo tutto questo materiale con mezzi a trazione elettrica da fonte rinnovabile. Detto questo, l'economia circolare è possibile? È possibile riutilizzare tutto o quasi quello che si è prelevato?

Ogni materiale ha una natura, un ciclo, un rifiuto diverso, ma l'esperienza della raccolta e rigenerazione dell'olio minerale usato (in cui il nostro Paese si distingue come eccellenza in Europa e nel mondo) resta comunque un utile punto di riferimento e, soprattutto, prova incontrovertibile che "si può fare" un riciclo al 98%. Vediamo quindi ora come funziona questa filiera e come, il Conou, il Consorzio che la guida da quasi quarant'anni, abbia realizzato questo importante traguardo.

Il rifiuto olio usato

Ogni lubrificante è composto da una miscela di "oli base" e "additivi", appositamente calibrati per conferirgli le particolari caratteristiche e proprietà richieste dall'applicazione a cui il lubrificante è destinato.

Nel tempo questa additivazione si degrada e progressivamente il lubrificante diviene non più idoneo a svolgere tutti i compiti per i quali era stato inizialmente progettato. Deve, quindi, essere sostituito diventando olio usato, ovvero un rifiuto.

L'olio usato è un rifiuto pericoloso e se non correttamente smaltito può recare gravi danni all'ambiente: se versato in terra, l'olio usato penetra nel terreno avvelenando la falda acquifera, se disperso in acqua galleggia formando una sottilissima pellicola impermeabile che determina la morte, per mancanza di ossigeno, di tutto ciò che vive al di sotto di essa ed infine, se bruciato in impianti non idonei, immette nell'atmosfera le sostanze inquinanti in esso contenute.

La sua pericolosità per l'ambiente è tale che sin dal 1975, quando l'ambiente sembrava essere una risorsa infinita ed il termine "coscienza ambientale" nemmeno esisteva, la Comunità Europea ha emanato una direttiva in cui a tutti gli Stati membri venivano imposti una serie di obblighi sulla raccolta dell'olio minerale usato e sul suo smaltimento, privilegiando il recupero, ovvero la rigenerazione e/o la combustione. Proprio per adempiere a tale direttiva nel 1982 venne istituito Il CONOU (allora

COOU), il cui obiettivo era di garantire la raccolta e la corretta eliminazione dell'olio usato oltre che informare l'opinione pubblica sui rischi connessi alla dispersione di questo rifiuto nell'ambiente. È stato il primo consorzio nato in Italia sulla base del principio "chi inquina paga", principio evoluto poi nel tempo nel concetto di 'responsabilità estesa' del produttore, secondo cui chi produce un bene non deve solo pensare alla sua produzione, distribuzione e commercializzazione ma deve anche farsi carico della sua gestione quando, raggiunto il suo fine vita, il bene diventa un rifiuto. Il consorzio ha personalità giuridica di diritto privato ma senza finalità di lucro. Nel 1992 i compiti del consorzio vengono rivisti ed ampliati, imponendo la raccolta anche dove economicamente non conveniente ed introducendo, oltre al principio di libera concorrenza, il concetto della selezione finalizzata alla più idonea modalità di eliminazione. Il tutto nel rispetto della gerarchia di gestione dei rifiuti in base alla quale la Rigenerazione risulta prioritaria rispetto a qualsiasi altro trattamento in quanto con migliore impatto ambientale.

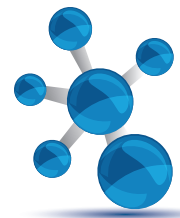
Come opera la filiera Conou

Il Conou si avvale, per la sua attività, di circa 60 imprese di raccolta, dotate di apposito stoccaggio autorizzato di adeguata dimensione, nonché di una serie di altri requisiti, tecnici, strutturali, operativi ed etici che concorrono, tutti assieme, a definirle "Concessionarie".

I concessionari sono obbligati alla raccolta in qualunque luogo e per qualunque volume, ove necessario, e, pertanto, sono garantiti, con il Conou, che tutto l'olio usato sia raccolto.

Una volta raccolto, fattane un preselezione qualitativa, l'olio viene avviato ai depositi consortili, presso le tre raffinerie della filiera (Lodi, Ceccano (FR), Napoli) dove subisce, da parte del Conou un controllo qualitativo per deciderne la destinazione finale sulla base delle tabelle di derivazione del DM 392/96. In base ai risultati delle analisi gli oli vengono classificati in 6 tipologie:

- 01 - Olio scuro rigenerabile
- 02 - Olio chiaro rigenerabile (trasformatori)
- 03 - Olio recuperabile
- 04 - Olio contaminato



Parametri	Unità di misura	Analisi base su conferimenti					
		Oli Usati Scuri Rigenerabili	Oli Usati Chiari Rigenerabili	Oli Recuperabili	Oli Rigenerabili in deroga	Oli Riconducibili a Specifica	
Metodi		01	02	06	03	08	07
Acqua NOM 167-07	%	max 15	max 2	max 10	max 15	max 15	—
Densità a 15°C NOM 166-07	Kg/dm³	max 0,92	max 0,895	max 0,9	max 0,98	max 0,98	—
Sedimenti Totali NOM 171-07	%	max 3	max 0,5	max 0,5	max 3	max 3	—
Viscosità NOM 172-07	°E a 50°C	min 1,8	tra 1,8 e 2,59	min 2,6	—	—	—
Cloro Totale ASTM D 7751-16	% peso	max 0,500	max 0,200	max 0,500	max 0,600	max 0,600	max 1,800
PCB/PCT UNI EN 12766/1/2/3-04	mg/Kg	max 25	max 25	max 25	max 25	max 25	max 50
Zolfo NOM 170-07	% peso	max 1,5	max 1,5	max 1,5	max 1,5	max 1,5	—
Diluenti NOM 39-07	% volume	max 5	max 3,5	max 5	—	max 10	—
Piombo + Zinco ASTM D 5185-18mod	mg/Kg	max 4.000	max 4.000	max 4.000	—	max 4.000	—
Piombo ASTM D 5185-18mod	mg/Kg	—	—	—	max 2.000	max 2.000	—
Cd+Cr+Ni+V ASTM D 5185-18mod	mg/Kg	max 50	max 50	max 50	max 100	max 100	max 300
N° Neutralizzazione NOM 173-07	mg KOH/g	max 3,5	max 3,5	max 3,5	—	max 10	—
N° Saponificazione NOM 163-07	mg KOH/g	max 18	max 15	max 18	—	max 30	—
Vanadio ASTM D 5185-18mod	mg/Kg	—	—	—	—	max 8	—
Rame ASTM D 5185-18mod	mg/Kg	—	—	—	max 500	max 500	—
Fluoro NOM 161-07 *	mg/Kg	—	—	—	tracce	tracce	—
Ceneri NOM 168-07	% m/m	—	—	—	max 1,5	max 1,5	—
Silicio ** ASTM D 5185-18mod	mg/Kg	max 1.000	max 1.000	max 1.000	—	max 1.000	—
Punto di infiammabilità NOM 169-07	°C	—	—	—	min 90	min 90	—
Colore ASTM D 1500-12	—	—	max 8	max 8	—	—	—
PCI Calcolato	Kcal/Kg	—	—	—	min 7.170	—	—

Fig. 2 - Le tabelle della qualità olio usato

06 - Olio chiaro rigenerabile (idraulici)

08 - Olio scuro rigenerabile

Gli oli 01, 02, 06 e 08 sono definitivamente avviati alla rigenerazione, mentre quelli 03 e 04 sono destinati a termovalorizzazione o termodistruzione (Fig. 2).

I dati operativi 2021

Desumiamo dal Rapporto di sostenibilità 2021 del Consorzio i principali dati quantitativi del processo di raccolta e destinazione finale dell'olio (Fig. 3).

Dal grafico emergono i dati fondamentali:

- Il Conou raccoglie oltre il 46% dell'olio immesso al consumo sotto forma di usato (la media UE è circa 41%);
- Il Conou rigenera il 98% del raccolto (la media UE è 61%);
- circa il 68% dell'olio avviato a rigenerazione ritorna sotto forma di basi lubrificanti (il restante è gasolio e bitume, oltre l'acqua e le perdite).

Un siffatto risultato conferma una rete di raccolta efficace e ben controllata, mentre il tasso elevatissimo di rigenerazione mostra come il modello consortile abbia saputo interpretare il principio di priorità alla Rigenerazione stabilito dalle Direttive UE e dal Testo Unico dell'Ambiente (D. Lgs. 152/06 e successive modifiche) in modo completo.

La qualità dell'olio usato

Ed è proprio nell'ottica di massimizzarne il recupero tramite rigenerazione che il controllo di qualità del rifiuto diventa prioritario. Come tutti i processi industriali anche la gestione del rifiuto richiede un rigoroso controllo di qualità finalizzato a verificare il rispetto di specifiche caratteristiche e proprietà.

Per questo motivo ogni singolo carico di olio usato conferito ai depositi consortili viene sottoposto ad uno specifico set di analisi, finalizzato ad accertarne la rigenerabilità. Nel corso del 2021 sono stati eseguiti oltre 8.000 set di analisi, il 96% dei quali proprio per la caratterizzazione dei carichi in ingresso.

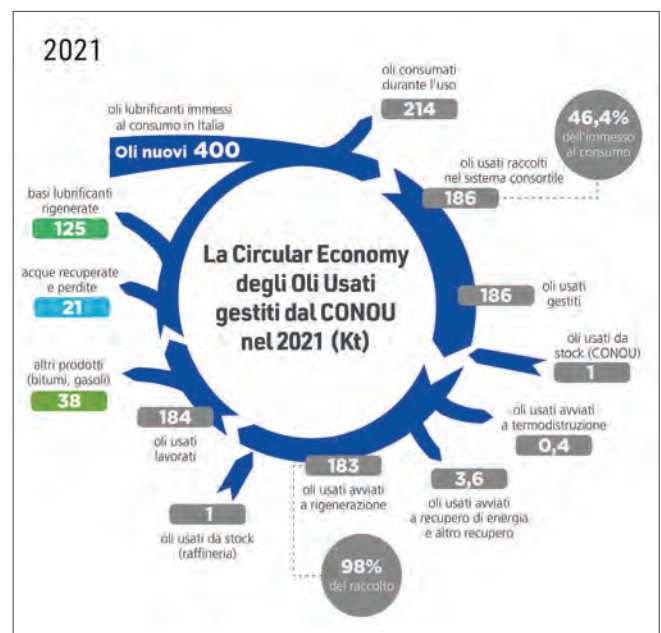


Fig. 3 - Dati operativi e circolarità 2021

Lo scopo di queste analisi è duplice ovvero, da una parte, verificarne il rispetto dei limiti imposti dalla normativa al fine di impedire che nella base rigenerata ci siano elementi nocivi o che durante il processo vengano rilasciati nell'ambiente emissioni o residui nocivi, dall'altro di assicurare che nell'olio usato non si nascondano altri rifiuti pericolosi o elementi estranei che possano impattare negativamente nel processo di raffinazione.

Un esempio di quest'ultimo caso è rappresentato dal silicio, un elemento che di per sé non è pericoloso o dannoso per la salute, ma, se introdotto nel processo di raffinazione, danneggia l'impianto in quanto, a causa delle alte temperature e pressioni in gioco, si deposita sul catalizzatore dell'hydrofinishing, inibendone il funzionamento, con conseguente riduzione di resa delle lavorazioni e riduzione degli intervalli di manutenzione.

È un elemento estraneo ai lubrificanti in quanto non è presente se non in concentrazioni di poche decine di PPM negli oli motore e negli oli ingranaggi. Per contro abbiamo invece scoperto che può essere presente in notevoli quantità nei lubrorefrigeranti usati utilizzati nella lavorazione dei metalli come, ad esempio, nella pressofusione delle leghe dell'alluminio.

In questo processo l'alluminio fuso (che nelle sue leghe può contenere fino al 20% di silicio) viene iniettato ad alte pressioni (da 20 a 1.500 bar) in uno stampo in lega di acciaio: non appena solidificato l'alluminio, lo stampo si apre ed il pezzo viene espulso. Per facilitare questa operazione, prima di ogni colata sugli stampi, viene spruzzato un'emulsione distaccante la quale come ogni lubrificante assolve a diversi compiti: raffredda lo stampo, rimuove impurità che su esso si sono depositate, e soprattutto forma uno strato tra stampo ed alluminio fuso che impedisce la saldatura del metallo fuso con lo stampo. Questo perché a causa delle elevate temperature e pressioni in gioco si avvia il fenomeno della *metallizzazione*, in cui c'è una migrazione di atomi fra i due metalli con la formazione di composti ferro-alluminio e ferro-alluminio-silicio e, nella zona di confine fra questi, si formano dei precipitati ricchi di silicio che, quando lo stampo viene spruzzato con il distaccante, vengono lavati e si concentrano nell'emulsione.

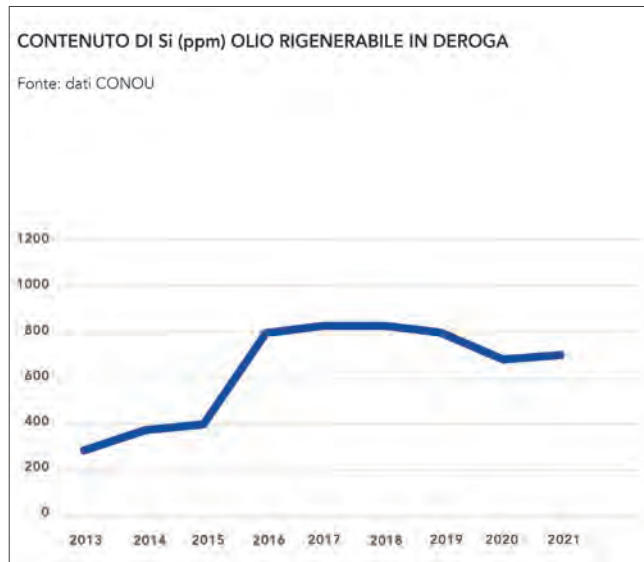


Fig. 4 - Contenuto di silicio nello 08 (olio rigenerabile in deroga)

Questo processo ed altri processi analoghi hanno fatto sì che oltre a singoli casi in cui il valore del silicio era superiore a 5.000 ppm, tutto l'olio conferito (soprattutto quello raccolto in alcune zone altamente industrializzate del nord) ha registrato un progressivo aumento del contenuto medio di silicio (Fig. 4).

Questi alti valori hanno messo in dubbio l'affidabilità del metodo utilizzato, l'ASTM D 5185 - Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) - in quanto è idoneo alla determinazione dei metalli nei lubrificanti nuovi o in esercizio ma è in grado di misurare il contenuto di silicio per valori fino a 50 ppm.

È stato quindi necessario definire un nuovo protocollo di analisi che abbiamo dovuto poi validare tramite il confronto inter laboratorio, coinvolgendo 9 laboratori esperti del metodo. Per un periodo di oltre due mesi l'olio usato di 239 carichi in conferimento ai nostri depositi è stato campionato ed inviato ai 9 laboratori dove è stata eseguita in triplicato la determinazione del silicio e del cromo.

Le oltre 12.900 determinazioni analitiche effettuate sono poi state sottoposte ad analisi statistica (test di Huber, Z-score dei laboratori, statistica robusta) al fine di avere un risultato che non fosse influenzato da errori di misurazione.

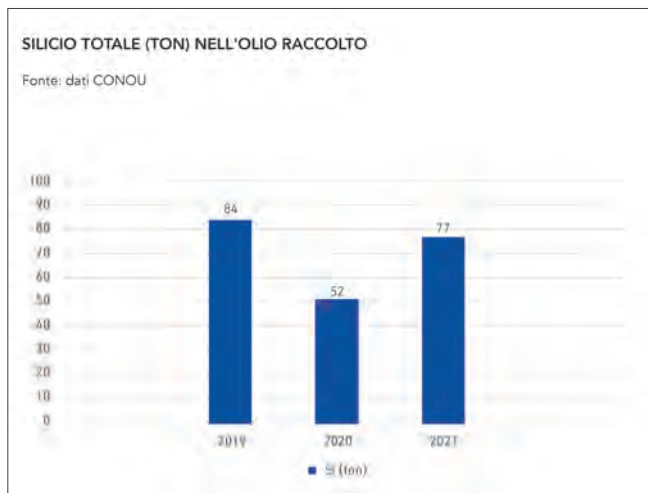


Fig. 5 - Concentrazione del silicio contenuto nell'olio usato

I valori ottenuti hanno evidenziato valori di riproducibilità e ripetibilità perfettamente in linea con quelle indicate dal metodo stesso per concentrazioni di inquinanti ben inferiori, confermando ed estendendo il metodo anche alle altre concentrazioni attualmente riscontrate.

Gestione qualità: risultati

Verificata quindi la correttezza del metodo e preso atto che l'evoluzione del mercato dei lubrificanti porterà ad un incremento del "fenomeno silicio" e non ad una sua riduzione, si è deciso di gestirlo concentrandolo quanto più possibile nelle piccole quantità di olio usato da destinare a combustione (Fig. 5).

Le azioni messe in campo finora hanno quindi dimostrato come stressando l'attenzione alla qualità del rifiuto sia possibile raggiungere il traguardo della completa circolarità, inviando a rigenerazione la quasi totalità dell'olio raccolto. Questo necessario obiettivo è anche il traguardo di un'emananda Direttiva Europea la quale imporrà che ogni Stato membro entro il 2025 rigeneri almeno l'85% dell'olio

raccolto (a fronte di una media europea del 60%). Per il CONOU questo obiettivo rappresenterebbe un passo indietro, in quanto è ormai da diversi anni che la quasi totalità dell'olio raccolto viene inviato a rigenerazione con valori che oscillano fra il 98% ed il 99%.

Qualità dell'olio rigenerato

Anche per la qualità dell'olio rigenerato esistono dei riferimenti; in Italia, un Decreto del 2007 introdusse degli standard (una sorta di antesignani dell'End of Waste) per garantire l'eliminazione degli inquinanti e delle sostanze derivanti dagli additivi, oramai degradati, originariamente introdotti nelle basi al fine di fabbricare l'olio lubrificante.

Senza citare gli adempimenti legati al regolamento europeo Reach, ci limitiamo a riportare la tabella di Fig. 6. In buona sostanza, le basi rigenerate della filiera del Conou, provenienti da impianti in grado di assicurare un finissaggio efficace con la rimozione di tutti gli inquinanti raccolti o derivanti dal degrado dell'olio e dei suoi additivi, sono sempre state, nella loro evoluzione, allineate alla evoluzione qualitativa delle basi vergini di provenienza petrolifera, garantendosi l'accesso al mercato dei produttori di lubrificanti a condizioni di equivalenza.

Condizioni di successo del Consorzio

Nel confermare, come già detto, che ogni rifiuto ha le sue specificità e difficoltà intrinseche rispetto alle

Parametro	Valori	Metodo
	L 0,5 - 2 per viscosità 20 ÷ 32 cst a 40°C	ASTM D 1500
Colore (tipico)	L 2 - 3 per viscosità 32 ÷ 100 cst a 40°C	ASTM D 1500
	L 3 - 5 per viscosità 100 ÷ 160 cst a 40°C	ASTM D 1500
Ceneri solfatate	max 0,005% m/m	ASTM D 874
Ceneri ossidate	max 0,005% m/m	ASTM D 482
PCB-PCT	max 25 ppm	EN 12766
Estratto al DMSO	max 3% m/m	IP346
Numero di saponificazione	max 0,5 mg di KOH/g	ASTM D 94
Numero di neutralizzazione	max 0,05 mg di KOH/g	ASTM D 974
	Olio con viscosità inferiore 100 mm ² /g a 40°C max 0,5% m/m	
Residuo carbonioso Conradson	Olio con viscosità superiore 100 mm ² /g a 40°C max 1% m/m	ASTM D 189
Cloro	max 50 ppm	ASTM D 4929

Fig. 6 - Tabella D2.2.1 ex DM 2007 Qualità basi rigenerate

attività di raccolta e riciclo, vorremo esaminare quali siano state, ad oggi, cause, condizioni e concorrenze che possono aver favorito il raggiungimento della Circolarità totale nella filiera dell'olio minerale.

Ecco i 5 «segreti» del Conou:

1. EPR e finanziamento attività;
2. impianti;
3. no fine di lucro;
4. controllo dei flussi;
5. qualità.

1: EPR - Il Conou nasce sulla base del sistema EPR (Extended Producer Responsibility), ovvero della imposizione al produttore di farsi carico, *ex ante*, del fine vita del proprio prodotto, rendendo disponibili anche le risorse necessarie per effettuare una raccolta completa e una rigenerazione al massimo della fattibilità. Questa modalità è essenziale perché attribuisce in modo chiaro e totale la Responsabilità ambientale, oltre e nonostante i distinguo di natura economica e di profitto.

2: Impianti - Il Conou, per sua fortuna, ha impianti di rigenerazione nati a inizio anni Sessanta, che si sono evoluti tecnologicamente per mantenere la qualità delle basi rigenerate alla pari con quelle di produzione petrolifera. Le altre filiere di riciclo sono ovviamente più in difficoltà, dovendo incrementare o installare la nuova capacità produttiva, in un contesto di perdurante difficoltà degli iter autorizzativi o di reazione da parte dei Tribunali Amministrativi.

3: Fine di lucro - Il Conou non ha fine di lucro, questo garantisce che, pur in un'ottica di efficienza e di spesa controllata, la raccolta sia prioritaria e possa essere effettuata anche quando i costi (apparenti) appaiono più elevati del valore dell'olio usato. Questa priorità ambientale consente, dinanzi all'esigenza di raggiungere un punto di raccolta imperativo e scomodo per quantitativi modesti, di valutare, al contrario, i costi occulti derivanti da una mancata raccolta, quindi dalla dispersione nell'ambiente del rifiuto. Anche le azioni di bilanciamento operativo ed economico fatte a sostegno delle aziende della filiera durante le fasi critiche (per esempio pandemia) sono all'insegna di questo principio di non consentire, per nessun motivo, il fermo, pur

temporaneo, del ciclo virtuoso di "raccolgi, seleziona, rigenera".

4: Controllo dei flussi - Il Conou, dovendo selezionare e acclarare la qualità dell'olio per destinarlo a rigenerazione, combustione o termodistruzione, è in grado di controllare l'insieme dei flussi, garantendo la reale applicazione del principio di priorità alla rigenerazione che, altrimenti, resterebbe lettera morta, come, di fatto, accade in buona parte d'Europa dove solo il 61% dell'olio raccolto viene rigenerato. Il fenomeno di aggiramento del principio è quello in cui il singolo produttore decide il destino dell'olio senza un'Autorità superiore di garanzia. Questo in Italia, con il Conou, non accade.

5: Qualità - Non si arriva a rigenerare il 98-99% dell'usato senza un'attenta gestione della qualità; abbiamo sopra descritto come questa gestione, in presenza di un inquinante dannoso come il silicio, peraltro con concentrazione in aumento, abbia avuto successo. È fondamentale che la filiera si organizzi nell'ottica di concentrare e segregare le partite più inquinate sin dalla raccolta: in tal modo sarà possibile avere la maggior parte dell'olio idonea alle lavorazioni di rigenerazione, destinando a combustione solo quantitativi minimi. Per questa via il Consorzio, che destinava a combustione quote importanti di olio (fino al 23% nel 2004), ora ha del tutto ridimensionato il problema.

CONOU: Circularity of Mineral Oils

CONOU's 40-year experience has shown that near-total circularity is indeed possible, provided the availability of a pervasive collection system as well safeguarding of re-refining as a priority. Achieving this goal heavily relies on segregation and concentration of pollutants in waste oil, as supported by Silicon management. Quality is also a key for regenerated base oils, where we comply with quality standards that guarantee they are residue-pollutant-additive free. Key to success for our model is also the consortium-based company structure, no profit, free to pursue our environmental mission.



Vincenzo Russo^a, Nicola Scotti^b, Tommaso Tabanelli^c,
Raffaele Cucciniello^d, Claudia Antonetti^e*

^aDipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Napoli Federico II

^bConsiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche "Giulio Natta", Milano

^cDipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", Alma Mater Studiorum Università di Bologna

^dDipartimento di Chimica e Biologia "Adolfo Zambelli", Università di Salerno

^eDipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa

*claudia.antonetti@unipi.it

PRIN LEVANTE 2020: VALORIZZAZIONE DELL'ACIDO LEVULINICO ATTRAVERSO TECNOLOGIE INNOVATIVE

Il progetto LEVANTE si focalizza sullo sviluppo di nuovi processi catalitici volti alla valorizzazione dell'acido levulinico e dei suoi esteri verso tre classi di composti: i rispettivi chetali, l'acido difenolico, il γ -valerolattone e i successivi prodotti di riduzione. Il progetto LEVANTE sarà sviluppato in accordo con i principi della green chemistry e della sostenibilità dei processi produttivi, aprendo così la strada a tecnologie innovative per la completa valorizzazione di tale composto.

Introduzione

L'acido levulinico (LA) e i suoi esteri (LE) sono alcuni dei più promettenti building blocks ottenibili da biomassa lignocellulosica e nel 2004 il Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti ha identificato LA come uno dei 12 potenziali *platform chemicals* al centro del concetto di bioraffineria [1]. Infatti, LA è un valido intermedio per la produzione di svariati composti con applicazioni nei settori dei biocarburanti, fragranze, solventi, prodotti farmaceutici, monomeri e plastificanti [2]. Generalmente la sintesi di LA avviene a partire da zuccheri esosi e la sua produzione commerciale prevede l'impiego di alte temperature e pressioni in presenza di un acido forte come catalizzatore. Oggi, diverse aziende sintetizzano LA e una di queste, la GFBiochemicals, che sostiene il progetto LEVANTE, ha avviato la sua produzione nel 2015. I primi ricercatori che capirono le potenzialità di LA come *platform chemical* per una vasta gamma di applicazioni furono L.E. Manzer, T. Werpy and G.R. Petersen ed oggi lo sviluppo di nuovi processi di conversione e valorizzazione di LA sono essenziali per creare nuovi mercati, ovviamente in parallelo

con l'efficiamento delle bioraffinerie destinate alla sua produzione. In questo contesto si colloca proprio il progetto LEVANTE che a partire da LA/LE si focalizza sulla sintesi di promettenti composti quali i chetali, l'acido difenolico (DPA) e il γ -valerolattone e i successivi prodotti di riduzione (GVL-RP). Riguardo alla produzione dei chetali a partire da LA/LE con polioli, ad oggi numerosi catalizzatori acidi sono stati testati, ma diverse problematiche sono ancora irrisolte, come la loro scarsa stabilità termica, la bassa selettività e riciclabilità [3]. Riguardo alla sintesi del DPA, ad oggi la reazione di condensazione fra LA e fenolo in presenza di catalizzatori acidi non porta selettivamente alla formazione dell'isomero di interesse *p,p'*-DPA, ma alla produzione di una miscela di isomeri (*p,p'*, *o,p'* e *o,o'*) che diminuisce l'economia atomica del processo. Inoltre, l'uso di catalizzatori eterogenei è limitato a causa di bassa attività e stabilità e le condizioni di reazione impiegate risultano spesso severe [4]. Infine, riguardo alla produzione del GVL-RP da LA/LE, spesso tale riduzione è condotta con catalizzatori a base di metalli nobili e sotto pressione di H₂. La possibilità di utilizzare un alcol

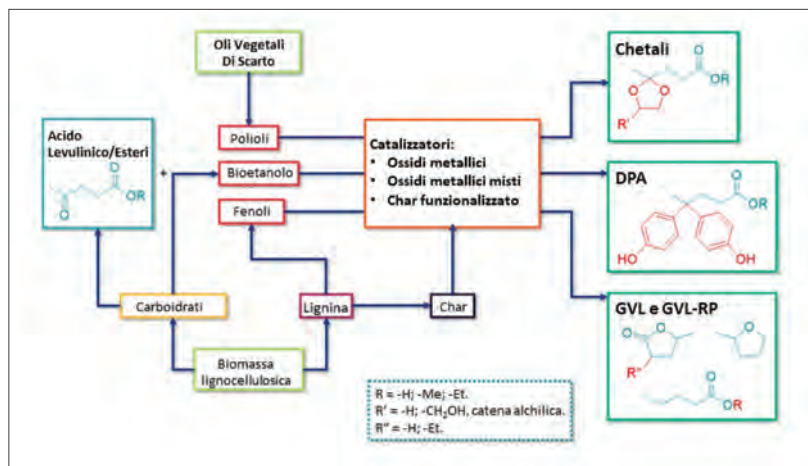


Fig. 1 - Schema dei processi studiati nel progetto LEVANTE

come donatore di idrogeno tramite la reazione catalitica di transfer di idrogeno (CTH) rappresenta una scelta più sicura e green ma, ad oggi, sono soprattutto impiegati alcol derivanti da risorse fossili [5]. Su questa base, LEVANTE si focalizza sullo sviluppo di nuovi processi sostenibili di conversione di LA nei prodotti target attraverso l'impiego di nuovi catalizzatori eterogenei, stabili, attivi e selettivi, in accordo con i principi della green chemistry (Fig. 1).

