



# La Chimica e l'Industria online

 Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

2021

2



**Innovazioni in agricoltura  
Premi a giovani ricercatori SCI**

# Il Laboratorio del Gruppo Hera punta sulla resilienza

Adattare la propria risposta analitica alla **continua evoluzione dei contaminanti chimici e biologici** e all'**impatto che possono avere sulla nostra salute**: è questa la **sfida accolta dai Laboratori Heratech**, società del Gruppo Hera che si occupa di gestire lavori richiesti da clienti per servizi a rete, della progettazione e realizzazione di impianti e reti e di attività tecniche a elevata specializzazione. La risposta è basata sulla **resilienza**, ovvero sulla **capacità di ottimizzare e industrializzare i propri processi analitici**.



Per saperne di più





# AGRICOLTURA E CHIMICA: UN'ALLEANZA IN CONTINUA EVOLUZIONE

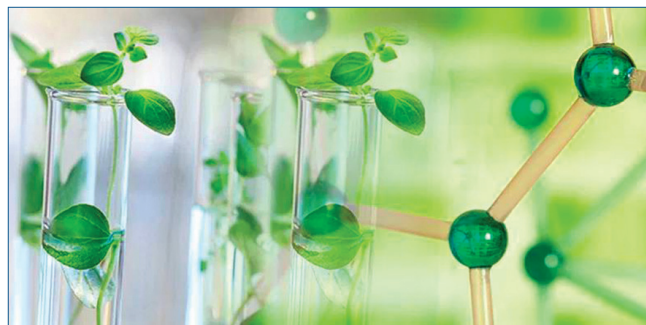


**N**ell'*annus horribilis* 2020, la produzione agricola ha dimostrato di poter resistere meglio di altri settori agli effetti nefasti della pandemia globale. Il comparto del consumo domestico di prodotti agroalimentari nazionali ha segnato persino una netta crescita positiva (+7,4%, fonte ISMEA) data dal fatto che, sebbene le esportazioni verso i mercati abituali esteri avessero sofferto delle pesanti limitazioni nei trasporti, soprattutto nella prima metà dell'anno, il consumatore italiano, segregato in casa dalle restrizioni governative, avesse preferito un prodotto di elevata qualità, legato al territorio e coltivato con metodi più rispettosi dell'ambiente. I grandi stravolgimenti socio-economici apportati dall'emergenza sanitaria ancora in corso ha, dunque, accelerato una tendenza che già si stava osservando negli ultimi anni. Una produzione agroalimentare più responsabile e sostenibile può essere competitiva e imporsi sui mercati nazionali ed esteri, superando anche le sfide della globalizzazione e della produzione di massa, che invece viene spesso condotta con scarsa attenzione all'ambiente e alla salute dei consumatori finali. Caso emblematico di questa tendenza è la costante crescita del mercato dei prodotti italiani coltivati secondo i disciplinari del biologico: il consumo è stato in costante aumento, totalizzando un +180% dal 2010 ad oggi (fonte MIPAAF).

Per perseguire questi obiettivi, tra Chimica e Agricoltura esiste un profondo legame ormai da diversi decenni. Eppure, ancora oggi, la Chimica può imparare molto dall'Agricoltura e viceversa.

D'altra parte, quando Catone nel *De agri cultura liber* raccomandava già nel II secolo a.C. di impiegare le morchie dell'olio di oliva come antiparassitario da spargere alla base delle piante da frutto, non rappresentava l'antesignano dell'uso di sostanze polifenoliche bioattive contro specie dannose per le coltivazioni? Oppure, le antiche pratiche di sovescio o di impiego di deiezioni di particolari animali, come fertilizzanti per le colture, non denotano una conoscenza, empirica ma oculata, delle proprietà nutrienti e stimolanti per i terreni di alcune sostanze che, generate come scarto in una parte dell'unità poderale, acquistano valore come risorsa e principio attivo funzionale, quando vengono applicate in altre parti dell'azienda stessa? Queste pratiche sono i fondamenti di quella circolarità economica e produttiva che il mondo agricolo del passato ben conosceva, seppur limitate al microcosmo della singola fattoria, e che noi oggi cerchiamo di portare a un livello superiore, traslandolo nei concetti di economia circolare e produzione sostenibile su scala globale.

È vero però anche il contrario: la Chimica odierna può fornire nuovi strumenti utili per una Agricoltura sempre più rispettosa dell'ambiente, eticamente corretta nei confronti dei produttori e attenta al be-



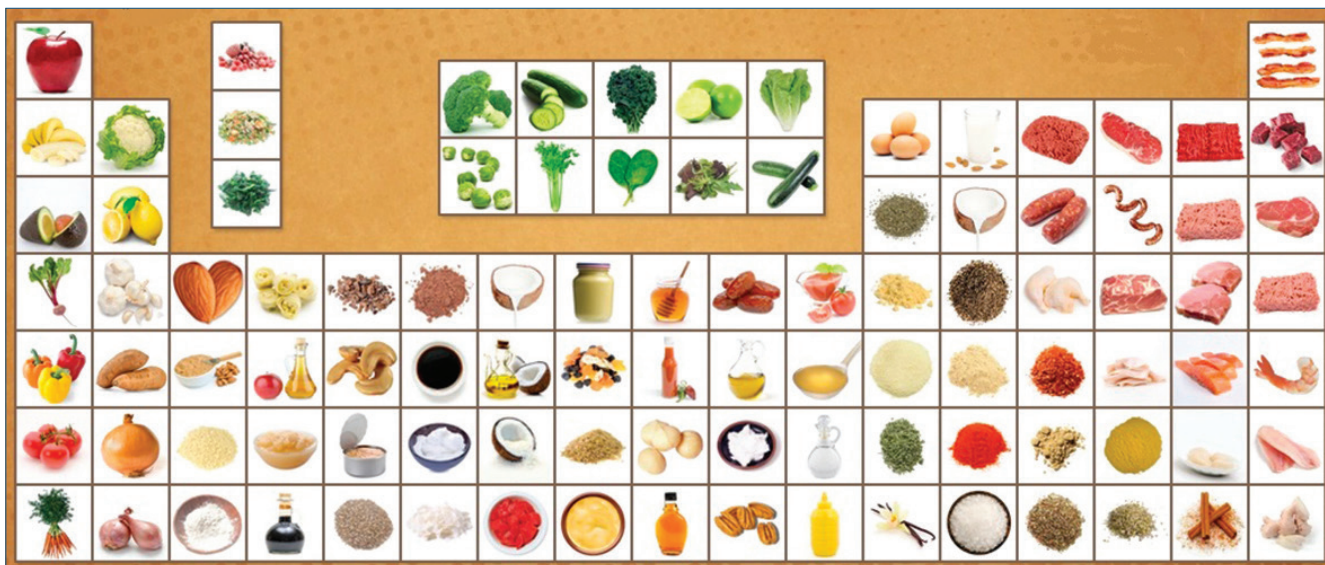


nessere dei consumatori. È possibile, in tal modo, mutuare le tecniche di sintesi di materiali nanostrutturati e di progettazione di farmaci a lento rilascio per realizzare fitofarmaci o ammendanti che consentano l'uso di minori quantità di principi attivi con trattamenti meno abbondanti e meno frequenti. Ad esempio, la comprensione dei fattori chimico-fisici coinvolti nei processi di adsorbimento e scambio ionico su solidi inorganici minerali ad elevata area superficiale specifica può consentire di ridurre ampiamente l'impiego di sali rameici sulle piante, per poter avere parità di efficacia, ma con dosi assai più esigue di metallo bioattivo, con sicuri benefici per l'ambiente, soprattutto in quelle colture biologiche in cui il rame, ampiamente usato, può essere rimpiazzato con maggiore difficoltà da altri sistemi. Grazie all'applicazione di metodi avanzati di estrazione con enzimi oppure con fluidi supercritici è possibile isolare dalle materie prime vegetali diversi metaboliti secondari, tra cui terpeni, acidi fenolici e flavonoidi, con proprietà fitofarmaceutiche partico-

lari, ampliando l'offerta di sostanze attive disponibili per l'agricoltura sostenibile e riducendo, al contempo, il fabbisogno di prodotti di origine sintetica. Le tecniche analitiche per i sistemi macromolecolari possono essere con successo applicate all'indagine di matrici estremamente complesse, come quelle che si trovano nell'humus dei suoli di varia provenienza o in quello estratto da compost, per scoprirne proprietà inaspettate come tensioattivo per la bonifica dei terreni inquinati o come biostimolante per pratiche agricole resilienti. Analogamente, sempre più promettenti sono i punti di contatto tra biotecnologie e formulazioni per prodotti agronomici, per ottenere prodotti ad azione mirata, di elevata biocompatibilità e di trascurabile nocività per la coltura ospite e per l'ambiente circostante. Tutti questi approcci sono in linea con la strategia "Farm to Fork" prevista dall'Unione Europea per l'anno 2030 (<https://ec.europa.eu/food/farm2fork>), che mira ad un aumento della produzione e della produttività agricola comunitaria, nel pieno rispetto degli ecosistemi.

Infine, uno studio sempre più approfondito dei composti semiochimici, responsabili della comunicazione a distanza tra insetti, rappresenta una componente fondamentale nei metodi di controllo biologico e integrato degli insetti dannosi, per sottostare ai sempre più stringenti obiettivi UE negli ambiti di sicurezza alimentare e sostenibilità ambientale.

Sono tutti campi di studio estremamente stimolanti, che richiedono competenze interdisciplinari e all'avanguardia. In questo scenario, la Chimica italiana può dare tanto, per coadiuvare la produzione agricola di qualità in un momento storico delicato, seppur pieno di ambiziose opportunità, come quello attuale.





# Designed for you\*

\* disegnato per te

Reattori incamiciati disegnati per una massima efficienza  
dal laboratorio alla scala pilota (50L)

contattaci su [info@alfatest.it](mailto:info@alfatest.it)



## ATLAS HD

Reattore incamiciato automatizzato e modulare dedicato ai ricercatori R&D e agli ingegneri chimici

- Automazione con protocolli di sicurezza per il controllo a distanza
- Facile da montare e smontare senza attrezzi, da 50 mL a 5L sulla stessa piattaforma
- Monitoraggio dei parametri della reazione in tempo reale, touch screen con grafici



## ORB PILOT

Reattore incamiciato modulare per lo scale-up, multiple configurazioni in un'unica piattaforma

- Da 10L a 50L, singola o doppia camicia con vuoto, sullo stesso supporto
- Numerose funzionalità user-friendly per una semplice configurazione, con cambio di reattore assistito e lavaggi facili
- Automazione via PC per il controllo dei parametri della reazione in tempo reale

Syrris è distribuito in esclusiva in Italia da

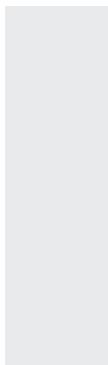
 **ALFATEST**  
strumentazione scientifica

[www.alfatest.it](http://www.alfatest.it)

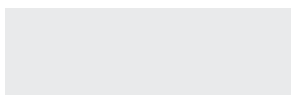
Tel. 06 8746 5556

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

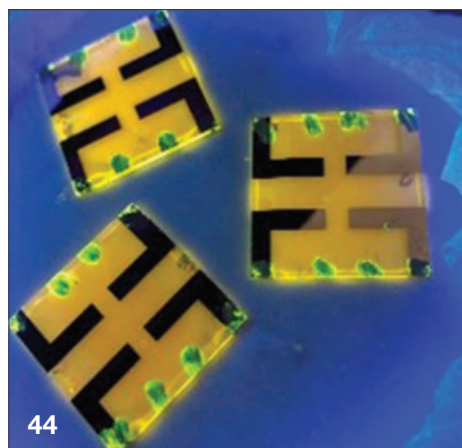
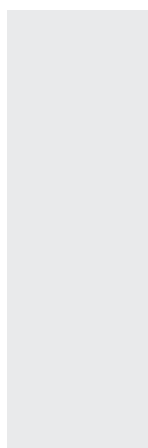
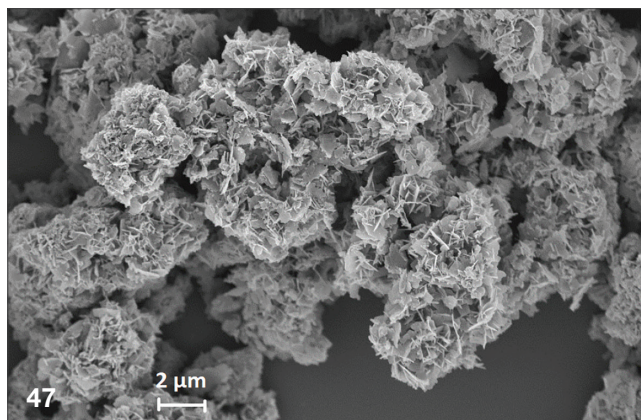
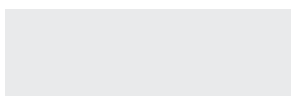
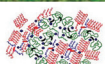
Immagine di copertina tratta dall'articolo di Germinara, Pistillo, D'Isita, Rotundo, pag. 14



- EDITORIALE**
- 3 AGRICOLTURA E CHIMICA: UN'ALLEANZA IN CONTINUA EVOLUZIONE**  
Matteo Guidotti
- ATTUALITÀ**
- 10 SCI: LA CHIMICA AI TEMPI DEL COVID. SFIDE E RISPOSTE**  
Maurizio Galimberti
- FOCUS SULL'INDUSTRIA CHIMICA**
- 12 LA NASCITA DI UNA BIORAFFINERIA A GELA. QUALI SARANNO LE MATERIE PRIME AGRICOLE?**  
Ferruccio Trifirò
- CHIMICA & AGRICOLTURA**
- 14 I SEMIOCHIMICI NEL CONTROLLO SOSTENIBILE DEGLI INSETTI**  
Salvatore Germinara, Marco Pistillo, Ilaria D'Isita, Giuseppe Rotundo
- 20 ILSA: CHIMICA GREEN E RICERCA AGRONOMICA AL SERVIZIO DELLA MODERNA AGRICOLTURA SOSTENIBILE**  
Franco Cavazza
- 26 SOLIDI INORGANICI PER LA LOTTA SOSTENIBILE ALLA MOSCA DELL'OLIVO**  
Stefano Econdi, Alessandro Caselli, Rinaldo Psaro, Elisabetta Gargani, Chiara Bisio, Fabio Carniato, Matteo Guidotti
- 30 HUMUS, STRUTTURA E APPLICAZIONI IN AGRICOLTURA**  
Alessandro Piccolo
- CHIMICA & ELETTROCHIMICA**
- 36 ELETTROCATALIZZATORI NANOSTRUTTURATI PER LA CONVERSIONE DI ENERGIA**  
Maida Aysla Costa de Oliveira, Alessandra D'Epifanio, Barbara Mecheri
- 38 MATERIALI PER BATTERIE OLTRE LE LI-IONE**  
Gioele Pagot, Ketì Vezzù, Enrico Negro, Vito Di Noto
- 41 ELETTROCHEMILUMINESCENZA SU SCALE DIFFERENTI**  
Silvia Voci
- 44 L'ACETATO DI CELLULOSA INCONTRA I LEC**  
Luca Maria Cavinato
- 47 L'UTILIZZO DELL'ILMENITE IN ACCUMULO DI ENERGIA**  
Gabriele Brugnetti
- 50 CHIRALITÀ INERENTE E VOLTAMMETRIA ENANTIOSELETTIVA**  
Sara Grecchi
- CHIMICA & PREMIO LEVI GIOVANI**
- 53 NANOTECNOLOGIE A DNA: DIAGNOSTICA E DRUG-DELIVERY**  
Simona Ranallo
- 56 L'URANILE ATTIVA LEGAMI C-H CON LUCE VISIBILE**  
Luca Capaldo
- CHIMICA & AMBIENTE**
- 59 UN MODELLO DI BIORAFFINERIA: PER UN FUTURO SOSTENIBILE**  
Giorgio Grillo
- CHIMICA & TERMODINAMICA DEI COMPLESSI**
- 62 BEYOND THE METAL BINDING ABILITY OF Zn<sup>2+</sup>**  
Denise Bellotti
- CHIMICA & SISTEMI BIOLOGICI**
- 65 UREASI, UN NICHEL-ENZIMA**  
Luca Mazzei
- CHIMICA & NOI**
- 70 LA VALORIZZAZIONE DEI SOTTOPRODOTTI DELLA FILIERA VITIVINICOLA**  
Raffaele Cucciniello, Adriano Intiso
- PAGINE DI STORIA**
- 74 ANNIVERSARI: 150 ANNI FA IL PRIMO NUMERO DELLA "Gazzetta Chimica Italiana"**  
Marco Taddia
- DALLA LETTERATURA**
- 78** a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera
- AIDIC**
- 80 L'ELETTRIFICAZIONE DELLE RAFFINERIE DI PETROLIO NEL PERCORSO DELLA DECARBONIZZAZIONE**  
Giacomo Rispoli



30



#### 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, Silvia Bordiga, Marta Da Pian,  
Martino Di Serio, Enrica Gianotti, Matteo Guidotti,  
Mario Marchionna, Maria Menichincheri, Oreste Piccolo,  
Anna Simonini, Marco Taddia, Ferruccio Trifirò

#### COMITATO SCIENTIFICO

Luigi Campanella, Sergio Carrà, Massimiliano Coletta, Silvia Colombo,  
Valeria D'Auria, Vito Di Noto, Fulvio Magni, Anna Maria Fadda,  
Salvatore Failla, Francesco Paolo Fanizzi, Gaetano Guerra,  
Antonio Marcomini, Giovanni Marletta, Maria Cristina Menziani,  
Claudio Minero, Italo Pasquon, Raffaele Riccio, Gianluca Sbardella,  
Margherita Venturi

#### HANNO COLLABORATO

Silvia Causeruccio, Monica Civera,  
Claudio Della Volpe



#### 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](http://www.soc.chim.it/riviste/chimica_industria/catalogo)

**sps**  
ITALIA

**Digital Days**


# La trasformazione digitale a portata di mano

Sulla piattaforma SPS Italia Contact Place tre giornate di incontri e convegni scientifici e le migliori soluzioni per la trasformazione digitale della tua azienda: Automazione Avanzata, Digital & Software, Robotica & Meccatronica e Additive Manufacturing. Entra in contatto con i più importanti fornitori di tecnologia per l'industria con la nuova funzione di matchmaking.

**25 - 27.05.2021**

**Registrati su [contactplace.spsitalia.it](https://contactplace.spsitalia.it)**



 messe frankfurt





Specialist in Process Control

Density Analysis Flow Pressure Level Viscosity Valves

**BROOKS**  
INSTRUMENT



BLISS ANAND



Solent & Pratt CURTISS-WRIGHT



**BRODIE**  
INTERNATIONAL

**Dal 1989 Partner di riferimento competente ed affidabile**  
per strumentazione di processo, valvole e sistemi integrati per industria e laboratori





Maurizio Galimberti

Coordinatore Commissione SCI Rapporti con l'Industria  
Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria chimica "G. Natta"  
Politecnico di Milano

# SCI: LA CHIMICA AI TEMPI DEL COVID. SFIDE E RISPOSTE



Lo scorso dicembre si è svolta l'iniziativa "La chimica ai tempi del Covid. Sfide e risposte" organizzata dalla Commissione Rapporti con l'Industria della Società Chimica Italiana (SCI).

Questa Commissione ha come principale obiettivo sviluppare i rapporti fra il mondo accademico e quello industriale, coinvolgendo maggiormente quest'ultimo in SCI. La Commissione Industria di SCI è composta da Maurizio Galimberti (Coordinatore, Politecnico di Milano), Alexandra Alburnia (Borealis), Gabriele Costantino (Vicepresidente SCI, Università di Parma), Mariangela Cozzolino (ENI), Gianluca Maria Farinola (Vicepresidente SCI, Università di Bari), Giorgio Ferrari (Mapei). La Commissione Industria svolge le sue attività in stretto contatto con l'Associazione Italiana di Ingegneria Chimica (AIDIC), rappresentata da Paolo Ciambelli (Università di Salerno). Lo strumento primario identificato per rendere al meglio un servizio a SCI ed alla comunità dei chimici è la realizzazione di iniziative concentrate su temi di stretta attualità.