Descrizione del progetto Sintesi, funzionalizzazione e caratterizzazione dei catalizzatori

Parte fondamentale di LEVANTE sarà la sintesi e la caratterizzazione di catalizzatori innovativi a base di ossidi metallici e hydrochars (HC), eventualmente funzionalizzati. I primi verranno preparati tramite precipitazione in ambiente controllato, processi idrotermali e sol-gel, ottenendo così diverse fasi cristalline e materiali ad elevata area superficiale. Gli HC sono invece materiali carboniosi prodotti dalla carbonizzazione idrotermale di biomasse, eventualmente in presenza di un acido di Brønsted. Questi saranno ottenuti sia a partire da zuccheri modello sia a partire da biomasse lignocellulosiche reali di scarto (*Arundo donax* L. e gusci di nocciola), in grado di arricchire di funzionalità l'HC ottenuto, con gruppi furanici, fenolici e carbossilici. I materiali preparati verranno funzionalizzati allo scopo di modularne le proprietà acido-base attraverso l'introduzione di un metallo (chemisorbimento-idrolisi e incipient-wetness) e/o la solfonazione. La giusta combinazione tra il materiale

di partenza e la procedura di funzionalizzazione ci permetterà di guidare il cammino di reazione verso il prodotto desiderato, aumentando attività e selettività dei catalizzatori, o di intervenire migliorandone la stabilità. La comprensione della relazione attività-struttura sarà fondamentale alla progettazione di materiali innovativi e con performance migliorate. Per questo saranno indagati sia la natura dei siti attivi dei catalizzatori sia i processi legati alla loro disattivazione tramite tecniche come HRTEM, XPS, UV-Vis, BET e FT-IR con molecole sonda. Data l'importanza delle proprietà acido-base

dei catalizzatori, molta attenzione verterà sulle analisi TPD di CO₂ e NH₃ e su quelle FT-IR di piridina. Inoltre, allo scopo di chiarire i meccanismi di reazione, saranno studiate le interazioni tra la superficie dei catalizzatori e molecole di reagenti, ad esempio mediante DRIFT-MS.

Valorizzazione dell'acido levulinico - Sintesi dei chetali

In LEVANTE verranno sintetizzati due tipologie di chetali, scelti data la loro applicazione industriale: i) additivi per PVC, utilizzando glicerolo, ii) tensioattivi biodegradabili, utilizzando 1,2-dodecanediolo. I chetali verranno sintetizzati a partire sia da LA che LE dato che il gruppo estereo limita la reazione secondaria di esterificazione che avviene su LA (Fig. 2). A tal fine, saranno testati catalizzatori sia commerciali che preparati *ad hoc* per ottenere chetali ad elevata selettività, studiandone successivamente la cinetica di reazione che sarà utilizzata per progettare reattori continui.

- Sintesi dell'acido difenolico

Il DPA, sostituto green del bisfenolo A, è tradizionalmente preparato tramite reazione di condensazione

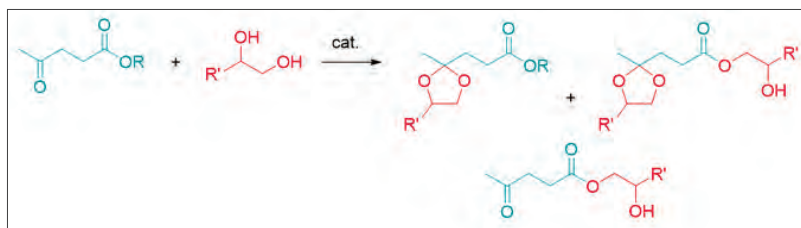


Fig. 2 - Schema della reazione di chetalizzazione dell'acido levulinico, R = -H, -CH₃, -CH₂CH₃

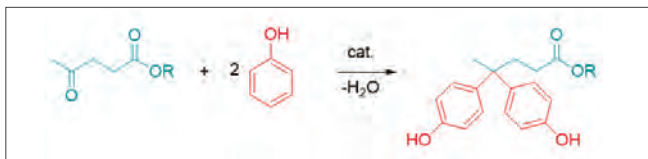


Fig. 3 - Schema della reazione di sintesi del DPA, R = -H, -CH₃, -CH₂CH₃

fra LA e il fenolo in presenza di acidi minerali omogenei, poco selettivi verso l'isomero *p,p'*. Risulta quindi urgente lo sviluppo di catalizzatori eterogenei, attivi e selettivi verso l'isomero *p,p'*. In quest'ottica, LEVANTE studierà ed ottimizzerà la reazione di sintesi del DPA in presenza di sistemi acidi eterogenei impiegando sia catalizzatori commerciali sia preparati *ad hoc*, al fine di incrementare la resa nell'isomero di interesse. A tale scopo saranno anche ottimizzate le condizioni di reazione ed impiegati fenoli sostituiti anche di origine naturale, incrementando così la sostenibilità dell'intero processo (Fig. 3).

- Sintesi del γ -valerolattone

e dei successivi prodotti di riduzione

Rispetto ai tradizionali processi che utilizzano H₂ ad alte pressioni, la reazione catalitica CTH è un'alternativa molto promettente per la sintesi di GVL e altri prodotti di riduzione a partire da LA/LE. Infatti, la CTH permette

di utilizzare bioalcoli come donatori di idrogeno, con ovvi vantaggi in termini di sostenibilità del processo. In questo contesto, LEVANTE ha come obiettivo quello di progettare catalizzatori eterogenei innovativi, attivi e stabili per la produzione di GVL utilizzando etanolo come agente riducente, lavorando sia in batch in fase liquida (autoclavi) sia in continuo in fase vapore. Questo approccio complementare potrà portare a risultati diversi e modulabili in termini di selettività rispetto al GVL o ad altri prodotti di interesse, come gli esteri valerici e il 2-metiltetraidrofurano. Le condizioni di reazione verranno ottimizzate e una particolare attenzione verrà attribuita alla comprensione di eventuali fenomeni di disattivazione in modo da intervenire a monte, ottimizzando il design e le proprietà del catalizzatore al fine di ottimizzare il tempo di vita dello stesso (Fig. 4).

Sviluppo dei processi in flusso

Per i tre prodotti target di LEVANTE (chetali, DPA e GVL-RP) sarà studiato lo scale-up di processo e realizzati i prototipi per lavorare in continuo in fase liquida. In particolare, la sintesi del DPA e dei prodotti GVL-RP sarà effettuata in reattori a letto fisso convenzionali, mentre la sintesi dei chetali di LA/LE, che sono *specialities* contraddistinti da volumi da produrre inferiori rispetto al DPA e ai GVL-RP,

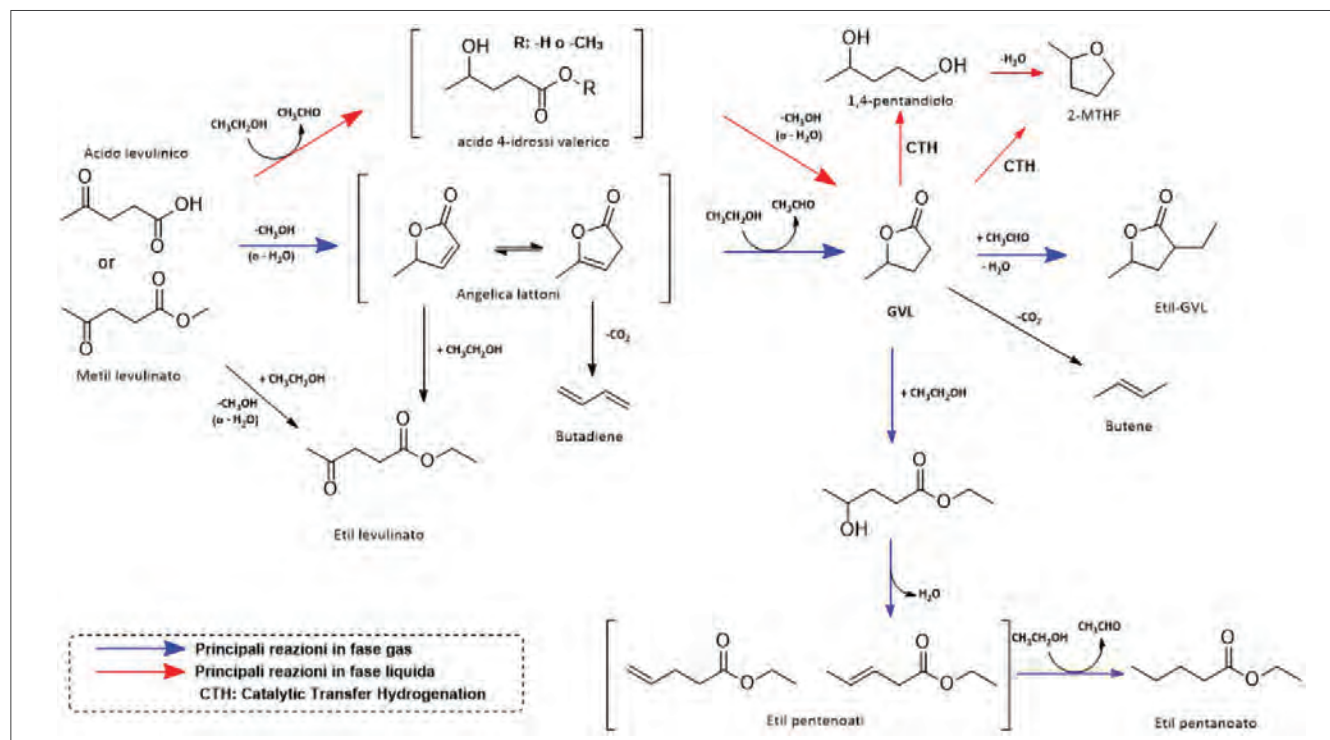


Fig. 4 - Schema di reazioni per CTH da LA/LE usando etanolo come donatore di idrogeno

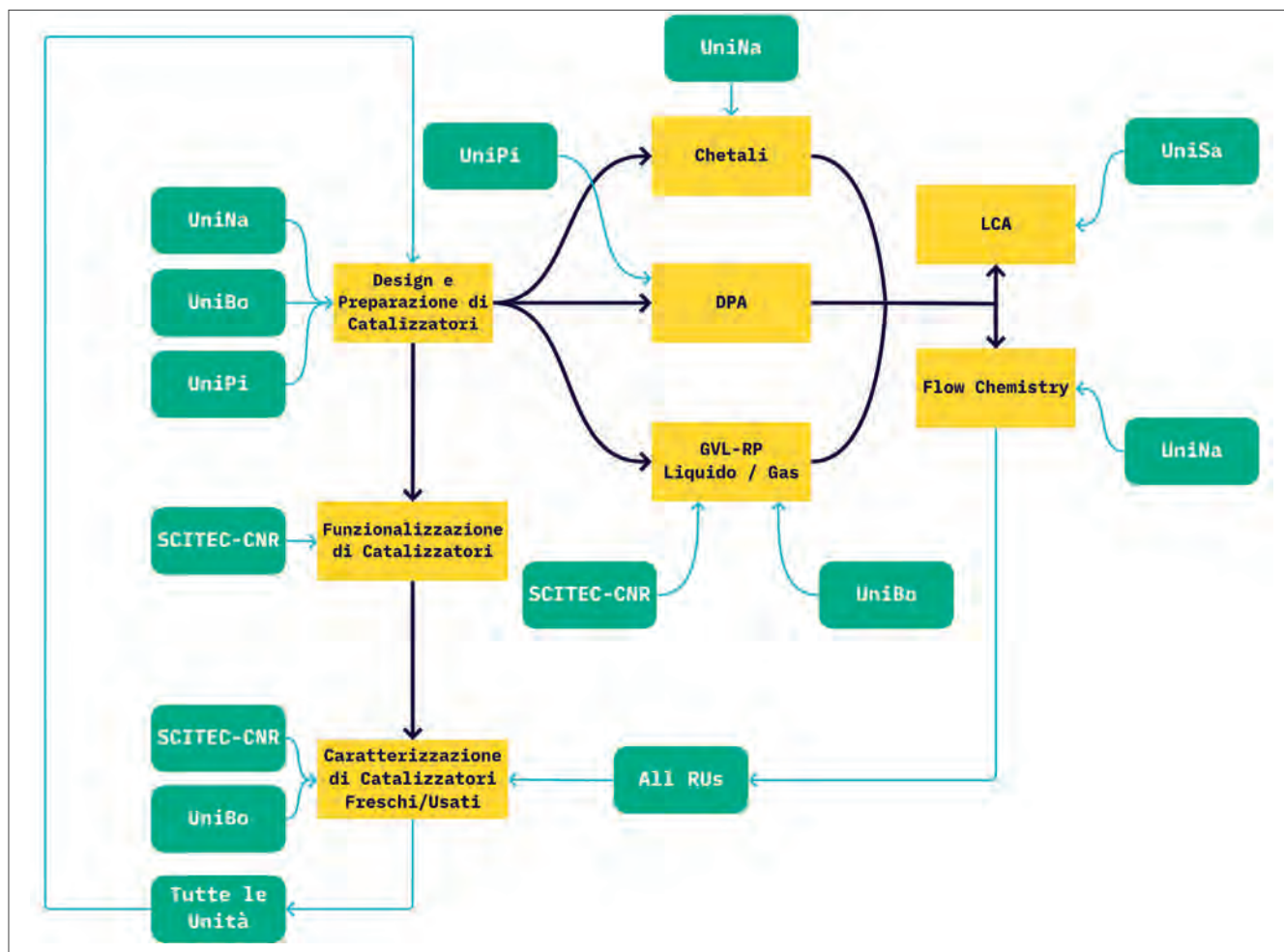


Fig. 5 - Modalità di integrazione e collaborazione fra le unità di ricerca coinvolte in LEVANTE

sarà condotta usando millireattori. Questi ultimi sono, infatti, reattori caratterizzati da un rapporto lunghezza/diametro elevato, configurazione che permette di lavorare in condizioni di fluidodinamica ideale, ottenendo così migliori prestazioni rispetto ai reattori a letto fisso tradizionali.

Analisi LCA

L'analisi di ciclo di vita (LCA) su scala di laboratorio rappresenta uno dei punti chiave del progetto di ricerca e sarà impiegata al fine di valutare gli impatti ambientali connessi alle diverse vie di sintesi investigate. In particolar modo, verrà impiegata per studiare quale approccio sintetico è più sostenibile confrontando le vie di sintesi tradizionali (generalmente basate su impiego di sostanze derivanti dal petrolio) con le nuove proposte basate sulla conversione di LA/LE. L'analisi LCA sarà quindi utilizzata come strumento di screening per identificare

i percorsi con maggiore potenziale in termini di sostenibilità e supporto al processo decisionale.

Conclusioni

In conclusione, il progetto LEVANTE apre la strada a nuovi processi catalitici volti alla valorizzazione di LA/LE ed è connotato da un alto grado di integrazione e collaborazione fra le varie unità di ricerca: Università di Pisa, Napoli, Bologna, Salerno e CNR-SCITEC (Fig. 5). Oggi, LA è uno dei più promettenti building blocks derivante da biomassa lignocellulosica, al centro del concetto di bioraffineria, per la produzione di svariati composti con applicazioni nei settori dei biocarburanti, fragranze, solventi, prodotti farmaceutici, monomeri e plastificanti. I risultati attesi dal progetto sono molteplici: a) sviluppare nuovi catalizzatori eterogenei di metalli non nobili performanti e stabili, inclusi i sistemi derivati da biomasse, per la trasformazione di LA/

LE in una serie di prodotti a valore aggiunto quali chetali, DPA, GVL-RP; b) ampliare le conoscenze scientifiche in termini di meccanismi di reazione e relazioni struttura-attività; c) sviluppare reattori a flusso continuo per la trasformazione efficiente ed economica di LA/LE; d) rafforzare le collaborazioni industriali in corso e crearne di nuove con l'obiettivo di implementare le procedure investigate su più ampia scala fornendo materiale contenente tutte le informazioni chiave riguardanti i processi ottimizzati (rese, produttività, analisi LCA). Tutti questi risultati saranno oggetto di pubblicazioni scientifiche e/o brevetti e materiale da presentare a convegni internazionali e nazionali e workshop dedicati.

BIBLIOGRAFIA

[1] T. Werpy, G. Petersen *et al.*, Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas, in *Top Value Added Chemicals from Biomass*, T. Werpy, G. Petersen (Eds.), Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, US Department of Energy,

- Washington, DC, USA, 2004, vol. 1, pp. 1-67.
[2] C. Antonetti, D. Licursi *et al.*, *Catalysts*, 2016, **6**, 196.
[3] A.S. Amarasekara, M.A. Animashaun, *Catal. Lett.*, 2016, **146**, 1819.
[4] S. Van De Vyver, J. Geboers *et al.*, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 3497.
[5] J. Song, L. Wu *et al.*, *Green Chem.*, 2015, **17**, 1626.

PRIN LEVANTE 2020: Levulinic Acid Valorization through Advanced Novel Technologies

The project LEVANTE deals with the development of new catalytic processes for the valorization of levulinic acid and its esters towards three classes of compounds: levulinic ketals, diphenolic acid and γ -valerolactone together with other reduction products. LEVANTE project will be developed in line with the principles of green chemistry to assess the environmental impacts of the investigated processes, opening the way to innovative levulinic acid valorization technologies.

OZONE TECHNOLOGIES

Chemical Industries

Tecnologia ad Ozono
Affidabilità
Innovazione
Personalizzazione
Post vendita in tutto il mondo



OZACQUA 5F UV
150m³/h

AERAQUE S.r.l.
Via F. Barbieri, 24/B - 27040 Pinarolo Po (PV) - ITALY
Tel: +39 0383 197 5439 - web: www.aeraque.com

AERAQUE





QUALI VETTORI PER LA TRANSIZIONE ENERGETICA?

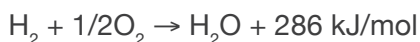
Elettricità e idrogeno sembrano i vettori energetici preferiti per il loro comportamento allo scarico. Pur avendo un fascino evocativo, non sono gli unici in grado di annullare le emissioni dei gas serra (GHG), pertanto la scelta più opportuna va operata sulla base dei comportamenti lungo l'intero ciclo di vita (LCA) dei potenziali candidati. Lo scopo di questo documento è quello di fare un'analisi delle varie opzioni considerate.

Introduzione

Un aspetto importante relativo alle azioni di contrasto ai cambiamenti climatici è la selezione dei vettori energetici più idonei ad uno sviluppo compatibile dal punto di vista ambientale e socio-economico. Il trasporto elettrico e l'idrogeno sembrano essere i vettori di elezione per il loro comportamento "end of pipe", anche se non sono gli unici che possono annullare le emissioni di gas serra. La selezione deve, quindi, considerare il comportamento lungo l'intero ciclo di vita dei potenziali candidati. Lo scopo di questo documento è quello di fare un'analisi dei pro e dei contro delle possibili opzioni.

L'idrogeno come vettore energetico per il trasporto

La combustione dell'idrogeno avviene con il solo rilascio di vapor d'acqua e questo aspetto costituisce la maggiore attrattiva per questo carburante:



Altro aspetto positivo è la densità energetica ponderale che è la più elevata tra i combustibili. Sfortunatamente l'idrogeno è il gas meno denso che si conosca, quindi per generare una quantità di energia interessante per unità di volume, deve essere compresso a pressioni molto elevate, come si evince dalla Tab. 1.

La densità energetica per unità di volume dell'idrogeno è molto bassa. Per un confronto pratico pos-

siamo comparare le densità energetiche di metano e idrogeno (10 °C) a diverse pressioni. Ad esempio, per avere la stessa densità energetica di un metanodotto ad alta pressione (70 bar), l'idrogeno dovrebbe essere compresso a oltre 320 bar (Fig. 1). Il metano utilizzato per l'autotrasporto civile, al fine

Tipo di stoccaggio	Densità ponderale (MJ/Kg)	Densità volumetrica (MJ/L)
Idrogeno (700 bar)	143	5,6
Gas naturale (200 bar)	53,6	10
Benzina	45,9	34,6
Gasolio	45,8	42,3
Batteria al Litio ione	0,54 – 0,72	0,9 – 1,9
Metanolo	19,7	15,6
Etanolo	30	24

Tab. 1 - Densità energetica per alcuni vettori [1]

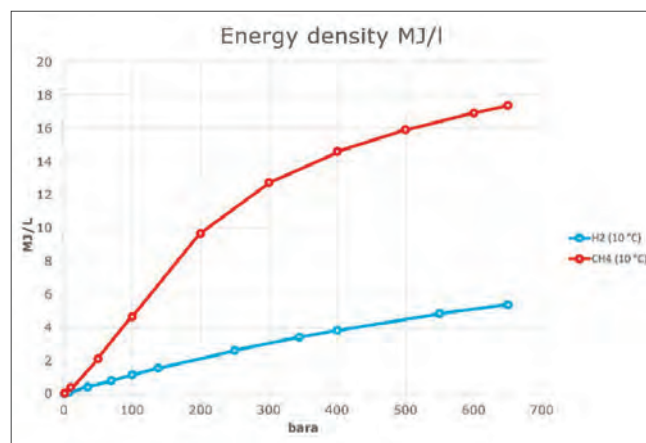


Fig. 1 - Densità energetica di metanolo e idrogeno a diverse pressioni a 10 °C [2]



di assicurare una discreta autonomia è compreso a 240 bar. Come si vede dalla Fig. 1, il contenuto energetico a questa pressione e 10 °C è prossimo a 12 MJ/l. Per avere lo stesso contenuto energetico, l'idrogeno dovrebbe essere compresso a più di 900 bar.

Per questi motivi e per le conseguenze negative dovute a permeabilità e infragilimento di alcuni metalli in presenza di idrogeno, è poco probabile che le attuali reti di metanodotti possano essere utilizzate per il suo trasporto.

Inoltre, sempre a causa della bassa densità, i costi di compressione dell'idrogeno sono molto elevati, come si evince dalla Fig. 2.

Non bisogna poi ignorare le problematiche di sicurezza. L'idrogeno, come abbiamo visto, è un gas a bassa densità, quindi in caso di perdita accidentale tende a disperdersi rapidamente, limitando i problemi di incendio. L'idrogeno compresso ad alta pressione, in caso di rilascio accidentale può invece incendiarsi, dando origine ad una fiamma molto calda, più veloce delle fiamme da idrocarburi e incolore, come riportato nella Fig. 3.

Le caratteristiche citate potrebbero limitare lo sviluppo di un mercato pervasivo per l'idrogeno.

Il trasporto elettrico

L'elettricità appare come il vettore energetico d'elezione per il trasporto da fonti rinnovabili, non solo per l'assenza di emissioni allo scarico, ma anche perché le principali fonti di energia rinnovabile

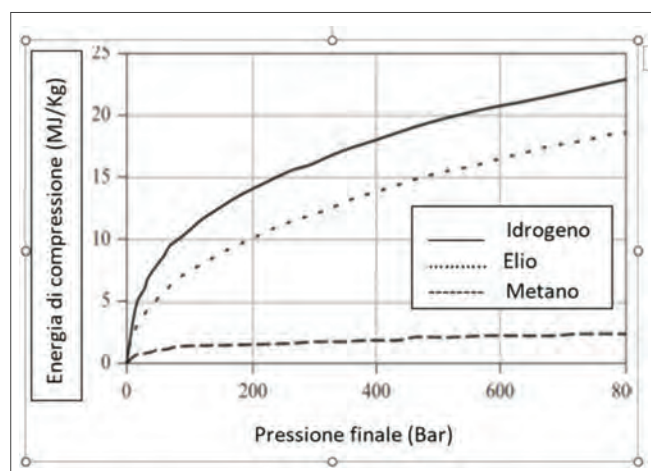


Fig. 2 - Densità energetica di idrogeno, elio e metano a diverse pressioni a 10 °C [3]

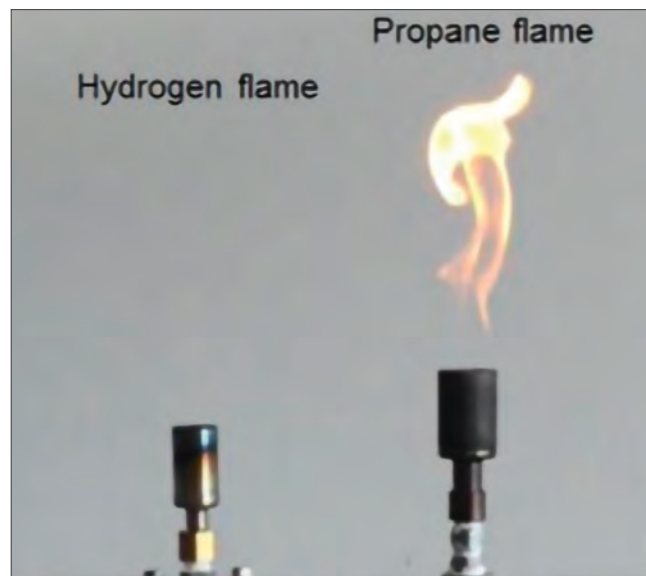


Fig. 3 - Confronto tra una fiamma da idrogeno e una fiamma da gas propano [4]

(fotovoltaico, eolico e idroelettrico) la producono direttamente. L'utilizzo diretto dell'elettricità nei trasporti richiede oggi l'impiego di batterie al litio ione, che presentano diversi inconvenienti da considerare con grande cautela.

Esse sono costituite da due elettrodi: l'elettrodo positivo a base di ossidi di cobalto (o di manganese) dopati con litio e l'elettrodo negativo a base di grafite. La conduzione elettrica è assicurata da un mezzo liquido (elettrolita), costituito generalmente dal sale LiPF_6 (esafluorofosfato di litio) in soluzione all'interno di una miscela di carbonato di etilene e carbonato di propilene o tetraidrofurano.

La batteria agli ioni di litio presenta un rischio di degradazione dovuta a reazione violenta e pericolosa di combustione in caso di cattivo utilizzo. Questa reazione può avere luogo quando la temperatura della batteria supera i 65 °C ed è molto probabile a più di 75 °C [5].

In caso di incendio della batteria, si forma e viene rilasciato acido fluoridrico per reazione di decomposizione termica dell'anione PF_6 dell'elettrolita contenuto nella batteria. Questo rischio è stato riportato in diverse pubblicazioni scientifiche [6].

La disponibilità dei metalli necessari ad una batteria al Li per autotrazione è un altro problema da considerare con attenzione.

In una Tesla Model S si stima ci siano 63 kg di car-

bonato di litio, ma anche 54 kg di grafite e 22,5 kg di cobalto [7].

Il litio è il 25° elemento più abbondante nella crosta terrestre, con una concentrazione di 20 mg per kg di crosta.

Sebbene tale elemento sia largamente disponibile, non si trova in natura allo stato metallico: a causa della sua reattività, infatti, è sempre legato ad altri elementi o composti. È presente in minima parte in quasi tutte le rocce ignee (specialmente il granito) ed anche in molte salamoie naturali.

Per questo motivo i depositi di litio estraibile si trovano concentrati in poche parti del mondo (Cile, che è di gran lunga il maggior produttore, seguito da Australia, Argentina e Cina). Le riserve mondiali stimate di litio sono di 14 milioni di tonnellate con una produzione annua attuale di ca. 35.000 tonnellate [8].

La produzione mondiale di cobalto, è intorno a 100 mila tonnellate l'anno, estratte quasi tutte insieme a rame o nichel. La produzione è concentrata per il 60% nella Repubblica Democratica del Congo (DRC).

Le riserve mondiali stimate di cobalto ammontano a 7 milioni di tonnellate.

Recentemente, Elon Musk, grazie all'accordo con Glencore, si è garantito il 25% della produzione di cobalto della super miniera situata nella regione del Katanga, nel sud-est della DRC.

La quantità che Musk acquisterà è di 6.000 t del prezioso metallo blu all'anno, quattro volte quanto acquistato da Tesla nel 2019 [9].

Relativamente alle estrazioni minerarie nella DRC e in alcuni stati limitrofi, l'OECD ha lanciato un segnale di attenzione sulla possibilità che nelle miniere venga usata manovalanza minorile e che alcuni proventi di questa attività possano finanziare gruppi terroristici [10]. La sezione 1502 del Dodd-Frank Act statunitense richiede alle società quotate negli Stati Uniti di rivelare se usano i cosiddetti "conflict minerals" (stagno, tungsteno, tantalio e oro) e se questi minerali provengono dalla Repubblica De-

mocratica del Congo (DRC) o una confinante nazione [10]. L'utilizzo di minerali non permessi dal Dodd-Frank Act può costare la sospensione dal listino. Sorprendentemente tra i "conflict minerals" non è incluso il cobalto.

Un altro aspetto da considerare è relativo alle acquisizioni di diverse società cinesi nelle partecipazioni alle riserve di metalli della Repubblica Democratica del Congo [11].

La Cina oltre ad avere acquisito assets nella produzione dei metalli, sta anche diventando leader nella produzione delle batterie al litio (Fig. 4).

Inoltre, tra i 10 maggiori produttori mondiali di pannelli fotovoltaici, sette (Longi, Astroenergy, Sun-Tech, Risen Energy, Jinko Solar, JA Solar, Trina Solar) sono cinesi. Questa situazione può portare ad uno scenario in cui una sola nazione possa avere il controllo mondiale di assets strategici come energia rinnovabile, mobilità, comunicazioni, IT. La transizione verso un sistema energetico pulito mette in gioco nuovi modelli commerciali di energia, Paesi e considerazioni geopolitiche (Fig. 5).

Altro tema da considerare è quello legato alla disponibilità dei metalli, in uno scenario dominato dai veicoli elettrici.

B. Steubing, dell'Università di Leiden, rielaborando alcune previsioni della IEA ha stimato che in uno scenario di batterie dominate dai sali di nichel, cobalto e litio, la domanda dei metalli possa aumentare di fattori 18-20 per il litio, 17-19 per il cobalto, 28-31 per il nichel e 15-20 per la maggior parte de-

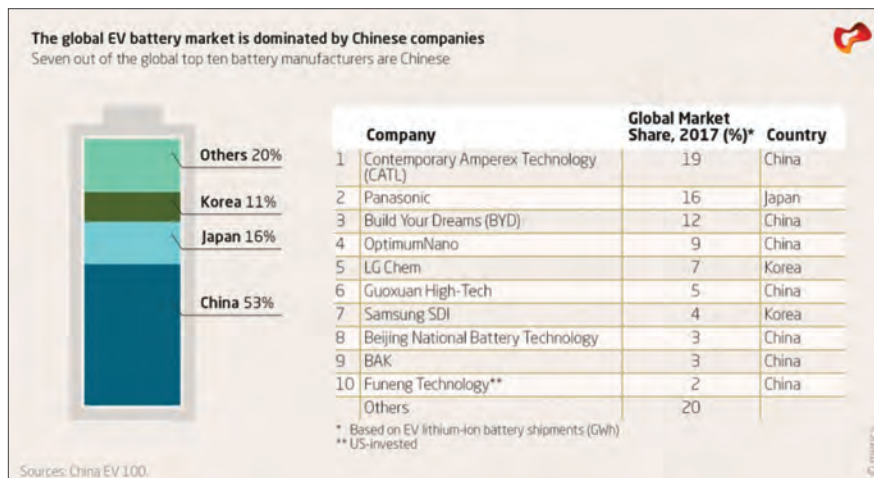


Fig. 4 - Le maggiori compagnie produttrici di batterie per i veicoli elettrici [12]

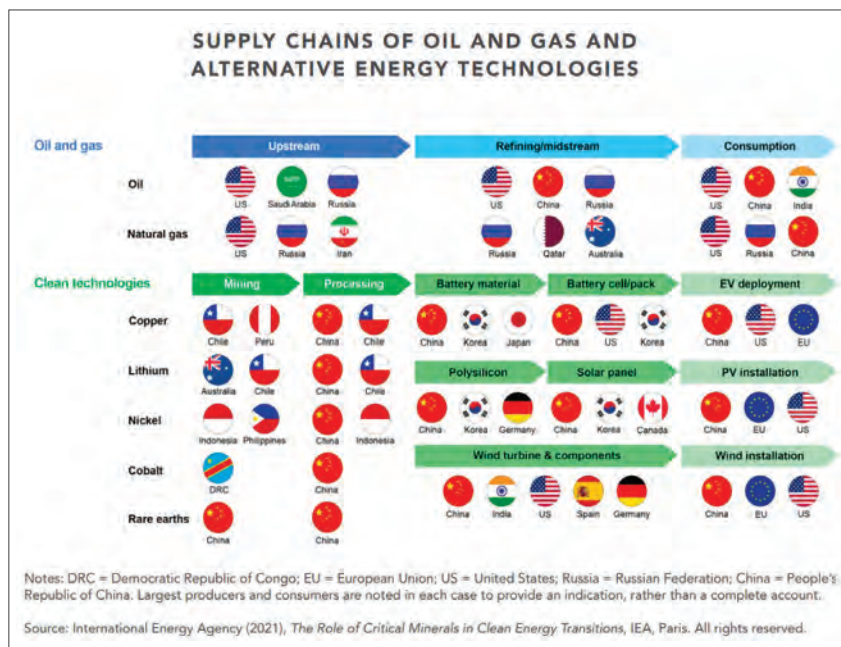
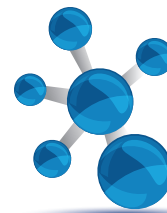


Fig. 5 - Filiera indicativa di petrolio e gas e tecnologie selezionate per l'energia rinnovabile [13]

gli altri materiali dal 2020 al 2050. Questi aumenti fanno prevedere una drastica espansione delle catene di approvvigionamento e una probabile richiesta di scoperta di risorse aggiuntive [14].

È chiaro che l'utilizzo massiccio di batterie al litio, impone il riciclo dei materiali utilizzati. Le operazioni di recupero sono oggi ancora complesse e onerose. Recentemente ad un'intervista alla BBC Anderson, co-direttore del Birmingham Center for Strategic Elements and Critical Materials, ha affermato che attualmente, a livello globale, è molto difficile ottenere cifre dettagliate su quale percentuale di batterie agli ioni di litio vengono riciclate, ma il valore che tutti citano è di circa il 5% [15].

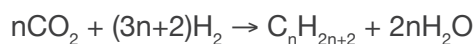
Per quanto esposto riguardo l'utilizzo di elettricità e idrogeno come vettori energetici, nonostante l'analisi del comportamento allo scarico sia attraente, gli altri inconvenienti rendono prudente valutare la possibilità di individuare altri vettori energetici in grado di soddisfare le esigenze ambientali e quelle di una mobilità libera, sicura e compatibile anche per gli aspetti socio-economici.

Gli e-fuels: nuovi carburanti per il trasporto

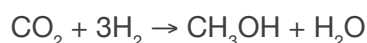
Possibili carburanti alternativi sono quelli di origine vegetale, ottenuti o per fermentazione di sostanze

zuccherine (etanolo), o per idrogenazione di oli vegetali. Attualmente ci sono diverse controindicazioni all'impiego di questi vettori energetici, principalmente per la competizione che questi generano con le produzioni vegetali per uso alimentare o per il rischio di deforestazione, soprattutto in alcune aree della terra per far posto alla produzione di olio di palma. La produzione di olio e biomassa dalle alghe potrebbe portare a sviluppi molto interessanti, ma per ora l'utilizzo di queste materie prime per la produzione di vettori energetici è ancora molto onerosa.

Carburanti di origine carbonica, come paraffine o ossigenati (metanolo), possono essere prodotti per idrogenazione dell'anidride carbonica con H₂ verde (*e-fuels*), tramite la reazione di Fischer-Tropsch:



o la sintesi del metanolo:



Questo può essere considerato un modo per trasformare l'idrogeno gassoso in un carburante liquido, rendendo così meno onerosi i costi per il trasporto e lo stoccaggio. Il prezzo da pagare è il costo di trasformazione per le reazioni sopracitate e la perdita energetica legata alla attivazione della CO₂. Un altro costo importante da considerare è quello relativo alla produzione di idrogeno verde attraverso l'elettrolisi dell'acqua. In un recente report della International Renewable Energy Agency (IRENA 2022) è riportato un quadro esaustivo sulla ricerca e lo sviluppo di nuovi elettrolizzatori [16]. Da un punto di vista ambientale gli *e-fuels* sono neutri rispetto alle emissioni di gas serra, in quanto prodotti a partire da CO₂ resa disponibile da emissioni industriali o, in prospettiva dalla cattura diretta dall'aria, qualora si riuscisse a sviluppare una tecnologia economicamente sostenibile. Le altre

emissioni correlate (particolato, NO_x, ossigenati) possono essere totalmente eliminate grazie alle nuove tecnologie motoristiche e catalitiche.

La scelta di produrre idrocarburi paraffinici o metanolo va fatta considerando diversi fattori. Gli idrocarburi paraffinici da Fischer-Tropsch possono costituire un ottimo carburante per motori diesel e, dopo un trattamento di idroisomerizzazione, possono diventare un ottimo carburante per aerei. Il metanolo è una molecola molto versatile e con numerose applicazioni: può essere utilizzato nei motori a benzina, dopo disidratazione a dimetil-tere può essere un ottimo carburante per motori diesel, tramite il processo Methanol To Gasoline (MTG) può produrre miscele di idrocarburi utilizzabili come benzine e carburanti per aerei e composti aromatici per l'industria chimica, oppure tramite il processo Methanol To Olefins (MTO) si possono produrre miscele di etilene e propilene, materie prime per la chimica. Il metanolo, come vedremo più avanti può essere prodotto anche tramite il solare termico o fotovoltaico, senza passare attraverso la mediazione dell'elettricità. Per questa sua versatilità, il metanolo può diventare un vettore estremamente interessante per la transizione energetica.

Il metanolo come vettore energetico e materia prima per la chimica

Vediamo ora quali sono le principali caratteristiche chimico-fisiche del metanolo. Il suo punto di ebollizione è di 64,7 °C, quindi è liquido a temperatura ambiente e pressione atmosferica. A causa dei legami di idrogeno, la sua tensione di vapore (12,8 kPa a 20 °C) è inferiore a quella della benzina (40-90 kPa media annuale). Quando usato in miscela con benzina, la tensione di vapore può essere portata a specifica modificando opportunamente il taglio dei componenti la benzina. La sua densità è di 793 kg/m³ ed è più denso della benzina (750 kg/m³ a 15 °C). Il numero di ottano del metanolo è molto elevato: 113÷120 [(RON+MON)/2]. A causa della presenza dell'ossigeno, il suo potere calorifico inferiore, 19,7 MJ/kg, è più basso di quello della benzina (43,6 MJ/kg). Questa proprietà, peggiorativa sul lato consumo di carburante rispetto alla benzina, è in realtà compensata da una maggiore densità e dalle ottime proprietà in combustione

che, assieme al più alto numero di ottano, consentono di aumentare l'efficienza di rendimento del motore.

Il metanolo bulk è corrosivo nei confronti di alcuni metalli e loro leghe e può alterare il comportamento di alcuni plastomeri ed elastomeri. Questi difetti possono essere facilmente eliminati in una benzina M15 (al 15% di metanolo) con una opportuna additivazione che rende il carburante utilizzabile da qualsiasi vettura oggi in circolazione senza la richiesta di alcuna modifica. Per contenuti di metanolo più alti, ad esempio M85 (85%v metanolo), è sufficiente cambiare alcune guarnizioni delle vetture e sostituire gli elementi in alluminio.

Il metanolo è un composto classificato tossico per ingestione, inalazione e contatto con la pelle:

- ha una tossicità specifica per il sistema oculare, provocando cecità [17];
- un valore limite di esposizione (8 ore) di 260 mg/m³ [18];
- la dose letale minima è di 0,3-1 g/kg di peso corporeo;
- dal 1984 in Italia è vietato l'utilizzo del metanolo nella produzione di alimenti e bevande, di prodotti per l'igiene personale e di tutti i prodotti di uso domestico [19].

Il metanolo è quindi un alcool tossico per l'uomo, ma non più di molte altre sostanze con cui conviviamo giornalmente (benzina, ammoniacca, acido muriatico ecc.).

Il metanolo, come l'etanolo, è solubile in acqua a differenza degli idrocarburi.

Nel caso di perdite accidentali gli idrocarburi si accumulano nel terreno o sulla superficie dell'acqua mentre il metanolo è trasportato più facilmente per diffusione e convezione. Il metanolo subisce una degradazione più veloce degli idrocarburi nei vari ambienti.

	Rapporto C/H	Pot Cal Sup (kJ/g)	CO ₂ rilasciata (moli/MJ)	CO ₂ rilasciata (Kg/MJ)	CO ₂ rilasciata (Kg/Kg)
Carbone	1/1	39.3	2.0	0.088	3.5
Petrolio	1/2	43.6	1.6	0.070	3.1
Metano	1/4	51.6	1.2	0.053	2.7
Metanolo	1/4	22.7	1.4	0.061	1.4

Tab. 2 - Confronto per le emissioni di CO₂ per MJ prodotti dal metanolo verso altri vettori fossili



Fig. 6 - Esempi di uso del metanolo per autotrazione nel mondo

La combinazione delle due caratteristiche porta a un'elevata velocità di dimezzamento della sua concentrazione nell'ambiente, come riportato nel riferimento dell'ARPA della Regione del Veneto [20]. La domanda mondiale di metanolo, ha sfiorato i 100 milioni di t nel 2019 [21].

Gli utilizzi attuali sono nell'ambito della produzione di prodotti chimici (formaldeide, acido acetico, olefine, metil-mercaptani, metilammine, metilmetacrilato ecc.), di prodotti energetici (blending benzine, biodiesel, MTBE, dimetiletere). In una prospettiva di impiego come vettore energetico rinnovabile il metanolo potrebbe essere utilizzato per produrre tutti i prodotti oggi ottenibili dal petrolio.

Per gli usi energetici, rispetto alle fonti fossili, il metanolo, dopo il metano, ha le minori emissioni di CO₂ per unità di energia prodotta (Tab. 2).

Grazie all'elevato numero di ottano, il metanolo, quando usato come carburante per autoveicoli, consente di usare un elevato rapporto di compressione. Per questo motivo, per diversi anni è stato utilizzato come unico carburante ammesso al gran premio di Indianapolis. L'uso come sostituto o in miscela con la benzina è già nella pratica corrente in diverse na-

zioni, mentre sperimentazioni su questo utilizzo sono in corso in diverse parti del mondo (Fig. 6). La reazione di disidratazione del metanolo è realizzabile in modo semplice:



producendo il di-metil-etere (DME), un composto che, a causa del suo elevato numero di cetano, ne fa un valido sostituto del gasolio nei motori diesel, che possono essere adattati all'uso del DME con modifiche non invasive [22].

Il metanolo o il DME possono essere usati anche come carburanti marini e diverse sperimentazioni hanno già dimostrato la loro applicabilità in sostituzione del *bunker-fuel* [23] ed è già stato utilizzato anche per l'alimentazione di centrali elettriche o la combustione in caldaie domestiche [24].

Esso è oggi prodotto a partire dal syngas, una miscela di ossido di carbonio e idrogeno ottenuta per trattamento con vapore di carbone o di metano. Esistono altre tecnologie per la produzione di metanolo fossile o rinnovabile con diverse tecnologie, in parte dimostrate e in parte allo stato sperimentale (Fig. 7).

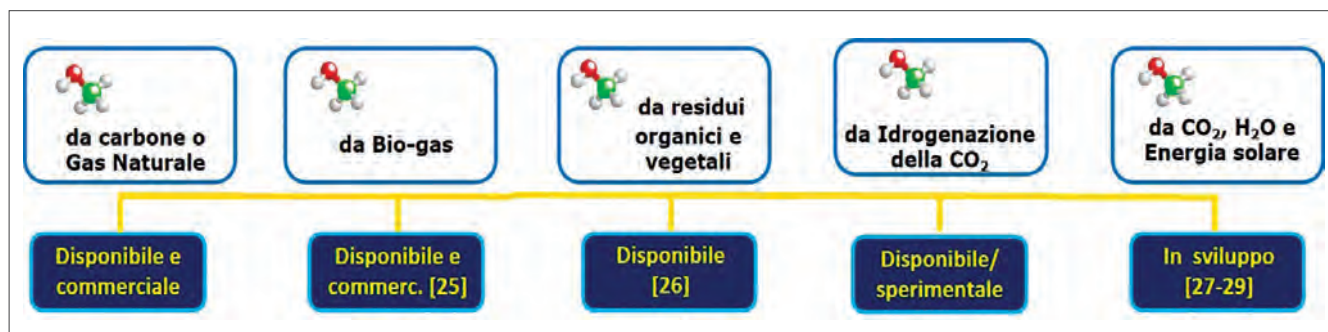


Fig. 7 - Tecnologie per la produzione di metanolo

Di seguito si riportano alcune informazioni sulle tecnologie più sfidanti per la produzione di metanolo rinnovabile tramite l'utilizzo di energia solare. Una tecnologia per la produzione di metanolo da impianti solari termici è in via di sviluppo da parte della società svizzera Synhelion, uno spin-off del Politecnico di Zurigo [27, 28]. La tecnologia si basa sulla proprietà dell'ossido di cerio di perdere reversibilmente grandi quantità di ossigeno quando portata ad alta temperatura (ca. 1400 °C). Il materiale ridotto può poi, a ca. 1000 °C, interagire con acqua riossidandosi e producendo idrogeno o con anidride carbonica producendo ossido di carbonio. L'ossido di carbonio e l'idrogeno possono essere poi utilizzati nella sintesi di metanolo rinnovabile. Il costo del metanolo completamente rinnovabile è ancora più elevato di quello del metanolo fossile. In una versione ibrida di questa tecnologia, l'ossido di cerio può essere ridotto a ca. 1000 °C, usando metano e producendo al contempo una miscela di ossido di carbonio e idrogeno di origine fossile. L'ossido di cerio ridotto può poi essere impiegato per produrre il syngas rinnovabile. In questo modo sarebbe possibile ottenere del metanolo parzialmente rinnovabile con dei costi competitivi con quelli del metanolo fossile [27].

Un'altra tecnologia allo studio di università svizzere e norvegesi, prevede l'installazione di campi fotovoltaici marini dai quali produrre energia elettrica. Il concetto si basa sull'idea di costruire dei clusters di isole galleggianti, su cui le celle fotovoltaiche convertono la luce solare in energia elettrica per produrre H₂ e da cui estrarre CO₂ dall'acqua di mare, dove è in equilibrio con l'atmosfera. I gas vengono quindi fatti reagire per produrre il metanolo, che può essere spedito via nave al consumatore finale [29].

Conclusioni

Le azioni volte al contenimento del Climate Change, dovranno considerare anche quale possa essere l'utilizzo dei diversi vettori energetici disponibili, soprattutto in tema di mobilità.

L'idrogeno, pur essendo attraente per le emissioni end-of-pipe, ha delle forti limitazioni applicative per la sua bassa densità.

L'auto elettrica appare oggi come la soluzione più attraente, soprattutto per la sua capacità di ridurre localmente anche le emissioni nocive da NO_x e particolato. Le batterie più avanzate (Li-ione) per questa applicazione hanno ancora problemi di costo, tecnologici (produzione e distribuzione di energia elettrica, tempi di ricarica, limiti di percorrenza) e ambientali (disponibilità e approvvigionamento dei metalli, recupero delle batterie esauste, emissioni correlate di gas serra). Si va delineando una situazione di controllo quasi monopolistico della produzione e del processamento dei metalli necessari per le batterie da parte della Cina. È prudente quindi cercare una soluzione che possa essere alternativa, nel caso peggiore o complementare all'elettrico.

Il metanolo sembra un vettore energetico particolarmente attraente per far fronte ai bisogni già presenti, ma, soprattutto, futuri di energia e mobilità ambientalmente compatibili.

Bibliografia

- [1] https://it.wikipedia.org/wiki/Densit%C3%A0_energetica
- [2] https://www.engineeringtoolbox.com/methane-density-specific-weight-temperature-pressure-d_2020.html; <https://webbook.nist.gov/cgi/fluid>.



- [cgi?Action=Page&ID=C1333740](#)
- [3] http://www.afdc.energy.gov/pdfs/hyd_economy_bossel_eliasson.pdf
- [4] T. Okino, S. Yamahira *et al.*, <https://www.imagesensors.org/Past%20Workshops/2017%20Workshop/2017%20Papers/P34.pdf>
- [5] Q. Wang, J. Sun, G. Chu, *Fire Safety Science*, 2005, **8**, 375, DOI: [10.3801/IAFSS.FSS.8-375](https://doi.org/10.3801/IAFSS.FSS.8-375)
- [6] F. Larsson, P. Andersson *et al.*, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 10018, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09784-z>
- [7] <https://www.ilsole24ore.com/art/non-solo-litio-cobalto-grafite-ecco-metalliche-volano-l-effetto-tesla-AEawKcX>
- [8] <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/lithium-statistics-and-information>
- [9] <https://insideevs.it/news/429439/batterie-tesla-cobalto-glencore/>
- [10] <https://www.oecd.org/daf/inv/mne/OECD-Guidance-and-Dodd-Frank-Act.pdf>
- [11] https://www.repubblica.it/green-and-blue/2021/06/15/news/la_cina_detiene_il_72_delle_riserve_di_cobalto-306024070/
- [12] <https://zhuanlan.zhihu.com/p/68237796>
- [13] <https://www.iea.org/reports/the-role-of-critical-minerals-in-clean-energy-transitions>
- [14] X. Chengjian, D. Qiang *et al.*, *Nature Communications Materials*, 2020, **1**(99).
- [15] <https://www.bbc.com/news/business-56574779#:~:text=They%20contain%20hazardous%20materials%2C%20and,%25%2C%22%20says%20Dr%20Anderson>
- [16] https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2022/May/IRENA_EPO_Electrolysers_H2_production_2022.pdf
- [17] Regolamento CE N. 1272/2006.
- [18] Allegato XXXVIII, D.lgs. 81/2008 e s.m.i.
- [19] Legge n. 408 del 28 luglio 1984.
- [20] https://www.arpa.veneto.it/servizi-ambientali/rischio-industriale/file-allegati/documenti/documenti-old/studio-sulla-dispersione-di-sostanze-tossiche-nella-laguna-di-venezia/Allegato3_Biodegradazione.pdf
- [21] https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2021/Jan/IRENA_Innovation_Renewable_Methanol_2021.pdf
- [22] <https://www.rinnovabili.it/le-aziende-informano/etere-dimetilico-al-posto-del-diesel-per-alimentare-un-iveco-eurocargo/>
- [23] <https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2020/04/Updates-from-Stena-Germanica-Per-Stefenson.pdf>
- [24] https://www.methanex.com/sites/default/files/about-methanol/methanol-and-energy/Methanex_PowerBrochure.pdf; <https://advancedbiofuelsusa.info/methanol-new-energy-applications-in-china-boilers-and-cook-stoves/>
- [25] F. Manenti *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, **61**(5), 2206; <http://smea-srl.com/nostri-impianti/energia/centrali-biogas/fat-citta-castello/>
- [26] <https://www.mairetecnimont.com/it/media/news/nextchem-cresce-nelleconomia-circolare-nasce-myrechemical-la-controllata-le-tecnologie-waste>
- [27] <https://synhelion.com/>
- [28] R. Schäppi, D. Rutz *et al.*, *Nature*, 2021, **601**(7891), 63.
- [29] B.D. Patterson, F. Moc *et al.*, *PNAS*, 2019, **116**(25), 12212.

What Energy Carriers for the Energy Transition?

Electricity and hydrogen seem the preferred energy carriers because of their end of pipe behavior. Although they have an evocative charm, they are not the only ones that can cancel out GHG emissions, therefore the most appropriate choice must be made on the basis of the behavior along the entire LCA of potential candidates. The purpose of this document is to make an analysis of the various options considered.



IL RICICLO DELLE PLASTICHE

La plastica è un materiale ad alto contenuto tecnologico ed ampiamente diffuso nell'utilizzo quotidiano. Per contro, se non correttamente gestita, la plastica a fine vita può causare i problemi ambientali che stiamo vivendo. L'Agenda 2030, inoltre, pone obiettivi di sostenibilità che impongono, tra gli altri, un cambiamento volto a passare da un'economia lineare ad una circolare. In questo scenario anche il riciclo delle materie plastiche ha un ruolo fondamentale ed insostituibile. Nel presente articolo si illustrano le principali vie di riciclo delle plastiche.

La plastica rappresenta un materiale con un alto contenuto tecnologico ed ha offerto (e sta offrendo) alla società numerosi benefici ai quali ad oggi è difficile, se non impossibile, rinunciare. A titolo di esempio basti pensare, in tempi recenti, all'impiego della plastica nel settore sanitario per affrontare l'emergenza del Covid-19, oppure nel settore dell'edilizia per rendere gli edifici più sostenibili e contribuire alla riduzione delle emissioni di anidride carbonica [1]. Per contro una cattiva gestione dei prodotti in plastica a fine vita, con abbandono nell'ambiente o non conferiti adeguatamente nei sistemi di raccolta previsti, porta alle note problematiche ambientali. Il 14 gennaio 2022 è entrato in vigore in Italia il decreto legislativo n. 196 del 8 novembre 2021 di recepimento della direttiva europea sulle plastiche monouso (meglio nota come SUP, *Single Use Plastic*), che di fatto non permette più l'immissione sul mercato degli oggetti monouso costituiti da plastica non biodegradabile o non proveniente da fonti rinnovabili. Occorre, tuttavia, andare oltre questo aspetto, adottando criteri di sostenibilità che consentano di ridurre lo sfruttamento di materie prime vergini e, nel contempo, evitare lo smaltimento o il conferimento in discarica delle plastiche a fine vita. L'Agenda 2030, sottoscritta il 25 settembre 2015 dai governi dei 193 Paesi membri delle Nazioni Unite, tra i suoi 17 Obiettivi per lo Sviluppo Sostenibile (Sustainable Development Goals, SDGs) traccia e definisce un percorso proprio in questa direzione. Inoltre, la direttiva europea 2008/98/CE [2], defi-

nisce una "gerarchia del rifiuto" rappresentata in Fig. 1, nella quale è ben chiaro come il ricorso allo smaltimento sia collocato, come soluzione, all'ultimo posto e, in questo ambito, il riciclo ha un ruolo fondamentale ed insostituibile.



Fig. 1 - Gerarchia del rifiuto (fonte: European Commission)

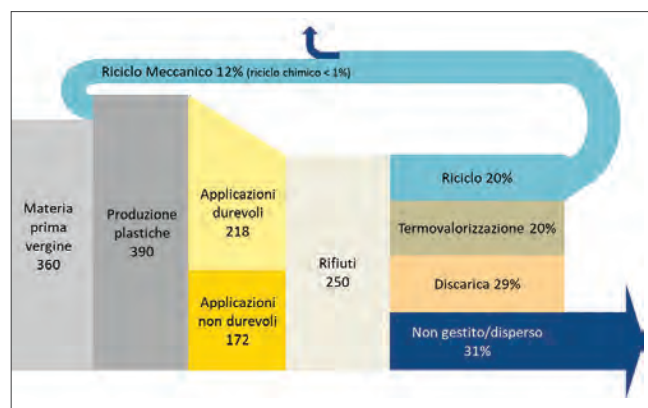
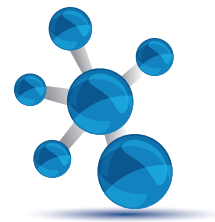


Fig. 2 - Ciclo delle plastiche nel mondo (fonte Conversio/Global Plastics Alliance/Others)



Nel 2020 la produzione mondiale di plastiche è stata di 367 Mt, con in testa la Cina che, da sola, ha detenuto il 32% della produzione totale [3]. La Fig. 2 mostra, invece, la situazione aggiornata al 2018 del ciclo delle plastiche nel mondo (la quantità di plastiche prodotta era pressoché analoga a quella del 2020); la quota riciclata è soltanto del 20%, mentre addirittura una quota del 31% sfugge alla gestione o viene dispersa. Appare evidente come occorra intercettare la quota rifiuto, che in Fig. 1 è indicata come smaltimento e/o recupero energetico, e ricondurla nel settore del riciclo, massimizzando così il recupero di materia. Anche per il mondo delle materie plastiche è, quindi, necessario accelerare il passaggio da un modello di economia lineare a quello di economia circolare.

La filiera del riciclo delle materie plastiche

Il punto di partenza del riciclo è sicuramente la raccolta differenziata che viene gestita in autonomia dai singoli Comuni (dove si svolge secondo diverse modalità) ma nella quale ogni cittadino ha un ruolo fondamentale nell'effettuare la corretta differenziazione domestica. La plastica raccolta viene conferita ai centri di selezione. In questi centri il materiale plastico viene prima vagliato e quindi selezionato, su nastri, per tipologia di materiale e di colore attraverso l'uso di sensori ottici. Ulteriori metodi sfruttano la diversa densità di alcune plastiche per effettuarne la separazione e la selezione. Il materiale subirà poi ulteriori passaggi per eliminare eventuali corpi metallici estranei e sarà sottoposto ad un prelavaggio, per lo più con acqua calda, per rimuovere le impurezze superficiali. A questi lavaggi ne seguiranno altri a base di acqua e detergente seguiti da ulteriori selezioni. Al termine di tutte queste operazioni la plastica raccolta verrà ridotta in forma di scaglie "flakes" o in granuli ed inviata al riciclo. Il materiale ottenuto da questa fase prende il nome di materia prima seconda (MPS). Quello che non viene selezionato, più l'eventuale scarto fine delle vagliature, costituisce il PLASMIX. Quest'ultimo, essendo costituito da plastiche miste, non potrà essere destinato al riciclo meccanico o fisico ma potrà invece essere utilizzato nel riciclo chimico. Il video realizzato da COREPLA (Consorzio Nazionale per la Raccolta il Riciclo ed il Recupero degli Imballaggi in Plastica) mostra nel dettaglio tutte queste fasi [4]. Analogamente, al

processo di selezione della plastica da imballaggi, esiste anche una catena di selezione per i rifiuti derivanti da apparecchiature elettriche ed elettroniche (RAEE) dalla quale è possibile recuperare la plastica (oltre agli altri materiali) che compone questi apparecchi.

I processi di recupero delle materie plastiche possono essere raggruppati in tre tipologie: riciclo meccanico, riciclo fisico, riciclo chimico.