L'evento dedicato a "La chimica ai tempi del Covid" ha avuto come obiettivo fare chiarezza sulle sfide che l'emergenza Covid-19 ci propone e sulle risposte già pronte o per le quali si stia lavorando. L'evento si è sviluppato lungo tutto il pomeriggio ed è stato divulgato attraverso una diretta sul canale YouTube della Società Chimica. Il pro-

gramma dell'evento è nella pagina che segue. Nel primo spazio dell'evento, dedicato ai Materiali e Tecnologie per la prevenzione, il prof. Bettini, prendendo ad esempio gli strumenti di protezione individuale, ha condiviso come la crisi che stiamo attraversando abbia fornito l'opportunità a molte industrie chimiche di entrare in nuovi settori, sviluppando la capacità di riconvertire rapidamente la produzione e certificando i nuovi prodotti, realizzando sforzi per adeguare le normative vigenti.

Il dott. De Giovanni ha ricordato le priorità identificate da Unilever: assicurare massimi livelli di sicurezza per i propri dipendenti nei luoghi di lavoro, garantire un ruolo attivo nel contrastare la pandemia sia nel contesto aziendale che sociale. Ciò ha portato a riadattare in tempi rapidissimi le strategie aziendali, sia nel settore *supply chain* che in quello di ricerca e sviluppo, ed anche alla fornitura a livello gratuito, a Croce Rossa, dei prodotti per l'igiene e la disinfezione. Il dott. Jeremic ha sottolineato come l'industria, delle poliolefine in particolare, così coinvolta nella produzione degli strumenti di protezione, debba essere focalizzata allo sviluppo di prodotti e tecnologie che siano rilevanti per i bisogni più stringenti della società. Il dott. Ferrari ha condiviso che l'industria delle costruzioni è stata pesantemente colpita dalla pandemia, anche se è stata molto pronta a reagire, riconvertendo le proprie attività, dopo il periodo di *lockdown*, anche adottando tutti gli strumenti di protezione nei luoghi di lavoro ed arrivando a commercializzazione e produzione di agenti sanitizzanti.

Il prof. Ciambelli ha ricordato come nuove tecnologie siano già disponibili o siano in una condizione di ricerca molto avanzata, idonee a dare un significativo contributo alla battaglia contro Covid-19 nel settore dei trasporti ed ha sottolineato come sia necessario lo sforzo congiunto di tutti gli attori coinvolti, al fine di migliorare la consapevolezza delle autorità preposte a prendere decisioni.

Nello spazio dedicato alla correlazione fra Covid-19 ed ambiente, la dott.ssa La Rosa ha mostrato l'importanza strategica di realizzare la sorveglianza dei virus nelle acque del sistema fognario: è possibile individuare una persona infetta fra 10.000 non infette. È questa dunque una metodologia che consente di individuare la comparsa e la ricomparsa di virus, anticipandone gli effetti sulla società.

Il prof. De Gennaro ha mostrato come vi sia un'evidente correlazione fra situazioni atmosferiche e diffusione del virus, che viene in particolare favorita dalla presenza di particolato nell'atmosfera.

Il prof. Grosso ha mostrato come, secondo evidenze scientifiche raccolte durante la prima ondata, la permanenza virus su plastica, acciaio e cartone non superi le 72 ore. Per quanto riguarda gli strumenti di protezione, detto come sia senz'altro da privilegiare l'incenerimento diretto, non si presenta un problema di capacità di trattamento, bensì di *littering*.

Nello spazio dedicato alla diagnostica, la dott.ssa Calugi ha parlato di differenze, vantaggi e svantaggi dei diversi tipi di test: test molecolare o tampone, test sierologico e test rapidi. È stato ricordato come lo standard di riferimento sia il test molecolare o tampone, che ricerca direttamente l'RNA del virus con tecniche di biologia molecolare a partire da un campione delle vie aeree del paziente. Il test identifica i soggetti positivi come infettivi, siano essi sintomatici o asintomatici. La non rilevabilità di RNA virale nel paziente deve essere sempre valutata alla luce dei sintomi del paziente, per escludere possibili falsi negativi. I test sierologici, test indiretti, ci dicono se un soggetto è entrato a contatto in tempi più o meno recenti con il virus e costituiscono uno strumento molto utile per lo screening e la valutazione epidemiologica dell'immunità al Covid-19. I test rapidi, il test antigenico e il test salivare molecolare sono particolarmente utili negli screening di massa per la velocità di risposta ed il loro costo ridotto. La vera sfida per una diagnosi di massa, rapida e accurata, sarà un test salivare a basso costo e sufficientemente sensibile.

Infine, per quanto riguarda la parte sui possibili approcci terapeutici e profilattici, la dott.ssa Di Marco ha discusso sul-

le sfide legate alla ottimizzazione di processo e di produzione industriale del vaccino ad adenovirus ChAdOx1-Cov19, da poco approvato per l'impiego in Europa, Gran Bretagna e naturalmente in Italia.

Il Prof. Summa invece ha fatto una panoramica sullo stato di avanzamento della sperimentazione su piccole molecole aventi attività antivirale contro SARS-Cov2, sia di nuova progettazione che riposizionate da diverse patologie. Tra queste, ad esempio, anche molecole che molto recentemente hanno visto l'avvio di sperimentazione clinica avanzata in Italia.

Il prof. Farinola ha infine ricordato l'attività sviluppata da SCI, attraverso molti tavoli, concentrati su tematiche diverse, quali ad esempio le materie prime per la produzione degli strumenti di contrasto alla pandemia. Una descrizione più dettagliata è già stata pubblicata nel numero 6 di novembre/dicembre 2020 di **La Chimica e l'Industria**.

La registrazione dell'evento è disponibile sul sito YouTube della Società Chimica Italiana al seguente link: <https://www.youtube.com/watch?v=TbrFO-De6JHg>.

Apertura dell'evento - Introduzione	
Cosa è il COVID-19?	Gabriele Costantino (Università di Parma)
Materiali e Tecnologie per la Prevenzione	
Produzione di dispositivi medici di fronte alla pandemia: opportunità e grandi sfide	Ruggero Bettini (Università di Parma)
Il mercato dei prodotti disinfettanti ed igienizzanti e le sfide ai tempi del COVID-19: l'esperienza di Unilever	Ugo de Giovanni (Unilever Italia)
The re-action of the polymer industry	Dusan Jeremic (Borealis)
Impatto del COVID-19 nell'industria delle costruzioni. Prodotti igienizzanti per i cantieri	Giorgio Ferrari (Mapei)
Tecnologie innovative per viaggiare più sicuri in tempi di pandemia	Paolo Ciambelli (Università di Salerno)
Domande e intervallo	
Il COVID e l'Ambiente	
Sorveglianza ambientale del SARS-CoV-2 attraverso i reflui urbani	Giuseppina La Rosa (ISS)
Relazione tra la diffusione di COVID-19 e l'inquinamento atmosferico	Gianluigi De Gennaro (Università di Bari)
Il COVID-19 e rifiuti: cosa è cambiato e cosa cambierà	Mario Grosso (Politecnico di Milano)
La diagnostica	
Test di diagnosi e screening COVID-19: l'esperienza sul territorio	Graziella Calugi (Lifebrain)
Il Vaccino	
Adenoviral Vectors for Vaccine Development: the ChAdOx1 nCoV-19 Candidate Vaccine	Stefania Di Marco (Advent)
I Farmaci	
COVID-19 pandemic: challenges and opportunities for the development of new small molecule antiviral therapeutics	Vincenzo Summa (Università Federico II, Napoli)
L'attività della SCI	
I tavoli tecnici della SCI per l'emergenza da COVID-19	Gianluca Farinola (Università di Bari)

# LA NASCITA DI UNA BIORAFFINERIA A GELA. QUALI SARANNO LE MATERIE PRIME AGRICOLE?

La raffineria petrolchimica di Gela, inaugurata nel 1965, è stata chiusa nel 2014 e nel 2016 sono iniziati i lavori per trasformarla in bioraffineria. Le tempistiche hanno visto dal 2016 l'avvio nel sito della coltivazione della pianta guayule (*Parthenium argentatum*) utilizzabile per produrre gomma ed altri prodotti chimici [1]; il 12 febbraio 2018 è stato firmato un accordo fra Bridgestone ed Eni per realizzare una bioraffineria a partire dal guayule [2]; nel dicembre 2018 è stato inaugurato a Gela l'impianto pilota "Waste to fuels" per produrre carburanti da rifiuti organici [3]; nel settembre 2019, è avvenuta la nascita ufficiale della bioraffineria a Gela, con l'inaugurazione dell'impianto industriale "Ecofining" [4]; il 3 dicembre 2019 Eni ha firmato l'accordo per iniziare su vasta scala la coltivazione del ricino (*Ricinus communis*) in Tunisia [5]; il 19 marzo del 2021 è andato in marcia l'impianto BTU per purificare oli non edibili, allo scopo di impiegarli nell'impianto Ecofining [6].

Sarà trattata in questa nota la realizzazione dei diversi impianti industriali a Gela, ossia la nascita della bioraffineria, e l'analisi del progetto guayule.

### **Impianto pilota "Waste to fuels"**

L'impianto pilota "Waste to fuels", inaugurato a Gela da Eni nel dicembre 2018, ha utilizzato la "frazione organica dei rifiuti solidi urbani" (FORSU), ossia i rifiuti agroalimentari cittadini per ottenere un bio-olio, usato come combustibile per navi o per trasformarlo per raffinazione successiva in altri carburanti, utilizzando la tecnologia della termoli-quefazione (trattamento termochimico in presenza di acqua) [3]. In questo processo, i rifiuti organici, dopo macinazione, sono trasformati tramite idropirolisi (l'acqua viene utilizzata come reagente

sfruttando le sue proprietà acide ad alta temperatura), ossia per trattamento ad una temperatura compresa fra 250 e 310 °C, alla pressione di 50-160 bar, in un periodo da 10 a 60 min., ottenendo 75% di acqua, 15% di bio-olio, 4% di residuo solido e 7% di metano. Questo impianto oltre al FOR-SU potrà trattare fanghi di depurazione, potature e scarti dell'industria agroalimentare ed è un esempio emblematico di economia circolare. Allo stato attuale sembra che il primo impianto industriale sarà costruito a Marghera e forse dopo sarà realizzato anche a Gela, integrandolo con l'impianto "Ecofining" nell'attuale bioraffineria.

### **Impianto "Ecofining" di idrogenazione di oli vegetali**

Nel settembre 2019 è stato inaugurato a Gela l'impianto "Ecofining" di trasformazione di oli vegetali edibili a biodiesel da 750.000 t/a [4]. Questo impianto ha utilizzato come materia prima olio di palma proveniente per il 75% dall'Indonesia e per il 25% dalla Malesia. Impiega due reattori di idrodesolforazione della vecchia raffineria e un nuovo impianto di reforming del metano per produrre idrogeno destinato al processo "Ecofining," sviluppato in collaborazione da Honeywell ed Eni. Il primo impianto è di idrodesolforazione ed è usato per l'idrogenazione dell'olio a bio-carburante e per produrre parallelamente CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, bio-propa-no e piccole quantità di bio-nafta, mentre il secondo realizza la reazione di idro-isomerizzazione per migliorare le proprietà del biocarburante e quindi produrre *green-diesel*. L'utilizzo dell'olio di palma è previsto solo fino al 2023, in quanto non è più accettabile usarlo per produrre combustibili, perché la sua produzione è responsabile della di-

struzione della biodiversità, dello sfruttamento di terreni che potrebbero essere utilizzati per coltivare prodotti per l'alimentazione umana e, inoltre, è un olio edibile. È quindi necessario trovare subito delle alternative.

### **Impianto di pretrattamento di biomasse "BTU"**

Nei primi mesi del 2021 andrà in marcia a Gela l'impianto BTU (Biomass Treatment Unit), impianto di purificazione di oli di seconda generazione (non edibili) e di terza generazione (ottenuti da altre sostanze agricole e marittime) e da grassi animali, da inviare successivamente all'impianto di Ecofining, come alternative all'olio di palma [5]. Questi oli, prima di andare all'impianto BTU, saranno anche pre-purificati, sempre a Gela, dalla ditta Ecorigen, che purifica e rigenera anche catalizzatori.

### **Alternative all'olio di palma**

Per ridurre gradualmente l'uso di olio di palma, sono state proposte alcune materie prime alternative: oli vegetali di frittura usati, grassi animali (ossia olio di sego, scarti della lavorazione industriale delle carni, in gran parte bovine), oli non edibili e coltivati in terreni non destinati all'agricoltura (olio di ricino, olio da microalghe), oli di terza generazione (da scarti agricoli, come la paglia, da glicerina grezza, da biomasse legnose, come i residui forestali, agricoli e di alberi cittadini). Dalle alghe microscopiche si estraggono lipidi principalmente sotto forma di triacilgliceroli e la loro produzione richiede una minore estensione di suolo (anche 49-132 volte inferiore rispetto a quella richiesta dalla coltivazione di colza e soia); inoltre, è possibile utilizzare terreni marginali, non sottraendo, quindi, suolo agricolo. Nel dicembre 2019 Eni ha anche firmato un accordo [6] per realizzare la coltivazione di ricino su terreni predesertici non utilizzabili per colture alimentari e che richiedono poca acqua, come per esempio a Gafsa, in Tunisia. Dai frutti del ricino si produce olio di ricino, alternativo all'olio di palma, e la sperimentazione, che partirà a Gela nel 2023, servirà per valutare la resa in olio per tonnellata. Altre possibili fonti di olio sono gli scarti e le colture che non sottrag-

gono terreno all'agricoltura, come alghe, paglia, glicerina grezza, gusci, sfalci agricoli e forestali, che possono produrre olio microbico per saccarificazione e successiva fermentazione.

### **Guayule, materia prima per la bioraffineria**

Il guayule (*Parthenium argentatum*) è una pianta che si coltiva con poca acqua, anche in terreni inadatti a colture alimentari, che non richiede fitofarmaci (perciò ha un impatto ambientale modesto) e dalla quale si ricava una gomma ipoallergenica [7]. La bioraffineria potrà nascere grazie all'impiego delle diverse componenti della pianta: le foglie saranno utilizzate per produrre antiossidanti a base di composti fenolici; dagli arbusti e dal tronco del guayule, dopo macinazione, verranno estratti, con acqua, il lattice della gomma e la resina, che, successivamente purificata per estrazione con un solvente organico, contenendo numerosi terpeni e trigliceridi, potrà essere trasformata in prodotti chimici.

Infine, la bagasse, ossia il residuo di estrazione del lattice e della resina dal guayule, a base di lignocellulosa, potrà essere trasformata in bio-carburanti e bio-prodotti chimici.

### **BIBLIOGRAFIA**

- [1] **Eni sperimenterà a Gela la coltivazione di guayule**
- [2] **Versalis: accordo con Bridgestone per lo sviluppo della ricerca sul guayule**
- [3] **Syndial: a Gela l'impianto pilota waste to fuel che trasforma i rifiuti urbani in biocarburanti**
- [4] **Eni inaugura la bioraffineria di Gela**
- [5] **<https://www.lasicilia.it/news/caltanissetta/387132/gela-la-bioraffineria-guarda-avanti-nonostante-la-crisi-per-il-covid-19.html>**
- [6] **Eni: Tunisia, firmato MoU con SNDP per valutare ed estendere la coltivazione sperimentale di ricino finalizzata alla produzione di biocarburanti sostenibili**
- [7] **Securing the future of natural rubber – An American Tire and Bioenergy Platform from Guayule**



Salvatore Germinara<sup>a</sup>, Marco Pistillo<sup>a</sup>,  
Ilaria D'Isita<sup>a</sup>, Giuseppe Rotundo<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimenti, Risorse Naturali e Ingegneria  
Università degli Studi di Foggia

<sup>b</sup>Dipartimento Agricoltura, Ambiente e Alimenti  
Università degli Studi del Molise  
giacinto.germinara@unifg.it

## I SEMIOCHIMICI NEL CONTROLLO SOSTENIBILE DEGLI INSETTI

*I semiochimici (feromoni e allelochimici) sono sostanze naturali che regolano vari aspetti della vita di relazione degli insetti modulando, principalmente, il loro comportamento. Si riportano brevemente le tecniche di indagine per la caratterizzazione chimica e biologica di tali composti e si descrivono le principali applicazioni pratiche. I semiochimici rappresentano una componente fondamentale dei programmi di controllo biologico e integrato di insetti dannosi, in linea con gli obiettivi UE di sicurezza alimentare e di sostenibilità ambientale.*



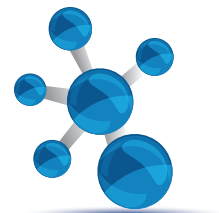
### Il controllo degli insetti dannosi

Sin dalle origini dell'agricoltura, circa 10.000 anni fa, l'uomo ha dovuto proteggere le produzioni agricole dalla competizione di microrganismi patogeni e di animali e piante infestanti. Gli insetti, principalmente con la loro attività trofica e di ovideposizione, possono essere causa di danni diretti, rappresentati dalla riduzione delle quantità prodotte, e indiretti, dovuti a trasmissione di agenti patogeni, diffusione di microrganismi produttori di micotossine, alterazioni delle caratteristiche organolettiche e nutrizionali, contaminazione biologica degli alimenti con esuvie ed escrementi.

La protezione delle colture dagli attacchi degli insetti è stata caratterizzata, a partire dal secondo dopo-

guerra, da un uso intensivo e spesso irrazionale di insetticidi di sintesi quali clororganici, esteri fosforici e carbammati che, in pochi decenni, hanno manifestato i loro effetti negativi per l'insorgenza di ceppi resistenti nelle popolazioni trattate e conseguente perdita di efficacia, alterazioni degli equilibri naturali, bioaccumulo lungo le catene trofiche con inquinamento ambientale e rischi per la salute umana.

La crescente attenzione posta dall'opinione pubblica verso problematiche ambientali e per il consumo di alimenti sani e sicuri sta determinando, da diversi anni, una profonda evoluzione dei mezzi e delle strategie di difesa, passate dalla lotta chimica indiscriminata o "a calendario" a metodi di controllo biologico e integrato che mirano a ridurre l'impatto della chimica di sintesi in agricoltura. Entrambi questi metodi si basano su un attento monitoraggio dei parassiti al fine di valutare, sulla base di opportune soglie d'intervento, la convenienza economica ad adottare le misure di controllo e per individuare il momento più opportuno per la loro applicazione. Il controllo integrato, prevede l'impiego prioritario di mezzi di lotta a basso impatto (agronomici, microbiologici, semiochimici, lotta autocida, uso di piante resistenti) e, secondariamente, di insetticidi di sintesi con caratteristiche di selettività nei confronti degli organismi non bersaglio e utili (es. nemici naturali e



impollinatori). Il controllo biologico, invece, esclude completamente l'impiego di insetticidi di sintesi per la protezione delle colture.

Notevole impulso alle nuove tendenze nel controllo degli insetti dannosi è stato dato dalla revisione europea delle molecole attive (Direttiva CEE 91/414) che ha determinato una drastica riduzione nel numero di molecole ammesse e dal D.L. n. 150 del 14 agosto 2012 che ha recepito la Direttiva UE 128/2009 relativa a "Uso sostenibile degli agrofarmaci", rendendo obbligatoria l'adozione dei principi della difesa integrata.

Il *Green Deal*, dichiarato dalla Commissione Europea per i prossimi anni, prevede una serie di misure per rendere più sostenibili la produzione di energia e lo stile di vita dei cittadini, trasformando le problematiche climatiche e le sfide ambientali in opportunità di crescita per tutti i settori produttivi, agricoltura compresa. A tal proposito, il piano d'azione comprende una sezione specifica, "Farm to Fork", in cui è previsto l'aumento di pratiche sostenibili, come l'agricoltura biologica, e una significativa riduzione dell'uso di input chimici di sintesi, al fine di progettare una filiera alimentare sicura e rispettosa dell'ambiente.

Va evidenziato, inoltre, che i nuovi metodi di difesa sostenibile dovranno contribuire efficacemente ad accrescere la disponibilità di cibo per soddisfare i fabbisogni alimentari di una popolazione mondiale in costante aumento e che tale sfida è resa ancora più difficile dall'intensificazione degli scambi commerciali e dai cambiamenti climatici in atto che favoriscono rispettivamente la diffusione e l'insediamento di specie aliene invasive in nuove aree del globo [1, 2].

### I semiochimici degli insetti

In tale contesto, lo studio dei semiochimici (dal greco *semeion* = segnale), sostanze chimiche segnale coinvolte nella comunicazione tra organismi viventi, è tra i principali e più promettenti ambiti di ricerca per lo sviluppo di mezzi di controllo sostenibile dei fitofagi [1-3], essendo quella chimica la principale modalità di comunicazione degli insetti.