Attualmente il riciclo delle plastiche, per lo più di tipo di meccanico, è focalizzato prevalentemente su alcune tipologie e, in particolare, su alcuni manufatti facili da individuare e separare come bottiglie, flaconi e contenitori vari. Il numero di ricicli che si possono fare attraverso questa via è limitato a causa delle, seppur piccole, degradazioni che il materiale subisce ad ogni passaggio, che determinano una modifica delle caratteristiche originarie del materiale accompagnate da un calo prestazionale. La compatibilità tra i vari rifiuti plastici, da riciclare, pone un ulteriore vincolo a questa modalità di riciclo, non essendo possibile rilavorare plastiche tra loro incompatibili; per lo stesso motivo anche la purezza della plastica, ottenuta dalla selezione, dovrà essere piuttosto elevata, non essendo possibile miscelare, al di sopra di pochi punti percentuali, polimeri tra loro incompatibili. In pratica, nel riciclo meccanico la materia prima seconda, ottenuta dalla selezione, viene fusa e, attraverso estrusori o presse, ritrasformata nel manufatto d'interesse, quali film, granuli, flaconi, vaschette o altri oggetti. La MPS può essere utilizzata tal quale oppure in miscela con polimero vergine in varie percentuali. La scelta è dettata dal tipo di manufatto che deve essere realizzato e dalle prestazioni finali che questo deve avere. Nonostante i lavaggi del rifiuto plastico, effettuati durante le operazioni di selezione, può succedere che la MPS presenti ancora l'odore caratteristico del rifiuto domestico. Questo è possibile perché alcune sostanze, come quelle che si sviluppano dalla degradazione degli alimenti, possono essere adsorbite e migrare all'interno del materiale plastico e, inoltre, possono avere una soglia olfattiva anche molto bassa. Sono state pertanto messe a punto, e sono anche disponibili sul mercato, delle tecniche di degasaggio/strippaggio che permettono di allontanare queste sostanze odorigene dalla matrice polimerica.

Un'altra via di riciclo è rappresentata dal riciclo fisico in cui la materia prima seconda viene sottoposta a trattamenti fisici (tipicamente dissoluzione e riprecipitazione) che non alterano la natura chimico strutturale del polimero ma ne migliorano la purezza eliminando, ad esempio, gli additivi e le impurità. Secondo questo metodo la MPS viene solubilizzata in un idoneo solvente e, a dissoluzione avvenuta, si aggiunge un "non solvente", opportunamente scelto, che ne provoca la precipitazione. Il polimero così ottenuto viene recuperato, trattato per eliminare le tracce di solvente e quindi granulato per essere utilizzato come materia prima per le applicazioni finali. Come detto sia il riciclo meccanico che fisico non modificano la natura chimica della plastica.

La terza via è invece rappresentata dal riciclo chimico (talvolta chiamato anche molecolare) in cui la plastica a fine vita viene sottoposta a processi che ne cambiano la sua natura chimica e si può suddividere in tre classi:

- la "depolimerizzazione", che riporta i polimeri ai loro monomeri originari;
- processi pirolitici (puramente termici o anche catalitici) il cui flusso in uscita è composto da liquidi riutilizzabili negli steam-cracker per ottenere materia prima, da gas da cui si può recuperare altra materia prima o l'energia necessaria a sostenere il processo, da solidi utilizzabili in altri cicli industriali ad esempio in cementifici;
- la gassificazione, un trattamento termico a temperature elevate (tipicamente superiori ai 700 °C) in ambiente controllato che riduce la materia ad un gas composto da prevalentemente da CO e H₂. Questo gas di sintesi può essere utilizzato in impianti dedicati per la produzione di metanolo e successivamente per la produzione di olefine. Questa tecnologia può essere alimentata da qualsiasi fonte di carbonio (per esempio anche da biomasse o carbone).

Il riciclo chimico si configura come una soluzione complementare a quello meccanico e fisico, consentendo di utilizzare rifiuti plastici, misti o contaminati, che altrimenti non potrebbero essere riciclati per altre vie e sarebbero pertanto destinati a termovalorizzazione, nelle acciaierie come SRA (Secondary Reducing Agent) per svolgere la funzione di agente riducente durante le reazioni di ossidazione in fornace, oppure a discarica. Il risultato è una

gamma di materie prime che possono essere reintrodotti in diverse fasi del processo di produzione della plastica.

La Fig. 3 mostra come le varie tecnologie di riciclo possano aiutare a passare da un'economia lineare della plastica (produrre - utilizzare - smaltire) ad una circolare (dalla "culla" alla "culla"). A seconda della tipologia scelta, il riciclo si inserisce in punti diversi del ciclo produttivo; la via più breve ed immediata è chiaramente rappresentata dal riuso.

Con queste tecnologie e quindi possibile gestire la plastica a fine vita, riconducendola nella filiera delle materie prime, in un ciclo teoricamente infinito.

Anche se non strettamente legato al riciclo, un ulteriore contributo alla sostenibilità in generale, ma anche a quella delle plastiche, è rappresentato dal Life Cycle Assessment (LCA). LCA è una metodologia internazionale standardizzata che permette di valutare le "perturbazioni" ambientali generate dall'immissione sul mercato di uno nuovo bene e servizio. Attraverso questa analisi è possibile individuare punti deboli e criticità sviluppando metodi di mitigazione/riduzione degli impatti e piani di miglioramento.

Versalis e il riciclo delle materie plastiche

Versalis è già presente sul mercato con una gamma di prodotti da riciclo denominata Versalis Revive®

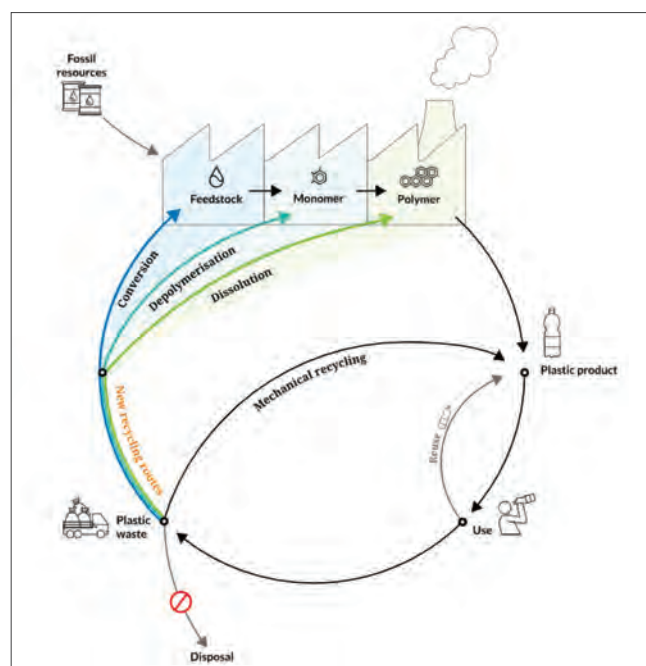
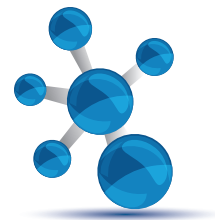


Fig. 3 - Tecnologie di riciclo (fonte CEFIC)



[5]. Si tratta di una linea a diversa base polimerica (stirenica e polietilenica) ottenuta attraverso la tecnologia di riciclo meccanico e contenente plastica riciclata. Nel 2021 Versalis ha, inoltre, acquisito la tecnologia e gli impianti di Ecoplastic, società italiana del gruppo De Berg specializzato nella filiera di recupero, riciclo e trasformazione dei polimeri stirenici. Ecoplastic ha, infatti, sviluppato un processo di produzione di polimeri stirenici, polistirene espanso (rEPS) e compatto (rGPPS), con contenuto di riciclato fino al 100%, a partire da materia prima seconda ricavata da rifiuti in polistirene espanso selezionati dai settori industriali e del commercio. I nuovi prodotti saranno destinati a settori applicativi per i quali i requisiti di sostenibilità e circolarità sono essenziali, come packaging ed edilizia, in linea con il quadro normativo di riferimento. Il progetto si concretizzerà nel sito di Porto Marghera (VE) e la capacità complessiva di questa prima fase sarà di 20.000 t/a. Riguardo al riciclo chimico, Versalis ha sottoscritto un accordo di sviluppo congiunto con la società italiana di ingegneria Servizi di Ricerche e Sviluppo (S.R.S.), proprietaria di una tecnologia di pirolisi che è stata sviluppata ulteriormente per trasformare i rifiuti di plastica mista, non riciclabili meccanicamente, in materia prima per produrre nuovi polimeri vergini. La tecnologia è stata denominata HOOP® ed ha portato alla progettazione di un impianto demo da realizzarsi sul sito di Mantova, con l'obiettivo di un successivo e progressivo passaggio di scala, iniziando dai siti produttivi Versalis nazionali. Secondo questa tecnologia i materiali plastici vengono sottoposti ad un trattamento termico in assenza di ossigeno. I gas di pirolisi prodotti dal trattamento termico vengono condensati in un sistema appositamente progettato al fine di produrre un distillato composto di idrocarburi alifatici, a catena lineare o ramificata, e di idrocarburi ciclici ed aromatici. Tale miscela liquida (olio di pirolisi) ha caratteristiche tali da poter essere opportunamente impiegata in carica in impianti di steam cracking. La frazione non condensabile che si forma a seguito del processo di pirolisi (fuel gas), che è abbastanza ridotta, è assimilabile, invece, ad un taglio GPL e nel caso del demo verrà riutilizzata, per il fabbisogno termico dell'impianto. Al termine del processo di pirolisi si ottiene anche un composto solido (char), costituito da materiale prevalen-

temente di natura inorganica (inerti/ceneri) e coke (coprodotto). Tale prodotto viene sottoposto ad un processo di omogeneizzazione e stabilizzazione. Il char granulato insaccato può essere opportunamente manipolato ed utilizzato per successive applicazioni. L'impiego che si prevede per il char prodotto è come agente riducente in fonderia, componente di asfalti e bitumi oppure come combustibile in cementifici. Vi è, inoltre, la possibilità di trattare il materiale solido, separato nei reattori di pirolisi durante il processo, al fine di ridurne il contenuto di inorganici e, in particolare, il quantitativo di ceneri presenti dal 40% in peso al di sotto del 2% in peso, con l'obiettivo di raggiungere la specifica di un prodotto commerciale di maggior valore (green coke), che ha impiego sia come materia prima per la produzione di carbone attivo calcinato che per la produzione di elettrodi.

Bibliografia

- [1] G. Frigerio, N. Vecchini, *La Chimica e l'Industria online*, 2021, **103**(3), 30.
- [2] https://environment.ec.europa.eu/topics/waste-and-recycling/waste-framework-directive_en
- [3] <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/12/Plastics-the-Facts-2021-web-final.pdf>
- [4] <https://www.youtube.com/watch?v=dnPPWbwckAk&t=100s>
- [5] <https://versalis.eni.com/it-IT/portfolio/polimeri-e-intermedi.html>

Plastics Recycling

Plastic is a material with a high technologic content and widely used daily. Unfortunately, if not properly managed, the end-of-life plastic can cause the environmental problems we are experiencing. The 2030 Agenda also sets sustainability goals that require, among others, a change aimed at moving from a linear to a circular economy. In this scenario, the recycling of plastics also plays a fundamental and irreplaceable role. The main recycling routes for plastics are illustrated in this paper.



LE PROPOSTE FORMATIVE DELL'UNIVERSITÀ DI NAPOLI 'FEDERICO II' PER L'ECONOMIA CIRCOLARE E LA BIOECONOMIA

L'Università di Napoli 'Federico II', in partnership con altri atenei Italiani, si è fatta carico della nuova esigenza formativa nei settori dell'economia circolare e della bioeconomia e ha implementato, tra l'altro, due iniziative: il corso di laurea magistrale (Classe LM71) in Industrial Chemistry for Circular and Bio Economy e il Master Universitario di II livello BIOCIRCE (Bioeconomy in the Circular Economy). In questa breve nota descriveremo le due iniziative.



La transizione verso un'economia più "verde" e sostenibile dal punto di vista ambientale richiede sistemi di istruzione e formazione che supportino il processo complessivo. Il ruolo dell'istruzione professionale è quello di consentire la transizione nell'ambito del Green Deal europeo, degli Obiettivi di Sviluppo Sostenibile (SDG) delle Nazioni Unite e degli obiettivi nazionali di emissioni nette di carbonio pari a zero al 2050.

L'istruzione, la formazione e la comunicazione sono fondamentali per il futuro dell'economia circolare e della bioeconomia. È necessario sostenere e facilitare una forte interconnessione tra fornitori di istruzione, produttori, lavoratori, cittadini, ricercatori e innovatori. Il compito del mondo accademico

è quello di formare nuovi profili professionali con competenze tecniche ed economiche (riprogettazione di processi produttivi, conservazione e utilizzo di risorse naturali rinnovabili, soluzioni a zero rifiuti) che siano in grado di lavorare nell'industria dei beni e dei servizi dell'economia circolare e della bioeconomia.

Nell'ambito dell'innovazione della formazione per la soddisfazione delle esigenze formative emergenti nell'economia circolare e la bioeconomia l'Università di Napoli Federico II è stata protagonista, inaugurando quest'anno un corso di laurea magistrale (LM71) e partecipando all'istituzione nel 2017 del Master Universitario di secondo livello. Insieme al Politecnico di Torino, l'Università di Napoli ha dato vita, nel 2022, al Corso di Laurea Magistrale in Industrial Chemistry for Circular and Bio Economy (<http://www.scienzechimiche.unina.it/iccbe>) per formare professionisti con competenze trasversali in chimica industriale, biotecnologie e economia circolare.

L'urgente paradigma della crescita sostenibile e dell'economia circolare coinvolge fortemente l'in-





University - Degree

Industrial Chemistry for Circular and Bio Economy

 **Federica**
Web Learning
Università di Napoli Federico II



dustria chimica. I concetti di chimica verde, ingegneria chimica verde, prodotti ottenuti da materie prime rinnovabili o rifiuti sono oggi centrali per lo sviluppo della futura industria chimica. Questo nuovo approccio richiede il coinvolgimento di una nuova generazione di scienziati/tecnici/manager con una formazione e competenze adeguate. Questa laurea si propone di formare queste nuove figure professionali offrendo un percorso formativo in cui le competenze di chimica industriale, ingegneria chimica e biotecnologie industriali sono fortemente integrate. L'idea del nuovo corso di laurea congiunto si basa sulle relazioni esistenti tra i gruppi di ricerca di UniNa e PoliTo. Le loro competenze complementari saranno messe a sistema per la creazione di un'offerta formativa che risponda alle nuove esigenze dell'industria chimica. La sinergia tra UniNa e PoliTo è consolidata anche dal diverso contesto economico-industriale in cui operano i due Atenei, che permetterà un trasferimento di competenze e conoscenze tra i due territori. Il corso ha una forte vocazione internazionale, essendo le due sedi un polo di attrazione per studenti provenienti sia dal Nord Europa che dall'area mediterranea. Il contatto con i due territori, mediato dalle azioni formative congiunte Università-Industria (Challenge e Tesi di Laurea), permetterà la nascita di nuovi percorsi produttivi integrati e circolari.

La struttura del nuovo corso è sicuramente innovativa. Innanzitutto, per favorire la partecipazione di studenti stranieri il corso è tenuto in lingua inglese. Poiché il Corso di studio prevede l'iscrizione di studenti con background culturali diversi, sono

previsti due percorsi di allineamento per garantire il raggiungimento degli obiettivi specifici del percorso formativo. Un percorso di allineamento è rivolto agli studenti che necessitano di approfondire le conoscenze utili allo sviluppo di processi/prodotti legati alla bioeconomia nei diversi ambiti disciplinari della biochimica, della microbiologia, delle biotecnologie con una particolare attenzione, per ciascuna disciplina, a quegli aspetti che possono essere utili allo sviluppo delle tematiche di interesse applicativo che costituiscono la parte preminente del Corso di Laurea.

Un secondo percorso di allineamento è rivolto agli studenti che hanno la necessità di approfondire le conoscenze della chimica nei diversi ambiti disciplinari della chimica inorganica, della chimica organica, della chimica analitica e della chimica fisica, con particolare attenzione, per ciascuna disciplina, a quegli aspetti che possono essere utili allo sviluppo delle tematiche di interesse applicativo che costituiscono la parte preminente del Corso di Laurea.

I corsi di allineamento del primo semestre sono erogati in una modalità mista. L'utilizzo di una didattica frontale on-line, associata a momenti di formazione con metodologie innovative (es. MOOC su piattaforma Federica Web Learning, tutoraggio on-line), permetterà allo studente di affrontare un processo di apprendimento attivo. Alla fine del semestre (gennaio-febbraio), gli studenti dovranno partecipare a laboratori didattici che si terranno in presenza. I laboratori possono essere frequentati a Napoli o a Torino.

Dopo il primo semestre, gli studenti seguono un percorso formativo comune che ha come obiettivi formativi specifici quelli di fornire una solida cultura di chimica industriale, biotecnologie e impianti chimici che permetta allo studente di conoscere i principali prodotti e materiali dell'industria chimica e i nuovi processi per ottenerli, in una prospettiva di economia circolare e bioeconomia. Si partirà da una fase di ricerca operativa, a livello di laboratorio, per passare a realizzazione e gestione di impianti pilota, fino alla comprensione della struttura e del funzionamento degli impianti industriali. Gli studenti saranno preparati a operare, nel rispetto dei vincoli etici, soprattutto nel campo della ricerca e dello sviluppo, acquisendo gli strumenti necessari per sviluppare, gestire e valutare prodotti, materiali e processi su scala industriale, sempre rimanendo nei limiti della chimica sostenibile. La possibilità di partecipare alle sfide proposte dalle industrie del settore permetterà allo studente di raggiungere una profonda professionalità da utilizzare sul mercato del lavoro.

Il secondo semestre si tiene in presenza a Napoli, il terzo semestre e Torino.

Nel quarto semestre con il tirocinio e la tesi si completa la formazione culturale dello studente impegnandolo in intense attività: laboratorio, elaborazione dei risultati ottenuti, raccolta, elaborazione e sintesi delle informazioni presenti in letteratura e presentazione del proprio lavoro con linguaggio e rigore scientifico. Le attività di stage e di tesi sono svolte preferibilmente presso le aziende del settore nell'ambito di specifici accordi di collaborazione.



BIOCIRCE (<https://masterbiocirce.com/>) è un Master interdisciplinare di II livello offerto congiuntamente da quattro università, Università di Milano-Bicocca, Università di Napoli Federico II, Università di Bologna e Università di Torino e quattro istituzioni private: Intesa San Paolo Innovation Centre, Novamont, GfBiochemicals e PTT Science Park di Lodi. Inoltre, due cluster tecnologici italiani sono partner del Master: SPRING, il Cluster Italiano di Bioeconomia Circolare e CL.A.N., il Cluster Agroalimentare Italiano.

Il Master in Bioeconomia offre una formazione completa per i professionisti che intendono lavorare in quei settori dell'economia che utilizzano risorse biologiche e processi biotecnologici per produrre beni e servizi biobased. Il programma di studio consente ai partecipanti di affrontare tutti gli aspetti della pro-

duzione e della commercializzazione di prodotti biobased, con un'attenzione specifica a nuovi processi e prodotti innovativi. Il corso ha una prospettiva internazionale e per questo è tenuto in lingua inglese. Gli studenti di questo programma esaminano l'intera catena del valore dei prodotti biobased: la produzione di materie prime per i prodotti biobased in ecosistemi agricoli in diverse regioni climatiche, le proprietà e la logistica di approvvigionamento delle risorse biologiche, i processi biotecnologici e industriali utilizzati per convertire queste risorse in (nuovi) prodotti biobased e la commercializzazione e il consumo di tali prodotti. Studiando l'intera catena del valore dei prodotti biobased, gli studenti affrontano le dimensioni ambientali, sociali ed economiche della bioeconomia da una prospettiva micro e macro, tenendo conto dell'innovazione, delle istituzioni e delle politiche, compresi il trasferimento tecnologico, la gestione aziendale, lo sviluppo commerciale e la creazione di start-up.

Il programma accoglie studenti provenienti da diversi contesti:

- laureati in materie scientifiche che desiderano intraprendere una carriera al di fuori del laboratorio nell'industria, nella politica o nei settori no-profit;
- laureati in economia e scienze sociali che desiderano sviluppare i loro interessi nell'innovazione della bioeconomia;
- persone che già lavorano in campi correlati alle biotecnologie industriali e che desiderano impegnarsi in un'ulteriore formazione e qualificazione.

Le conoscenze e le competenze scientifiche di base non sono più sufficienti per costruire una carriera di successo nella crescente bioeconomia, per questo motivo, il master offre una ricca combinazione di prospettive teoriche sull'innovazione delle biotecnologie con un focus pratico sulle dinamiche della bioeconomia e delle sue catene di valore.

Per rispondere a queste sfide moderne, il corso di Master (1 anno) fornisce agli studenti un insieme dinamico di competenze, abilità, conoscenze sull'innovazione nel settore della bioeconomia, come altamente richiesto dai potenziali datori di lavoro nei settori pubblico, privato e no-profit. Gli studenti hanno anche l'opportunità di svolgere tesi di laurea con organizzazioni, università o aziende coinvolte nella bioeconomia. Il concetto di impegno pubblico e di innovazione della ricerca responsabile sono alla base di ogni corso.

Il programma prevede quattro moduli obbligatori (5 crediti ciascuno) tenuti dalle quattro università partecipanti (i moduli coprono argomenti scientifici rilevanti e questioni economiche e legali) e uno stage di 6 mesi presso un'azienda o un'istituzione.

La prima edizione di BIOCIRCE è iniziata a gennaio 2017; un'indagine sugli studenti diplomati nelle prime tre edizioni del Master BIOCIRCE ha rivelato che, a un mese dal diploma, il 91% degli studenti ha conseguito una posizione lavorativa (di cui l'80% a tempo indeterminato), il 90% in Italia e il 10% in Europa. Il 12 febbraio 2018 il Master BIOCIRCE ha ricevuto dal Presidente della Repubblica Italiana, presso il Parlamento Italiano, il premio "Italiadecide" per l'innovazione didattica.

Le iniziative descritte in questo articolo si caratterizzano per l'obiettivo formativo che mira a soddisfare le nuove esigenze di competenze del mondo di domani, la cooperazione di importanti istituzioni universitarie che hanno messo a fattor comune le loro competenze, l'innovazione didattica sia nelle

metodologie che nell'organizzazione, la forte collaborazione Università-mondo produttivo.

Riteniamo che quelli descritti siano esempi concreti di come l'università italiana è pronta a soddisfare le sfide che l'attendono per essere protagonista della transizione ecologica.

Training Offers of the University of Naples 'Federico II' for Circular Economy and Bioeconomy

The University of Naples Federico II in partnership with other Italian universities has taken charge of the new educational need in Circular and Bio Economy and has implemented, among other things, two initiatives: the Master's degree (Class LM71) in Industrial Chemistry for Circular and Bio the University II level Master BIOCIRCE (Bioeconomy in the Circular Economy). In this brief note we will describe the two initiatives.

1 STOP-SHOP

A.P.I. PROCESS DEVELOPMENT TOOLS



Dimostrazioni, vendita, installazioni, formazione e assistenza tecnica su tecnologie all'avanguardia per la ricerca e sviluppo della chimica-farmaceutica. Dal 1988 il vostro partner di fiducia.

Tra le nostre rappresentate:



Contatti: 051 6343340 | stepbio@stepbio.it

from lab scale to industrial scale

SYNTHESIS | PURIFICATION | EVAPORATION | ROBOTICS





ALCUNI RECENTI MESSAGGI DI PAUL ANASTAS, PADRE DELLA GREEN CHEMISTRY

In questa nota sono riportati cenni sulla lezione tenuta da Paul Anastas, fondatore della Green Chemistry, alla 14^a Scuola della Green Chemistry svoltasi lo scorso luglio a Venezia e organizzata da Pietro Tundo. Nella lezione Anastas ha ricordato 4 suoi recenti articoli che hanno trattato i seguenti aspetti della green chemistry: ossidazione di gruppi C-H con catalizzatori poco costosi a base di composti di cobalto; rappresentazione dell'albero della green chemistry, con i rami che ricordano i principi e con le foglie le loro diverse realizzazioni industriali; la sintesi di biopesticidi per reazione di metatesi e la rappresentazione simbolica delle diverse realizzazioni della green chemistry in una copia della tavola periodica di Mendeleev.



Introduzione

Lo scorso luglio si è svolta la 14^a Scuola sulla “Green Chemistry” [1]: la prima si era tenuta nel 1998, organizzate sempre a Venezia sotto la direzione di Pietro Tundo, prima come presidente del Consorzio Interuniversitario Nazionale “La Chimica per l’Ambiente” e poi come presidente di “Green Sciences for Sustainable Development Foundation” (GSSDF), entrambi gli enti con sede a Venezia [2]. Ricordiamo che P. Tundo ha scritto nel 1997 un articolo sulla nostra rivista dal titolo “La Chimica per l’ambiente”, uno dei primi su questa tematica [3], proprio poco prima di realizzare la prima scuola. La scuola è stata sponsorizzata da Associazioni Internazionali (OPCW, IUPAC, Commissione nazionale italiana dell’Unesco, ente “International Year of Basic Sciences and Sustainable Development”, Greenovator), Università (Ca’

Foscari Venezia, Yale University), enti italiani (Green Sciences for Sustainable Development Foundation, Regione Veneto, Ministero della Transizione Ecologica), industrie (Sasol, Bracco, Phosagro, NHU). Alla scuola hanno partecipato 161 studenti, 55 in presenza e 111 online di 45 Nazioni diverse di cui solo 8 italiani, e 24 docenti, 11 online e 13 in presenza; inoltre, 30 studenti di Paesi in via di sviluppo hanno avuto una borsa di studio per partecipare in presenza.

Le tematiche delle diverse lezioni della scuola sono state le seguenti: nuove vie di reazioni, sfruttamento delle risorse rinnovabili, risparmio energetico, salute, sicurezza degli alimenti, cambiamenti climatici ed educazione nel campo della green chemistry. Alcuni dei docenti della scuola sono stati Jean-Marie Lehn, premio Nobel per la chimica nel 1987, Paul Anastas, direttore della Yale University e fondatore della Green Chemistry, Michael Graetzel, della “Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne” (noto per la scoperta delle celle solari sensibilizzate con coloranti chiamate “Grätzel cell”); Natalia Tarasova, direttrice dell’“Institute of Chemistry and Problems of Sustainable Development” della Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (ex presidente della



IUPAC); Pietro Tundo, presidente e fondatore della prima menzionata GSSDF [4]. È possibile reperire tutti i nominativi dei presentatori ed i titoli delle lezioni tenute alla scuola di Venezia nel sito della IUPAC [5].

Green Sciences for Sustainable Development Foundation

La Fondazione, nata a Venezia nel 2019 sotto la presidenza di P. Tundo, ha come obiettivo la realizzazione delle seguenti attività [4]: promuovere e gestire servizi complementari e accessori alla Fondazione attraverso l'erogazione di borse di studio e il finanziamento di progetti, in particolare sovvenzioni internazionali con un'attenzione particolare riservata al Continente dell'Africa Subsahariana; organizzare conferenze e convegni nazionali ed internazionali per una formazione avanzata come Summer School, Forum e Workshop tematici internazionali, anche in collaborazione con altre istituzioni private e pubbliche; pubblicare libri e riviste con un proprio codice ISBN; realizzare attraverso la Fondazione progetti di ricerca finalizzati con l'industria; fare e coordinare consultazioni e accordi con organizzazioni governative e non governative; costituire e gestire laboratori o centri di ricerca anche insieme ad altri enti pubblici o privati; favorire l'internazionalizzazione delle attività educative e di ricerca attraverso la gestione di servizi adeguati e la partecipazione ad iniziative congiunte con altri stakeholder pubblici o privati, nazionali, comunitari o internazionali. Quindi, la Fondazione ha l'obiettivo di facilitare la partecipazione sia di amministrazioni pubbliche sia di enti privati allo sviluppo di attività sulla green chemistry, accrescendo la rete di relazioni nazionali ed internazionali necessaria per il raggiungimento dei diversi suoi obiettivi.

Alcuni contenuti della lezione di Paul Anastas

Prima di parlare degli argomenti trattati da Paul Anastas nella sua lezione, vorrei spiegare perché si parlerà solo della sua lezione: primo perché non è reperibile nel web, poi perché P. Anastas è padre della Green Chemistry, quindi una figura storica dello sviluppo sostenibile, e ha partecipato a quasi tutte le scuole sulla Green Chemistry organizzate nel corso degli anni a Venezia. Infine, la scelta è dovuta anche al fatto che nel 1998 P. Anastas ha scritto un articolo sulla nostra rivista [6], proprio lo stesso anno in cui ha pubblicato il suo primo famoso libro sulla Green

Chemistry [7]. Anastas ha pubblicato un secondo articolo sulla Green Chemistry sulla nostra rivista nel 1999 [8]. Nel primo articolo, dal titolo "Green Chemistry Program in USA", [6] Anastas riportò che i programmi di green chemistry continuavano a promuovere la prevenzione dell'inquinamento negli USA attraverso attività di riconoscimento della comunità, assegni di ricerca accademica, attività educative, partenariati industriali e governativi e sensibilizzazione nella comunità scientifica. Nel secondo articolo dal titolo "The United States Green Chemistry Challenge" [8] trattò dei premi elargiti dall'Agenzia per la Protezione Ambientale degli Stati Uniti sulla Green Chemistry che hanno continuato a fare conoscere i risultati eccezionali nel campo della green chemistry realizzati negli USA da parte dell'accademia, dell'industria e dello stesso governo.

A Venezia quest'anno P. Anastas ha iniziato la sua lezione con queste parole: "quando si parla di green chemistry non si tratta solo di cosa fai con la chimica, ma riguarda anche come fai la chimica e il motivo per cui fai la chimica". Poi ha citato il libro che scrisse con P. Tundo dal titolo "Green Chemistry Challenging Perspectives", pubblicato dall'Oxford University Press il 21 dicembre del 2000, solo due anni dopo che aveva pubblicato il suo primo libro sulla green chemistry.

Sono riportati qui di seguito cenni sui 4 articoli pubblicati recentemente da Anastas su alcuni aspetti della green chemistry e che sono stati ricordati nella sua lezione. Nel primo articolo, "Advancing Sustainable Manufacturing through a Heterogeneous cobalt catalyst for selective C-H oxidation" [9], è stato trattato l'utilizzo di catalizzatori poco costosi per l'ossidazione di legami C-H (Fig. 1). Per Ana-

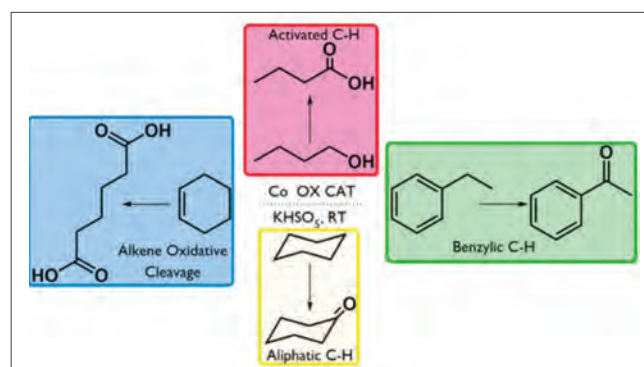


Fig. 1 - Ossidazione dei gruppi C-H con catalizzatori a base di cobalto

stas, l'attivazione del legame C-H è di fondamentale importanza nel campo della green chemistry e della green engineering e permette la facile funzionalizzazione di molecole organiche complesse. Poiché molti dei catalizzatori utilizzati per attivare il gruppo C-H utilizzano metalli rari e/o molto costosi, Anastas ha studiato catalizzatori a base di cobalto per l'attivazione per ossidazione di legami C-H in diverse molecole. Tali catalizzatori sono capaci di ossidare legami C-H difficili da ossidare, come il cicloesano a cicloesano-2-one, il cicloesano-1-one e il 2-esanone a 2,5-esandione, inoltre ha riportato nell'articolo l'ossidazione di alcoli, di cicloesene ad acido adipico e di stirene ad acido benzoico. Uno dei catalizzatori impiegati è stato il dicobalto ottacarbonile [10].

Nel secondo articolo "The Green ChemsTREE: 20 years after taking root with the 12 principles" [11] viene ricordato che nel campo della green chemistry, nei vent'anni dalla sua fondazione, ci sono stati molti esempi di scoperte scientifiche per ogni principio e nella Fig. 2 viene raffigurato l'albero della Green Chemistry, dove i 12 rami sono i diversi principi mentre le foglie indicano le diverse scoperte realizzate nell'applicazione del singolo principio. Nell'articolo sono ricordati i 12 principi della green chemistry, descritti da Anastas nel suo primo libro sulla green chemistry nel 1998, ma diversamente da quel libro e da altri articoli scritti nel corso degli anni, non vi è solo la lista dei principi, ma per ogni principio sono riportati diversi esempi di realizzazioni industriali, riportate anche nelle foglie dell'albero della green chemistry. Sono qui di seguito ricordati i 12 principi storici della green chemistry: 1) progettare sintesi chimiche per evitare sprechi senza lasciare rifiuti da trattare o pulire; 2) progettare sintesi in modo che il prodotto finale contenga la percentuale massima dei materiali di partenza in modo che pochi o nessun atomo vengono sprecati; 3) progettare sintesi che utilizzino o generino sostanze con tossicità minima o nulla per l'uomo o l'ambiente; 4) progettare prodotti chimici che siano completamente efficaci, ma che abbiano una tossicità minima o nulla; 5) evitare l'uso di solventi, agenti di separazione o altri prodotti chimici ausiliari e, se è neces-



Fig. 2 - L'albero della Green Chemistry

sario utilizzarli, scegliere quelli più sicuri; 6) eseguire reazioni chimiche a temperatura ambiente e a bassa pressione quando è possibile per aumentare l'efficienza energetica; 7) utilizzare materiali di partenza che siano rinnovabili anziché fossili, ossia prodotti agricoli o rifiuti di altri processi; 8) evitare l'uso di derivati, ossia l'uso di gruppi protettori o eventuali modifiche temporanee, che utilizzano reagenti aggiuntivi e generano rifiuti; 9) ridurre al minimo gli scarti utilizzando reazioni catalitiche, o catalizzatori efficaci in piccole quantità che possono eseguire una singola reazione molte volte e sono preferibili ai reagenti stechiometrici, che sono usati in eccesso e svolgono una reazione solo una volta; 10) utilizzare prodotti che degradano facilmente dopo l'uso e quindi progettare prodotti chimici che riducano le sostanze non innocue dopo l'uso in modo che non si accumulino nell'ambiente; 11) prevenire durante le sintesi l'inquinamento in tempo reale monitorando e controllando per minimizzare o eliminare la formazione di sottoprodotti; 12) impiegare una chimica più sicura per evitare incidenti progettando prodotti chimici e le loro forme fisiche (solide, liquide o gassose) per minimizzare il potenziale di incidenti chimici tra cui esplosioni, incendi e rilasci nell'ambiente. Quindi la green chemistry ha proposto di ricercare nuove metodologie che possano permettere di realizzare processi industriali con il minor impatto ambientale, un risparmio energetico e quindi economico, e per questo maggiormente apprezzati da parte dell'opinione pubblica.

Il terzo articolo citato nella lezione, "Synthesis of Semiochemicals via Olefin Metathesis" [12], dove la parola 'semiochimico' indica composti chimici che regolano le interazioni fra gli organismi viventi e in grado di determinare modificazioni di carattere entomologico, fisiologico o anatomico [13]. Nell'articolo viene ricordato che i pesticidi convenzionali, che sono derivati sintetici, inattivano o uccidono i parassiti, mentre i biopesticidi sono composti naturali che attirano gli insetti in una trappola o interferiscono con la loro riproduzione. Ci sono diversi vantaggi nell'uso dei biopesticidi che sono spesso meno tossici dei pesticidi convenzionali e sono se-

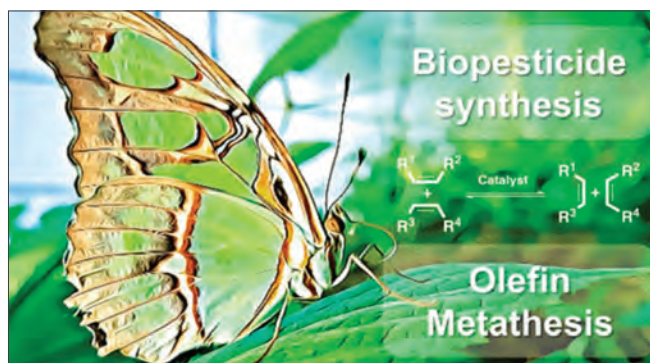
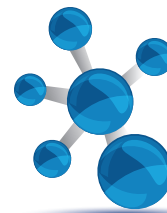


Fig. 3 - La sintesi di pesticidi per metatesi di olefine

lettivi verso i parassiti e, in quanto tali, non hanno un impatto negativo su altri organismi come insetti, mammiferi o uccelli. Altri vantaggi dei biopesticidi sono la loro elevata attività che permette l'uso di minori quantità e di una minore resistenza da parte degli organismi bersaglio e la capacità di degradarsi più rapidamente rispetto ai pesticidi tradizionali. Nell'articolo si parla dell'utilizzo della reazione di metatesi delle olefine per la sintesi di biopesticidi, ecologicamente benigna ed economicamente vantaggiosa. Tra i pesticidi più usati ci sono i feromoni, ma poiché la loro preparazione è costosa, Anastas ha iniziato a studiare la loro sintesi per reazione di metatesi di olefine (Fig. 3). Nel quarto articolo ricordato nella sua lezione "The Periodic Table of the Elements of Green and Sustainable Chemistry" [14], Anastas ha riportato una lista di innovazioni realizzate nel corso degli anni e da realizzare nel prossimo futuro, nel campo della green chemistry e della green engineering, presentate ognuna con simboli simili a quelli degli elementi e riportate in una copia della tavola periodica di Mendeleev, come se fossero elementi - tutte queste innovazioni sono state spiegate in dettaglio nell'articolo (Fig. 4). Per P. Anastas questa tavola periodica, alternativa a quella di Mendeleev, ha il compito di delineare la gamma di aspetti e strumenti disponibili e necessari per muoversi verso un domani sostenibile.

Fig. 4 - La tavola periodica degli elementi della chimica sostenibile

BIBLIOGRAFIA

- [1] Home - Green Chemistry Summer School
- [2] P. Zanirato, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2021, **8**(1), 15.
- [3] P. Tundo, *La Chimica e l'Industria*, 1997, **79**(1), 15.
- [4] GSSD Activities – gssd (gssd-foundation.org)
- [5] Brief from the 2022 Summer School on Green Chemistry - IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry
- [6] P.T. Anastas, T. Williamson, *La Chimica e l'Industria*, 1998, **80**(6), 721.
- [7] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998.
- [8] P.T. Anastas, T. Williamson, *La Chimica e l'Industria*, 1999, **81**(1), 21.
- [9] S.L. Collom, P.T. Anastas *et al.*, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2016, **55**, 3308.
- [10] A.J. Bloomfield, P.T. Anastas *et al.*, *New Journal of Chemistry*, 2014, **38**(4) 1540.
- [11] H.C. Erythroel, P.T. Anastas *et al.*, *Green Chem.*, 2018, **20**, 1929.
- [12] G. Truczel, P.T. Anastas *et al.*, *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2019, **7**, 33.
- [13] L. Masutti, S. Zangheri, *Entomologia generale e applicata*, Padova, CEDAM, 2001.
- [14] P.T. Anastas, J.B. Zimmerman, *Green Chem.*, 2019, **21**, 6545.

Some Recent Messages from Paul Anastas, Father of Green Chemistry

This article contains notes on the lesson held by Paul Anastas, founder of Green Chemistry, at the 14th School of Green Chemistry held in July 2022 in Venice and organized by Pietro Tundo. P. Anastas recalled in the lesson 4 of his recent articles which dealt with the following aspects of green chemistry: oxidation of C-H groups with inexpensive catalysts based on cobalt compounds; representation of the green chemistry tree with branches reminiscent of the principles and the leaves of their various industrial achievements; the synthesis of biopesticides by metathesis reaction and the symbolic representation of the various achievements of Green Chemistry in a copy of Mendeleev's periodic table.



PROSSIMITÀ CHIMICAMENTE INDOTTA

Tra le tecnologie emergenti in campo farmacologico, la Prossimità Chimicamente Indotta rappresenta un'interessante alternativa a quelle attualmente in uso, aprendo nuovi possibili orizzonti terapeutici. Il meccanismo si basa sull'uso di una piccola molecola capace di avvicinare tra loro due proteine che altrimenti non interagirebbero, innescando di conseguenza la risposta biologica desiderata.

La ricerca farmacologica necessita continuamente di nuovi approcci che possano ampliare l'arsenale di armi a disposizione per affrontare malattie notoriamente difficili da curare. Tuttavia, la crescita costante di conoscenze e tecnologie, specialmente negli ultimi 30-40 anni, ha permesso di raggiungere risultati eccezionali, proponendo cure efficaci contro malattie come il cancro.

Per una data patologia, una volta individuati origini e meccanismo, vengono ricercati i componenti cellulari (proteine, acidi nucleici, ecc.) che partecipano allo sviluppo della malattia stessa. Successivamente all'identificazione di tali componenti, sfruttando le conoscenze a disposizione, si cerca di bloccare tali meccanismi e indurre l'attenuazione o la scomparsa della condizione patologica.

Comunemente, le strutture cellulari coinvolte sono di diversa natura e richiedono approcci differenti. Nel caso delle proteine, bersagli molecolari (target) molto comuni, spesso accade che una loro disfunzione sia causa di un comportamento anomalo delle cellule, portando al nascere della malattia. Tra gli approcci più di successo che hanno segnato la storia della farmacologia c'è il concetto di *inibizione* di una proteina disfunzionale. Il farmaco agisce con un meccanismo che, semplificato, somiglia a quello di chiave-serratura (Fig. 1).

Affinché questo approccio possa funzionare, il sistema deve presentare alcune caratteristiche:

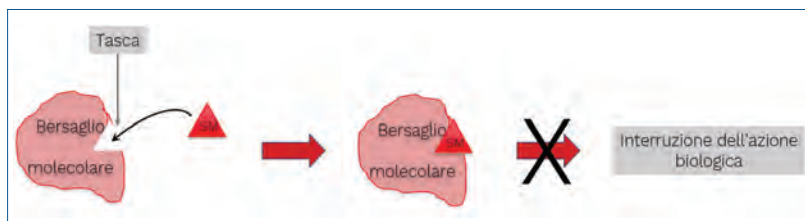


Fig. 1 - "Tasca" definisce la cavità intrinseca della proteina che solitamente ospita un ligando endogeno. "SM" = Small Molecule (piccola molecola). L'azione della SM è di prevenire l'utilizzo della tasca della proteina da parte del substrato endogeno, bloccandone l'attività

- comunemente la proteina deve avere un'attività (enzimatica, recettoriale, di conduzione di ioni);
- deve presentare una cavità (tasca) in cui far alloggiare la Small Molecule (SM);
- la tasca deve essere adatta all'interazione con una SM;
- tale interazione deve avere conseguenze biologiche (per esempio, inibire l'azione dell'enzima).

L'insieme di queste caratteristiche definiscono una proteina "*druggable*" (adatta ad essere farmacologicamente modulata). Di solito, affinché una SM possa essere efficace, è necessario che legni fino al 90% del totale della proteina in cellula e spesso per un periodo prolungato; queste particolarità influiscono direttamente sul dosaggio di un farmaco e, di conseguenza sui possibili effetti collaterali.

Tuttavia, nel proteoma (l'insieme delle proteine) umano, la quantità di proteine *druggable* è una minoranza (25% circa [1]), quindi il restante 75% non presenta siti adatti ad essere occupati con una SM ed è definito *undruggable* (Fig. 2).

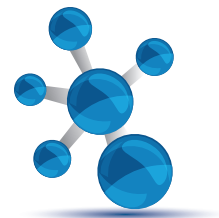


Fig. 2 - "Undruggable"

Sfortunatamente, molte proteine che ricadono in quest'ultima categoria hanno ruoli cruciali in una serie di patologie. Quindi, come colpire queste proteine intrinsecamente difficili da approcciare? Rispondere a questa domanda permetterebbe un avanzamento nella cura di malattie multifattoriali, come per esempio il cancro, dove proteine del genere si incontrano frequentemente.

Tra i vari approcci possibili ne esiste uno in particolare che ha recentemente suscitato un grande interesse sia in ambito accademico che industriale. Se con l'*inibizione* viene interrotta l'attività di una proteina disfunzionale, con la *degradazione*, la proteina viene eliminata del tutto.

Tutte le proteine vengono sintetizzate, modificate per compiere una funzione e poi, quando la cellula non ne ha più bisogno, degradate; i prodotti di tale degradazione sono "riciclati" dalla cellula stessa in un processo di continuo mutevole equilibrio, definito *proteostasi* e comprendente una serie di meccanismi cellulari che si sono evoluti per milioni di anni per controllare in maniera estremamente fine le varie funzioni cellulari. Tra i vari sistemi, il più importante è rappresentato dall'*Ubiquitin Proteasome System* (UPS) che utilizza la proteina più diffusa nelle cellule, chiamata, appunto, *ubiquitina*.

In maniera semplificata, l'ubiquitina viene usata per "marcare" le proteine substrato, indirizzandone il destino all'interno della cellula. Nel caso della degradazione, la proteina substrato opportunamente marcata viene riconosciuta dal complesso del proteosoma, che provvede alla sua degradazione.

Il meccanismo coinvolge diverse famiglie di proteine: le E1 (Ubiquitin Activating Enzymes) atti-

vano l'ubiquitina, che viene poi trasferita alle E2 (Ubiquitin Conjugating Enzymes), responsabili del trasferimento dell'ubiquitina sulla proteina substrato. A questo punto entrano in gioco le E3 (E3 ligases) che formano un complesso con il substrato e la E2 "carica" di ubiquitina, creando la prossimità corretta per il trasferimento dell'ubiquitina sulla catena laterale di una lisina del substrato (Fig. 3). L'ubiquitinazione può essere singola o multipla (portando a catene lineari o ramificate), usando una sola lisina o lisine diverse (l'ubiquitina possiede sette lisine superficiali). Il numero e il tipo di legame che caratterizza la catena di ubiquitine decide il destino cellulare del substrato. Nel caso della degradazione, è riconosciuto che una catena di almeno 4 lisine sia il segnale minimo affinché il substrato così marcato possa essere riconosciuto dal proteosoma e quindi degradato [2].

Tornando alla farmacologia, degradare una proteina presenterebbe delle differenze rispetto all'inibizione, tra le quali:

- la proteina "dannosa" verrebbe eliminata per un tempo lungo tanto quanto la sua emivita (che dipende dalla velocità di sintesi cellulare della stessa);
- essendo un evento terminale, una volta degradata la proteina, non ci sarebbe più necessità di avere in circolo concentrazioni elevate del farmaco (la conseguenza sarebbe una teorica minore concentrazione nel tempo del farmaco che porterebbe ad una diminuzione dei rischi di effetti collaterali);

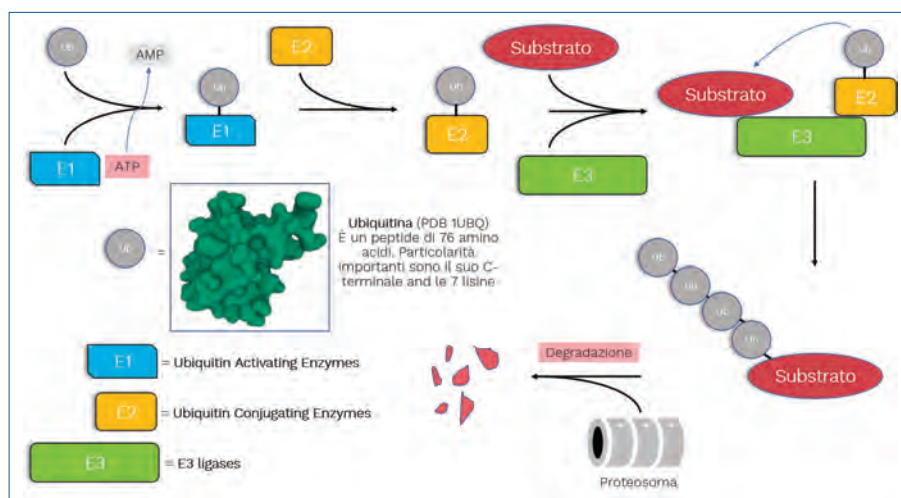


Fig. 3 - Meccanismo generale di funzionamento dell'UPS

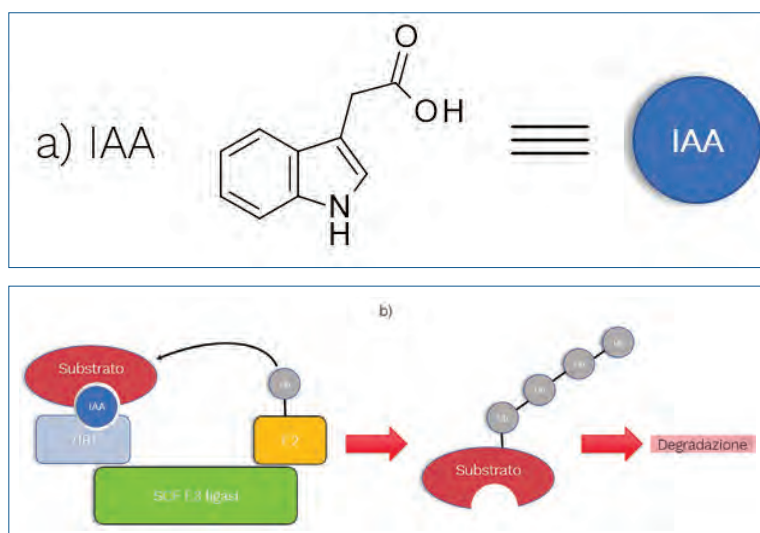


Fig. 4 - a) Auxina; b) meccanismo (semplificato) di funzionamento dell'IAA

c) con l'inibizione di un enzima viene di solito silenziata la sua attività enzimatica, mentre con la degradazione bloccheremmo tutte le attività della proteina bersaglio (per esempio, attività di supporto, chiamato scaffolding);

d) eliminando completamente la proteina potremmo avere effetti indesiderati legati al meccanismo generale più che al farmaco nello specifico. Naturalmente, come tutte le innovazioni, questo approccio necessita di risposte sperimentali, quindi, come fare ad indurre la degradazione mirata di una proteina? Sarebbe possibile usare un approccio del genere per allargare il campo a proteine *undruggable*?"

La risposta alla prima domanda e, in parte alla seconda, ce la offre la natura (Fig. 4). Le auxine, il cui esponente principale è l'acido 3-indolil acetico (IAA), sono dei fitormoni coinvolti in quasi ogni aspetto

dello sviluppo delle piante. La loro capacità di regolazione dell'espressione dei geni avviene tramite il legame con TIR1 (*Transport Inhibitor Response 1*), che si associa con la E3 ligasi SCF (*Skp, Cullin, F-box containing complex*), riconoscendo proteine chiave nella trascrizione genica e provocandone ubiquitinazione e degradazione [3]. Quindi una piccola molecola come l'acido 3-indolil acetico è in grado di indurre la degradazione di specifici substrati.

Momento cruciale del meccanismo è la formazione del complesso ternario (proteina substrato-IAA-E3 ligasi) che deve essere abbastanza stabile per portare al trasferimento dell'ubiquitina. Il riconoscimento della proteina substrato avviene tramite una caratteristica

strutturale (**degron**) della proteina stessa in cui si adatta l'IAA. Il meccanismo generale viene definito Prossimità Chimicamente Indotta (Chemical Induced Proximity, **CIP**) e rappresenta la capacità di una molecola di interagire con due proteine contemporaneamente, formando un complesso ternario e, appunto, avvicinandole tra loro. Tale prossimità può avere delle conseguenze biologiche per una delle due proteine, per esempio ubiquitinazione (e successiva degradazione) come nel caso dell'IAA (Fig. 5).

Prendendo spunto dalla natura, è possibile pensare a dei farmaci che diano origine a conseguenze biologiche desiderate (come per esempio la degradazione di una proteina cruciale in una patologia)? Anche qui la risposta è affermativa; esistono dei farmaci in commercio che agiscono tramite questo meccanismo (**CIP**), anche se a volte è stato scoperto solo successivamente al loro utilizzo, come

ciclosporina, rapamicina, tacrolimus, tasso, lenalidomide [4]. Tali molecole vengono definite Colle Molecolari (Molecular Glues, **MG**), un nome che esprime perfettamente il concetto di **CIP** (il concetto di MG verrà approfondito in un articolo successivo).

Tuttavia, sebbene supportata da evidenze nel mondo naturale (IAA) e nel mondo dei farmaci (*i.e.* lenalidomide), disegnare un induttore di prossimità chimica è un'impresa tutt'altro che semplice. A facilitare il compito



Fig. 5 - Prossimità Chimicamente Indotta

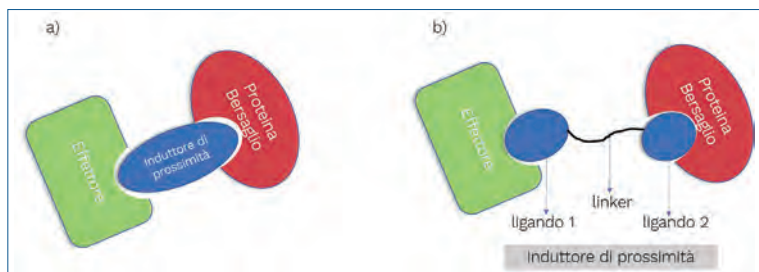
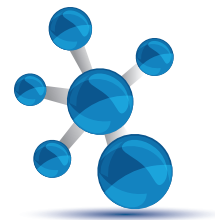


Fig. 6 - a) CIP “monofunzionale” rappresentato come una molecola “unica”; b) CIP “bifunzionale” rappresentato come una molecola composta da tre parti distinte: ligando 1 per l’effettore, ligando 2 per la proteina bersaglio e linker che li unisce covalentemente

è entrata in gioco una tecnologia lanciata nel 2001, ma affermata prepotentemente negli ultimi 6-7 anni (questa tecnologia, denominata comunemente PROTAC verrà approfondita in un articolo successivo) che, a cascata, ha accelerato la messa a punto di una varietà di tecnologie basate sul concetto di CIP. Innanzitutto, è necessario fare un distinguo tra colle molecolari “monofunzionali” e “bifunzionali” (Fig. 6). Queste due “classi” agiscono attraverso lo stesso meccanismo, avvicinando due proteine tra di loro; tuttavia tale distinzione, sebbene non propriamente corretta, permette un semplice distinguo tra una molecola che viene chiaramente rappresentata da tre parti (bifunzionale) e che lega in maniera ovvia sia l’effettore che la proteina bersaglio, rispetto ad una molecola dove non esiste una distinzione chiara tra le diverse parti che legano le due proteine. Le bifunzionali, quindi, possono essere “disegnate” unendo, tramite un linker, i ligandi delle due proteine. Questo è molto più complicato da fare per una monofunzionale il cui design è molto meno ovvio. Un’altra importante differenza riguarda il meccanismo: le bifunzionali legano sicuramente le due proteine anche separatamente, mentre le monofunzionali possono sicuramente farlo, ma più spesso legano fortemente una sola delle due proteine o a volte nessuna delle due [5], portando comunque alla formazione del complesso ternario.

A causa della loro natura, le molecole bifunzionali possono avere dimensioni superiori alla norma, ricadendo al di fuori delle “regola del cinque di Lipinski”, il che, almeno sulla carta, può portare a maggiori difficoltà in fase di sviluppo di un potenziale farmaco. D’altro canto, le monofunzionali, invece, hanno spesso l’aspetto più simile ad un farmaco “ordinario” (*drug likeness*), il che le rende attraenti dal punto di vista delle aziende farmaceutiche. Queste considerazioni, di natura

qualitativa e generale, trovano diverse eccezioni.

La possibilità di poter disegnare un induttore di prossimità con molecole bifunzionali ha fatto sorgere un numero importante di tecnologie [6], basate sul concetto che avvicinando una proteina bersaglio ad una proteina “effettrice”, quest’ultima esercita la sua funzione biologica sulla proteina bersaglio anche se essa non rappresenta il suo substrato naturale (esempio di neomorfismo) (Tab. 1).