I semiochimici degli insetti si distinguono in allelochimici (dal greco *allelon* = reciproco), responsabili della comunicazione tra specie e regni viventi diversi [4], e feromoni (dal greco *pherein* = trasportare e *ormao* = stimolo) che agiscono tra individui della stessa specie. Gli allelochimici assumono nomi diversi in funzione dell'organismo che trae vantaggio dalla comunicazione. Principali categorie di allelochimici sono gli allomoni, utili all'organismo che emette lo stimolo (es. volatili vegetali repellenti), i cairomoni, utili all'organismo ricevente (es. volatili utilizzati per la localizzazione della pianta ospite), i sinomoni, utili ad entrambi gli organismi coinvolti nella comunicazione (es. odori dei fiori attrattivi per gli insetti impollinatori).

I feromoni possono modificare la morfologia e/o la fisiologia (*feromoni primer*) dell'organismo ricevente oppure il suo comportamento (*feromoni releaser*). Le risposte dell'organismo ricevente sono lente nel primo caso e immediate nel secondo; per tale caratteristica i feromoni *releaser* sono i più interessanti dal punto di vista applicativo. Esempi di quest'ultima tipologia di composti sono i feromoni di allarme, aggregazione e sessuali. I primi sono prodotti per allertare i conspecifici in caso di pericolo: un esempio interessante è il *trans*- $\beta$ -farnesene degli afidi che induce la dispersione della colonia. I feromoni di aggregazione sono di solito utilizzati per segnalare la presenza di una sorgente di cibo e svolgono

un'azione centripeta nei confronti di entrambi i sessi di una specie. I feromoni sessuali regolano il comportamento riproduttivo di una determinata specie e sono noti per diversi ordini di insetti. Si tratta in genere di complesse miscele di molecole volatili alifatiche, con doppi legami (da 1 a 3) e un gruppo terminale (acetato, alcool, aldeide o raramente chetone), oppure epossidi, catene laterali metiliche o piccole molecole monoterpene cicliche. In genere, il feromone sessuale è emesso dalla femmina, da specifiche ghiandole esocrine e in un determinato periodo del giorno (Fig. 1), per attirare, anche a note-



Fig. 1 - Femmina vergine di lepidottero in postura di richiamo sessuale (estroflessione dell'apice addominale sede delle ghiandole a feromone)

vole distanza (oltre 7,5 km), il maschio che percepisce il feromone attraverso recettori olfattivi presenti in sensilli antennali. I chemiorecettori del maschio sono in grado di rilevare e riconoscere i singoli componenti di un blend feromonico secondo il modello “chiave-serratura” (interazione substrato recettore). Alla percezione dello stimolo segue la codifica del segnale, a livello del sistema nervoso centrale (SNC), l’elaborazione e l’esecuzione di una risposta comportamentale da parte del maschio.

Il componente principale di un feromone sessuale, dotato di elevata attività biologica, può fungere inizialmente da attrattivo e successivamente, a concentrazione più elevata, come quella che un maschio avverte in prossimità della femmina, anche da arrestante e spesso da stimolante sessuale. Talvolta, però, il componente principale da solo può attirare maschi di più specie, anche di gruppi diversi, mentre l’attrazione diventa altamente specifica in presenza dei componenti secondari, agenti a corto raggio, che possono avere anche effetti sinergici o additivi sull’attrazione. La comprensione dei meccanismi di controllo che governano la produzione, il rilascio e la percezione del feromone sono attuali argomenti di studio.

Le fasi della ricerca per l’identificazione dei semiochimici si avvalgono di competenze interdisciplinari. È richiesto, infatti, l’impiego di tecniche di estrazione (immersione in solvente, adsorbimento dei volatili dal flusso d’aria, SPME), elettrofisiologiche (elettroantennografia, EAG; Single Cell Recording, SCR) per valutare la presenza negli estratti di composti in grado di stimolare il sistema olfattivo antennale dell’insetto, chimico-biologiche (GC-EAD, GC-MS-EAD, gascromatografia abbinata ad elettroantennografia e spettrometria di massa) (Fig. 2) per identificare i composti EAG-attivi presenti negli estratti, e olfattometriche (tunnel del vento, olfattometri) per valutare la risposta comportamentale (attrazione/repellenza) degli insetti esposti a diverse concentrazioni dei composti identificati, singoli e in varie combinazioni. I composti o le miscele più promettenti sono successivamente valutati in saggi di attrattività o di repellenza in campo che hanno anche la finalità di ottimizzare la tipologia di dispensatore ed eventualmente di trappola da utilizzare per applicazioni pratiche.

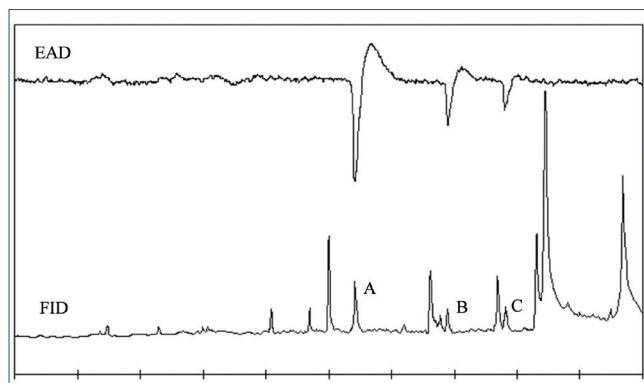


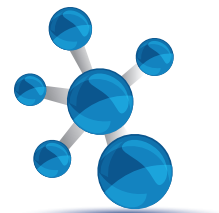
Fig. 2 - Analisi di un estratto da ghiandole a feromone di una femmina vergine del lepidottero *Sesamia cretica* (Lederer) mediante gascromatografia abbinata ad elettroantennografia (GC-EAD). La tecnica permette di registrare simultaneamente i segnali generati dal detector chimico (FID) e da un preparato elettroantennografico allestito con l’antenna di un maschio (EAD). Le lettere indicano i picchi del profilo GC in grado di generare una risposta elettrofisiologica dai recettori olfattivi del maschio (da Germinara et al., *Entomol. Exp. Appl.*, 2007, 124(2), 213)

## Applicazioni dei semiochimici

L’origine naturale dei semiochimici degli insetti, l’elevata attività biologica, svolta anche a dosi molto basse (pg), la specificità e l’impatto pressoché nullo sulle specie non bersaglio, hanno determinato, sin dagli esordi, un significativo interesse applicativo per tali sostanze. L’idea di manipolare opportunamente il comportamento di insetti dannosi mediante l’impiego di semiochimici fu postulata subito dopo l’osservazione, nel 1870, di come una femmina del lepidottero *Saturnia pyri* (Denis e Schiffermüller, 1775) fosse in grado di attrarre a notevole distanza decine di maschi [5] e, molti anni prima della pubblicazione dell’identificazione e della sintesi del primo feromone sessuale di un insetto, il bombicolo delle femmine del baco da seta, *Bombyx mori* L. [6]. L’interesse per lo studio dell’ecologia chimica degli insetti suscitato da questo lavoro ha portato, nell’arco di sessant’anni, all’identificazione dei feromoni di diverse centinaia di specie e alla caratterizzazione dell’attività biologica di numerosi allelochimici [7, 8].

In generale, i semiochimici trovano applicazione sia come mezzi indiretti (monitoraggio o catture spia) che diretti di controllo (cattura massale, lotta attrattiva, confusione sessuale, disorientamento del maschio). Tali applicazioni riguardano principalmente i semiochimici intraspecifici e, in





particolare, i feromoni sessuali e di aggregazione e, in minor misura, alcuni kairomoni e allomoni. Il monitoraggio dei voli degli insetti dannosi (Fig. 3) mediante trappole attivate con attrattivi sessuali specifici è considerato dal citato D.L. n. 150 del 14 agosto 2012, componente essenziale di una strategia di controllo integrato. Un corretto monitoraggio, infatti, rilevando tempestivamente l'inizio di una infestazione, permette di ottimizzare il *timing* applicativo delle misure di controllo, aspetto fondamentale per un'efficace applicazione dei moderni insetticidi caratterizzati da una limitata azione curativa, di valutare l'efficacia degli stessi trattamenti e di stabilire opportune soglie di intervento specifiche per fitofago e coltura.

I feromoni di specie molto dannose, come ad esempio alcuni lepidotteri che attaccano i fruttiferi (pomacee, drupacee, vite) e le derrate conservate, sono attualmente utilizzati per interferire efficacemente sulla loro attività riproduttiva e, quindi, come mezzi diretti di controllo, alternativi all'uso degli insetticidi di sintesi. La cattura massale ha l'obiettivo di eliminare il maggior numero possibile di maschi, se realizzata mediante feromoni sessuali, o di ma-



Fig. 3 - Catture di tignola dell'olivo in trappole a feromone utilizzate per il monitoraggio dei voli degli adulti

schì e femmine, se attuata con feromoni di aggregazione, al fine di limitare al massimo le possibilità di accoppiamento e, quindi, conseguire una graduale diminuzione della popolazione nel tempo e dei relativi danni. Essa si attua disponendo in ambiente un cospicuo numero di trappole in grado di trattenere un elevato numero di insetti [9].

La lotta attratticida, considerata una variante della cattura massale, consiste nell'attrarre gli insetti, mediante feromoni e/o attrattivi alimentari, su un supporto trattato con un insetticida di contatto. L'insetto non viene trattenuto sul supporto ma è libero di allontanarsi dalla superficie trattata e contaminare i propri conspecifici prima di morire.

La tecnica della confusione sessuale ha l'obiettivo di interferire efficacemente sulla percezione e sulla risposta comportamentale del maschio al feromone sessuale della femmina, attraverso un complesso di meccanismi fisiologici, ancora non del tutto noti, tra cui la saturazione dei sensilli antennali, l'assuefazione del SNC, il mascheramento e lo sbilanciamento del messaggio feromonico [10-12]. La tecnica prevede il rilascio controllato in campo, mediante opportuni dispositivi (dispensatori a membrana, ad ampolla, fili polimerici cavi, dispensatori temporizzati, ecc.), di elevate concentrazioni del feromone sessuale della specie da combattere a partire dall'inizio del primo volo dell'anno. Il disorientamento del maschio o delle false tracce di volo mira a ridurre gli accoppiamenti attraverso la competizione con le femmine nell'attrazione dei maschi e consiste nella dislocazione in campo di un elevato numero di erogatori (1000-2000) attivati con una quantità di feromone minore rispetto a quella per la confusione sessuale e tale da simulare l'emissione naturale della femmina.

Negli ultimi anni, la confusione sessuale è stata sperimentata con successo per il controllo dei principali lepidotteri dannosi a fruttiferi [13, 14], vite [15, 16] e castagno [17].

Risultati interessanti sono stati raggiunti anche con l'impiego di alcuni kairomoni, attrattivi di origine vegetale che offrono la possibilità di monitorare anche le femmine oltre che i maschi. È stato dimostrato, inoltre, che alcuni kairomoni possono aumentare il potere attrattivo dei feromoni utilizzati per il monitoraggio e la cattura massale [18, 19].

Alcuni allomoni (repellenti) possono essere incorporati in imballaggi bioattivi per ridurre il rischio di infestazioni in post-raccolta e nella implementazione della strategia “push and pull”, in cui i repellenti vengono distribuiti nel campo da proteggere in abbinamento a trappole attivate con attrattivi e poste lungo i bordi. Interessante risulta anche l'uso di repellenti vegetali e/o di feromoni di allarme in combinazione con insetticidi di contatto per migliorare l'efficacia di questi ultimi a seguito dell'aumentata motilità degli insetti indotta dal semiochimico. I sinomoni emessi dalle piante ed attrattivi per i nemici naturali di insetti dannosi, opportunamente formulati, possono esaltare le prestazioni biologiche degli ausiliari incoraggiandone la loro permanenza nei siti di rilascio e migliorandone la capacità di ricerca dell'ospite [20, 21].

In definitiva, i semiochimici, per l'ampia gamma di applicazioni possibili, sono destinati a svolgere un ruolo sempre più importante nella messa a punto di strategie ecosostenibili di controllo degli insetti dannosi e a contribuire concretamente al raggiungimento degli obiettivi delle attuali politiche di sostenibilità ambientale e sicurezza alimentare dell'Unione Europea. Tale tendenza è confermata anche dalle previsioni sul mercato dei feromoni il cui volume di affari dovrebbe passare da 360 milioni di dollari del 2018 a 870 milioni di dollari nel 2025 [22].

## BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Witzgall, P. Kirsch, A. Cork, *J. Chem. Ecol.*, 2010, **36**(1), 80.
- [2] E. Civantos, W. Thuiller *et al.*, *BioScience*, 2012, **62**(7), 658.
- [3] H.A.F. El-Shafie, J.R. Faleiro, *Biological Control of Pest and Vector Insects*, 2017, 1.
- [4] R.H. Whittaker, P. Feeny, *Sci.*, 1971, **171**, 757.
- [5] J.H. Fabré, *Social life in the insect world*, Penguin, Harmondsworth, 1911.
- [6] A. Butenandt, R. Beckmann *et al.*, *Z. Naturforsch.*, 1959, **14b**, 283.
- [7] A.M. El-Sayed, *The Pherobase: Database of Insect Pheromones and Semiochemicals*, 2019, <http://www.pherobase.com>
- [8] G.S. Germinara, A. De Cristofaro, G. Rotundo, *Entomata*, 2019, **9**, 16.
- [9] G. Rotundo, G.S. Germinara, I semiochimici in agricoltura, *Atti dell'Accademia dei Georgofili*, Serie VIII, 2015, **12**, 25.
- [10] R.T. Cardè, A.K. Minks, *Annu. Rev. Entomol.*, 1995, **40**, 559.
- [11] J.R. Miller, L.J. Gut *et al.*, *J. Chem. Ecol.*, 2006a, **32**, 2089.
- [12] J.R. Miller, L.J. Gut *et al.*, *J. Chem. Ecol.*, 2006b, **32**, 2115.
- [13] G. Rotundo, G. Viggiani, *OILB-SROP Bull.*, 1992, **15**, 61.
- [14] G. Angeli, G. Anfora *et al.*, *J. Appl. Entomol.*, 2007, **131**(5), 311.
- [15] C. Ioriatti, G. Anfora *et al.*, *J. Econ. Entomol.*, 2011, **104**, 1125.
- [16] A. Cocco, A. Lentini, G. Serra, *J. Insect Sci.*, 2014, **14**, 144.
- [17] A. De Cristofaro, R. Griffo *et al.*, *Proc. of the 11<sup>th</sup> European Congress of Entomology*, Napoli, 2018, 37.
- [18] J.C. Dickens, E.B. Jang *et al.*, *Naturwissenschaften*, 1990, **77**(1), 29.
- [19] D.M. Light, R.A. Flath *et al.*, *Chemoecology*, 1993, **4**(3), 145.
- [20] G.S. Germinara, A. De Cristofaro, G. Rotundo, *J. Stored Prod. Res.*, 2009, **45**(3), 195.
- [21] G.S. Germinara, A. De Cristofaro, G. Rotundo, *BioMed Res. Int.*, 2016, **8**.
- [22] Reports monitor, *Global Pheromones Market Report, History and Forecast, 2014-2025*, 2019.

### Insect Semiochemicals in Sustainable Pest Management Strategies

Pheromones and allelochemicals are natural compounds that deeply affect many aspects of insects' life by acting as behavior modifying compounds. The investigation techniques used for chemical and biological characterization of these compounds are briefly mentioned and the main practical applications are described. Insect semiochemicals have become fundamental components of biological and integrated pest management (IPM) programs matching the EU objectives of food safety and environmental sustainability.

# mcTER

## Cogenerazione

Finalmente torna a Milano l'edizione in presenza della mostra convegno mcTER, riferimento sulla cogenerazione industriale e civile, impreziosita dall'esperienza delle edizioni online. Il target dell'evento è composto da progettisti, ingegneri, impiantisti, responsabili tecnici, energy manager, utilizzatori di energia e calore dall'industria, dal terziario e dai servizi.

Il programma prevede:

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

## 21 settembre 2021

Crowne Plaza Hotel - San Donato Milanese (MI)

Supported by



deiCONSULTING

Organizzato da



Partner ufficiale



Registrazione gratuita per gli operatori professionali



27

edizioni di successo



1.000

operatori previsti



+100

aziende rappresentate



5

convegni plenari

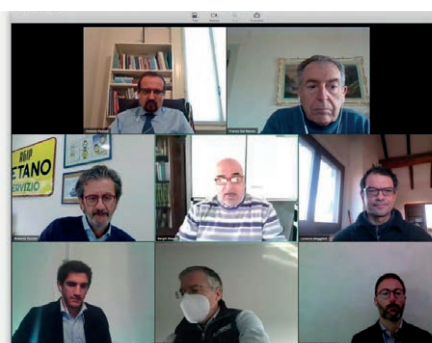
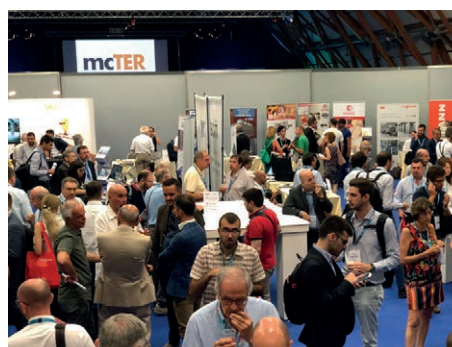


Sessioni anche online



+20

workshop





## ILSA: CHIMICA GREEN E RICERCA AGRONOMICA AL SERVIZIO DELLA MODERNA AGRICOLTURA SOSTENIBILE

*Nel 2020 l'UE ha lanciato la cosiddetta strategia "Farm to Fork", che impone obiettivi rigorosi in agricoltura in termini di riduzione di pesticidi sintetici, aumento della fertilità del suolo e dell'efficienza agronomica dei fertilizzanti. ILSA SpA, azienda chimica italiana leader nella produzione di fertilizzanti e biostimolanti per l'agricoltura specializzata, ha sempre fatto proprie queste linee operative, sviluppando negli anni prodotti ottenuti da materie prime rinnovabili e caratterizzati da un'elevata efficienza agronomica.*

### La strategia EU "Farm to Fork": più chimica "green" e incentivi verso una agricoltura sostenibile

Allo scopo di promuovere un modello condiviso per la pace e la prosperità del pianeta, già nel 2015 l'ONU lanciò, all'interno della "2030 Agenda for Sustainable Development", 17 diversi goals ("SDGs");

tra questi vi è l'obiettivo "ZeroHunger", chiaramente indirizzato al mondo dell'agricoltura, che si pone ambiziosi traguardi da realizzare entro il 2030, tra i quali il raddoppio della produttività dei piccoli produttori agricoli, così come il sostegno alla produzione di cibo sostenibile. Tutto ciò dovrebbe essere ottenuto attraverso l'implementazione di pratiche agricole resilienti che aumentino la produzione e la produttività agricola nel rispetto degli ecosistemi.

Successivamente, anche la Commissione Europea, nel

maggio 2020, ha lanciato la strategia "Farm to Fork" (F2F), che declina in ambito agricolo le strategie del "Green Deal Europeo", presentato dalla Presidente della Commissione Ursula von der Leyen a fine 2019. Tra le azioni della F2F Strategy troviamo stringenti obiettivi indirizzati al mondo agricolo, da raggiungere entro il 2030, ovvero:

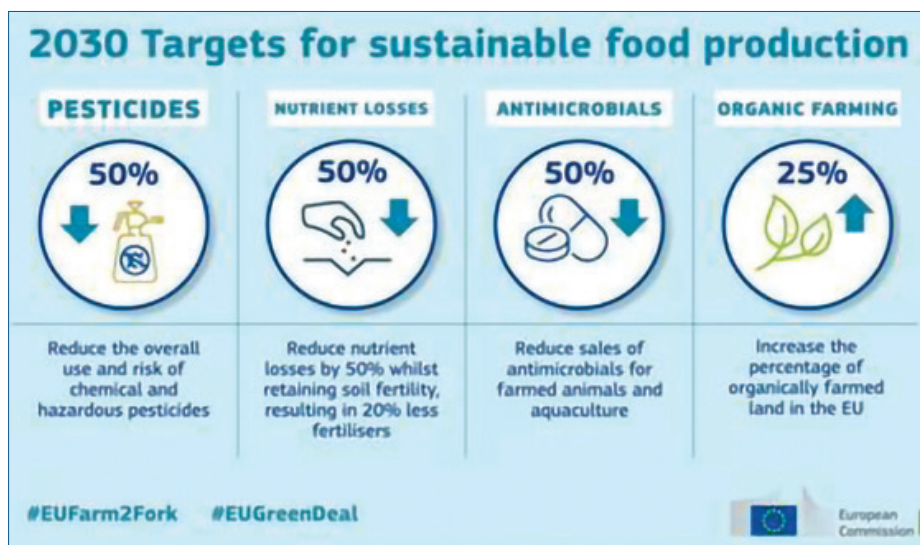
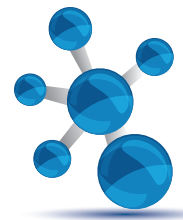


Fig. 1 - I quattro obiettivi principali della strategia EU "Farm to Fork" rivolti al mondo dell'agricoltura (infografica EU\_Commission)



- a) la riduzione del 50% dell'uso di agrofarmaci chimici;
- b) la riduzione del 20% dei fertilizzanti;
- c) l'aumento delle superfici destinate alla agricoltura biologica fino ad arrivare ad un minimo del 25%;
- d) la riduzione di almeno il 50% delle perdite di nutrienti;

tutto ciò senza portare ad una perdita di fertilità del suolo (Fig. 1). Questi obiettivi avranno un impatto pesante sul sistema produttivo nazionale ed europeo, sia dal punto di vista delle produzioni agricole, sia nei confronti delle aziende produttrici di prodotti e mezzi tecnici per l'agricoltura.