Alcune di queste tecnologie hanno portato ad accordi milionari tra gli sviluppatori e big Pharma (PROTAC, LYTAC, CHAMP, per esempio), che si è

Nome	Proteine (classe) dirottate	Modalità
PROTAC [7]	E3 ligases	bifunzionale
TRAFTAC [8]	E3 ligases	bifunzionale
TF-PROTAC [9]	E3 ligases	bifunzionale
LYTAC [10]	Cation-independent mannose-6-phosphate receptor (CI-M6PR)	bifunzionale
PHICs [11]	Kinases	bifunzionale
PhosTAC [12]	Protein Phosphatase	bifunzionale
AceTAG [13]	Lysine acetyltransferase	bifunzionale
AUTAC [14]	Macroautophagy	bifunzionale
AUTOTAC [15]	Macroautophagy	bifunzionale
ATTEC [6]	Macroautophagy	monofunzionale
DUBTAC [16]	Deubiquinating Enzymes (DUBs)	bifunzionale
TF-DUBTAC [17]	Deubiquinating Enzymes (DUBs)	bifunzionale
CHAMP [18]	Chaperones	bifunzionale
RIBOTAC [19]	Ribonuclease L	bifunzionale
[20]	Methyl-lysine reader protein	bifunzionale
Mol. Glue Degradar [4]	E3 ligases	monofunzionale
Mol. Glue [4]	Various proteins	monofunzionale

Tab. 1 - Alcune delle tecnologie che impiegano il concetto di CIP, mono e bifunzionali

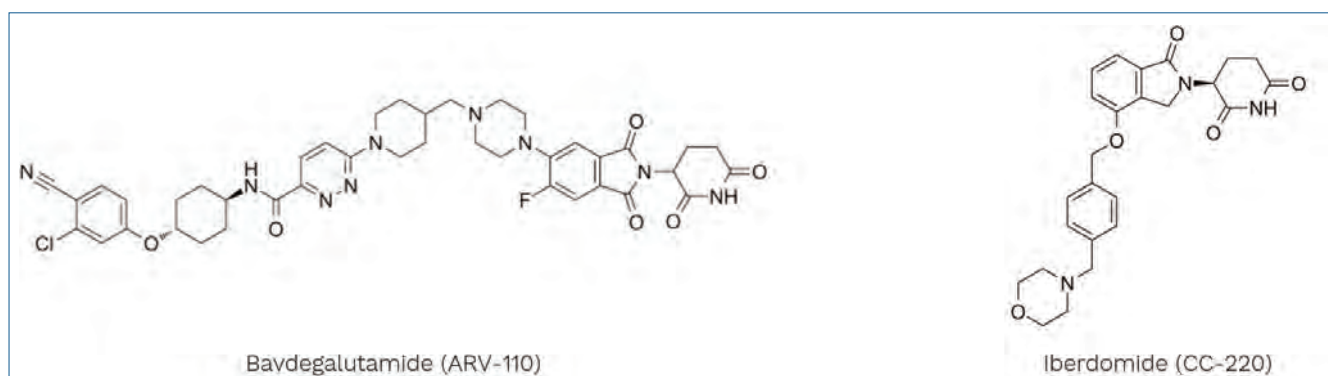


Fig. 7 - Esempi di strutture pubblicate di PROTAC (ARV-110, tumore della prostata resistente alla castrazione metastatica) e MG (CC-220, mieloma multiplo) attualmente in fase clinica

dimostrata molto interessata ad investire in questi nuovi approcci [21], in quanto potrebbero aprire un'area di possibili bersagli biologici che finora sono risultati elusivi (gli *undruggable*, per esempio, ma non solo). In particolare, i PROTAC (con 15 molecole) e i MG [22] hanno raggiunto gli studi di fase clinica per patologie come cancro e malattie autoimmuni e si spera presto sarà disponibile sul mercato il primo farmaco approvato basato sulla CIP, al netto di quelli già in commercio (lenalidomide, tassolo, etc.), ma il cui reale meccanismo è stato scoperto solo in un secondo momento (Fig. 7). In conclusione, la prossimità chimicamente indotta potrebbe rappresentare un nuovo paradigma per la ricerca farmacologica, con la grande potenzialità di sfruttare meccanismi cellulari endogeni e reindirizzarli secondo le nostre esigenze, con la speranza di riuscire ad ampliare l'arsenale a nostra disposizione per la cura sempre più efficace di patologie che, al momento, risultano difficili da contrastare.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Tourè *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2016, **55**, 1966.
- [2] L. Deng *et al.*, *Signal Transduct. Target Therapy*, 2020, 11.
- [3] N.R. Cabej, *Epigenetic Principles of Evolution* (2nd Ed.), Academic Press, 2019, Ch. 15, 733-781.
- [4] S.L. Schreiber, *Cell*, 2021, **184**, 3.
- [5] Un esempio può essere trovato in D.E. Bussiere *et al.*, *Nat. Chem. Biol.*, 2020, **16**, 15.
- [6] S.B. Alabi *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 2021, **296**, 100647.
- [7] Molte review sono disponibili, per esempio: M. Békés *et al.*, *Nat. Rev. Drug Disc.*, 2022, **21**, 181.
- [8] K.T.G. Samarasinghe *et al.*, *Cell Chem. Biol.*, 2021, **28**, 648.
- [9] J. Liu *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 8902.
- [10] S.M. Banik *et al.*, *Nature*, 2020, 581.
- [11] S.U. Siriwardena *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 14052.
- [12] a) S. Yamazoe *et al.*, *J. Med. Chem.*, 2020, **63**, 2807; b) P.-H. Chen *et al.*, *ACS Chem. Biol.*, 2021, **16**, 2808.
- [13] W.W. Wang *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 16300.
- [14] D. Takahashi *et al.*, *Mol. Cell*, 2019, **76**, 797.
- [15] C.H. Ji *et al.*, *Nat. Comm.*, 2022, **13**, 904.
- [16] N.J. Henning *et al.*, *Nat. Chem. Biol.*, 2022, **18**, 412.
- [17] J. Liu *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2022, **144**, 12934.
- [18] <https://www.ranoktherapeutics.com/champ.html>
- [19] X. Liu *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 6970.
- [20] D.A. Nalawansha *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2022, **144**, 5594.
- [21] a) <https://ir.arvinas.com/press-releases>; b) <https://lyciatx.com/news/>; c) <https://www.ranoktherapeutics.com/news.html>
- [22] J.M. Sasso, *Biochem.*, 2022, ASAP, (<https://doi.org/10.1021/acs.biochem.2c00245>).

Chemical Induced Proximity

The need of new pharmacology approaches for tackling challenging diseases has led to the discovery of several interesting technologies. Among them, Targeted Protein Degradation is one of the recent hottest topics, based on a general concept: Chemical Induced Proximity, defined as the capability of a small molecule to induce proximity between two proteins, generating a desired biological response.

AUTORI E AUTRICI

Salvatore Abate Stefano Alini Claudia Antonetti Daniele Bianchi Pierdomenico Biasi Veronica Campanelli Luigi Capuzzi Patrizia Cavalli Fabrizio Cavani Gabriele Centi Matteo Compagnoni Giampietro Cum Martino Di Serio Giorgio Ferrari Sara Gavioli Elena Ghedini Paola Lanzafame Federica Menegazzo Raffaele Ostuni Sauro Passeri Siglinda Perathoner Carlo Peregò Paolo Pollesel Vittoria Primiceri Annamaria Raspolli Galletti Ilenia Rossetti Vincenzo Russo Antonella Salvini Elio Santacesaria Michela Signoretto Giorgio Strukul Tommaso Tabanelli Riccardo Tesser Ferruccio Trifirò Nicola Vecchini Paolo Vincenzi.

CARATTERISTICHE DELL'OPERA

La necessità di produrre in un modo sostenibile e rispettoso dell'ambiente e il progressivo spostamento verso risorse energetiche e materie prime rinnovabili hanno modificato lo scenario generale della produzione chimica in Italia negli ultimi decenni e ne hanno ridefinito i parametri fondamentali.

Fondamenti di chimica industriale nasce dall'iniziativa della divisione di Chimica industriale della Società Chimica Italiana, con il duplice scopo di ridefinire il perimetro attuale della disciplina, alla luce delle nuove prospettive di sostenibilità, e di diventare un testo di riferimento nei nostri atenei.

La prima parte dell'opera definisce i principi fondamentali – dalle proprietà dei gas alla catalisi, dai bilanci di materia ed energia agli impianti chimici – e prosegue con una disamina sullo sviluppo dei processi: dagli aspetti concettuali ai vari stadi di sviluppo, fino al loro impatto sull'ambiente, sulla gestione economica e sulla sicurezza. Inoltre, presenta una panoramica delle materie prime, sia tradizionali sia rinnovabili, e traccia un ampio quadro sulle problematiche dell'energia e della sostenibilità.

La seconda parte analizza una ventina di processi in tutti i loro aspetti, per fornire un'esemplificazione specifica e didatticamente efficace dei principi esposti nella prima parte. È inoltre presente un capitolo sulle formulazioni, una realtà verso cui si è spostata una parte importante dell'industria chimica nazionale dall'inizio degli anni Duemila.

A cura di Fabrizio Cavani
Gabriele Centi Martino Di Serio
Ilenia Rossetti Antonella Salvini
Giorgio Strukul

Fondamenti di chimica industriale

Materie prime • Prodotti • Processi • Sostenibilità



CHIMICA ZANICHELLI

CURATORI E CURATRICI

Fabrizio Cavani è professore ordinario presso il Dipartimento di Chimica industriale dell'Università di Bologna. È stato coordinatore del gruppo interdivisionale di Catalisi della Società Chimica Italiana.

Gabriele Centi è professore ordinario di Chimica industriale all'Università di Messina e presidente dello European Research Institute of Catalysis (ERIC). È stato presidente di EFCATS.

Martino Di Serio è professore ordinario di Chimica industriale all'Università di Napoli «Federico II». È stato presidente della divisione di Chimica industriale della Società Chimica Italiana.

Ilenia Rossetti è professoressa ordinaria di Impianti chimici all'Università degli Studi di Milano e coordinatrice del gruppo interdivisionale Enerchem della Società Chimica Italiana.

Antonella Salvini è professoressa associata di Chimica industriale all'Università di Firenze e ha fatto parte del consiglio direttivo della divisione di Chimica industriale della Società Chimica Italiana che ora rappresenta nel gruppo interdivisionale Green Chemistry - Chimica Sostenibile.

Giorgio Strukul, già professore ordinario di Chimica industriale, ha insegnato all'Università «Ca' Foscari» di Venezia. È stato presidente della divisione di Chimica industriale della Società Chimica Italiana.

ISBN	Prezzo	Pagine	Formato	Legatura	Colori
Libro+ebook 978.8808.32019.3	€ 72,00	784	19,7 x 28,5 cm	cartonato	2
ebook 978.8808.70904.2	€ 52,40				

SCHEDA
LIBRO



Rosa Maria Matteucci^{a,b}, Alberto Perrotta^a,
 Rossella Labarile^{b,c}, Matteo Grattieri^{b,c}, Massimo Trotta^c, Paolo Stufano^a
^aCNR-Nanotec, Istituto di Nanotecnologie, Bari
^bDipartimento di Chimica, Università degli Studi di Bari “Aldo Moro”
^cCNR-IPCF, Istituto per i Processi Chimico-Fisici, Bari

CAFFÈ, MATERIALI “AVANZATI” ED ENERGIA

Il caffè è la bevanda più consumata al mondo dopo acqua e tè. Per questo gli scarti derivanti da produzione e consumo di caffè sono da tempo un tema interessante per l'economia circolare. Utilizzare questi scarti materiali carboniosi per produrre dispositivi elettrochimici di accumulo e conversione di energia è un'interessante prospettiva per la transizione verso una società elettrificata.

Quella della “carica di energia” è un'immagine iconica che accompagna il caffè, una delle bevande più conosciute e consumate al mondo. Nell'ultimo decennio questa correlazione ha trovato una nuova accezione nella scienza e nell'ingegneria dei materiali nell'ambito della produzione di materiali dagli scarti del caffè per l'utilizzo in dispositivi di accumulo e conversione di energia [1].

In un momento di transizione verso una società pienamente elettrificata, questo esempio di economia circolare risulta particolarmente interessante: gli scarti del caffè sono oggetto di numerose ricerche che puntano al loro riutilizzo e valorizzazione, vista la pervasività di questa bevanda - e dei suoi sottoprodotti - nelle nostre consuetudini alimentari.

Il caffè è, infatti, la terza bevanda per consumo al mondo dopo l'acqua, ovviamente, e il tè e l'Europa è il primo consumatore mondiale con una media di circa 6 kg pro capite all'anno. È così popolare da aver ispirato studi sul comportamento dei consumatori, anche in rapporto a diversi modelli sociali nelle diverse comunità e agli impatti etici ed ambientali lungo tutta la catena del valore [2]. La sostenibilità della produzione e del consumo di caffè è una sfida decisamente aperta visto il suo *carbon footprint* di ca. 4 kg CO₂ eq. pro capite all'anno in Europa e un *water footprint* di 140 litri di acqua

per tazza standard, circa cinque volte quella di una tazza di tè. Inoltre, lungo l'intera filiera dal campo al consumatore, sono generati considerevoli quantità di scarti. Per una tonnellata di chicco verde vengono generati 500 kg di polpa e 180 kg di buccia, insieme a quantità minori di pellicola e pergamino, i due strati che ricoprono il chicco. Lo scarto maggiore (650 kg per tonnellata di chicco) è tuttavia generato a valle del consumo nei “fondi di caffè” [3] (Fig. 1). Gran parte delle strategie di valorizzazione degli scarti della filiera del caffè si è quindi concentrata proprio sui fondi. Gli approcci più comuni, di più basso valore aggiunto, sono legati al loro uso in agricoltura per la preparazione di compost e vermi-compost e per la coltivazione di funghi. Il recu-

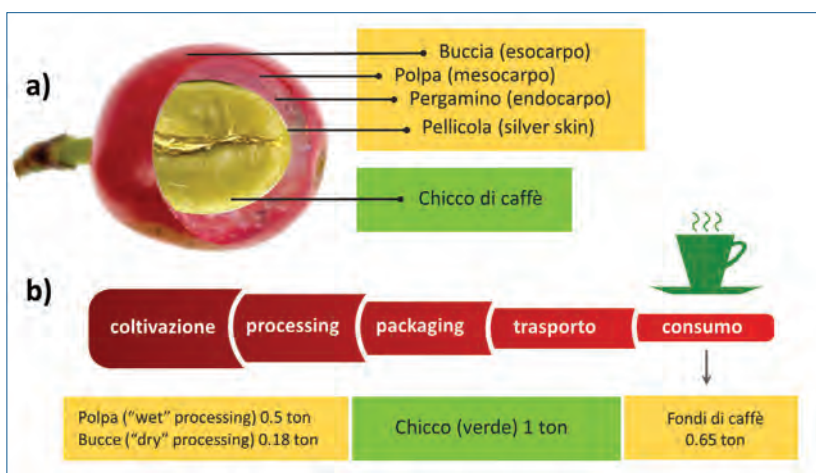


Fig. 1 - Bacca (drupa) del caffè con i suoi principali costituenti (a) e scarti generati lungo tutta la filiera (b) (adattata da [1])

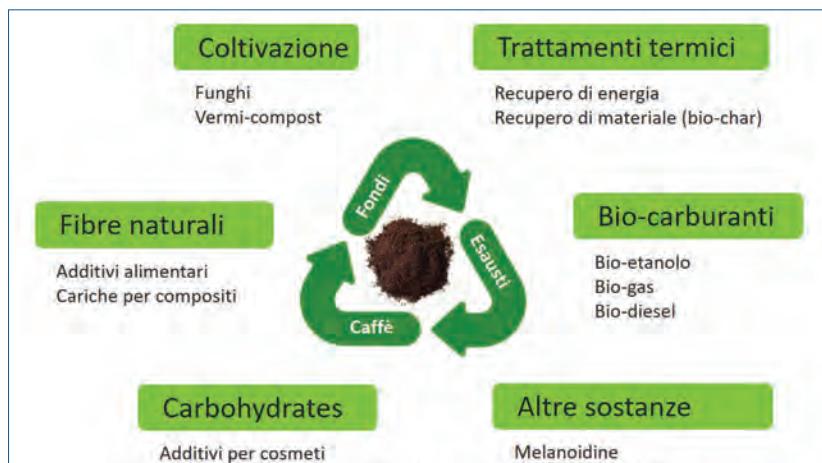
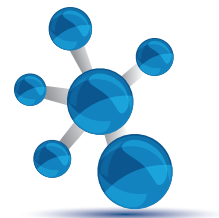


Fig. 2 - Possibili strategie di valorizzazione di fondi di caffè (adattata da [1])

però energetico è stato proposto nell'utilizzo come biocarburanti solidi o nella produzione di bio-etanolo e biogas o nell'estrazione di olii per la produzione di biodiesel. Nella gerarchia di prodotti circolari a più alto valore aggiunto si possono invece annoverare le applicazioni di estrazione ed isolamento di svariate sostanze chimiche, dalla caffeina ai carboidrati, dai composti azotati non proteici ai lipidi fino ai composti fenolici e antiossidanti. Queste sostanze trovano numerose applicazioni dirette, ad esempio nell'industria cosmetica, ma sono anche state utilizzate come intermedi per ulteriori trasformazioni in prodotti secondari. Un caso interessante è rappresentato dalla produzione di poli-idrossialcanoati (PHA), una classe di poli-esteri termoplastici biodegradabili prodotti per fermentazione batterica e utilizzati per la produzione di packaging compostabile, che sono stati prodotti sia dalla componente oleosa che da idrolisati di cellulosa ed emicellulosa estratti dai fondi di caffè [4] (Fig. 2).

Tra queste diverse vie di valorizzazione, quella del trattamento termico e termo-chimico ad alta temperatura (pirólisi) sta riscuotendo un rinnovato interesse scientifico nell'ottica di produzione di materiali carboniosi ad alto valore aggiunto attraverso la massimizzazione della frazione solida (bio-char) recuperata dal processo. Il bio-char, infatti, sottoposto ad opportuni trattamenti di attivazione, può essere utilizzato per la produzione di carbonio con elevata area superficiale e porosità "gerarchica", ideale per l'applicazione in dispositivi elettrochimici di accumulo e conversione di energia.

Ed è proprio questa applicazione emergente degli scarti di caffè che li rende un potenziale alleato in una delle sfide più grandi che la società dovrà affrontare nei prossimi decenni: la criticità delle materie prime per i dispositivi di accumulo e conversione di energia. Se, infatti, l'elettrificazione dei consumi energetici sta crescendo esponenzialmente, dalla mobilità ai dispositivi elettronici personali, le tecnologie abilitanti di accumulo elettrochimico di energia, come le batterie al litio, sono legate all'uso di metalli e materiali tutti inseriti dalla Comunità Europea nella lista di

materie prime critiche ad alta importanza economica ed alto rischio di approvvigionamento [5].

In questa prospettiva sono determinanti le ricerche sia su processi di riciclo di materiali attualmente utilizzati per produrre batterie e dispositivi allo stato dell'arte, sia su materiali alternativi, come ad esempio metalli quali sodio, potassio, magnesio, zinco e alluminio, in sostituzione del litio, ma anche l'uso di materiali carboniosi bio-derivati, ancor meglio se prodotti da scarti agro-alimentari, in sostituzione della grafite naturale, componente fondamentale delle attuali batterie ed anch'essa annoverata nella lista di "critical raw materials" (CRM). Inoltre, a seconda di specifiche applicazioni (es. accelerazioni o lunghe percorrenze di veicoli con motori elettrici), alle batterie sono sempre più affiancate tecnologie complementari o alternative come gli ultracondensatori o "supercapacitor", e le celle a combustibile (fuel cell) per la generazione di energia elettrica da idrogeno. È stato dimostrato negli ultimi anni come in tutti questi dispositivi i carboni derivati da caffè (CDC) possano rappresentare un materiale elettro-attivo estremamente interessante.

L'applicazione probabilmente più immediata e vicina dei CDC è rappresentata proprio dai sopracitati supercapacitor. Questi dispositivi sono intrinsecamente più eco-sostenibili in termini di materiali costituenti rispetto alle batterie; attualmente il materiale più diffuso commercialmente, infatti, è il carbone attivo prodotto da gusci di noce di cocco. Inoltre, un supercapacitor offre altissime velocità di carica e scarica di energia (nell'ordine di pochi minuti o addi-

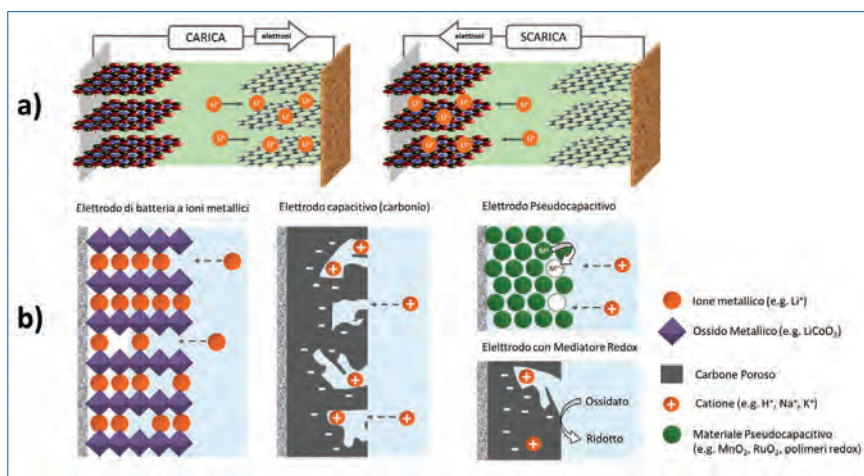


Fig. 3 - Accumulo di energia faradico in una batteria a ioni metallici (a) e differenze tra elettrodi faradici, capacitivi e pseudo-capacitivi (adattata da [1])

ruttura secondi) rispetto ad una batteria, e può essere sottoposto a migliaia di cicli senza pregiudicare le prestazioni. Tuttavia, questi dispositivi possono immagazzinare molta meno energia (da 10 a 100 volte inferiore per unità di peso e volume) rispetto ad una batteria al litio. Tali differenze sono dovute ai diversi meccanismi di accumulo delle cariche nelle due classi di dispositivi, come riassunto nella Fig. 3. Una batteria utilizza reazioni faradiche “lente” di ossidazione e riduzione di ioni metallici nella struttura cristallina dell’elettrodo, mentre un *supercapacitor* sfrutta l’accumulo capacitivo “veloce” di cariche che vanno a formare un “doppio strato elettrico”. Per aumentare la densità di energia accumulata da un *supercapacitor* sono stati poi proposti dispositivi ibridi, simmetrici o asimmetrici a seconda della natura dei due elettrodi, capaci di sfruttare i due meccanismi di accumulo ai diversi elettrodi come i meccanismi “pseudo-capacitivi” tipici di ossidi metallici (es. MnO_2 e RuO_2) [6].

In Fig. 4 è riportato schematicamente il processo generale di preparazione di carboni attivi porosi che prevede un primo passaggio di carbonizzazione dello scarto di partenza seguito da un’attivazione ad alta temperatura tipicamente in presenza di un agente chimico “porogeno” per favorire la produzione di un materiale con alta area superficiale e porosità e buona conducibilità elettri-

ca, al contempo massimizzando la resa in carbonio.

Il materiale carbonioso non è però l’unico costituente di un dispositivo e la prestazione di un *supercapacitor* dipende da diversi fattori, quali la natura dell’elettrolita, del separatore tra gli elettrodi, del processo di preparazione (es. caricamento di materiale attivo per unità di superficie e spessore dell’elettrodo) e finanche i parametri di caratterizzazione (setup della cella, velocità e potenziali/correnti di carica e scarica, cicli). Questo rende complesso il confronto tra i diversi dispositivi

che sono stati sviluppati [1], tuttavia la capacità specifica (F/g), ovvero la misura della quantità di cariche accumulate per unità di peso del materiale, riportata per i CDC è estremamente competitiva rispetto a biomasse come guscio di arachidi o buccia di arancia che hanno i valori più alti in letteratura (> 400 F/g) [7].

Sotto il profilo tecno-economico ed ambientale è utile fare alcune considerazioni sulla possibile sostenibilità dell’utilizzo di uno scarto post-consumo come i fondi di caffè come materia prima alternativa, visti i possibili costi associati alla logistica per il reperimento di un rifiuto delocalizzato. Sebbene ciò richieda studi su scala pilota o dimostrativa, recentemente è stato mostrato che, nella produzione di carboni attivi da biomasse lignocellulosiche, il maggior costo operativo (OPEX) è rappresentato dall’uso di agenti porogeni nella fase di attivazione, responsabili di più dell’80% dei costi operativi. Inoltre, sotto il profilo ambientale, più del 95% di contributo nell’impatto sulle 10 categorie conside-

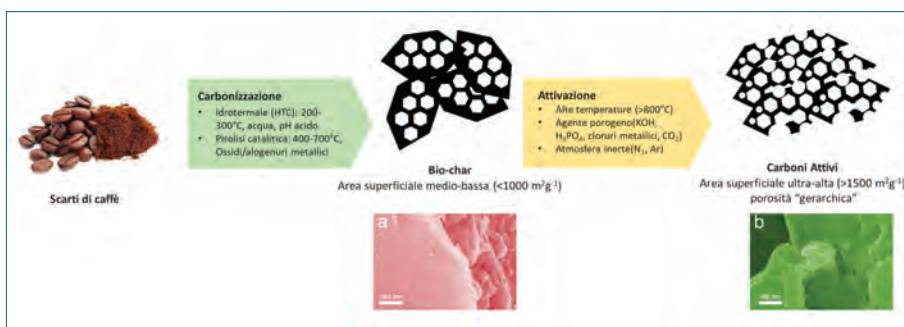
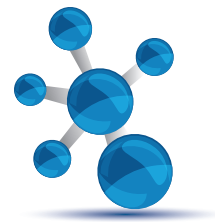


Fig. 4 - Principali step di produzione di carboni derivati da scarti di caffè (adattata da [1])



rate è associabile ai processi di carbonizzazione e attivazione (es. 96,7% delle emissioni di gas serra) [8]. Si può quindi attendere che un uso su larga scala degli scarti di caffè possa essere realistico e non peggiorativo rispetto ai processi industriali allo stato dell'arte, che richiederebbero invece una innovazione in termini di costi e sostenibilità nei processi di carbonizzazione e attivazione, comuni alla produzione di carboni attivi da biomasse (Fig. 4). L'utilizzo di carboni derivati da scarti di caffè ha mostrato, inoltre, risultati interessanti nell'applicazione in materiali compositi per batterie al litio, e anche, sebbene ad un livello di maturità tecnologica inferiore, per le cosiddette tecnologie "post-litio", come ad esempio le batterie al sodio. In questo caso la sfida tecnologica è rappresentata dalla stabilità su un numero di cicli di carica e scarica rilevante, oltre alla massimizzazione di energia accumulabile. Buoni risultati sono stati mostrati in questo caso con l'uso di compositi di CDC in catodi per batterie sodio-zolfo (fino a 2000 cicli) e nell'accoppiamento di CDC con binder a base di polisaccaridi naturali in anodi per batterie a ioni di Li e Na [1, 9-10].

È, infine, interessante riportare i promettenti risultati ottenuti con l'uso di CDC nella sostituzione dei catodi commerciali a base di platino su carbone (20% in peso) per le reazioni di riduzione dell'ossigeno in *fuel cell* ad idrogeno. In questo caso il doping dei CDC intrinseco, dovuto ai residui azotati naturali, ed estrinseco, utilizzando opportuni agenti porogeni nella fase di attivazione, ha portato a prestazioni comparabili con gli elettrodi attualmente in uso, aprendo un'alternativa concreta ad un materiale critico ed estremamente costoso come il platino [1, 11].

In conclusione, sebbene ancora tema di ricerca scientifica e ad uno stadio di maturità tecnologica pre-commerciale, l'uso degli scarti di caffè come materia prima seconda per dispositivi elettrochimici di conversione e accumulo di energia è promettente per le caratteristiche chimico-fisiche dei CDC. I prossimi studi, sia sull'ottimizzazione delle prestazioni dei materiali che sui processi di loro produzione e di fabbricazione di dispositivi su scala pilota, potranno dimostrare quanto il caffè sarà, anche dopo aver dato la giusta "carica di energia" quotidiana alle nostre giornate, un alleato strategico nelle grandi sfide di una società elettrificata.

Bibliografia

- [1] P. Stufano, A. Perrotta *et al.*, *MRS Ener. & Sustain.*, 2022, <https://doi.org/10.1557/s43581-022-00036-w> (open access)
- [2] A. Samoggia, B. Riedel, *Appetite*, 2018, **129**, 70, <https://doi.org/10.1016/j.appet.2018.07.002>
- [3] R. Campos-Vega, G. Loarca-Piña *et al.*, *Trends Food Sci. Technol.*, 2015, **45**, 24, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104446>
- [4] J. Massaya, A. Prates Pereira *et al.*, *Food Bioprod. Process*, 2019, **118**, 149, <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.08.010>
- [5] EU Critical Raw Materials https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en
- [6] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nat. Mater.*, 2020, **19**, 1151, <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0747-z>
- [7] S. Saini, P. Chand, A. Joshi, *J. Ener. Stor.* 2021, **39**, 102646, <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102646>
- [8] Y. Wang, J. Wang *et al.*, *Energies*, 2022, <https://doi.org/10.3390/en15010351> (open access)
- [9] Q. Guo, S. Li *et al.*, *Adv. Sci.*, 2020, **7**, 1, <https://doi.org/10.1002/adv.201903246>
- [10] H. Darjazi, A. Staffolani *et al.*, *Energies*, 2020, <https://doi.org/10.3390/en13236216> (open access)
- [11] D.Y. Chung, Y.J. Son *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 41303, <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13799>

Coffee, Advanced Materials And Energy

Coffee is the most consumed beverage in the world after water and tea. Consequently, the waste generated from coffee production and consumption has turned into an interesting target of circular economy. The production of carbon materials from coffee waste for electrochemical energy storage and conversion devices is an intriguing perspective in the transition toward an electrified society.



TRIANGULENI: FRAMMENTI SU MISURA DI GRAFENE NON-KEKULÉ

La sintesi dell'iconico triangulene di Clar nel 2017 ha rilanciato la ricerca di ferromagneti organici con struttura non-Kekulé e stati fondamentali di alto spin. Le caratteristiche topologiche ed elettroniche degli [N]trianguleni, assimilabili a frammenti di nanografene con bordo a zig-zag, rendono questa classe di materiali di grande interesse per lo sviluppo della spintronica del futuro.

Erich Clar (1902-1987) è stato dei grandi chimici del passato capace di creare suggestioni e modelli che hanno ispirato molte generazioni successive. Noto per la definitiva formulazione della teoria del sestetto aromatico [1], Clar ci ha lasciato in eredità l'iconica molecola che conosciamo come *triangulene*, e che tanto interesse sta destando nel campo dei materiali organici [2]. Il triangulene è planare, con 22 atomi di carbonio disposti in sei anelli benzenici fusi, decorato con singoli atomi di idrogeno ($C_{22}H_{12}$, **1**, Fig. 1a). Avendo 22 elettroni- π , il triangulene è una molecola aromatica secondo la regola di Hückel ($(4n+2)e^- \pi$). Tuttavia, in nessuna delle sue molte strutture di risonanza è possibile appaiare tutti i suoi elettroni p_z in legami π : per questo motivo è una specie aromatica non-Kekulé con un carattere di biradicale e spin totale $S=1$. In effetti, il triangulene è il più piccolo benzenoide con stato fondamentale di tripletto ($2S+1=3$).

Sintesi di una molecola iconica

La natura fortemente reattiva del triangulene ha stimolato la creatività dei chimici fin dalla sua formulazione negli anni Quaranta-Cinquanta [3], pur rimanendo fuori dalla portata della sintesi di laboratorio

per oltre 60 anni. Fin dai primi tentativi di Clar [4] è stato impossibile isolare il semplice triangulene neutro di cui è ora nota la veloce reazione di polimerizzazione in soluzione [5]. Più accessibile (ma laboriosa) è risultata la sintesi dei precursori 4,8-diidro-triangulene (**2**) e triangulene-4,8-dione (**3**). Ma è solo nel 2017 che nei laboratori IBM di Zurigo il team di Pavliček è riuscito nell'impresa di preparare il triangulene manipolando singoli atomi con una tecnica STM/AFM [6]. La forma diradicalica finale è stata ottenuta depositando su una superficie di Cu il precursore diidrogenato **2** mediante

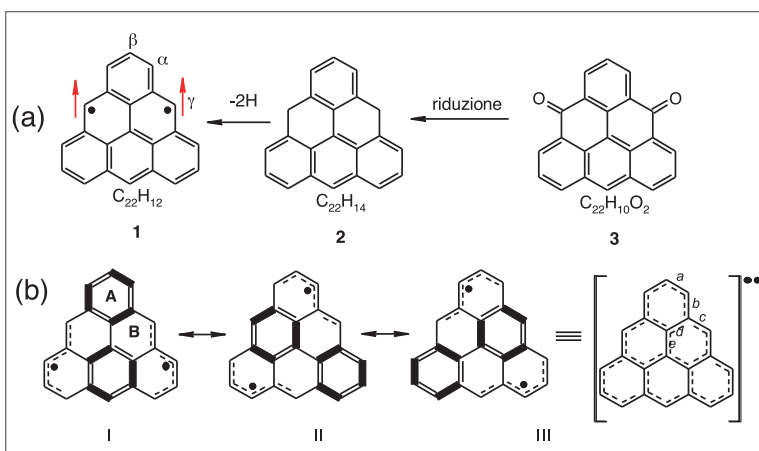


Fig. 1 - a) Struttura chimica di triangulene (**1**) e di suoi precursori (**2-3**); b) forme limite di risonanza di **1** con il maggior numero di sestetti di Clar isolati (linee più spesse)

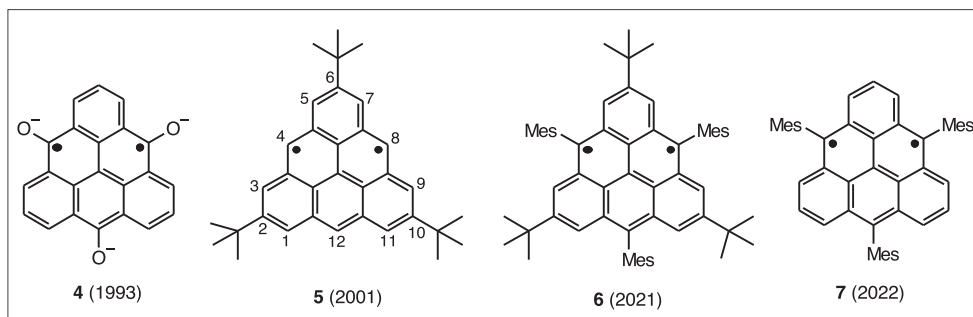


Fig. 2 - Derivati di triangulene (4-7) con carattere diradicalico permanente

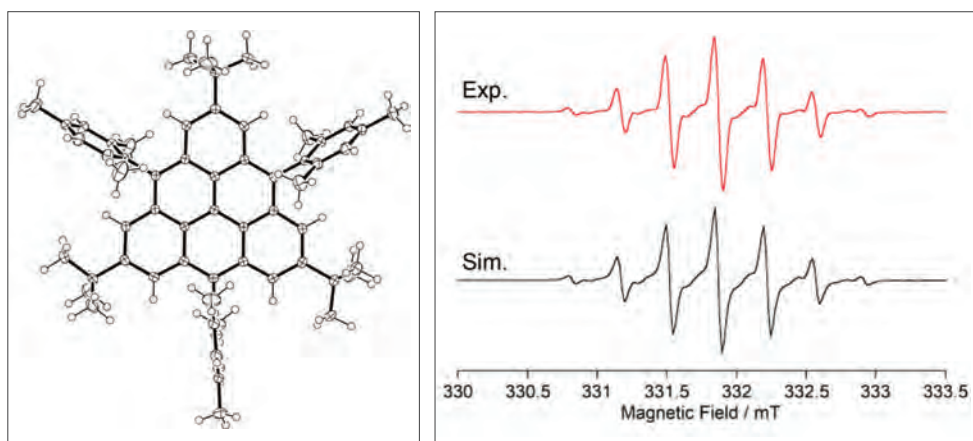


Fig. 3 - Struttura molecolare di **6** e spettro ESR in banda X sperimentale e simulato (riproduzione autorizzata da rif. [10], copyright 2022, American Chemical Society)

sublimazione. Il successivo invio di elettroni della giusta energia attraverso la punta (*tip*) del microscopio ha permesso l'eliminazione puntuale di due atomi di idrogeno e la formazione del triangulene **1**. L'immagine AFM con risoluzione atomica ha messo chiaramente in evidenza la regolarità della molecola [6]. Altre misure hanno confermato che, nonostante la sua natura diradicalica, il triangulene non si lega alla superficie metallica come si poteva supporre, probabilmente perché gli elettroni spaiati sono delocalizzati e risultano indispensabili per preservarne la natura aromatica.

Poiché la regola di Clar prevede che la forma canonica con il maggior numero di sestetti aromatici isolati sia la più stabile, le strutture di risonanza I-III (ciascuna con 9 isomeri) sono le più significative per **1** (Fig. 1b). In tutti i casi è previsto che gli elettroni spaiati siano presenti preferenzialmente sugli atomi di C in posizione α e γ (9 in totale) del perimetro del diradicalo [7]. A una forte delocalizzazione degli spin corrisponde un'ampia delocalizzazio-

ne dei doppi legami C-C (anelli **A** e **B** sostanzialmente uguali) per i quali sono previsti indici di Wiberg leggermente più bassi che nel benzene.

Il triangulene si modifica
Prima ancora che il triangulene fosse ottenuto per manipolazione atomica, diversi tentativi erano stati effettuati per ottenerlo in una forma modificata cineticamente stabile [8, 9]. Il primo tentativo di stabilizzare il diradicalo **1** partendo da **3** aveva portato alla forma trianionica **4** (Fig. 2). Il triosso-triangulene così ottenuto è risultato però altamente instabile se esposto all'aria [8]. Un'altra modificazione riuscita (**5**) era stata ottenuta mediante sostituzione di H nelle posizioni meno sensibili (i 3 carboni β di vertice) per garantire protezione sterica ai carboni più reattivi (carboni α e γ). Tuttavia, il triangulene 2,6,10-tri(*tert*-butil)triangulene (**5**) si è rivelato instabile, e già a 273 K mostrava chiari segni di degradazione dovuta a una probabile reazione di oligomerizzazione [9].

Ma è solo con la sintesi del triangulene **6** nel 2021 (vent'anni dopo la sintesi di **5**) che la stabilizzazione cinetica del triangulene si può considerare una sfida vinta [10]. Il 2,6,10-tri(*tert*-butil)-4,8,12-tri(mesityl)-triangulene è il primo triangulene cristallino stabile, la cui struttura molecolare, elettronica e magnetica è stata indagata con successo. La principale chiave del successo sembra essere l'introduzione dei tre sostituenti mesitilici nella posizione γ , sostituzione che non modifica significativamente la natura elettronica del triangulene ma ne favorisce la stabilizzazione cinetica e la cristallizzazione. Lo studio diffrattometrico di **6** ha permesso di ottenere la prima determinazione strutturale di un

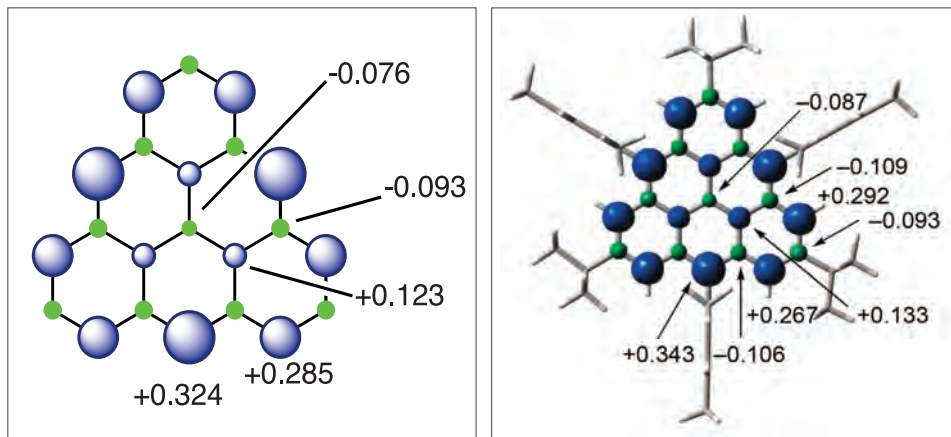


Fig. 4 - Densità di spin totale π ($\rho_\alpha - \rho_\beta$) per lo stato di tripletto di **1** (sinistra) e **6** (destra) calcolata a livello DFT (adattata da rif. [10]). Valori positivi di densità di spin elettronico indicano elettroni π che si trovano nello stato di spin α con $M_s = +1$ (superfici blu), valori negativi riguardano lo stato di spin β con $M_s = -1$ (superfici verdi). Il totale approssima a 2 in entrambi i casi

diradicale nel suo stato fondamentale di tripletto (Fig. 3), confermando le caratteristiche più salienti del triangulene (simmetria, planarità, delocalizzazione). Il core triangulene di **6** ha una simmetria D_{3h} quasi perfetta, con distanze C-C (distanze a-e in Fig. 1b) nel range 139-143 pm. I valori osservati e gli indici di Wiberg calcolati per queste distanze (1,21-1,40) indicano che nel core triangolare non c'è una significativa alternanza di distanze. Il triangulene **6** è stabile a temperatura ambiente in atmosfera inerte (argon) e decompone lentamente se esposto all'aria (è pur sempre un radicale).

Magnetismo nel triangulene

Per avere conferma della natura diradicalica di **6** è stata impiegata la spettroscopia ESR. Lo spettro in banda X mostra un segnale con $g = 2,0025$ (tipico per radicali idrocarburici). Altre informazioni sperimentali confermano uno stato fondamentale di tripletto ($S=1$). Poiché la stabilizzazione dello stato di tripletto di un triangulene rispetto a quello eccitato di singoletto ($S=0$) viene attribuita a una rilevante polarizzazione di spin degli elettroni π , la densità di spin totale è generalmente calcolata includendo gli effetti di tale polarizzazione. I calcoli effettuati

a livello DFT per la specie **6** prevedono una distribuzione (Fig. 4) molto simile a quella anticipata per **1** [7, 9], a dimostrazione che la sostituzione sui carboni β e γ ha un effetto trascurabile sulla struttura elettronica mentre ne determina una migliore stabilizzazione cinetica per effetto sterico. Questa distribuzione supporta la previsione che, come in **1**, i due elettroni del diradicale siano delocalizzati principalmente sul bordo del core triangulene.

Misure SQUID di suscettività magnetica (χ) su **6** indicano la presenza di un accoppiamento magnetico intramolecolare [10]. Infatti, il valore di $\chi_p T$ misurato nell'intervallo 10-300 K (0,88 emu K mol⁻¹) risulta superiore a quello previsto per due elettroni π per molecola magneticamente indipendenti (0,75 emu K mol⁻¹). Mentre da un lato questo indica che in **6** c'è una significativa interazione di scambio tra i due elettroni spaiati nello stato fondamentale di tripletto, altre indicazioni portano a stimare un carattere debolmente antiferromagnetico per l'accoppiamento.

[N]Trianguleni come ferromagneti organici

Idrocarburi policiclici coniugati contenenti anelli con numero pari di atomi di carbonio come il triangulene presentano due soli tipi di C (A e B), di

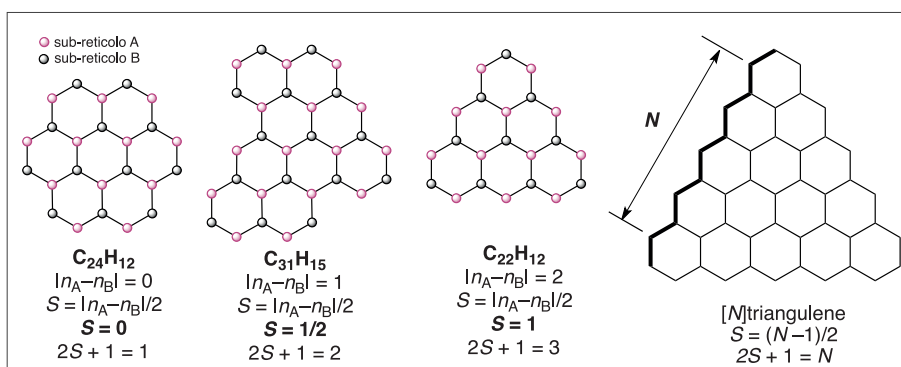


Fig. 5 - Calcolo di S secondo la regola di Ovchinnikov per idrocarburi coniugati policiclici contenenti anelli esagonali fusi di atomi di carbonio

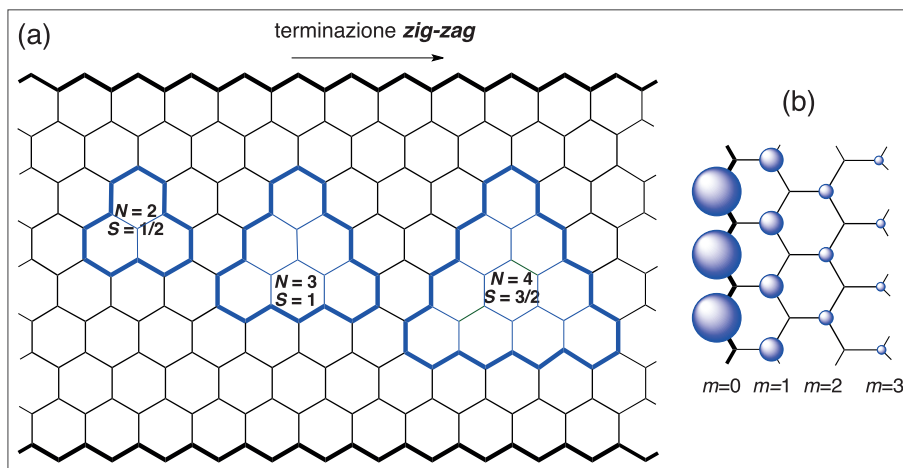


Fig. 6 - a) $[N]$ trianguleni come porzioni di nastro grafenico con terminazioni zig-zag (bordo più spesso); b) *edge-state* in foglio grafenico semi-infinito con bordo a zig-zag: le dimensioni dei cerchi corrispondenti agli atomi di C del sub-reticolo triangolare sono proporzionali alla densità di carica in ciascun punto lungo l' m -esima catena zig-zag procedendo dal bordo verso l'interno (per una descrizione approfondita v. rif. [15])

modo che ciascun atomo della struttura sia circondato da atomi tutti dell'altro tipo (Fig. 5). Strutture come queste - dette alternanti - presentano un indice cromatico pari a due perchè si può utilizzare un colore per ciascun set di C.

Secondo Ovchinnikov [11], il numero quantico di spin totale S è dato dalla differenza nel numero di atomi appartenenti ai due set ($n_A - n_B$). Ne consegue che in una molecola come il coronene ($C_{24}H_{12}$) in cui $n_A = n_B$ gli spin degli elettroni π sono tutti appaiati ($S=0$) in modo da prevederne il diamagnetismo, mentre per una struttura in cui $n_A \neq n_B$ il numero degli spin *up* è sempre ≥ 1 (e quindi $S \geq 1/2$) (Fig. 5). In particolare, per poliradicali a struttura triangolare (idealmente D_{3h}) si prevede una relazione topologica tra il valore di S e le dimensioni (e morfologia) della struttura. Infatti, il valore di S è collegabile al numero di unità esagonali (N) presenti nel lato dello pseudo triangolo equilatero. La Fig. 6 suggerisce, inoltre, che il triangulene non è un caso isolato di molecola triangolare a natura radicalica persistente. Infatti **1** è solo il membro più famoso di una famiglia ideale di molecole triangolari sia più grandi che più piccole (rispetto a **1**) denominate $[N]$ trianguleni o $[n]$ trianguleni. La molteplicità di spin teorica di un generico $[N]$ triangulene risulterà pari a N . Il valore più basso previsto ($N=2$) è quello per il radicale fenalenil $C_{13}H_9$, un monoradical stabilizzato solo nella sua versione sostituita [12].

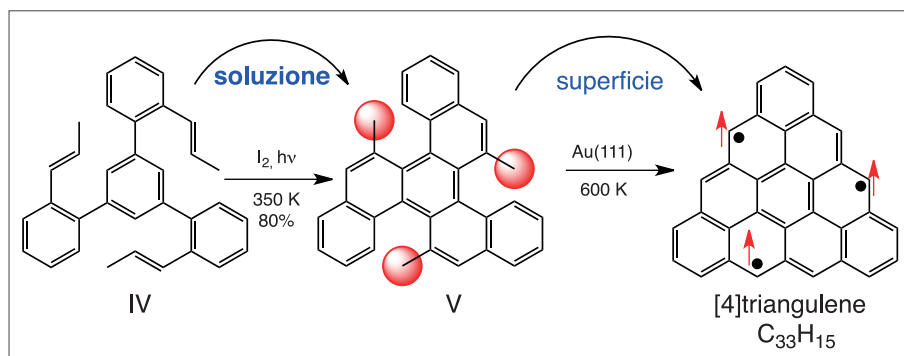
Dunque già a partire dal membro più piccolo, gli $[N]$ trianguleni sono strutture non-Kekulé con stato fondamentale di alto spin (*open shell*) che li candida al ruolo di materiali organici con caratteristiche magnetiche singolari [13].

Nanografene triangolare

L'intuizione che tutti gli $[N]$ trianguleni sono assimilabili a porzioni triangolari *open-shell* di grafene [14], unita alla presenza di *edge-states* [15] accoppiati ferromagneticamente in cui lo spin totale cresce con le dimensioni molecolari del triangulene,

ha fatto immediatamente pensare alla possibilità di sfruttare queste caratteristiche per sviluppare una spintronica molecolare organica basata su quello che è noto come nanografene (NG). Per indicare un nanografene di forma e dimensione topologicamente definita, e mutuando la terminologia usata per indicare i diversi tipi di avvolgimento di fogli grafenici [16], acronimi come TZNGs (triangular zig-zag nanographenes) sono diventati rapidamente sinonimo di $[N]$ trianguleni, cioè grafene triangolare con bordo *zig-zag* (Fig. 6). Ma se è risultato chiaro che, a causa della loro topologia, i trianguleni possiedono caratteristiche elettroniche e magnetiche analoghe a quelle di un particolare tipo di nanografene [17], l'interesse teorico verso questi potenziali ferromagneti organici non ha fatto dimenticare le difficoltà sperimentali nella sintesi e nella caratterizzazione degli stati magnetici a causa dell'elevata instabilità chimica di queste molecole.

È dunque per questo motivo che la preparazione del [3]triangulene nel 2017 [6] ha rappresentato un punto di svolta sperimentale, innescando una serie di successi nella sintesi *bottom-up* di $[N]$ trianguleni estesi che sembra non accennare a esaurirsi. Solo in riferimento agli $[N]$ trianguleni non sostituiti, a partire dal 2019 sono state pubblicate la sintesi del [4]triangulene $C_{33}H_{15}$ [18], del [5]triangulene $C_{46}H_{18}$ [19] e, più recentemente, del [7]triangulene $C_{78}H_{24}$ [20]. La sintesi del [7]triangulene quantum



Schema 1

ring ([7]TQR, C₇₂H₃₆), un triangulene a cui manca la porzione centrale di forma coronenica, ha inaugurato la serie di trianguleni con proprietà di antipunto quantico (QA, *quantum antidot*) [21].

Protocolli di sintesi di [N]trianguleni

La sintesi del [4]triangulene è una tipica sintesi su superficie [22] nella quale la natura metallica ordinata del substrato è un requisito strettamente necessario. I passaggi sintetici più importanti sono la fotociclizzazione (8h, λ = 253 nm) in soluzione dell'intermedio IV (preparato in tre passaggi a partire da 2-bromobenzaldeide e 1,3,5-tribromobenzene commerciali), seguita dalla deposizione di un sub-monostato del derivato V su una superficie metallica relativamente inerte come Au(111). L'annealing completo di V a circa 600 K ha indotto la definitiva ciclodeidrogenazione (Schema 1) con formazione di molecole isolate di [4]triangulene (circa il 20% del totale come da immagini STM). Le molecole risultano regolari e allineate con la superficie metallica del substrato [18].

Lo stesso metodo di superficie è stato applicato con successo nelle sintesi di trianguleni più estesi. In particolare, il [5]triangulene è stato ottenuto sia su una superficie di Cu(111) a 500 K (resa del 60%), che a circa 600 K su Au(111) meno reattivo (5% di resa in prodotto regolare) [19]. In entrambi i casi le immagini STM hanno mostrato che il [5]triangulene è piatto, senza legami con la superficie metallica di Cu(111), e con la natura radicalica prevista (S=2).

Nel caso del più esteso [7]triangulene, la bassa reattività di Au(111) associata alla più elevata reattività del triangulene prodotto ha portato a scegliere

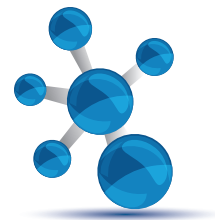
Cu(111) per l'annealing finale e per evitare la successiva formazione di legami C-C tra unità triangolari adiacenti [20]. Tuttavia, le indagini STM sul [7]triangulene/Cu(111) hanno evidenziato una forte interazione tra la superficie metallica e l'ampia superficie del poliradicale organico (costituito da 28 anelli benzenici fusi), determinando un sollevamento della porzione

centrale e conseguente perdita della planarità.

Sebbene la morfologia molecolare degli [N]trianguleni sintetizzati su superficie (N = 3, 4, 5, 7) sia quella desiderata, interazioni troppo forti con il substrato metallico possono modificare le caratteristiche elettroniche/magnetiche dei derivati. Per quanto riguarda il [7]triangulene/Cu(111), sebbene non ci siano prove conclusive della formazione di legami C-Cu, il sollevamento della porzione centrale dell'idrocarburo è chiaramente associato a una modifica elettronica dello stato fondamentale del triangulene. Infatti, mentre i calcoli DFT sul [7]triangulene in fase gassosa prevedono una condizione *open-shell* con S=3 (stato fondamentale di esaradicalico in accordo con la regola di Ovchinnikov), sia i calcoli che le misure mediante spettroscopia e microscopia a scansione per effetto tunnel su [7]triangulene/Cu(111) hanno evidenziato rilevanti effetti di chemisorbimento su Cu(111) con formazione di uno stato fondamentale *closed-shell* di singoletto (S=0) [20].

Questo inconveniente potrebbe avere diversi rimedi, alcuni dei quali vengono già testati.

Anche se al momento non è la strada più seguita, la prima soluzione potrebbe essere quella di trasferire su un supporto isolante il nanografene sintetizzato sul supporto metallico. La seconda possibile soluzione è quella di eliminare la porzione centrale di trianguleni estesi, creando un secondo bordo interno, e modulando il valore di S sulla base della regola di Ovchinnikov. In effetti questo è stato già realizzato nella sintesi dell'antipunto quantico [7]TQR [21], la cui procedura di sintesi è stata progettata per creare una maschera centrale di forma predeterminata nel [7]triangulene. La diversa com-



posizione di [7]TQR rispetto al [7]triangulene non ha tuttavia cambiato la natura di setetto ($S=3$) dello stato fondamentale teorico perchè i due trianguleni possiedono un identico disequilibrio tra i sub-reticoli A e B. La conferma dello stato di spin in [7]TQR/Au(111) è arrivata da calcoli teorici e misure sperimentali [21].

Magnetismo su misura

Esiste una terza possibilità per intervenire nel disegno di trianguleni attraverso la formazione di legami C-C che interessano atomi di carbonio di vertice. Ad esempio, la modifica di un [3]triangulene può avvenire mediante la formazione di dimeri con legame diretto [23]. Per la regola di Ovchinnikov, lo stato fondamentale di un dimero formato da due unità [3]triangulene legate sarà un singoletto ($S=0$) perché complessivamente $n_A=n_B$. La possibilità di ottenere stati fondamentali di alto o basso spin si può creare se lo spaziatore tra i due frammenti di [3]triangulene è un'unità 1, n -fenilene. Per $n=4$ lo stato fondamentale previsto è ancora di singoletto ($S=0$), mentre con spaziatore 1,3-fenilene si torna a uno stato di tripletto ($S=1$) come nel caso del [3]triangulene [23].

Ma se la complessità del nanografene triangolare con bordi zig-zag sembra essere lo sbocco più probabile, la semplicità del triangulene di Clar continua ad attrarre i ricercatori. È molto recente la pubblicazione della sintesi in soluzione del 4,8,12-tri(mesitil)-triangulene (composto **7**, Fig. 2) in cui i tre sostituenti mesitilici nelle posizioni più reattive al centro dei bordi a zig-zag risultano sufficienti a proteggere le altre posizioni del [3]triangulene, e a stabilizzare sia un triangulene monoradicalico che quello diradicalico finale [24].

Conclusioni

La ricerca di nuovi trianguleni con topologia pre-determinata (e magnetismo controllabile) è ormai rivolta in molte direzioni che vanno oltre il tentativo di stabilizzare strutture sempre più ampie [25]. Attraverso la classica metodologia di sintesi su superficie, dai dimeri di [3]trianguleni si è passati alle catene 1-D [26], ai trimeri [27], ai macrocicli a forma di stella [28], per indicare le topologie più simmetriche. Il range di trianguleni comincia ad

allargarsi anche attraverso il doping, in cui atomi diversi dal carbonio (ad es. B [29] o N [29, 30]) vengono introdotti strategicamente nella struttura grafenica o nelle unità di connessione per modificare le proprietà elettroniche.

Accanto all'ottimizzazione delle strategie di sintesi per trianguleni sempre più estesi e con topologie esotiche, lo studio del magnetismo collettivo è altrettanto necessario non solo per interpretare al meglio le osservazioni sperimentali e confermare le previsioni [26, 28], ma anche per escludere interazioni con i supporti metallici che potrebbero modificarne le proprietà molecolari desiderate. Il compito è particolarmente impegnativo, e i prossimi mesi e anni vedranno sicuramente progressi significativi in questa direzione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Solà, *Front. Chem.*, October 2013, **1**, article 22, DOI: <https://doi.org/10.3389/fchem.2013.00022>
- [2] P. Ball, *Nature*, 2017, **542**, 284.
- [3] E. Clar, *Aromatische Kohlenwasserstoffe*, Springer-Verlag, Berlino, Germania, 1941, 2nd Ed., 1952.
- [4] E. Clar, D.G. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2667.
- [5] C.J. Holt, K.J. Wentworth, R.P. Johnson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 15793.
- [6] N. Pavliček, *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, 2017, **12**, 308.
- [7] M.J. Bearpark, M.A. Robb *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1994, **217**, 513.
- [8] G. Allinson, R.J. Bushby *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 2062.
- [9] J. Inoue, K. Fukui *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 12702.
- [10] S. Arikawa, A. Shimizu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 19599.
- [11] A.A. Ovchinnikov, *Theoret. Chim. Acta*, 1978, **47**, 297.
- [12] K. Goto, T. Kubo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1619.
- [13] Y. Morita, S. Nishida *et al.*, *Nat. Mater.*, 2011, **10**, 947.
- [14] Y. Morita, S. Suzuki *et al.*, *Nat. Chem.*, 2011, **3**, 197.

- [15] K. Nakada *et al.*, *Phys. Rev. B*, 1996, **54**, 17954.
- [16] F. Neve, Carbonio. Storia di un Materiale del Futuro, Aracne Editrice, 2011.
- [17] J. Liu, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 23386.
- [18] S. Mishra, D. Beyer *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 10621.
- [19] J. Su, M. Telychko *et al.*, *Sci. Adv.*, 2019, **5**, eaav7717.
- [20] S. Mishra, K. Xu *et al.*, *Nanoscale*, 2021, **13**, 1624
- [21] J. Su, W. Fan *et al.*, *Nano Lett.*, 2021, **21**, 861.
- [22] S. Clair, D.G. de Oteyza, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 4717.
- [23] S. Mishra, D. Beyer *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 12041.
- [24] L. Valenta, M. Mayländer *et al.*, *Chem. Commun.*, 2022, **58**, 3019.
- [25] J. Su, M. Telychko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 7658.
- [26] S. Mishra, G. Catarina *et al.*, *Nature*, 2021, **598**, 287.
- [27] S. Cheng, Z. Xue *et al.*, *Nat. Commun.*, 2022, **13**, 1705.
- [28] J. Hieulle, S. Castro *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 25224.
- [29] M.E. Sandoval-Salinas, A. Carreras, D. Casanova, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 9069.
- [30] T. Wang, A. Berdonces-Layunta *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**, 4522.

Tailor-Made Open-Shell Graphene Fragments

[N]Triangulenes, a rapidly growing family of all-carbon ferromagnets, are either a stand-alone suite of triangular polycyclic aromatic hydrocarbons with high-spin ground states like the iconic Clar's [3]triangulene, and made-to-order, H-terminated nanographene fragments with zig-zag profile and magnetic edges. Current interest is devoted to the planned exploitation of their properties for spintronics.



We care about
your samples

One drop at a time.