Il dibattito si è subito aperto: se da un lato viene trasversalmente condiviso l'impegno verso un percorso di sostenibilità per quanto riguarda lo sviluppo di prodotti innovativi e a bassa impronta ambientale, quali ad esempio i biostimolanti, i bio-pesticidi, o i corroboranti, dall'altro lato ci si pone la domanda se la riduzione *tout-court* di prodotti "convenzionali" come i fitofarmaci o i fertilizzanti tradizionali, possa realmente portare ad un bilancio di sostenibilità positivo: relativamente ai fertilizzanti, ad esempio, la stessa FAO ha valutato che, se non si utilizzassero i fertilizzanti, si avrebbero **cali di produzione fino al 70%**; per l'Italia,

come per altri Paesi europei, questo significherebbe aumentare le importazioni di prodotti agricoli e sottrarre alle aree naturali ulteriori terreni da destinare a uso agricolo. Se, quindi, da un lato occorre mettere sulla bilancia la sostenibilità ambientale e la sicurezza alimentare, dall'altro occorre salvaguardare le produzioni. Resta comunque un dato di fatto che l'agricoltura, se attuata in modo spregiudicato e non responsabile, può essere uno dei settori maggiormente impattanti dal punto di vista ambientale. Valutando, ad esempio, le sole emissioni di gas

serra derivanti dall'uso di fertilizzanti, queste sono una delle principali fonti di emissioni diverse da  $\text{CO}_2$  in agricoltura e fortemente correlate con l'efficienza e la tipologia dei prodotti utilizzati (Fig. 2). L'applicazione, quindi, di pratiche gestionali per ridurre tali emissioni, derivanti dall'uso non controllato e mirato di fertilizzanti e fitofarmaci, è certamente auspicabile. Una di queste è sicuramente l'agricoltura di precisione: l'applicazione del fertilizzante può e deve essere regolata in modo tale da soddisfare quasi perfettamente le esigenze dei raccolti nello spazio e nel tempo. La quantità e la qualità di prodotto usato devono essere allineate alla fenologia della pianta, ai flussi di ingresso e uscita di minerali, applicandole al momento giusto, nel punto giusto e alla profondità ottimale. In questo modo, la quantità di fertilizzante può essere ridotta, evitando allo stesso tempo la lisciviazione e il deflusso dei minerali non assorbiti.

Analogamente, altre tecniche, quali la rotazione delle colture, la conservazione della attività microbica del terreno, l'apporto bilanciato di sostanza organica e la messa a punto di fertilizzanti innovativi caratterizzati da bassi dosaggi ed alte rese agronomiche, sono tutte soluzioni verso le quali la moderna industria dei fertilizzanti sta tendendo.

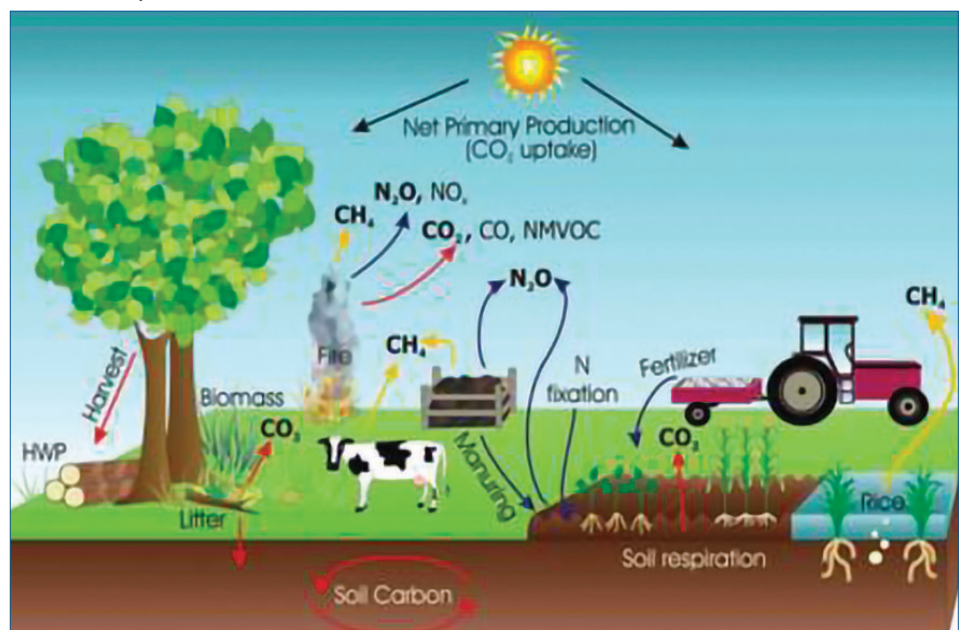


Fig. 2 - Le principali vie di emissione e rimozione di gas serra all'interno di un tipico ecosistema agricolo. (Fonte "IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories", Vol. 4)

## ILSA SpA: fertilizzanti intelligenti al servizio dell'ambiente

**ILSA** è una industria chimica italiana nata nel 1956, da sempre operante nella produzione, R&S e vendita di mezzi tecnici per l'agricoltura specializzata. Sin dalla sua nascita (ormai 65 anni fa) ha sempre posto come suo primo obiettivo quello di sviluppare e produrre, con tecnologie proprietarie, mezzi tecnici per l'agricoltura specializzata, indirizzando la propria ricerca verso prodotti caratterizzati da una sempre minore impronta ambientale (risale ormai al 2015 il premio **Product Stewardship** di Federchimica ricevuto per il suo primo studio di Product Environmental Footprint, PEF, eseguito sui propri prodotti), unita ad un'alta e dimostrata efficienza in campo. Oggi oltre il 60% del proprio portafoglio è costituito da prodotti ammessi in agricoltura biologica e commercializzati in oltre 50 Paesi in tutto il mondo. La propria gamma di concimi organici, organo-minerali e biostimolanti di origine animale e vegetale sono largamente riconosciuti come un valido strumento per l'agricoltura moderna per il raggiungimento degli obiettivi di sostenibilità della strategia F2F precedentemente elencati.

Una riflessione particolare va fatta per i biostimolanti: questa nuova categoria di fertilizzanti può essere considerata uno dei bracci operativi della strategia F2F: già nel 2010 ILSA ha messo a punto, e quindi prodotto su scala industriale nel proprio impianto di Arzignano (VI), un primo innovativo idrolizzato enzimatico fluido derivato da *Medicago sativa* (pianta volgarmente nota col nome di erba medica o "alfa-alfa"), caratterizzato da un elevato contenuto di amminoacidi vegetali, vitamine e altre molecole bioattive, quali 1-triacontanolo, un alcool grasso saturo lineare di formula  $C_{30}H_{62}O$  molto efficaci nei confronti del metabolismo secondario della pianta [1]. Questa categoria di prodotti (i biostimolanti appunto) sono tipicamente ottenuti da materie prime rinnovabili, di origine animale o vegetale, attraverso processi chimici e chi-

mico-fisici di estrazione, idrolisi, separazione e purificazione, e sono in grado in modo naturale di incrementare i parametri produttivi e qualitativi delle colture, limitando le influenze negative degli stress ambientali e permettendo alle piante di esprimere al massimo il loro potenziale. Altro aspetto chiave dei biostimolanti è l'incremento di efficienza dei nutrienti applicati con i concimi, aspetto che li caratterizza e distingue dai "classici" fertilizzanti; il loro uso, infatti, non è finalizzato a nutrire la pianta, bensì quello di favorire la riduzione degli input di nutrienti apportato dai fertilizzanti "classici": l'utilizzo di biostimolanti, in sinergia con i fertilizzanti, ne permette una maggiore efficienza agronomica migliorando l'assorbimento dei nutrienti da parte della pianta. **EBIC**, l'associazione europea dei produttori di biostimolanti, di cui ILSA è socio fondatore, ha rilevato come i biostimolanti possano aumentare l'efficienza dell'uso dei fertilizzanti fino al 25%. Basti pensare che con solo il 5% di efficienza in più, in tutta l'Unione Europea, si avrebbe, ad esempio, una riduzione di circa 550 mila tonnellate di azoto minerale, che ogni anno vengono perse nell'ambiente a causa dei fenomeni di lisciviazione e di gassificazione.

I **biostimolanti** basano la loro azione sull'apporto di specifiche sostanze naturali che, applicate a bassi dosaggi, agiscono direttamente sui processi metabolici secondari delle piante, migliorando così la sintesi delle proteine e degli enzimi, la moltiplicazione cellulare, l'efficienza fotosintetica, e, accelerando l'assimilazione dell'azoto e degli altri elementi assorbiti, regolano positivamente tutte le fasi fenologiche.

Relativamente ai processi chimici necessari per la loro produzione, ILSA ha puntato da anni sul-



Fig. 3 Impianto di idrolisi enzimatica ILSA - Stab. di Arzignano

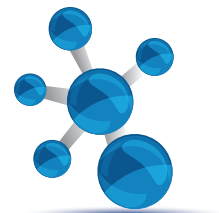


Fig. 4 - Impianto di estrazione supercritica ILSA - Stab. di Arzignano

la messa a punto e sull'utilizzo di due tecnologie in particolare: l'estrazione attraverso bio-catalisi enzimatica (Fig. 3) e l'estrazione con anidride carbonica in fase supercritica (SFE, Supercritical Fluid Extraction).

Mentre la prima tecnologia, applicata in ambiente acquoso in condizioni di temperatura e pH controllati [2], ha lo scopo di estrarre e modificare talune categorie di sostanze presenti nelle materie prime di partenza utilizzando enzimi stereo-selettivi e specifici (ad esempio enzimi della categoria delle eso- ed endo-peptidasi per l'estrazione e idrolisi di peptidi e amminoacidi), la seconda tecnologia permette l'estrazione selettiva di specifiche molecole bioattive, ad alto valore aggiunto (tipicamente a carattere lipofilo apolare e ad elevato peso molecolare) dotate di alta solubilità nel fluido-solvente di estrazione utilizzato, ovvero la CO<sub>2</sub> in fase supercritica (Fig. 4)

In questo modo si sono ottenuti, e sono tutt'ora allo studio, nuovi idrolizzati ed estratti dotati di un'azione biostimolante molto peculiare e mirata verso le piante o, al contrario, caratterizzati da una specifica azione antiossidante, antifungina, erbicida, repellente verso taluni insetti e patogeni per le piante.

Dal processo di idrolisi enzimatica, oltre che biostimolanti e idrolizzati proteici di origine animale, la cui presenza è consolidata sul mercato da oltre 25 anni, è nato circa 10 anni fa l'**idrolizzato enzimatico fluido di erba medica** (prodotto registrato nella normativa nazionale di riferimento, il D.Lgs. 29 aprile 2010, n. 75, come "Biostimolante - Idrolizzato Enzimatico di Fabaceae"): si tratta di un prodotto caratterizzato, in particolare, da un elevato contenuto di 1-triacontanolo [3]. Questa mo-

lecola, in sinergia con altre molecole bioattive presenti nell'idrolizzato, come amminoacidi, vitamine, saponine, fitoestrogeni e vitamine, ha dimostrato, dopo ormai decennali studi *in vitro*, in camera climatica e in campo, la propria efficienza agronomica già

a dosaggi di 1-2 kg/ettaro, apportando alle piante innumerevoli benefici quali ad esempio:

- a) favorire il processo di fioritura e allegagione, che è la fase iniziale dello sviluppo dei frutti successiva alla fioritura;
- b) migliorare la resistenza agli stress ambientali;
- c) incrementare l'assorbimento e la traslocazione dei nutrienti nei tessuti vegetali.

L'uso di questo prodotto contribuisce in questo modo anche alla riduzione dei dosaggi dei concimi minerali [4].

Analogamente è stato realizzato anche un **estratto di erba medica** ottenuto tramite SFE: tale estratto è stato ottenuto ottimizzando opportunamente i parametri chiave del processo di estrazione supercritica al fine di massimizzare la concentrazione della molecola target triacontanolo, fornendo così la possibilità di formulare diversi tipi di prodotti contenenti questa molecola bioattiva di origine totalmente naturale. Il triacontanolo infatti, si è dimostrato particolarmente efficace nell'aumento della biomassa delle colture, soprattutto in seguito a situazioni di stress [3, 4].

#### L'estrazione con CO<sub>2</sub> supercritica: biostimolanti ed estratti vegetali "solvent free"

Tra le principali caratteristiche della tecnologia di estrazione con CO<sub>2</sub> in fase supercritica, vale la pena evidenziare che si tratta di una tecnica di estrazione completamente *green*, che utilizza un solvente in fase supercritica (l'anidride carbonica, appunto) che permette di lavorare a temperature relativamente basse (si consideri che già sopra 31,1 °C e 73,8 bar di pressione la CO<sub>2</sub> è in fase supercritica) ed è dotata di un'alta capacità di modulare ed ottimizzare la resa di estrazione nei confronti di speci-

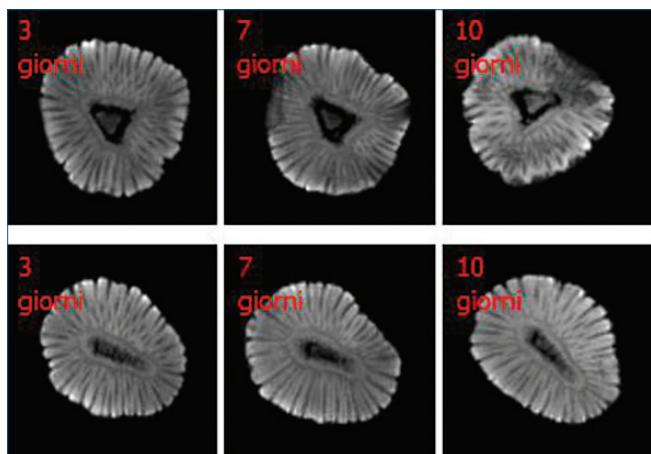


Fig. 5 - Aumento della “shelf-life” di fragole a seguito dell'utilizzo di biostimolante ILSA a base di idrolizzato di erba medica - Immagine NMR di varie sezioni di fragola a 3, 7, 10 giorni dalla raccolta. Nelle tre immagini in alto (pianta controllo) sono evidenti segni di marciume già a 7 e 10 giorni, non presenti (immagini in basso) nelle fragole trattate con biostimolante ILSA (© ILSA SpA)

fiche molecole organiche apolari. Questa tecnica, riconosciuta come tecnologia GRAS (“Generally Recognized As Safe”) dalla FDA americana, può essere classificata come “mild technology”, presentando una serie di vantaggi potenziali sulle altre tecniche estrattive tradizionali: primo fra tutti l’ottenimento di estratti completamente esenti da solventi (spesso nocivi) e non degradati da processi termici, di idrolisi o di idro-solubilizzazione. Inoltre, sono state messe a punto condizioni di estrazione (presso l’impianto ILSA è possibile raggiungere condizioni di estrazione particolarmente estreme, fino a 1000 bar di pressione) che hanno consentito di ottenere notevoli vantaggi rispetto alle tecnologie tradizionali, sia in termini di qualità dei prodotti che di efficienza e di impatto ambientale.

Con questa tecnologia ILSA ha ormai pronte per la fase di test in campo e la successiva immissione sul mercato diverse tipologie di estratti, ottenuti da piante officinali e da altre materie prime vegetali, che hanno dimostrato efficienza come induttori di resistenza contro vari stress ambientali, oppure migliorano la qualità e le caratteristiche organolettiche delle produzioni ortofrutticole (ad esempio aumentandone anche la durata di conservazione, “shelf-life” post-raccolta) (Fig. 5). Dosaggi anche di poche centinaia di grammi per ettaro si sono dimostrate già significativamente efficienti, sia tal

quali che in sinergia con altri prodotti fertilizzanti. In generale, queste molecole target estratte da matrici vegetali tramite estrazione enzimatica [4] e SFE (principalmente appartenenti alla categoria dei terpeni, degli acidi fenolici e dei flavonoidi) sono, infatti, sempre maggiormente indagate per i loro molteplici effetti non solo in agricoltura, come biostimolanti e bio-pesticidi, ma anche in cosmesi e nutraceutica, per il loro dimostrato effetto antiossidante, antibatterico, antimicotico e antinfiammatorio. Questo ha permesso oggi a ILSA di affacciarsi in nuovi settori merceologici, che stanno valutando sempre con maggiore interesse queste categorie di prodotti di origine naturale e a basso impatto ambientale.

Una visione sempre più “green” della chimica di processo applicata da ILSA, che, in modo lungimirante, già 65 anni fa ha indirizzato la propria strategia aziendale verso un’agricoltura sostenibile.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Colla *et al.*, *Sci. Hort.*, 2015, **196**, 28.
- [2] S.J. Marathe, S.B. Jadhav *et al.*, *Enzyme-Assisted Extraction of Bioactives*, in *Food Bioactives*, M. Puri (Ed.), 2017, Springer, Cham, [https://doi.org/10.1007/978-3-319-51639-4\\_8](https://doi.org/10.1007/978-3-319-51639-4_8)
- [3] S. Ries, R. Houtz, *Hort. Sci.*, 1983, **18**, 654.
- [4] A. Ertani, M. Schiavon *et al.*, *Plant Soil*, 2013, **364**, 145.

## Green Chemistry and Agronomic Research at the Service of Modern Sustainable Agriculture

In 2020 the EU launched the so called “Farm to Fork” strategy, which imposes stringent objectives in agriculture in terms of reducing synthetic pesticides, increasing soil fertility and agronomic efficiency of fertilizers. ILSA SpA, a leading Italian chemical company in the production of fertilizers and biostimulants for specialized agriculture, has always made these operational guidelines its own, developing over the years products obtained from renewable raw materials and characterized by high agronomic efficiency.





Stefano Econdi<sup>a,b</sup>, Alessandro Caselli<sup>b</sup>, Rinaldo Psaro<sup>a</sup>,  
 Elisabetta Gargani<sup>c</sup>, Chiara Bisio<sup>a,d</sup>, Fabio Carniato<sup>d</sup>, Matteo Guidotti<sup>a</sup>  
<sup>a</sup>CNR-SCITEC, Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche “G. Natta”, Milano  
<sup>b</sup>Dip. di Chimica, Università degli Studi di Milano  
<sup>c</sup>CREA-DC Consiglio per la ricerca in agricoltura e l’analisi dell’economia agraria,  
 Difesa e Certificazione, Firenze  
<sup>d</sup>DISIT, Università Piemonte Orientale, Alessandria  
[stefano.econdi@scitec.cnr.it](mailto:stefano.econdi@scitec.cnr.it)

## SOLIDI INORGANICI PER LA LOTTA SOSTENIBILE ALLA MOSCA DELL’OLIVO

*Bactrocera oleae* è uno dei principali parassiti per le coltivazioni di olivo. La recente messa al bando dell’insetticida di sintesi dimetoato ha riacceso l’attenzione su strategie di difesa sempre più sicure, ecocompatibili ed efficienti. L’impiego di materiali inorganici ad elevata area superficiale e capacità di scambio ionico, come le argille e le zeoliti, rappresenta un’alternativa promettente in questo campo.

### Olivo e mosca olearia

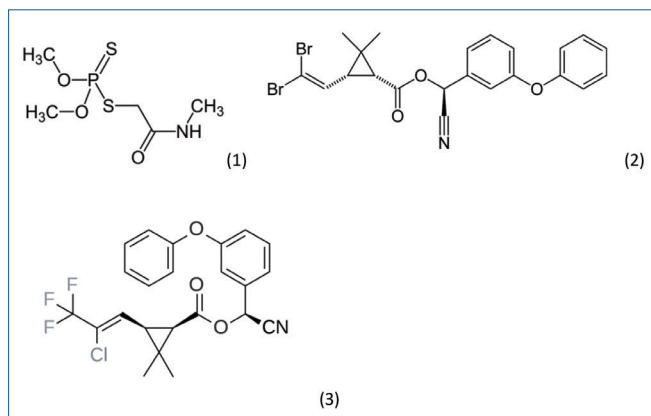
*Olea europaea*, l’olivo comune, è un albero da frutto sempreverde molto longevo che, in condizioni favorevoli, può vivere fino a un migliaio di anni. Pur essendo una specie originaria del vicino oriente, l’area di coltivazione più importante è per il 98% all’interno del bacino del mar Mediterraneo. Il mercato dell’olio d’oliva riveste grande importanza a livello mondiale, per questo motivo negli ultimi anni è stata posta particolare attenzione ai metodi in grado di proteggere l’olivo da parassiti e organismi fitofagi in modo sostenibile dal punto di vista ambientale ed economico.

Una delle cause principali di danni alle coltivazioni di olivo nel bacino del Mediterraneo è *Bactrocera oleae* (Rossi) (Diptera, Tephritidae), specie molto diffusa, chiamata comunemente mosca olearia (Fig. 1). Si tratta di un insetto fitofago che depone le uova all’interno della drupa dell’olivo. Le larve, dopo la schiusa, scavano gallerie all’interno delle olive per nutrirsi della polpa. Gli attacchi iniziano non appena la drupa diventa ricettiva (fase di indurimento del nocciolo) e proseguono fino alla raccolta. In questo periodo si possono completare fino a 3-4 generazioni del fitofago. Le conseguenze dannose delle infestazioni sono molteplici: si può avere una prematura caduta dei frutti (dal 20% all’80%)



Fig. 1 - *Bactrocera oleae*, la mosca olearia

e una riduzione del peso delle olive. Inoltre, la presenza delle larve all’interno della drupa causa la degradazione dei composti polifenolici e dei trigliceridi. La prima porta ad una riduzione o addirittura ad una perdita totale delle proprietà antiossidanti del frutto, mentre la seconda porta alla liberazione dell’acido oleico, con conseguente drastica diminuzione della qualità dell’olio prodotto [1].



Schema 1 - Dimetoato (1), deltametrina (2), λ-cialotrina (3), fitofarmaci di sintesi per il controllo di insetti fitofagi minatori che attaccano frutti e foglie

## Fitofarmaci impiegati contro *Bactrocera oleae*

I fitofarmaci maggiormente utilizzati in olivicoltura nella lotta contro i fitofagi come *B. oleae* sono stati composti organofosforici di sintesi, come il dimetoato (Schema 1), e i derivati piretroidi, come la λ-cialotrina e la deltametrina (derivati dell'acido crisantemico modificato per migliorarne la fotostabilità e ottimizzarne la tossicità nei confronti dei parassiti bersaglio); più recentemente sono entrati nell'uso anche lo Spinosad, una sostanza attiva di origine biotecnologica estratta dai metaboliti del batterio tellurico *Saccharopolyspora spinosa*, con attività insetticida ad ampio spettro d'azione, e composti neonicotinoidi.

Tutti questi principi attivi svolgono un'attività neurotossica sull'insetto e pertanto interferiscono con la trasmissione degli impulsi nervosi a livello sinaptico provocando la morte dell'organismo sul quale agiscono. È stato però dimostrato che questi fitofarmaci sono tossici anche per altri animali (mammiferi, compreso l'uomo, uccelli, pesci, api) e per l'ambiente [2]. Nell'ambito dell'olivicoltura, lo sviluppo di metodi di controllo innovativi ed ecosostenibili sta attirando un'attenzione sempre crescente, soprattutto dopo le annate 2014, 2016 e 2019, nelle quali la produzione italiana di olio d'oliva ha subito drammatiche perdite qualitative e quantitative proprio a causa di elevate infestazioni di *B. oleae*.

Un altro fattore che ha stimolato la ricerca di nuovi metodi di controllo è la messa al bando a partire dal 2020, da parte dell'Unione Europea, dell'impie-

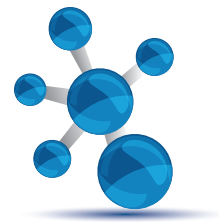
go del dimetoato in agricoltura, e di conseguenza anche in olivicoltura [3]. Le strategie contro la mosca dovranno perciò essere sempre più orientate verso l'integrazione di diversi mezzi di controllo in grado di soddisfare i seguenti criteri: sicurezza tossicologica, selettività, compatibilità ambientale, efficienza di difesa e sostenibilità economica.

## Solidi inorganici per la difesa da *Bactrocera oleae*

Per prevenire o mitigare gli effetti di una infestazione di mosca, alle piante di olivo possono essere applicati diversi solidi inorganici e molti di questi sistemi possono soddisfare gli stringenti requisiti necessari per un impiego anche in agricoltura biologica. Tra questi materiali troviamo il caolino. Da diversi anni è utilizzato in agricoltura come repellente nei confronti della mosca olearia in alternativa ai fitofarmaci. In natura esso è presente come roccia sedimentaria, costituita prevalentemente da caolinite, un minerale della famiglia dei fillosilicati



Fig. 2 - Drupe e foglie di *Olea europaea* irrorate con polvere di caolino



in cui uno strato di tetraedri di unità  $\text{SiO}_4$  è connesso tramite atomi di ossigeno a uno strato di ottaedri di unità  $\text{AlO}_6$ , con un rapporto 1:1. L'azione repellente nei confronti di *B. oleae* è indiretta, cioè il caolino non uccide il parassita, ma interferisce con il riconoscimento della pianta e dei suoi frutti da parte dell'insetto. La mosca si serve infatti di segnali visivi, tattili e olfattivi per individuare il luogo di deposizione, ma il trattamento della pianta con una sospensione di caolino in acqua crea su di essa un sottile strato bianco brillante che disorienta l'insetto rendendogli complicata l'individuazione della drupa (Fig. 2). È inoltre plausibile che il film di caolino crei una superficie che repelle le femmine gravide in quanto a livello tattile non riconoscono l'oliva [4].

In studi specifici in cui l'efficacia del caolino è stata valutata paragonando piante non trattate con piante trattate con dimetoato o caolino, quest'ultimo ha mostrato prestazioni simili a quelle del fitofarmaco di sintesi, ma con una azione più prolungata nel tempo, in termini di riduzione d'infestazione e di peso delle olive cadute a terra [4]. Caoliniti opportunamente funzionalizzate tramite scambio ionico con ioni metallici, quali ad esempio  $\text{Cu(II)}$ , hanno mostrato una maggior efficacia rispetto al solido commerciale originario [5]. La caolinite, inoltre, è in grado di adsorbire e, successivamente, rilasciare composti di natura fenolica, quali idrochinone, resorcinolo e catecolo, con proprietà repellenti nei confronti di *Bactrocera oleae* [6].

Oltre a queste azioni specifiche di difesa nei confronti della mosca, l'applicazione di un film di caolino, o di altre tipologie di argilla, sulla drupa e sulle

foglie dell'olivo crea una barriera protettiva che può apportare ulteriori vantaggi alla pianta in generale (Fig. 3). Lo strato di fillosilicato esercita un'azione di barriera meccanica che inibisce o blocca l'attacco e l'adesione di microrganismi patogeni (muffe, batteri, spore) rendendone più difficile l'adesione alla superficie delle parti verdi (effetto essiccante). In molti casi, lo strato di argilla può mitigare condizioni estreme di elevata o scarsa umidità, rallentando l'eccessiva evaporazione di acqua dalla pianta in climi molto secchi o diminuendo la permanenza di quantità sovrabbondanti di acqua e di rugiada in ambienti troppo umidi. Infine, le argille molto fini, con una granulometria dell'ordine dei micrometri, possono esercitare un'azione di disturbo nei confronti di alcuni parassiti artropodi, aderendo al corpo dell'animale e occludendone le vie respiratorie. Oltre al caolino, negli ultimi anni, hanno acquisito notevole importanza per scopi agronomici anche altri materiali, tra cui le montmorilloniti e le zeoliti.

La montmorillonite, il minerale componente principale del solido adsorbente comunemente chiamato bentonite, è un fillosilicato che, diversamente dalla caolinite, presenta una sequenza ripetitiva di uno strato tetraedrico, uno ottaedrico e uno nuovamente tetraedrico (sequenza TOT), con un rapporto 2:1. Gli spazi bidimensionali compresi tra uno strato TOT e l'altro del materiale sono ampi all'incirca un nanometro, sono occupati da specie cationiche scambiabili e sono dunque i luoghi ideali per potervi collocare tramite impregnazione, adsorbimento oppure tramite scambio ionico specie organiche o inorganiche, che possano fungere da sostanze bioattive e conferire al solido proprietà

insetticide o repellenti nei confronti di un parassita.

Le zeoliti di origine naturale sono invece alluminosilicati idrati di metalli alcalini e/o alcalino-terrosi appartenenti alla classe dei tectosilicati. Grazie alla loro struttura microporosa, questi minerali presentano cavità e canali uniformi, con dimensioni comprese tra 0,3 e 1,0 nm, e quindi sono caratterizzati da valori molto elevati

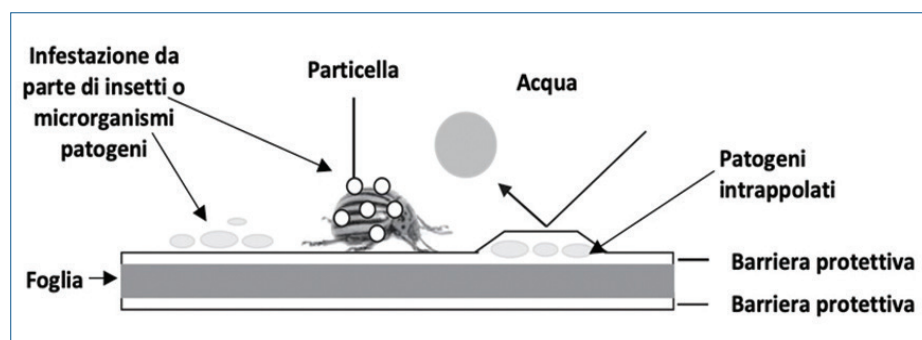


Fig. 3 - Possibili meccanismi di azione di un film di fillosilicato applicato sulla superficie fogliare: effetti protettivi nei confronti di microrganismi patogeni, insetti parassiti, umidità eccessiva

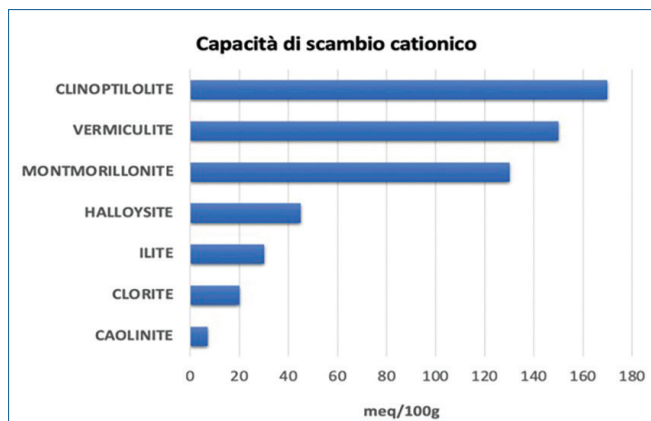


Fig. 4 - Valori medi di capacità di scambio cationico (CEC) per argille e zeoliti di origine naturale di maggiore interesse in ambito agricolo (valori espressi in milliequivalenti di specie monocationica per 100 g di materiale), da [7, 8]

di area superficiale specifica e di volume interno dei pori, che li rendono adatti a svolgere diverse funzioni, tra cui, soprattutto, quella di materiale adsorbente specifico (da cui la definizione di setacci molecolari) e di solido per lo scambio cationico. Proprio a causa di questa spiccata caratteristica di fungere da scambiatori ionici, l'utilizzo delle zeoliti e delle argille ad elevata area superficiale specifica sta assumendo un ruolo sempre più rilevante in agricoltura. Rispetto al caolino, infatti, la montmorillonite e la zeolite clinoptilolite presentano un'area superficiale specifica molto alta e, allo stesso tempo, una altrettanto elevata *capacità di scambio cationico* (CEC: cationic exchange capacity, cioè la quantità di cationi scambiabili per unità di massa di materiale) (Fig. 4).

Tale caratteristica può essere sfruttata senza dubbio per avere un materiale con un rilascio delle specie cationiche bioattive che sia controllato e graduale nel tempo, così da prolungare l'efficacia del trattamento e da poter diminuire le quantità di principio attivo impiegato. Un siffatto sistema, a base di clinoptilolite scambiata con sali di Cu(II), ha mostrato, per esempio, prestazioni interessanti nella riduzione dell'infestazione del punteruolo nero su piante di fico [9]. Inoltre, nel caso delle argille, è anche possibile modificare le caratteristiche dello spazio interlamellare introducendo un tensioattivo cationico tramite scambio cationico, in modo da rendere il materiale più adatto ad ospitare molecole di natura apolare con proprietà insetticide [10].

L'impiego diretto delle zeoliti sull'intera pianta, poi, può avere un impatto positivo sul comportamento chimico-fisico del suolo in prossimità delle radici: questi solidi, grazie al loro elevato volume della rete dei pori interni, possono migliorare la capacità di trattenere l'acqua, il tasso di infiltrazione e la conduttività idraulica del terreno, mentre, grazie all'elevata CEC e alla forte affinità per  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$ , possono essere sfruttati per ottimizzare l'uso dei fertilizzanti azotati e potassici.

Analogamente, anche le bentoniti apportano benefici ai terreni nei quali vengono addizionate: argille di questo tipo possono migliorare lo stato di umidità del suolo, con conseguente maggiore resa e qualità delle colture, e potenziarne le proprietà microbiche [11].

### Un progetto per la difesa dell'olivo

Grazie alla loro sicurezza tossicologica, compatibilità ambientale, particolari caratteristiche fisico-chimiche, ottima capacità di scambio cationico e proprietà di assorbimento, zeoliti e argille montmorillonitiche sono state scelte come materiali preferenziali per lo sviluppo di nuovi sistemi di difesa da *B. oleae*, nell'ambito del progetto "Difesa da organismi nocivi in Olivicoltura tradizionale e intensiva - DI.OL." finanziato nel 2017 dal Ministero per le politiche agricole, alimentari e forestali e ancora in corso.

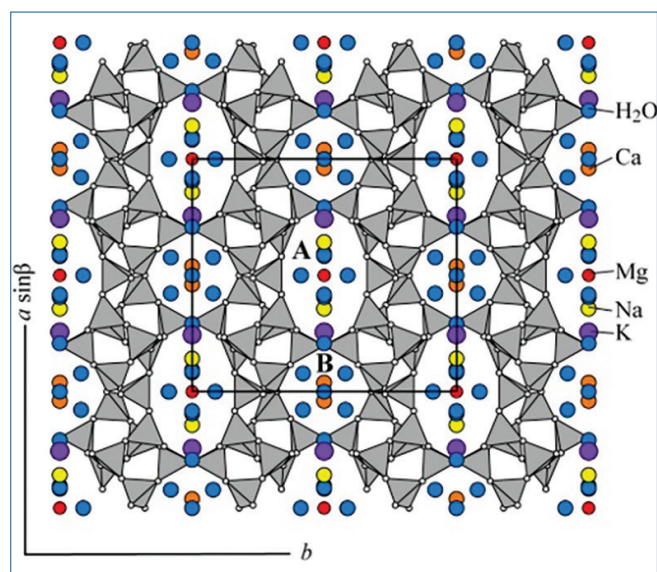


Fig. 5 - Struttura della clinoptilolite sodica naturale

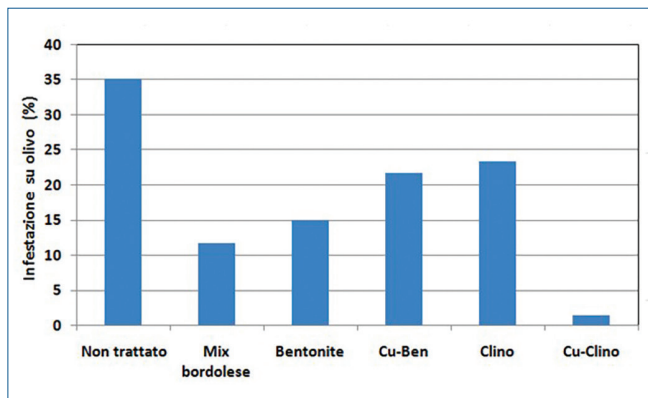
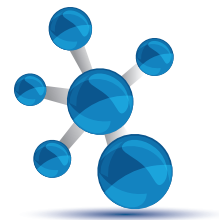


Fig. 6 - Efficacia del trattamento nei confronti di *Bactrocera oleae* con prodotti commerciali (poltiglia bordolese) e sperimentali (bentonite; bentonite scambiata con Cu(II); clinoptilolite; clinoptilolite scambiata con Cu(II)). Prove in campo, provincia di Siena, annata 2018. Formulazione: sospensione 3% in acqua potabile, trattamento per irrorazione su 24 piante. Infestazione (%) valutata tramite controllo visuale su 100 olive, 7 giorni dopo secondo trattamento, da [12]

Per la campagna di valutazione in campo aperto di strategie innovative di difesa, nell'annata olivicola 2018, sono state preparate due serie di formulazioni a partire da bentonite minerale, ad elevato contenuto di montmorillonite, e da zeolite clinoptilolite di origine naturale (Fig. 5), entrambe sottoposte a un trattamento di scambio cationico con sali di rame(II). I solidi sono stati applicati sugli olivi per irrorazione, come sospensione acquosa al 3%, sull'intera chioma, in tre trattamenti nel periodo compreso tra luglio e settembre. Dopo una settimana dal secondo trattamento, la clinoptilolite scambiata con Cu(II) ha mostrato un'ottima efficacia nei confronti di *B. oleae*, con una drastica riduzione della percentuale di infestazione sugli olivi che arriva a <2% per gli ulivi trattati con le nuove formulazioni, rispetto al 35%, per le piante di controllo, non trattate (Fig. 6). Questo risultato è significativamente migliore di quello ottenuto con altri prodotti commerciali attualmente in uso per le coltivazioni secondo il protocollo biologico nel controllo delle popolazioni della mosca olearia. I materiali montmorillonitici, in presenza o in assenza di Cu, hanno invece mostrato prestazioni meno promettenti, seppur comunque soddisfacenti e in linea con altre formulazioni di riferimento disponibili sul mercato [12].

L'utilizzo in agricoltura di materiali inorganici ad elevata area superficiale specifica e con buona ca-

pacità di scambio ionico, come le argille e le zeoliti, rappresenta un'alternativa promettente, sostenibile e attenta all'ambiente, rispetto alle strategie convenzionali di controllo dei parassiti. Grazie al bassissimo impatto tossicologico di queste sostanze per l'uomo e l'ecosistema, questi metodi consentono di ridurre la quantità di fitofarmaci e di principi bioattivi da impiegare sulle specie vegetali, garantendo comunque efficienza e affidabilità in termini di protezione e crescita delle colture.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Medjkouh *et al.*, *Food Function*, 2016, **7**, 4372.
- [2] <https://www.efsa.europa.eu/it/efsajournal/pub/4461>
- [3] <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=OJ:L:2020:164:FULL&from=IT>
- [4] G. Saour *et al.*, *J. Appl. Entomol.*, 2003, **128**, 28.
- [5] A. Belcari *et al.*, *IOBC/WPRS Bull.*, 2005, **28**, 45.
- [6] N. Elboughdiri *et al.*, *Adv. Chem. Eng. Sci.*, 2015, **5**, 111.
- [7] S. Komarneni *et al.*, *Clays Clay Miner.*, 1983, **31**(2), 113.
- [8] C. del Hoyo *et al.*, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2008, **94**, 227.
- [9] E. Gargani *et al.*, *Redia*, 2018, **101**, 201.
- [10] B. Sarkar *et al.*, *Crit. Rev. Env. Sci. Techn.*, 2012, **42**, 435.
- [11] R. Datta *et al.*, *Land*, 2020, **9**, 258.
- [12] M. Guidotti *et al.*, AIZ 2019, CIS8, GIC 2019 Congress, 11-14 giugno 2019, Amantea (CS), p. 40.