SAMPLE PREPARATION

GVS Filter Technology offers a range of disposable syringe filter devices designed to provide fast and efficient filtration of aqueous and organic solutions. Try our solutions for critical conditions such as SEPARA for smaller samples and ABLUO SUPREME for heavily contaminated with particulates and hard-to-filter samples.



WWW.GVS.COM

Making

Pharmaceuticals

28-29 marzo
2023

NH Centro Congressi Milano
ESPOSIZIONE & CONFERENZA

Prenota
uno Stand

Diventa un Espositore

Prenota il tuo stand e richiedi maggiori informazioni

Media Partners:

ABOUTPHARMA
AND MEDICAL DEVICES

chimica oggi
CHEMISTRY TODAY

CEC
L'INTEGRATORE NUTRIZIONALE

Chimica-Industria online

EPR

DRUG DISCOVERY
TODAY

INDUSTRY
CHEMISTRY

LAB
WORLD

Con il supporto di:

ASSICC
ASSOCIAZIONE
ITALIANA
COMMERCIO
CHIMICO

Organizzato da:

Step
Exhibitions

www.makingpharma.it

jean-marclavezzi@step-exhibitions.com

+44 (0)1892 518877



Marco Taddia

Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica
marco.taddia@unibo.it

PASTEUR, DAGLI ATOMI AI MICROBI

Ricorre quest'anno il bicentenario della nascita dello scienziato francese Louis Pasteur (1822-1895), chimico di formazione e poi microbiologo, i cui studi ebbero vasta risonanza in campo alimentare, agricolo e medico, pur tra accese rivalità e alcune polemiche.

È noto che i nostri cugini francesi coltivano la memoria storica del passato con un impegno singolare che, talvolta, rischia di sconfinare in un'esibizione di *grandeur*. Esiste a tal proposito un'istituzione di alto livello (*France Mémoire*) che redige annualmente un calendario degli anniversari che hanno contrassegnato la storia del Paese e ne divulga la conoscenza storica. Il bicentenario di Pasteur ne fa logicamente parte. Come ci si poteva aspettare, l'Istituto da lui fondato nel 1887, e che ancor oggi ne porta il nome, si è mobilitato alla grande, con il concorso di università, grandi *écoles* e accademie, per festeggiare il bicentenario della nascita del fondatore. Il programma include una serie di eventi di notevole rilevanza, il cui elenco si trova qui (<https://www.pasteur2022.fr/tout-agenda>). Ricordiamo che l'Istituto Pasteur (<https://www.pasteur.fr/en/institut-pasteur/institut-pasteur-throughout-world/pasteur-network>) non è carente di mezzi essendo un vero e proprio gigante, con sedi sparse in 25 nazioni dei cinque continenti, che fungono da presidio contro l'emergere delle malattie infettive. Già da questa impresa possiamo immaginare che stiamo parlando di uno scienziato di valore, seppure discusso sul piano dell'etica scientifica [1, 2].

Nacque nel 1822 a Dole e trascorse la fanciullezza ad Arbois. Nel 1840 conseguì il baccalauréat en arts a Besançon e due anni dopo quello in scienze. Fece poi domanda per l'École Normale Supérieure e vi fu ammesso tre anni dopo. Nel 1847 conseguì il PhD in



scienze e l'anno dopo accettò una cattedra di fisica al liceo di Digione. Qui trascorse circa un anno e nel 1848 lo ritroviamo professore di chimica a Strasburgo. Le diverse posizioni che occupò successivamente sono sintomatiche dell'ecclettismo di Pasteur che, peraltro, ad esse associò la conversione dalla chimica alla microbiologia. È del 1854 il trasferimento a Lille per ricoprire la cattedra di chimica alla Facoltà di Scienze di cui divenne anche Preside. Tre anni dopo lasciò Lille per ritornare a Parigi, all'École Normale Supérieure in posizione dirigenziale. Nel 1862 fu eletto all'Académie des Sciences e divenne professore di geologia, fisica e chimica all'École des Beaux-Arts. Nel 1867 lasciò la posizione amministrativa all'École Normale e passò alla Sorbona, sulla cattedra di chimica. Cinque anni dopo fu associato all'Académie de Médecine. La sua fama intanto cresceva e in occasione del 70° compleanno furono organizzati solenni festeggiamenti alla Sorbona. Purtroppo però la sua salute si deteriorò anche a causa di una paralisi e la morte lo colse a Parigi nel 1895.

Il suo principale contributo alla chimica risale agli anni di Strasburgo e riguarda la scoperta della chiralità nonché l'attività ottica degli stereoisomeri. Ne hanno parlato recentemente Benedek e Caglioti (<https://www.scienzainrete.it/articolo/pasteur-allo-specchio-scoperta-della-chiralita-C3%A0/giorgio-benedek-giuseppe-caglioti/2022-04-18>) sottolineando che 'Pasteur ci ha insegnato che la vita è omochirale'. Come ricordato



da altri, Pasteur era ancora studente dell'École Normale quando la sua perspicacia e un po' di fortuna lo portarono a soffermarsi su un fatto curioso. Vide che il sale sodico-ammoniacale dell'acido *paratartarico*, una forma chimicamente indistinguibile dal comune acido tartarico, eccetto che le sue soluzioni non erano otticamente attive, cristallizzava dando miscele di forme speculari enantiomorfe. Le separò pazientemente a mano e vide che le loro soluzioni acquose erano otticamente attive ma ruotavano il piano della luce polarizzata in verso opposto. Il fenomeno venne descritto



Fig. 1 - Inoculazione del vaccino antirabbia a Jean-Baptiste Jupille, sotto la supervisione di Pasteur (ottobre 1885)

sui *Comptes Rendus* (1848) [3]. A questo *Mémoire* ne seguì un altro, sullo stesso giornale, alcuni anni dopo (1857) dedicato agli alcoli amilici. Naturalmente, come succede ordinariamente in campo scientifico, il terreno su cui era nata la scoperta annunciata da Pasteur all'Académie il 22 maggio 1848 era stato preparato da altri. This [4] ci ricorda: René Just Haüy, Louis-Joseph Gay-Lussac, Carl Scheele, Kestner, François Arago, Eilhard Mitscherlich, Biot e Laurent. Tra l'altro, proprio Auguste Laurent (1807-1853) era stato il suo tutore nel laboratorio di Antoine - Jérôme Balard (1802-1876), il chimico cui si deve la scoperta e l'isolamento del bromo. Il passaggio dalle ricerche di cristallografia agli studi relativi alla fermentazione si intravede alla fine del 1849 quando Biot informò Pasteur che dalla fermentazione della fecola di patate si formava 'alcol amilico' otticamente attivo. La conversione si compì definitivamente a Lille, laddove Pasteur ebbe modo di interagire con le industrie locali. Nell'agosto 1857 tenne una conferenza alla Société des Sciences di Lille sul tema 'Lactate fermentation' che nonostante il titolo 'dimesso' ha valore storico perché introdusse la teoria dei 'germi' e trattò il ruolo specifico dei microorganismi nei processi metabolici [5]. I suoi critici discussero a lungo se le idee di Pasteur erano maturate sulla base dell'evidenza sperimentale oppure se lui avesse deciso a priori quale dovessero essere i risultati e poi avesse proceduto a ricercarli. Bisogna tener conto del fatto che la teoria di Pasteur sulla fermentazione era in contrasto con quella di Liebig, il quale sosteneva che era un processo di decomposizione, probabilmente avviata

dai lieviti. Lo studio dei microorganismi segnò il passaggio definitivo di Pasteur dalla chimica alla biologia, anzi possiamo dire che a lui si deve la nascita della moderna microbiologia. Le prime ricerche che lo portarono a interessarsi delle infezioni e delle malattie infettive furono quelle che gli commissionò il Dipartimento dell'Agricoltura, preoccupato delle malattie che colpivano i bachi da seta e che rischiavano di mettere in crisi l'industria della seta. Dai bachi passò poi ai polli, colpiti anch'essi da una malattia che impensieriva gli allevatori: il colera. All'estate del 1881 risalgono i tentativi di vaccinazione

di questi animali mediante inoculazione del *Cholera bacilli*. Pasteur riconobbe, a tal proposito, che i suoi risultati erano simili a quelli di Edward Jenner (1749-1823), padre dell'immunizzazione, ottenuti ottant'anni prima. Dai polli alle pecore per combattere l'antrace, l'azione di Pasteur a favore dell'economia del suo Paese non si arrestò. Infine affrontò un altro tema spinoso, quello della rabbia. I risultati ottenuti per sconfiggere la malattia con un trattamento preventivo (Fig. 1), pur tra polemiche e controversie, gli diedero grande fama anche all'estero e lo trasformarono in una sorta di eroe nazionale. A questo punto però è giusto ricordare che l'etica scientifica di Pasteur ha subito nel corso degli anni non poche critiche, suscitando accese controversie. Basti ricordare, ad esempio, quella con il tedesco Robert Koch (1843-1910), ormai argomento da *fiction* (<https://www.youtube.com/watch?v=AJByE5jO6Ys>) e, ancor prima, a proposito della fermentazione, quella con il connazionale Antoine Béchamp (1816-1908) [5]. Di queste vicende si parlerà più a fondo, se possibile, in altra occasione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] B. Lee Ligon, *Seminars in Pediatric Infectious Diseases*, 2002, **13**(2), 134.
- [2] G.L. Geison, *The Private Science of Louis Pasteur*, Princeton University Press, 2016.
- [3] L. Pasteur, *Comptes Rendus Acad. Sci.*, 1848, **26**, 535.
- [4] H. This, *Comptes Rendus Chimie*, 2022, **25**, 237.
- [5] K.L. Manchester, *S. Afr. J. Sci.*, 2007, **103**(9-10), 377.



a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

Dipartimento di Chimica
Università di Milano
silvia.cauteruccio@unimi.it
monica.civera@unimi.it

L'interazione tra eparina e proteina spike di SARS-CoV-19

Durante la recente pandemia, l'uso di anticoagulanti, come l'eparina, ha ridotto la mortalità dei pazienti COVID-19 durante il ricovero. Oltre ad avere un'azione antinfiammatoria e ovviamente anticoagulante, l'ipotesi è che l'eparina possa avere un effetto antivirale dipendente dall'interazione con la spike (S) del virus. È noto come questa proteina legandosi al recettore ACE2 presente sulla superficie delle cellule umane, permetta la fusione della membrana virale e cellulare, dando inizio dell'infezione. L'interazione spike-ACE2 è facilitata da glicoproteine presenti sulla cellula e formate da catene anioniche di eparan solfato (HSPGs) capaci di legarsi alle regioni cariche positivamente della spike [T.M. Clausen *et al.*, *Cell*, 2020, **183**, 1043]. L'ipotesi del meccanismo di azione dell'eparina è basata su una competizione con HSPGs. La proteina S sulla superficie del virus è in una conformazione 'chiusa' o inattiva formata da due subunità S1 ed S2 e da una giunzione S1/S2 ricca di residui basici. Una proteasi umana, la furina, riconosce i residui carichi della regione S1/S2 e, tagliando la proteina, la attiva inducendo un cambio conformazionale che espone il dominio RBD al riconoscimento con ACE2.

L'eparina sembra legarsi al dominio RBD della spike in un sito carico positivamente adiacente e non sovrapposto a quello di ACE2. Il sito è disponibile quando la proteina S è nella conformazione aperta ed il legame tra la spike, ACE2 ed eparina sembra possa avvenire simultaneamente. Nella conformazione chiusa la spike può legare l'eparina, ma con minore affinità visto che il sito dell'RBD è parzialmente occluso. Sperimentalmente è stato osservato come la tipologia, la lunghezza della catena ed il numero di

gruppi solfato influiscano sulla capacità dell'eparina di legarsi alla spike.

In questo lavoro gli autori [X. Wang *et al.*, *J. Chem. Inf. Model.*, 2022, **62**, 656] hanno generato un modello dell'interazione tra una molecola di eparina (formata da otto unità) e la spike utilizzando il software di docking Vina-Carb, specifico per i carboidrati. Il docking è stato fatto nella tasca del dominio RBD della spike a partire dal complesso spike-ACE2. L'oligosaccaride assume una conformazione 'U-shaped' planare per ottimizzare le interazioni con i gruppi carichi positivamente del sito di legame. Dall'analisi delle simulazioni di dinamica molecolare si osserva, inoltre, che il legame con l'eparina influenza la dinamica di un loop coinvolto nell'interazione con ACE2.

In questo lavoro [G. Paiardi *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 2022, **298**(2), 101507], gli autori applicano un protocollo di calcoli di docking e dinamica molecolare per studiare l'interazione tra l'eparina (formata da 31 monosaccaridi) e il trimero della spike con tutte le catene nella conformazione chiusa ed con un monomero nella conformazione aperta.

Oltre al sito nel dominio RBD, gli autori localizzano

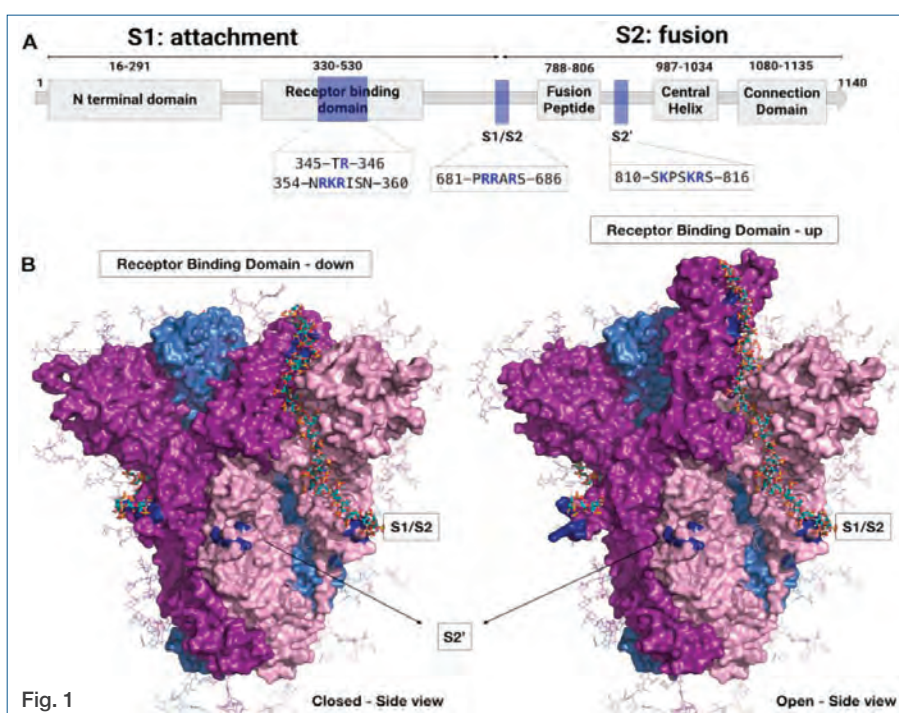
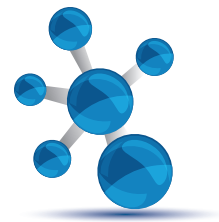


Fig. 1



un altro possibile sito di legame per l'eparina nella regione carica positivamente del dominio S1/S2. L'eparina si lega a cavallo tra il sito S1/S2 di un monomero e il sito RBD di un monomero adiacente (Fig. 1). Quando l'eparina è legata allo stato chiuso della *spike*, il trimero è stabilizzato e non si osserva l'apertura del dominio RBD, nel caso della conformazione aperta, si osserva una rotazione del dominio RBD che potrebbe alterare il riconoscimento con ACE2.

Inoltre l'eparina, legandosi alla regione S1/S2, sembrerebbe nascondere il sito di riconoscimento della furina, impendendo la scissione della *spike* e, di conseguenza, la sua attivazione.

Cyrene™: una valida alternativa ai comuni solventi aprotici dipolari

La ricerca di solventi biocompatibili rappresenta un obiettivo molto importante nell'ambito della chimica verde al fine di sostituire solventi nocivi, cancerogeni e tossici, e rendere quindi i processi chimici più sostenibili.

Numerosi solventi sono infatti altamente tossici e provengono a loro volta da prodotti petrolchimici, e, in particolare, i solventi aprotici dipolari come la dimetilformammide (DMF) e l'*N*-metil-2-pirrolidone (NMP) sono soggetti a continue restrizioni a causa della loro tossicità. A partire dal maggio 2020, ad esempio, l'UE ha imposto rigorose condizioni di utilizzo per l'NMP sia ai fini della sicurezza dei dipendenti sia in termini di sostenibilità ambientale, vietando di fatto l'impiego di prodotti di consumo contenenti quantità di NMP superiori allo 0,3%.

Nel Regolamento UE 2021/2030, pubblicato nel novembre 2021, sono state invece inserite ulteriori restrizioni per l'impiego della DMF (modifiche allegato XVII del REACH, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32021R2030&from=EN>).

I solventi a base di carboidrati non alimentari, come il diidrolevogluosenone (nome commerciale Cyrene), rappresentano una delle alternative più sicure e biocompatibili per DMF e NMP.

Cyrene™ è un solvente a bassa tossicità, biodegradabile, biocompatibile e riciclabile, che ripro-

duce efficacemente le proprietà solubilizzanti della DMF e dell'NMP e può essere utilizzato in reazioni condotte in un ampio intervallo di temperature avendo un elevato punto di ebollizione (227 °C).

La sua produzione non si basa su materie prime fossili derivanti dal petrolio, ma si ottiene dalla cellulosa mediante un processo a due passaggi, che prevede la pirolisi della cellulosa e successiva riduzione dell'intermedio levogluosenone (LGO, Fig. 2). Cyrene™ è stato impiegato con successo come solvente in numerosi ambiti, che spaziano dalla sintesi organica, alla biocatalisi e alla chimica dei materiali (sintesi di MOF, polimerizzazioni e preparazione di membrane) [N.A. Stini, *Green Chem.*, 2022, **24**, 6435]. L'elevata viscosità di Cyrene™ (14,5 cP), decisamente più alta rispetto a quella di DMF (0,94 cP) e NMP (1,7 cP), se da un lato può favorire alcune applicazioni nell'ambito dei materiali e della sintesi in fase solida, in molte altre reazioni rappresenta una limitazione soprattutto per processi condotti su larga scala. Con l'obiettivo di diminuire la viscosità di Cyrene™ il gruppo di ricerca della Sigma-Aldrich di Milwaukee [C. Sullivan, *Green Chem.*, 2022, DOI: [10.1039/d2gc01911f](https://doi.org/10.1039/d2gc01911f)] ha messo a punto delle miscele formate da Cyrene™ e altri solventi organici (γ -valerolattone, 2-metil-tetraidrofurano e acetonitrile), che presentano valori di viscosità decisamente più bassi (<5 cP). Tali miscele, stabili per lungo tempo a temperature fino a 40 °C, si sono dimostrate delle valide alternative in termini di efficienza rispetto a DMF, NMP e Cyrene™ puro, su un diverso numero di reazioni (coupling di Suzuki e Sonogashira, reazioni S_NAr e di *N*-alchilazione, formazione di legami ammidici mediati da HATU). La miscela Cyrene™/2-MeTHF è stata utilizzata con successo anche su reazioni a partire da 50 g di substrati di partenza in 200 mL di solvente.

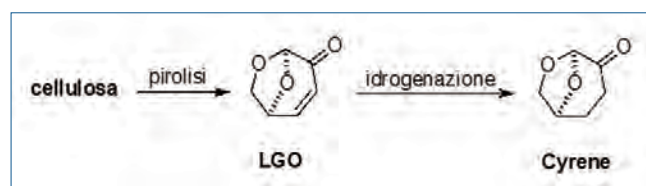


Fig. 2 - Sintesi del Cyrene



INQUADRARE L'INCENERIMENTO DELLA PLASTICA



L'OCSE ha pubblicato il 22 febbraio 2022 un nuovo importante rapporto sulla produzione, l'uso e lo smaltimento della plastica a livello globale. Il rapporto è intitolato **"The Global Plastics Outlook"** ed utilizza dati a livello globale, nazionale e settoriale.

Il risultato principale del rapporto è che la crescita della popolazione e del reddito disponibile ha portato al raddoppio della produzione di materie plastiche fino a 460 milioni di tonnellate (Mt) nel 2019, una crescita che ha superato quella economica di quasi il 40%!

La plastica si mostra oggi come il vero materiale della globalizzazione (come è stato l'acciaio per la crescita postbellica). Questo ha comportato un enorme effetto ambientale essenzialmente perché l'attuale ciclo di vita della plastica non è assolutamente circolare. Infatti, mentre la produzione annuale di materie plastiche è raddoppiata il volume dei rifiuti di plastica è più che raddoppiato in quel lasso di tempo, da 156 Mt nel 2000 a 353 Mt nel 2019.

Ma, solo il 9% di tutti i rifiuti di plastica viene riciclato mentre il 19% è incenerito e quasi il 50% inviato in discarica. Il restante 22% è stato smaltito in *"discariche incontrollate, bruciato in fosse aperte o fuoriuscito nell'ambiente"*.

D'altronde il medesimo rapporto dell'OCSE rileva che la produzione globale di plastica ottenuta da riciclaggio è più che quadruplicata negli ultimi due decenni. Anche qui c'è un *ma* perché questa quota rappresenta solo il 6% della materia prima totale. Altro problema, quasi mai discusso, è che le materie plastiche hanno una durata *di uso* relativamente breve, tendono ad essere usa-e-getta. È facile trovare dati sull'emivita della plastica dopo essere stata dismessa ma molto meno di durata *prima* di venire dismessa.

Su questo punto il rapporto rileva che quasi i due terzi di tutti i rifiuti di plastica provengono da ap-

plicazioni con una durata inferiore a cinque anni. Questa stima include gli imballaggi, che rappresentano il 40% di questo totale, i prodotti di consumo (12%) e i tessuti (11%). I tessuti hanno, poi, specifici problemi di circolarità.

Il sito **EDIE**, espressione dell'industria inglese del riciclo, conclude dal rapporto che *«Le industrie che dipendono dal tessile, come la moda e gli articoli per la casa, hanno accelerato la produzione e aumentato le miscele di materiali difficili da riciclare a tassi che hanno superato lo sviluppo di sistemi di riutilizzo e tecnologie di riciclaggio. Secondo la Ellen MacArthur Foundation, solo l'1% dei tessuti prodotti ogni anno per la moda viene riciclato con successo in una vera moda a "ciclo chiuso". Il 73%, nel frattempo, viene bruciato o collocato in discarica»*.

La scelta dei termovalorizzatori-inceneritori diventa a questo punto attrattiva e, in alcuni casi, è diventata addirittura argomento di scontro politico, come da noi nella campagna elettorale appena conclusa, perfino causa di crisi di governo; questa scelta così attraente agli occhi di parecchi di noi e anche di una parte del pubblico deve fare i conti con i fatti seguenti:

- 1) la "termovalorizzazione" recupera solo una fetta dell'energia dei rifiuti, prima di tutto perché non tutti i rifiuti secchi sono bruciabili, poi perché quelli più adatti, ossia le plastiche, hanno un contenuto medio di "energia incorporata" per la loro produzione più che doppia di quella ricavabile dalla loro combustione; e questa quota si riduce ancor più se si trasforma il calore in elettricità, arrivando in tal caso a meno di un quarto, dunque sarebbe meglio chiamarli termo-*dis*-valorizzatori;
- 2) l'incenerimento produce significative quantità di ceneri e fumi (20-35% della massa originale) che, seppur più densi dei rifiuti di partenza, sono almeno in parte (attorno ad un 20-30% della loro





massa finale) non gestibili se non in discariche per rifiuti tossici, dunque le discariche non solo rimangono ma diventano più impegnative dal punto di vista tecnico;

3) è certamente vero che un buon inceneritore, moderno e ben gestito, emette sostanze tossiche in quantità molto ridotte e compatibili con l'ambiente, come dimostrano molti esempi virtuosi di gestione anche italiana (si pensi ad Acerra); le prove sono ormai inconfutabili sia chimiche che biologiche (come le api di Acerra, v. immagine sopra). Ma, c'è un ma: nessun inceneritore al mondo evita di emettere gas climalteranti come la CO_2 , in rapporto di circa 3 t ogni tonnellata di rifiuti. Si potrebbe intercettarli e stocarli, ma è troppo costoso. Ne segue che gli incenerito-

ri sono impianti, se non inquinanti, fortemente climalteranti e, vista la scarsa durata in uso del loro combustibile (come abbiamo visto sopra), se ne deduce che ha fatto bene l'UE fin dal 2018 a sconsigliarne l'uso dominante per smaltire i rifiuti, considerandoli solo appena meglio delle discariche; l'UE ha indicato che ci sono zone dell'Europa dove non se ne devono più costruire ed in genere ne ha sconsigliato la costruzione; queste decisioni hanno comportato per quello famoso di Copenaghen la necessità di **rinunciare al titolo di prima capitale ad emissioni zero**;

4) la legge del profitto che domina la vita economica delle nostre società capitalistiche si configura, infine, come da mettere in pattumiera (se non in inceneritore!), per un motivo puramente economico: perché gli inceneritori, anche nati con le migliori intenzioni, non possono sottrarsi alla necessità di fare profitti e, dunque, anche chi parte con le migliori intenzioni come a Copenaghen (bruciare solo i pochi rifiuti di una zona limitata), viene obbligato dai fatti a cambiare progetto. I rifiuti in un Paese virtuoso diminuiscono, una scelta fatta da tempo in Danimarca, e, quindi, occorre trovare fuori zona, perfino in altri Paesi, il combustibile (cioè i rifiuti) adatto o cambiare perfino combustibile (cambiare tipologia di rifiuti), adattarsi a queste modifiche con effetti negativi sia sul funzionamento che sui costi dell'impianto.

Conclusione? La plastica deve essere usata solo a condizione di poter essere riciclata molte volte, deve essere progettata per essere riciclata, questo è il compito dei chimici di oggi e di domani; altre strade non ci sono, se vogliamo conservare un ambiente sano e guarire quel che abbiamo fatto ammalare. Nel frattempo come chimici occorre anche adeguare sempre più le operazioni di filtraggio, ma come cittadini dobbiamo anche opporci ad ogni inutile allargamento della platea degli inceneritori; ne va della vita nostra e dei nostri figli e dell'ambiente come lo conosciamo.



Società Chimica Italiana

La *Società Chimica Italiana*, fondata nel 1909 ed eretta in Ente Morale con R.D. n. 480/1926, è un'associazione scientifica che annovera quasi quattromila iscritti. I Soci svolgono la loro attività nelle università e negli enti di ricerca, nelle scuole, nelle industrie, nei laboratori pubblici e privati di ricerca e controllo, nella libera professione. Essi sono uniti, oltre che dall'interesse per la scienza chimica, dalla volontà di contribuire alla crescita culturale ed economica della comunità nazionale, al miglioramento della qualità della vita dell'uomo e alla tutela dell'ambiente.

La *Società Chimica Italiana* ha lo scopo di promuovere lo studio ed il progresso della Chimica e delle sue applicazioni. Per raggiungere questi scopi, e con esclusione del fine di lucro, la *Società Chimica Italiana* promuove, anche mediante i suoi Organi Periferici (Sezioni, Divisioni, Gruppi Interdivisionali), pubblicazioni, studi, indagini, manifestazioni. Le Sezioni perseguono a livello regionale gli scopi della Società. Le Divisioni riuniscono Soci che seguono un comune indirizzo scientifico e di ricerca. I Gruppi Interdivisionali raggruppano i Soci interessati a specifiche tematiche interdisciplinari.

La Società organizza numerosi convegni, corsi, scuole e seminari sia a livello nazionale che internazionale. Per divulgare i principi della scienza chimica nella scuola secondaria superiore organizza annualmente i *Giochi della Chimica*, una competizione che consente ai giovani di mettere alla prova le proprie conoscenze in questo campo e che seleziona la squadra nazionale per le *Olimpiadi Internazionali della Chimica*.

Rilevante è l'attività editoriale con la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale. Organo ufficiale della Società è la rivista *La Chimica e l'Industria*.

Nuova iscrizione

Per la prima iscrizione il Candidato Socio deve essere presentato, come da Regolamento, da due Soci che a loro volta devono essere in regola con l'iscrizione. I Soci Junior (nati nel 1987 o successivi) laureati con 110/110 e lode (Laurea magistrale e Magistrale a ciclo unico) hanno diritto all'iscrizione gratuita e possono aderire - senza quota addizionale - a due Gruppi Interdivisionali.

Contatti

Sede Centrale

Viale Liegi 48c - 00198 Roma (Italia)
Tel +39 06 8549691/8553968
Fax +39 06 8548734

Ufficio Soci Sig.ra Paola Fontanarosa

E-mail: ufficiosoci@soc.chim.it

Segreteria Generale Dott.ssa Barbara Spadoni

E-mail: segreteria@soc.chim.it

Amministrazione Rag. Simone Fanfoni

E-mail: simone.fanfoni@soc.chim.it

Supporto Utenti

Tutte le segnalazioni relative a malfunzionamenti del sito vanno indirizzate a webmaster@soc.chim.it

Se entro 24 ore la segnalazione non riceve risposta dal webmaster si prega di reindirizzare la segnalazione al coordinatore WEB giorgio.cevasco@unige.it

Redazione "*La Chimica e l'Industria*"

Organo ufficiale della Società Chimica Italiana

Anna Simonini

P.le R. Morandi, 2 - 20121 Milano

Tel. +39 345 0478088

E-mail: anna.simonini@soc.chim.it