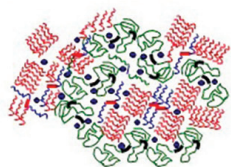
### Inorganic Solids for Environmentally-Friendly Control Methods against the Olive Tree Fly Pest

*Bactrocera oleae* is the most damaging pest of olive tree cultivations in the Mediterranean area. The implementation of novel environmentally-friendly control methods is attracting an ever-growing attention, especially after the recent ban on the use of the synthetic insecticide dimethoate. Inorganic solids, with high specific surface area and ion-exchange capacity, such as clays and zeolites, are promising alternatives for this application.



## HUMUS, STRUTTURA ED APPLICAZIONI IN AGRICOLTURA

**L'humus sostiene la fertilità dei suoli e l'equilibrio biogeochimico dell'ambiente. Il riconoscimento della natura supramolecolare dell'humus ha permesso l'identificazione strutturale del complesso humeoma del suolo e l'uso *in situ* di tecnologie fotossidative catalizzate per il suo sequestro stabile nel suolo. L'humus estratto da compost da biomasse o da residui di bioraffinerie è un surfattante per una rapida ed ecologica bonifica dei suoli, e un efficace biostimolante vegetale per una moderna agricoltura sostenibile.**



La sostanza organica o humus del suolo è il fattore principale per il mantenimento e l'accrescimento della fertilità chimica, fisica e biologica dei suoli agrari e per l'equilibrio agroecologico del sistema pianta-suolo [1]. L'humus non solo è essenziale per assicurare la corretta stabilità fisica

del suolo, promuovendo l'associazione delle particelle inorganiche in macroaggregati, ma anche indispensabile per la cessione di macronutrienti (N, P, S) alle piante durante la mineralizzazione biotica, nella quale il carbonio organico è substrato per il metabolismo microbico, i cui prodotti di degradazione giocano un ruolo nel rapporto suolo-rizosfera-pianta. L'humus rappresenta il più grande serbatoio di carbonio nella biosfera terrestre con circa 1300 Petagrammi (Pg) C nel suolo superficiale e fino a 3000 Pg C nel profondo, contribuendo considerevolmente al ciclo biogeochimico del carbonio attraverso la respirazione microbica del suolo in equilibrio con il processo globale di fotosintesi. Il controllo della dinamica molecolare dell'humus riveste, dunque, una fondamentale importanza sia per la sostenibilità della produzione agraria sia per l'equilibrio ambientale ed ecologico della biosfera.

### Natura e dinamica chimica

Al di là della tradizionale suddivisione operativa dell'humus del suolo in acidi umici, acidi fulvici ed umina in base alla solubilità in alcali, la reale composizione molecolare dell'humus e la sua genesi sono rimasti ambigui fino a tempi recenti. Dalla metà del secolo scorso si è accreditata la teoria

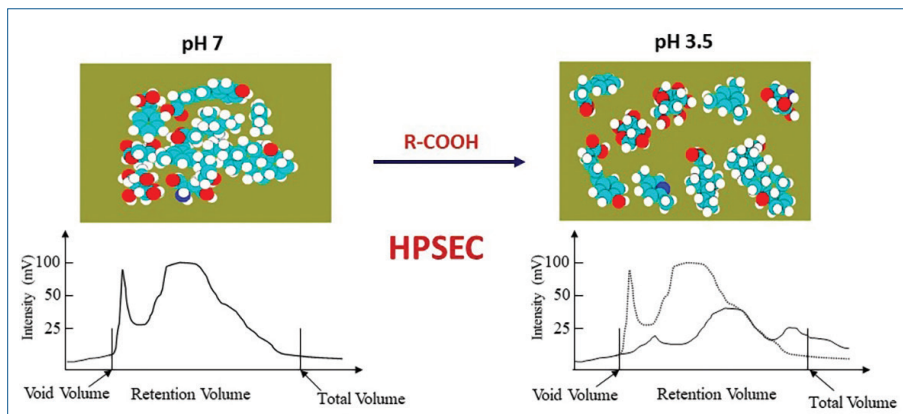


Fig. 1 - Variazione del profilo di *cromatografia liquida ad esclusione molecolare* (HPSEC) quando il pH delle soluzioni umiche sono alterate da quantità micromolari di acidi organici ( $10^{-6}/10^{-7}$  M)

macropolimerica secondo la quale i prodotti di decomposizione dei tessuti vegetali e animali nel suolo fossero uniti covalentemente in polimeri eterogenei di notevoli dimensioni (fino a 300 KDa) a carico di reazioni radicaliche catalizzate da enzimi ossidativi extracellulari. Nonostante la debole plausibilità termodinamica e cinetica di tali sintesi (trimolecolari catalizzate) e l'assoluta mancanza di verifiche analitiche-sperimentali *in vivo* nel suolo di tali polimeri, le loro ipotetiche strutture ancora illustrano i libri di testo di Chimica Agraria.

Solo alla fine del secolo, esperimenti in Cromatografia ad Esclusione Molecolare in Alta pressione (HPSEC) hanno mostrato che soluzioni di acidi umici portate da valori di pH 7 a 3,5 con acidi alcanici e dioici modificavano significativamente il profilo cromatografico spostandolo a volumi di eluzioni maggiori (Fig. 1) al contrario di quanto accadeva per reali polimeri covalenti come polisaccaridi e polistirensolfonati il cui profilo HPSEC non veniva alterato dall'azione di acidi organici in concentrazioni micromolari [2]. La spiegazione di questo fenomeno fu lo sviluppo del nuovo paradigma della struttura supramolecolare dell'humus, in cui molecole etero-

genee di massa relativamente piccola (<700 Da), prodotti finali della degradazione biotica dei tessuti vegetali e animali, si autoassociano, grazie a legami non covalenti (Van der Waals,  $\pi-\pi$ ,  $\pi-CH$ , ponti elettrostatici con metalli di- e tri-valenti), in dimensioni molecolari apparentemente grandi, la cui conformazione metastabile, dovuta principalmente a deboli interazioni idrofobiche intermolecolari, può essere ridotta a piccole associazioni dalla formazione di

più stabili legami d'idrogeno all'aggiunta di acidi organici [2]. Un corollario di questa interpretazione della natura chimica dell'humus è il concetto di umificazione che, al posto di un processo in cui le molecole umiche aumentano di massa molecolare per formazione di legami covalenti, consiste invece in una più energeticamente comprensibile autoaggregazione per effetto idrofobico tra molecole relativamente apolari.

Il consenso raggiunto dall'interpretazione supramolecolare della struttura della sostanza organica umificata [3, 4] ha stimolato nuovi approcci analitici per l'identificazione delle molecole umiche non

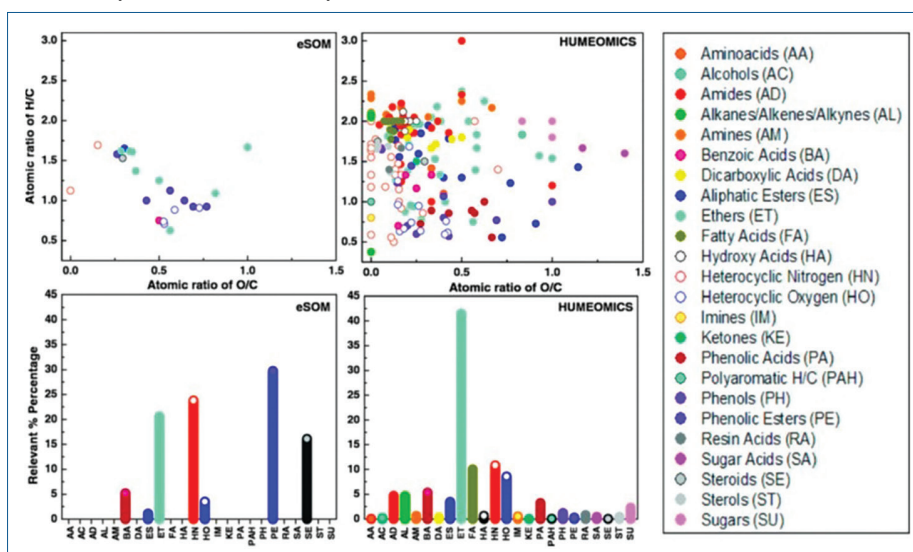


Fig. 2 - Grafici di Van Krevelen delle differenti classi molecolari nell'humo di un suolo estratte con soluzioni alcaline tradizionali (eSOM) e con tecnica humeomica (somma delle frazioni humeomiche) e loro abbondanza relativa (%)

più macropolimeriche. Nebbioso e Piccolo [5] hanno introdotto la tecnica humeomica con cui un frazionamento chimico condotto senza mai rompere legami C-C, e comprendente prima la solubilizzazione di molecole non legate alla matrice umica e poi di quelle legate rompendo i legami esterei con idrolisi acide e basiche ed i legami eterei con acido iodidrico, permette l'identificazione di più del 70% delle molecole in un estratto umico da suolo attraverso tecniche avanzate quali NMR e cromatografia liquida e gassosa ad alta risoluzione. Un aumento significativo di capacità analitica si è avuto con la procedura humeomica applicata direttamente sul suolo che ha consentito l'estrazione del 235% in più di sostanza organica rispetto alla tradizionale estrazione alcalina [6]. La più grande quantità di classi di composti eterogenei estratti dal suolo con l'humeomica ed il loro contenuto relativo in confronto all'estratto in alcali (Fig. 2), indica che è tracciata la strada per identificare la composizione molecolare dell'humus (humeoma) del suolo. Il frazionamento humeomico è stato utile nel seguire, con un dettaglio molecolare mai raggiunto in precedenza, la dinamica dell'humeoma di un suolo coltivato a mais in funzione del tempo e ad evidenziare la diminuzione progressiva di componenti idrofobici relativamente a quelli polari, mentre stabili risultavano le molecole in complessi con il ferro presente nel suolo [7]. La dinamica molecolare dell'humus in un suolo coltivato a grano mostrava invece una maggiore fragilità della sostanza organica con recuperi di humeoma minore del mais e perdita di molecole legate al ferro, indicando che le misure per la protezione della sostanza organica possono variare a seconda del tipo di coltura [8].

### **Sequestro del carbonio e riduzione dell'emissione di gas serra**

La raggiunta identificazione della composizione molecolare dell'humus del suolo porta ad un più alto livello di potenziale tecnologico la raccomandazione dell'Unione Europea di riservare alla salute del suolo una parte del prossimo programma quadro Horizon Europe [9]. Inoltre, la riconosciuta necessità di mantenere ed aumentare la componente molecolare idrofobica nel suolo al fine di limitare la perdita di preziosa sostanza organica e

di funzionalità produttive del suolo è in linea con la strategia UE in Economia Circolare [10]. Infatti, è stato evidenziato che le componenti idrofobiche di humus esogeno al suolo, come le sostanze umiche da ligniti o il compost umificato maturo, hanno la proprietà di incapsulare l'humeoma labile nel suolo e proteggerlo dalla degradazione microbica attraverso un processo di vero e proprio sequestro del carbonio organico. L'aggiunta al suolo di una molecola mediamente polare come il 2-decanolo marcato al  $^{13}\text{C}$  sul carbonio ossidrilato, seguito da soluzioni di humus estratto da lignite o da compost maturo, in ordine di idrofobicità, ha mostrato che, nonostante l'ossidazione biotica del carbonio marcato ad acido carbossilico (evidenziata per spettroscopia  $^{13}\text{C}$ -CPMAS-NMR) ed il conseguente aumento di idrofilicità, le misure di diluizione isotopica indicavano una significativa persistenza nel suolo trattato con humus esogeno più idrofobico [11]. Parimente, il sequestro nel suolo di carbonio labile, usando un polisaccaride come modello, per un meccanismo di protezione idrofobica, è stato anche evidenziato con trattamento del suolo con un compost umificato maturo [12]. Il sequestro di carbonio labile nel suolo per protezione idrofobica è stato verificato sperimentalmente per tre anni in campo su suoli a coltura di mais e ad aratura tradizionale con aggiunta di compost umificato maturo e rispetto ad altre pratiche agronomiche di sequestro del carbonio, come l'aratura con lavorazione minima (*minimum tillage*) e il sovescio (*green manuring*). Il compost umificato riusciva a sequestrare carbonio nel suolo in quantità significativamente maggiori degli altri due trattamenti, indicando come il materiale umificato ottenuto dal compostaggio di biomasse e rifiuti organici in un'ottica di economia circolare sia, oltre un biofertilizzante sostenibile, anche un promettente mezzo di lotta contro l'aumento dei gas serra in atmosfera e dei cambiamenti globali [13].

Oltre che per il processo naturale di protezione idrofobica da parte delle strutture supramolecolari apolari dell'humus del suolo, un sequestro di carbonio e la sua stabilizzazione nel suolo si può raggiungere per accoppiamento ossidativo tra le componenti fenoliche dell'humus per catalisi biomimetica, che mima l'attività degli enzimi fenolos-



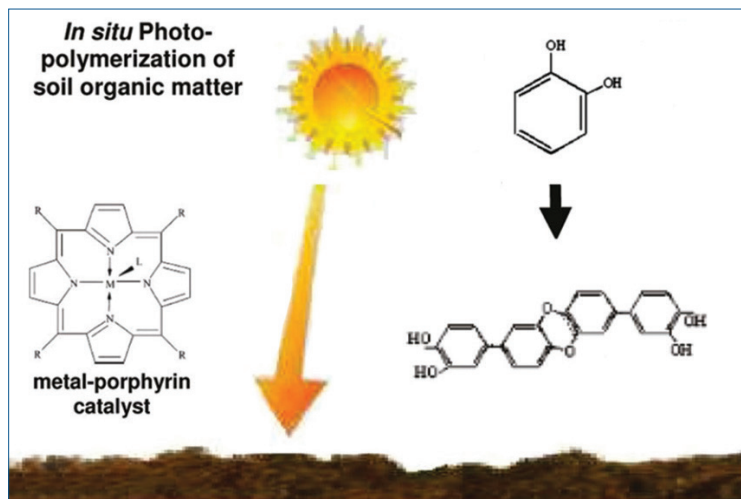
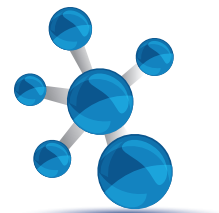


Fig. 3 - Schema di foto-polimerizzazione ossidativa di molecole umiche *in situ* nel suolo con catalisi biomimetica omogenea per applicazione al suolo di soluzioni di meso-tetra(2,6-dicloro-3-sulfonatofenil)porfirinato di ferro(III) cloruro, Fe-(TDCPPS)Cl

sidasici nel favorire l'azione di un ossidante quale il perossido di idrogeno [1]. Catalizzatori biomimetici solubili come le metallo-porfirine fenilsolfonate determinano, in soluzione, la oligomerizzazione ossidativa sia dei precursori fenolici dell'humus [14] sia delle sostanze umiche estratte da suolo [15]. La sintesi catalizzata da metallo-porfirine di molecole umiche singole ad oligomeri eterogenei avviene anche per fotossidazione quando le soluzioni di humus sono sottoposte a radiazione UV [16]. La oligomerizzazione dell'humus *in situ* nel suolo è stata verificata trattando *in vitro* tre diversi suoli con ferro-porfirine ed irradiando con luce solare per cinque giorni (Fig. 3). La stabilizzazione della sostanza organica per accoppiamento fotossidativo catalizzato ha determinato non solo un sensibile aumento della stabilità fisica dei suoli dovuto alla maggiore forza aggregante delle particelle di suolo da parte dei nuovi oligomeri umici, ma anche una significativa riduzione della respirazione dei suoli e dell'emissione di CO<sub>2</sub>, a causa della minore biodegradabilità delle molecole umiche energeticamente arricchite dai nuovi legami covalenti indotti dalla oligomerizzazione fotocatalizzata [17]. L'accoppiamento fotoossidativo dell'humus del suolo *in situ* può essere indotto ancora più efficacemente per catalisi biomimetica eterogenea quando le metallo-porfirine sono immobilizzate covalentemente su un minerale argilloso come la caolinite ed ag-

giunte in forma solida al suolo [18]. Un'ulteriore prova che la tecnica di sequestro del carbonio organico nel suolo per fotocatalisi è realisticamente applicabile, efficace e rispettosa della biodiversità del suolo, è stata ottenuta trattando tre suoli agrari diversi con una dose annuale di 10 kg·ha<sup>-1</sup> di ferro-porfirine solubili [19]. Il trattamento con catalizzatore della durata di tre anni su suoli sotto grano ha mostrato un significativo sequestro di carbonio organico nell'intervallo tra 2,2 a 3,9 t·ha<sup>-1</sup>·anno<sup>-1</sup> rispetto ai controlli non trattati, nonostante le medesime pratiche di aratura profonda, e mantenendo, al contempo, sia la stessa produttività per ettaro, che la stessa distribuzione di comunità microbiche. Questa tecnologia risulta perciò ben più efficace della comune pratica agronomica di aratura

con lavorazione minima che non va oltre 0,5 t C ha<sup>-1</sup> anno<sup>-1</sup>, mentre riduce notevolmente anche le rese produttive.

### Economia circolare e humus per la bonifica di suoli inquinati

Un humus esogeno estratto da depositi geochimici o da compost umificati maturi può essere usato come surfattante naturale al posto dei tensioattivi sintetici per la bonifica di suoli contaminati per lavare sia contaminanti organici sia metalli pesanti. Suoli altamente contaminati del sito di interesse nazionale (SIN) dell'ACNA di Cengio (SV), la più antica fabbrica di coloranti d'Italia, sottoposti ad un solo lavaggio *in situ* e *on site* con soluzioni di acidi umici (10 gL<sup>-1</sup>) estratti da ligniti, sono stati bonificati rimuovendo quasi il 90% della contaminazione organica, sfruttando la facilità di ripartizione degli inquinanti organici dalle superfici solide del suolo verso i domini idrofobici pseudo-micellari dell'humus nella soluzione di lavaggio [20]. La capacità dei catalizzatori biomimetici metallo-porfirinici di creare legami C-C e C-O nell'humus del suolo, è stata impiegata anche per completare la bonifica dei suoli dell'ACNA di Cengio, i quali, dopo il lavaggio con humus geochimico, sono stati sottoposti alla reazione di accoppiamento ossidativo catalizzata da ferro-porfirine. Le residue molecole umiche nei suoli hanno reagito con i contaminati

organici ancora presenti (principalmente composti aromatici eterociclici) in una co-polimerizzazione ossidativa catalizzata, perdendo così la loro tossicità e finendo inglobati nella matrice umica del suolo [21]. Molto efficace è risultata anche la rimozione di metalli pesanti da suoli inquinati con il lavaggio con humus estratto da compost maturo umificato, in quanto le funzioni acide dell'humus complessano fortemente i metalli divalenti e trivalenti, che sono i principali contaminanti inorganici dei suoli inquinati [22]. Tuttavia, l'efficacia di rimozione di metalli pesanti (40-60%) è risultata funzione del materiale usato per la produzione del compost dal quale si estrae l'humus, che è incrementata da una maggiore quantità di co-compostante ligninico strutturante.

Le due proprietà surfattante e complessante dell'humus che permettono l'efficiente e rapida rimozione di contaminanti da suoli inquinati, possono essere usate contemporaneamente in suoli contaminati sia da composti organici sia da metalli pesanti. I suoli fortemente inquinati da policlorobifenili (PCB) e da metalli pesanti di un altro sito SIN, come la fabbrica di fitofarmaci ex-Caffaro, presso Brescia, sono stati lavati con soluzioni di acidi umici da ligniti ed hanno rimosso simultaneamente con un solo lavaggio più del 75% dei PCB e del 50-70% dei metalli pesanti [23]. Questi lavori indicano che la sostanza organica umificata o humus può essere efficacemente usata per bonificare i suoli inquinati molto più rapidamente dei metodi attualmente impiegati, come il bio-rimedio o il fito-rimedio, che necessitano di anni per una bonifica a norma di legge. Inoltre, il lavaggio con humus non solo è poco costoso ma è anche ecologicamente utile perché in grado di ricostituire velocemente nei suoli le funzionalità chimica, fisica e biologica che solo l'humus può garantire e che addirittura renderebbero i suoli di nuovo produttivi ed in sicurezza.

## L'humus come biostimolante in agricoltura sostenibile

L'agricoltura contemporanea è chiamata ad eliminare gradualmente l'uso eccessivo di prodotti agrochimici ad impatto ambientale con l'aiuto crescente di sostanze e/o microorganismi ad azione

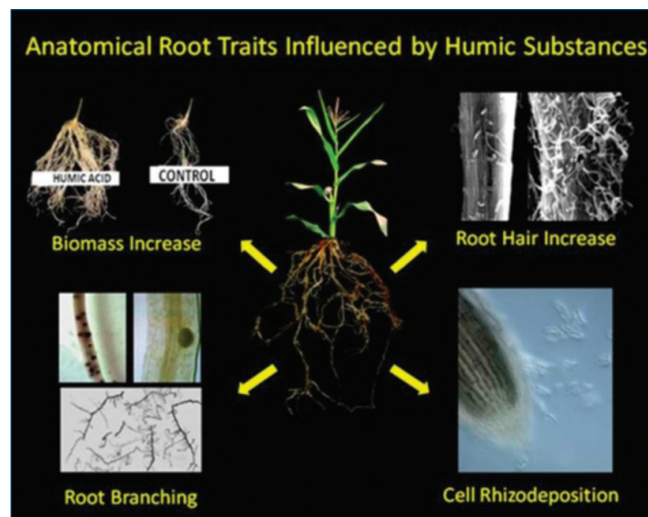
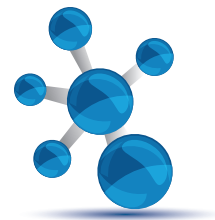


Fig. 4 - Effetti del trattamento con humus biostimolante su radici di mais: aumento della massa, ramificazione, degli essudati radicali, e della produzione metabolica ed enzimatica

biostimolante delle piante. Il mercato globale di questi prodotti sembra che raggiungerà i quattro miliardi di dollari nel 2025 con un tasso di crescita, per la sola Europa, del 13% annuo [24].

In Italia i prodotti più usati in agricoltura sono le sostanze umiche (52%), mentre i prodotti microbici rappresentano solo il 20% del mercato. L'azione delle sostanze umiche è dovuta alle molecole ormono-simili in esse contenute che cambiano l'architettura e la dinamica di crescita delle radici, aumentandone il volume, l'area superficiale e la densità di ramificazioni [25]. Inoltre, accrescono l'attività ATPasica protonica delle radici ed altri meccanismi biochimici che intensificano il gradiente elettrochimico attraverso le membrane plasmatiche, favorendo l'assimilazione dei nutrienti essenziali. Il trattamento con sostanze umiche cambia la composizione molecolare degli essudati radicali, suggerendo un effetto indotto sull'equilibrio biotico ed abiotico del suolo rizosferico e la distribuzione dei metaboliti primari e secondari nei tessuti vegetali, come risultato di una variazione della proteomica e genomica della pianta (Fig. 4). Tuttavia, il materiale umico usato come biostimolante in agricoltura viene estratto prevalentemente da depositi geochimici come le ligniti o dalle torbe. Ambedue questi materiali non sono rinnovabili ed il loro sfruttamento non solo implica rischi per l'equilibrio ecologico ma contraddice il concetto di



economia circolare. Al contrario, un humus molto più bioattivo può essere estratto dal compost umificato maturo riciclando biomasse organiche di scarto sia agrarie che urbane [26, 27] o da scarti lignocellulosici di biomasse usate dalla nuova industria delle bioraffinerie [28]. È stato poi accertato che l'uso in agricoltura di humus da compost verde insieme a microrganismi stimolatori delle piante ha un effetto sinergico sulle piante [29] e concorre ad aumentare l'assimilazione dei macronutrienti ed a variare il metabolismo vegetale [30]. Grazie alle proprietà dell'humus da riciclo di biomasse, ed in sintonia con l'economia circolare, si apre perciò una nuova e promettente stagione per una agricoltura sostenibile che rispetti l'equilibrio dell'ecosistema agrario e mantenga i livelli produttivi dell'agricoltura industriale.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Piccolo *et al.*, Sustainable Agrochemistry, Springer Nature, Heidelberg, 2019, 183.
- [2] A. Piccolo, *Advances in Agronomy*, 2002, **75**, 57.
- [3] R. Sutton, G. Sposit, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**, 9009.
- [4] M.J.M. Wells, *J. Environ. Qual.*, 2019, **48**, 1644.
- [5] A. Nebbioso, A. Piccolo, *Biomacromolecules*, 2011, **12**, 1187.
- [6] M. Drosos *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 2017, **15**, 807.
- [7] M. Drosos, A. Piccolo, *Land Degr. Devel.*, 2018, **29**, 1792.
- [8] M. Drosos *et al.*, *Soil Till. Res.*, 2020, **196**, 104448.
- [9] [https://ec.europa.eu/info/horizon-europe/missions-horizon-europe/soil-health-and-food\\_en](https://ec.europa.eu/info/horizon-europe/missions-horizon-europe/soil-health-and-food_en)
- [10] [https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/IP\\_15\\_6203](https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/IP_15_6203)
- [11] R. Spaccini *et al.*, *Soil Biol. Biochem.*, 2002, **34**, 1839.
- [12] A. Piccolo *et al.*, *Climatic Change*, 2004, **67**, 329.
- [13] R. Spaccini, A. Piccolo, *Land Degr. Devel.*, 2020, **31**, 1206.
- [14] D. Smejkalova, A. Piccolo, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**, 1644.
- [15] A. Piccolo *et al.*, *Biomacromolecules*, 2005, **6**, 351.
- [16] D. Smejkalova, A. Piccolo, *Biomacromolecules*, 2005, **6**, 2120.
- [17] A. Piccolo *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, **45**, 6697.
- [18] A. Nuzzo, *Biol. Fertil. Soils*, 2016, **52**, 585.
- [19] A. Piccolo *et al.*, *Land Degr. Devel.*, 2018, **29**, 485.
- [20] P. Conte *et al.*, *Environ. Poll.*, 2005, **135**, 515.
- [21] F. Sannino *et al.*, *J. Hazardous Mat.*, 2013, **261**, 55.
- [22] A. Piccolo *et al.*, *Chemosphere*, 2019, **225**, 150.
- [23] A. Piccolo *et al.*, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12484-x>
- [24] M.J. Van Oosten, *Chem. Biol. Technol. Agric.*, 2017, **4**, 5.
- [25] L.P. Canellas, F.L. Olivares, *Chem. Biol. Technol. Agric.*, 2014, **1**, 3.
- [26] H. Monda *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 2017, **590-591**, 40.
- [27] M. Verrillo *et al.*, *Waste Management*, 2021, **120**, 98.
- [28] D. Savy *et al.*, *Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017, **5**, 9023.
- [29] F.L. Olivares *et al.*, *Chem. Biol. Technol. Agric.*, 2017, **4**, 30.
- [30] G. Vinci *et al.*, *Plant and Soil*, 2018, **429**, 437.

### Humus, Structure and Applications in Agriculture

Humus supports soil fertility and the environmental biogeochemical equilibrium. To have reckoned the supramolecular nature of humus allowed the structural identification of the complex soil humeome and the use *in situ* of catalyzed photooxidative technologies for its stable sequestration in soil. Humus extracted from green compost or composted biomasses from biorefineries is used as surfactant for a rapid and ecological soil remediation and as an efficient plant biostimulant in a modern sustainable agriculture.



Maida Aysla Costa de Oliveira,  
 Alessandra D'Epifanio, Barbara Mecheri  
 Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche  
 Università degli Studi di Roma "Tor Vergata"  
 oliveira.maida@uniroma2.it

## ELETTROCATALIZZATORI NANOSTRUTTURATI PER LA CONVERSIONE DI ENERGIA

**Questo studio riporta lo sviluppo di catalizzatori non contenenti metalli del gruppo del platino (platinum group metal-free, PGM-free) per applicazioni in celle a combustibile microbiche (Microbial Fuel Cells, MFC). In particolare, è stata messa a punto una semplice e, al contempo, efficiente strategia basata sull'uso di catalizzatori a basso costo contenenti nanostrutture di carbonio. Così sono state preparate tre famiglie di catalizzatori PGM-free per accelerare la reazione di riduzione dell'ossigeno (oxygen reduction reaction, ORR) a pH neutro: M-N-C (metallo di transizione-azoto-carbonio), ossidi dei metalli di transizione e carboni attivati privi di metallo.**

### Elettrocatalizzatori PGM-free per sistemi di conversione e accumulo di energia

La carenza di combustibili fossili e il riscaldamento globale impongono l'utilizzo di fonti energetiche rinnovabili e la transizione verso un'economia circolare. Grazie al loro duplice ruolo di recuperare energia elettrica dai rifiuti e purificare i rifiuti dai contaminanti organici, le MFC (*Microbial Fuel Cells*) forniscono una risposta rivoluzionaria alle sfide globali ambientali. Tuttavia ci sono ancora alcune problematiche aperte che limitano la diffusione sul mercato delle MFC, tra cui l'elevato costo e la scarsa durabilità dei materiali elettrodi utilizzati al catodo che sono basati su metalli nobili, come il platino. Per risolvere questi problemi, la comunità scientifica sta indirizzando i suoi sforzi verso l'aumento dell'efficienza di questa tecnologia

tramite l'abbattimento dei costi dei materiali [1]. La Fig. 1 mostra schematicamente i componenti di una MFC e il suo principio di funzionamento. Nella MFC, gli elettroni prodotti dall'ossidazione della materia organica da parte di batteri esoelettrogeni all'anodo vengono trasferiti attraverso il circuito esterno al catodo. Al catodo, gli elettrodi vengono ricombinati con i protoni e con l'ossigeno che ne proviene formando acqua [1-3]. D'altra parte, però, la lenta cinetica della ORR limita le prestazioni del catodo, soprattutto nelle condizioni operative MFC che implicano un pH neutro e temperature ambiente, e richiede l'utilizzo di un catalizzatore costoso come il Pt, che provoca un incremento dei costi del dispositivo e ne limita la sostenibilità energetica.

Sostituire il catalizzatore catodico con materiali PGM-free può essere considerato un approccio efficiente per abbattere i costi e aumentare l'efficienza delle MFC. In questo lavoro, abbiamo messo a punto una sintesi semplice ed efficiente di catalizzatori privi di metallo o a base di metalli di transizione supportati su nanostrutture di carbonio e, in particolare, abbiamo preparato elettrocatalizzatori M-N-C (metallo di transizione-azoto-carbonio),

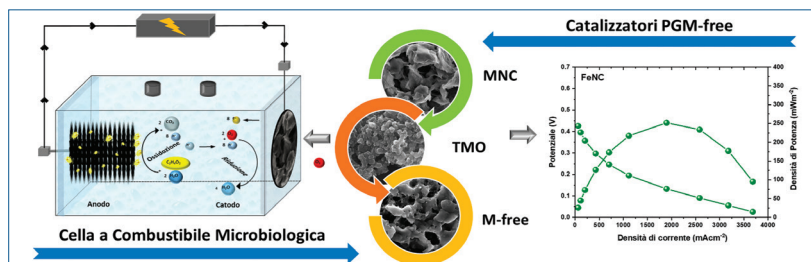
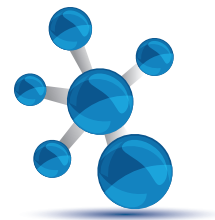


Fig. 1 - MFC a camera singola assemblata con catalizzatori PGM-free (sinistra) e curva di polarizzazione e potenza MFC con un catalizzatore FeNC (destra)

Maida Aysla Costa de Oliveira è risultata vincitrice del Premio di Dottorato "Fondazione Oronzio e Niccolò De Nora" 2020 della Divisione di Elettrochimica della Società Chimica Italiana.



ossidi dei metalli di transizione e carboni attivati privi di metallo. Tale strategia di sintesi si è basata sulla combinazione di vari processi, tra cui esfoliazione elettrochimica di grafite in soluzioni contenenti precursori, impregnazione da soluzione, pirolisi in flusso di gas sia inerti che reattivi, sintesi a stato solido. Per quanto riguarda la fonte di metallo, sono stati usati sali inorganici di ferro e manganese. Per quanto riguarda, invece, il supporto, abbiamo esplorato l'uso di diverse nanostrutture di carbonio, come nanotubi di carbonio, *carbon black* e ossido di grafene, viste le loro proprietà intrinseche di elevata area superficiale, conduttività elettronica e ampia disponibilità [4-6]. Tra questi supporti carboniosi, l'ossido di grafene si è dimostrato ottimo per macrocicli metallici di tipo  $FeN_4$ , in quanto la forte interazione supporto-catalizzatore ha permesso di ottenere un'elevata densità di siti attivi catalitici per la ORR. I materiali ottenuti sono stati caratterizzati con tecniche spettroscopiche (spettroscopia FTIR, Raman, XPS), tecniche di microscopia (AFM e SEM) e tecniche elettrochimiche (CV, LSV-RRDE, EIS) per mettere in luce la relazione tra struttura e attività elettrocatalitica. In base alle prestazioni, i migliori elettrocatalizzatori sono stati assemblati al catodo di MFC e la Tab. 1 riassume le prestazioni elettrochimiche di MFC assemblate con i vari tipi di catalizzatori preparati. Le prestazioni delle MFC sono state valutate utilizzando come mezzo di alimentazione (combustibile) una soluzione a pH neutro di tampone fosfato 50 mM contenente acetato di sodio alla concentrazione di  $1 \text{ gL}^{-1}$ . È stata registrata la differenza di potenziale ai capi della cella e, una volta che il potenziale registrato assumeva valori uguali o inferiori a 40 mV, la soluzione è stata sostituita costituendo un ciclo completo.

Questo lavoro ha, dunque, dimostrato che è possibile sintetizzare catalizzatori PGM-free con metodi

	Campione	Prestazione MFC		Rif.
M-N-C	Fe-N-C	206 $\text{mWm}^{-2}$	0,8 $\text{Am}^{-2}$	[2]
	Fe-N-GO	295 $\text{mWm}^{-2}$	1,2 $\text{Am}^{-2}$	[5]
	Fe-N-GO_py	280 $\text{mWm}^{-2}$	1,2 $\text{Am}^{-2}$	[4]
TMO	MnOx-N-C	467 $\text{mWm}^{-2}$	1,5 $\text{Am}^{-2}$	[6]
M-Free	Biochar	271 $\text{mWm}^{-2}$	1,3 $\text{Am}^{-2}$	[3]
Control	Pt/C10%	230 $\text{mWm}^{-2}$	1,0 $\text{Am}^{-2}$	[4]

Tab. 1 - Prestazioni elettrochimiche in termini di massima densità di potenza elettrica o corrente elettrica erogata da celle MFC assemblate con catodi a base dei catalizzatori preparati

semplici e scalabili; i catalizzatori preparati hanno mostrato buona attività elettrocatalitica nei confronti della ORR a pH neutro e buona stabilità nelle condizioni operative MFC. Una volta assemblati ai catodi di MFC alimentati con soluzioni acquose di acetato di sodio, questi materiali hanno permesso l'erogazione di potenza elettrica pari o addirittura superiore rispetto ai valori ottenuti con MFC assemblate con catodi a base di platino, il catalizzatore stato dell'arte per questa tecnologia. Questo è dovuto al fatto che l'efficienza e la stabilità dei siti attivi per la ORR possono essere opportunamente modulate ottimizzando la struttura e la morfologia del catalizzatore e un ruolo fondamentale è svolto dai gruppi funzionali contenenti azoto nella matrice carboniosa.

Le prestazioni elettrochimiche in cella MFC dimostrano, così, che i catalizzatori PGM-free sintetizzati in questo lavoro costituiscono degli ottimi candidati per sostituire il platino al catodo di MFC, permettendo di abbattere i costi della tecnologia e favorendone la diffusione.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] M.A.C. Oliveira, A. Epifanio *et al.*, *Catalysts*, 2020, **10**, 1.
- [2] M.A.C. Oliveira, B. Mecheri *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2020, **334**, 1.
- [3] T.P. Sciarria, M.A.C. Oliveira *et al.*, *J. Power Sources*, 2020, **462**, 1.
- [4] B. Mecheri, V.A.C. Ficca *et al.*, *S. Appl. Catal. B.*, 2018, **237**, 699.
- [5] M.A.C. Oliveira, B. Mecheri *et al.*, *J. Power Sources*, 2017, **356**, 381.
- [6] F.S. Farahani, B. Mecheri *et al.*, *Power Sources*, 2017, **390**, 45.

## Nanostructured Electrocataysts for Energy Conversion

In this study, platinum group/metal-free (PGM-free) catalysts have been developed for application in microbial fuel cells. We set out efficient and facile process of synthesis that imply low cost and catalytic efficiency of the different nanostructured carbon-based materials. Thus, we focus on three type PGM-free catalysts: metal nitrogen carbon, transition metal oxide and activated carbon metal-free, to boost oxygen reduction in neutral media environment.



## MATERIALI PER BATTERIE OLTRE LE LI-IONE

*Il lavoro svolto durante questo dottorato di ricerca ha portato allo sviluppo e allo studio di materiali avanzati per applicazioni in batterie secondarie (ricaricabili) al litio e al magnesio. Gli obiettivi perseguiti in questo progetto sono stati: (i) la massimizzazione delle prestazioni e l'aumento della sicurezza dei dispositivi e (ii) l'implementazione di chimiche nuove ed efficienti.*

In questi ultimi anni il sistema energetico mondiale sta andando incontro ad una radicale trasformazione che prevede l'abbandono dell'utilizzo di combustibili fossili per ottenere energia e l'impiego di metodi più sostenibili ed a minor impatto ambientale [1, 2]. Tra questi, le fonti di energia rinnovabile (ad esempio solare, eolica etc.) sono le più promettenti, nonostante soffrano di importanti svantaggi, tra cui l'intermittenza ed il tipico disallineamento tra disponibilità e richiesta, che deve essere affrontato con opportuni sistemi di accumulo e rilascio di energia. Questi ultimi sono, inoltre, sempre più richiesti anche per sostenere il crescente mercato dei veicoli elettrici. Le batterie

a ioni litio (LIB) sono tra i sistemi più efficienti e compatti per ambo le applicazioni. Nonostante le elevate prestazioni, le LIB non raggiungono ancora i livelli richiesti, sia in termini di costi che di sicurezza. Per poter rispondere a questa richiesta, le strategie più promettenti sembrano essere: (i) la massimizzazione della densità di energia delle batterie al litio; oppure (ii) l'implementazione di nuove chimiche, che sostituiscano il litio con altri metalli poco costosi e ben distribuiti nella crosta terrestre. In questo lavoro di dottorato si è cercato di dare delle direzioni sulla ricerca che viene svolta in entrambi i campi, andando a sviluppare sia dei materiali per applicazioni in batterie avanzate al litio,

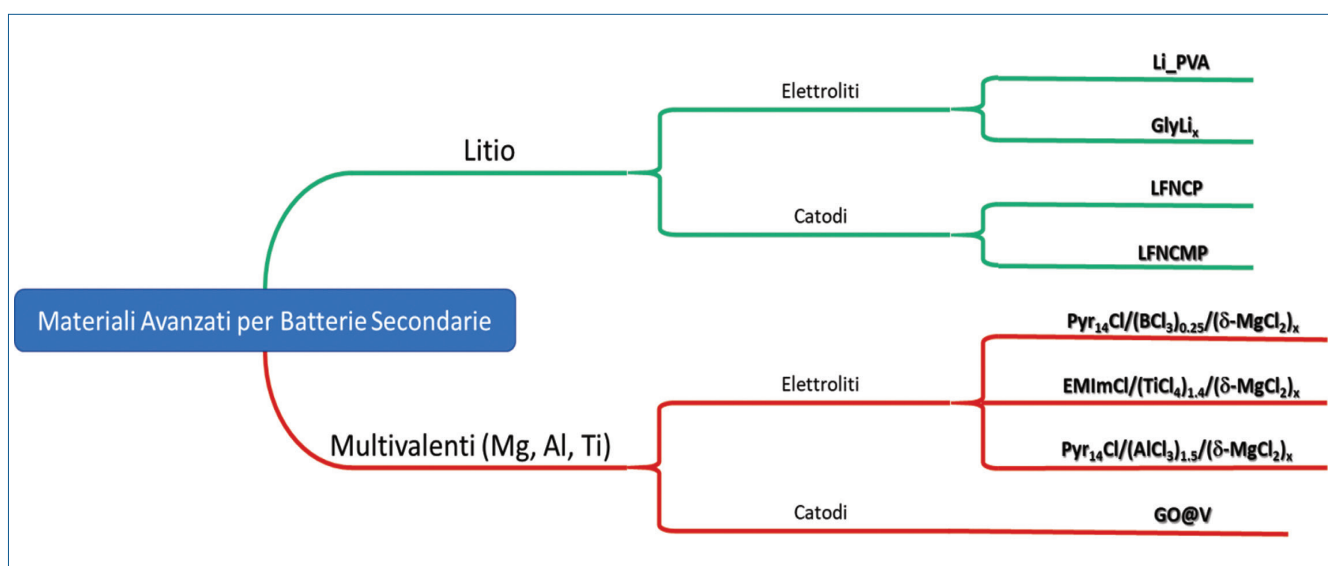


Fig. 1 - Materiali sviluppati in questo lavoro di dottorato di ricerca

Gioele Pagot è risultato vincitore del Premio di Dottorato "Fondazione Oronzio e Niccolò De Nora" 2020 della Divisione di Elettrochimica della Società Chimica Italiana

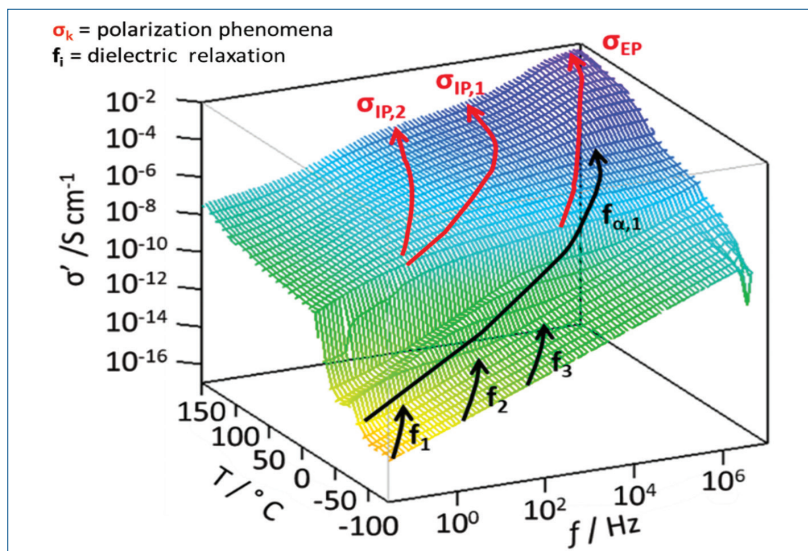
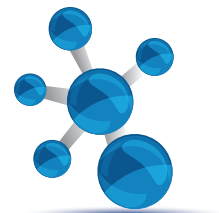


Fig. 2 - Risultati degli studi di spettroscopia elettrica a banda larga sul campione ottenuto per litiazione del polivinil alcool-co-vinil acetato, in termini di conducibilità reale in funzione della frequenza e della temperatura [7]

sia elettroliti ed elettrodi per batterie basate su metalli multivalenti (ad esempio magnesio, alluminio e titanio, si veda la Fig. 1). Sono stati studiati due diversi sistemi elettrolitici per la conduzione di ioni litio: (i) un elettrolita polimerico di stato solido [3] e (ii) un elettrolita *glass-forming* [4]. In ambo i casi ci si proponeva di produrre un sistema dotato di una buona conducibilità ionica a singolo ione (il flusso di corrente ionica è dovuto principalmente alla migrazione di ioni litio). A tale scopo i precursori dei materiali sono andati incontro ad un processo di litiazione, che, nel primo caso, ha coinvolto la

matrice polimerica (costituita da polivinil alcool-co-vinil acetato), mentre, nel secondo caso, ha interessato la matrice organica (costituita da glicero). Sono stati condotti approfonditi studi di correlazione tra composizione, struttura, proprietà termiche ed elettrochimiche attraverso tecniche avanzate di caratterizzazione, tra cui: (i) MDSC per studiare le proprietà termiche dei materiali, e, in particolare, le transizioni strutturali e di fase; (ii) spettroscopie vibrazionali (FT-MIR, FT-FIR e micro-Raman) per chiarire struttura, geometria e coordinazione delle molecole all'interno di questi elettroliti; (iii) spettroscopia

elettrica a banda larga, BES, per studiare nel dettaglio la risposta elettrica dei materiali (Fig. 2). In particolare, grazie alla combinazione di tutte queste tecniche è stato possibile andare a determinare quale fosse il meccanismo di conduzione a singolo ione (litio) in ciascun materiale e come questo venisse modulato dalla composizione/struttura dell'elettrolita e dalla temperatura.

Al fine di alzare la densità di energia immagazzinata in una batteria al litio sono state sviluppate due famiglie di catodi ad alto potenziale. Le prestazioni migliori sono state ottenute andando a drogare la struttura olivina (Fig. 3) di un catodo precedentemente sviluppato nel nostro laboratorio [5], con discrete quantità di metalli di transizione

ad alto numero di ossidazione [6, 7]. Nel dettaglio, la formula di questi nuovi materiali elettrodici è:  $\text{LiFe}_{1/3}\text{Ni}_{1/15}\text{Co}_{3/5-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ , con  $\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$  e  $x = 0,04$ . La presenza nella struttura di V, Nb e Ta, che possiedono uno stato di ossidazione più elevato rispetto a Fe, Ni e Co (IV o V vs. II), induce un effetto di compensazione di carica che aumenta la conducibilità elettrica del materiale e ne migliora la "rate capability", ovvero la possibilità di scaricare la batteria ad elevate correnti (sviluppando un'alta potenza) senza compromettere la capacità del materiale. Le più alte prestazioni in cella sono state

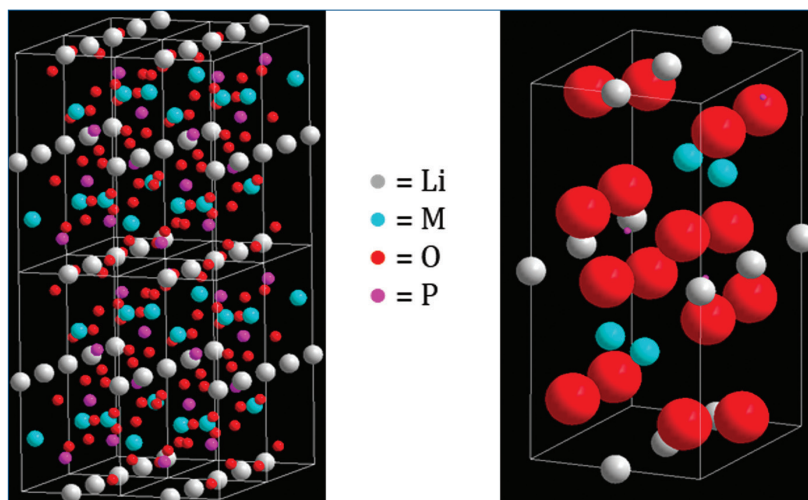


Fig. 3 - Struttura cristallina dei catodi olivini ad alto potenziale [11]

ottenute con il catodo drogato con Nb, che ha raggiunto una capacità specifica di  $149 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  che, grazie all'alto voltaggio (ca. 4,5 V), corrisponde ad un'energia specifica di  $656 \text{ mWh}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Nella seconda parte di questo progetto l'attenzione è stata posta sul magnesio, metallo alcalino-terroso che ormai da più di vent'anni è stato identificato come possibile alternativa al litio, sia in termini di prestazioni che di abbondanza sulla crosta terrestre [8-11]. Sono state sviluppate tre famiglie di elettroliti a base di liquidi ionici del tipo  $\text{ACl}/(\text{MCl}_n)_y/(\delta\text{-MgCl}_2)_x$ , dove A è un catione organico (1-etil-3-metilimidazolio o 1-metil-1-butilpirrolidinio), M è un metallo/semimetallo (B, Al o Ti),  $n = 3, 4, 0,25 \leq y \leq 1,5$  e  $0 \leq x \leq 0,23$  [12, 13]. Strutture, coordinazioni e meccanismo di conduzione sono state determinate in funzione della composizione e della temperatura mediante l'utilizzo di tecniche di caratterizzazione avanzata. In particolare, è stato dimostrato come le specie attive  $\text{MCl}_n/\text{MgCl}_2$  (e cioè, complessi clorometallati in cui le unità di magnesio sono coordinate tramite legami covalenti di cloruri a ponte) vengono scambiate tra diversi aggregati ionici e come le dinamiche molecolari di questi aggregati possono promuovere il meccanismo di conduzione. Questi elettroliti dimostrano una conducibilità ionica superiore a  $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  @ RT e permettono la deposizione e la dissoluzione di una lega M-Mg con efficienze coulombiche superiori al 98%, sovrapotenziali inferiori a 50 mV vs. Mg ed elevate densità di corrente ( $>10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Infine, è stato sviluppato un catodo ad alta potenza per batterie secondarie al Mg caratterizzato da un'architettura che permette di aumentare la *rate capability*, in modo tale da sostenere elevate richieste di corrente (fino a  $1000 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ) mantenendo elevati valori di capacità specifica ( $92 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) [14]. In particolare, questo materiale è stato ottenuto decorando la superficie di particelle a base di vanadio con delle nanoscaglie di grafene ossido. In conclusione, lo sviluppo di tutti i materiali trattati durante questo dottorato non si è fermato alla mera sintesi e applicazione in dispositivo; si è cercato, invece, di studiare in maniera approfondita i meccanismi che stanno alla base del funzionamento di ognuno di essi correlando composizione, struttura, proprietà elettrochimiche e prestazioni in

cella, dando quindi degli strumenti per direzionare la futura ricerca in questo campo.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Di Noto, S. Lavina *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2011, **57**, 4.
- [2] EMIRI Technology Roadmap - Where advanced materials can make the difference to achieve clean and sustainable Energy and Mobility, <https://emiri.eu/>.
- [3] G. Pagot, F. Bertasi *et al.*, *Solid State Ionics*, 2018, **320**, 177.
- [4] G. Pagot, S. Tonello *et al.*, *Batteries*, 2018, **4**, 41.
- [5] G. Pagot, F. Bertasi *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 4032.
- [6] G. Pagot, M. Bandiera *et al.*, *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**, 25727.
- [7] G. Pagot, M. Bandiera *et al.*, *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**, 26175.
- [8] V. Di Noto, S. Lavina *et al.*, *Electrochim. Acta*, 1998, **43**, 1225.
- [9] V. Di Noto, M. Fauri, Magnesium-based primary (non-rechargeable) and secondary (rechargeable) batteries, PCT/EP00/07221, 2000.
- [10] F. Bertasi, C. Hettige *et al.*, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 3069.
- [11] R. Dominko, J. Bitenc *et al.*, *J. Power Sources*, 2020, **478**, 229027.
- [12] G. Pagot, F. Bertasi *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2017, **246**, 914.
- [13] G. Pagot, K. Vezzù, S. Greenbaum, V. Di Noto, under review in *Journal of Power Sources*, 2021.
- [14] G. Pagot, K. Vezzù *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 070547.

### Materials for Beyond Li-ion Batteries

The work carried out during this PhD led to the development and the study of advanced materials for application in secondary (rechargeable) lithium and magnesium batteries. The objectives pursued during this project were: (i) the maximization of device performance and safety and (ii) the exploitation of new and efficient chemistries.





Silvia Voci, Ph.D.  
Postdoctor fellow  
Department of Chemistry  
The University of North Carolina at Chapel Hill  
Chapel Hill, North Carolina, 27599  
silvi@email.unc.edu

# ELETTROCHEMILUMINESCENZA SU SCALE DIFFERENTI

***L'elettrochemiluminescenza (ECL) è applicata a sistemi chimici su diversi livelli dimensionali. Su scala molecolare, per la prima volta, è stato possibile registrare gli spettri di ECL circolarmente polarizzata per due enantiomeri di un sistema organico. Un'amplificazione dell'ECL via annichilazione è stata ottenuta in un dispositivo nano-fluidico. Infine, si riporta la descrizione di una microscopia ECL, applicata alla visualizzazione della membrana cellulare.***

Negli ultimi decenni, l'elettrochemiluminescenza (ECL) si è evoluta da semplice fenomeno di fotoemissione limitato ai laboratori di ricerca a potente strategia analitica, in particolare nell'ambito della bio-analisi. Il successo dell'ECL è da imputare alla sua duplice natura di evento fotochimico ed elettrochimico. I vantaggi forniti dalle classiche tecniche diagnostiche basate sulla fotoluminescenza, come elevata sensibilità e risoluzione spaziale, sono amplificati dalla peculiare modalità di generazione dello stato eccitato del luminoforo. L'elettro-generazione di intermedi altamente reattivi attraverso l'applicazione di un potenziale all'elettrodo offre un aumento della risoluzione temporale, spaziale, della sensibilità e una diminuzione di fotoemissioni indesiderate di fondo, come il fenomeno di autofluorescenza nei sistemi biologici. Successivamente, una serie di reazioni di trasferimento elettronico conduce dalle specie elettro-generate alla produzione dello stato eccitato, che decade per via radiativa.

È possibile distinguere due meccanismi principali: per annichilazione e mediante l'impiego di un co-reagente. Nel meccanismo di ECL per annichilazione, la generazione dello stato eccitato avviene mediante l'applicazione alternata di un potenziale di riduzione e di ossidazione, con la conseguente formazione del radical anione e del radical catione del luminoforo. La successiva reazione di annichilazione di tali specie altamente reattive conduce alla generazione dello stato eccitato e, quindi, all'emissione ECL.

Il fenomeno di fotoemissione ECL può essere indotto dall'applicazione di un singolo step di potenziale tramite l'impiego di un co-reagente, una specie che, mediante ossidazione o riduzione, genera un radicale altamente riducente o ossidante che reagisce con il luminoforo, rispettivamente ossidato o ridotto, con la conseguente produzione dello stato eccitato del luminoforo, che decade emettendo ECL.

Il meccanismo ECL per annichilazione necessita generalmente di un ambiente chimico altamente inerte, che riduca la possibilità di reazioni tra radical anione e catione del luminoforo con altre specie quali l'ossigeno, che comporterebbero uno spegnimento della fotoemissione. L'utilizzo di un co-reagente generalmente semplifica il meccanismo di fotoemissione, che può verificarsi efficientemente anche in soluzioni acquose e rappresenta il meccanismo principale nelle applicazioni bio-analitiche [1].

Le potenzialità dell'ECL come tecnica analitica hanno permesso la sua applicazione in un ampio intervallo dimensionale di sistemi chimici, dalla caratterizzazione di proprietà molecolari, all'analisi elettrochimica di singole entità (molecole, nanoparticelle, cellule etc.) alla microscopia di superficie. Nel 2019, per la prima volta è stato possibile distinguere l'emissione ECL di due enantiomeri in un sistema organico, registrando la polarizzazione circolare dell'ECL per entrambi gli enantiomeri di un sistema supramolecolare chirale (Fig. 1a). L'emissione dell'eccimeri del pirene ( $\lambda_{\max} = 500$  nm), un processo di decadimento radiativo bimolecolare favorito ad alte concentrazioni

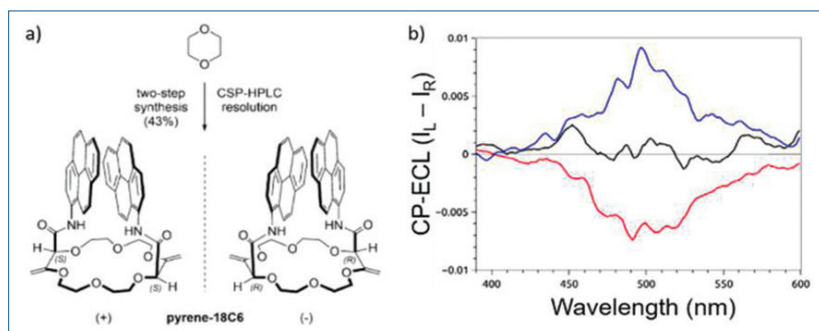


Fig. 1 - a) Struttura chimica del sistema supramolecolare [18]-C-6bispirene; b) ECL circolarmente polarizzata (CP-ECL, dove  $I_L$  e  $I_R$  corrispondono rispettivamente alle componenti sinistra e destra dell'emissione circolarmente polarizzata) dell'enantiomero (+)-[18]-C-6bispirene (linea rossa), (-)-[18]-C-6bispirene (linea blu) e della miscela racemica (linea nera). Gli spettri sono stati registrati in una soluzione [18]-C-6bispirene 0,7 mM/BPO 10 mM/TBAPF<sub>6</sub> 0,1M in acetonitrile. L'emissione ECL è stata ottenuta mediante l'applicazione di un potenziale di -2,45 V vs Ag per 240 s su un elettrodo di carbone vetroso. Da [2]

ni del luminoforo, è amplificato dalla posizione a cui le due molecole di pirene sono forzate dal legame covalente con l'etere-corona nel sistema supramolecolare. La misurazione di entrambi gli spettri di ECL circolarmente polarizzata (CP-ECL, Fig. 1b) è stata possibile non solo grazie all'aumentata intensità e stabilità temporale della fotoemissione, ma anche ad un caratteristico elevato fattore di dissimetria

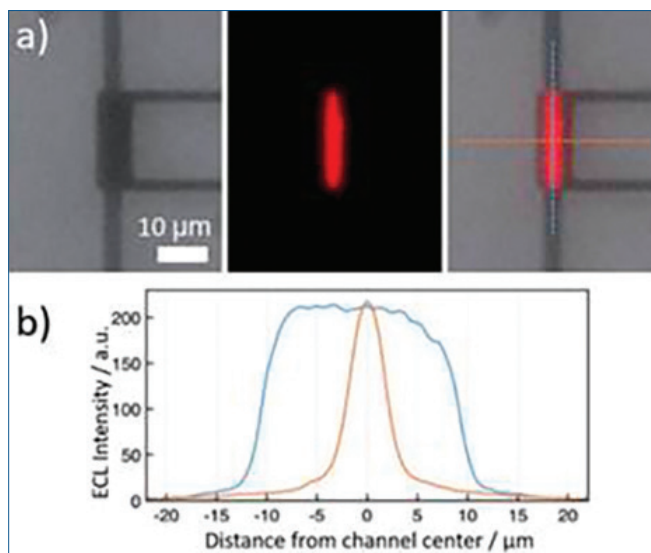


Fig. 2 - a) Da sinistra a destra: immagine ottica del dispositivo nanofluidico, particolare del nanocanale composto dai due elettrodi di platino, immagine ECL, sovrapposizione dell'immagine ottica e ECL (direzioni dei profili di intensità riportati in b); b) profili di intensità ECL parallelo (linea blu) e perpendicolare (linea arancione) all'asse longitudinale del canale nanofluidico. Un potenziale di 2 V vs Ag e di -1,5 V vs Ag sono stati applicati rispettivamente ai due elettrodi, in una soluzione di  $\text{Ru}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2$  10 mM e TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M in acetonitrile. Da [4]

(nella spettroscopia di luminescenza circolarmente polarizzata, la differenza delle due componenti della radiazione polarizzata, sinistra e destra, divisa per la media dell'intensità totale dell'emissione) [2]. In seguito, è stata possibile la rilevazione del fattore di dissimetria ECL di entrambi gli enantiomeri di un derivato del complesso  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , il luminoforo ECL più diffuso nelle applicazioni biologiche, anche a livello commerciale. Questo studio apre la via allo sviluppo di nuovi sistemi analitici, in cui la variazione dell'ambiente chirale, anche all'interno di una singola cellula, potrà essere rilevata mediante ECL, senza il

rischio di degradazione del campione biologico per foto-eccitazione e con una drastica diminuzione della fotoemissione di fondo [3]. Negli ultimi anni, la combinazione dell'emissione ECL con sistemi elettrochimici nano-confinati ha permesso un'amplificazione dell'intensità ECL e, ad esempio, la visualizzazione tramite emissione di una concentrazione attomolare del complesso  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . La Fig. 2a mostra un dispositivo nano-fluidico, caratterizzato all'interno da due elettrodi di platino disposti parallelamente con una sovrapposizione di 30  $\mu\text{m}$  ed una distanza di 100 nm l'uno dall'altro. Attraverso l'applicazione contemporanea ai due elettrodi rispettivamente di un potenziale sufficiente alla riduzione di  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  a  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$  e all'ossidazione di  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  a  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$  l'immagine dell'emissione ECL via annichilazione è stata registrata in condizioni ambientali [4].

Un esempio significativo della potenza analitica dell'ECL e del valore complementare con altre tecniche analitiche applicate all'analisi e alla diagnostica per immagini è fornito dai recenti studi concernenti la visualizzazione della membrana cellulare a livello di singola cellula attraverso emissione ECL. Cellule CHO (Chinese Hamster Ovary cells) sono state incubate sulla superficie di un elettrodo in carbone vetroso e, successivamente alla crescita cellulare, le proteine di membrana sono state marcate con il luminoforo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . L'immagine di fotoluminescenza riportata in Fig. 3a dimostra come tutta la superficie della membrana cel-

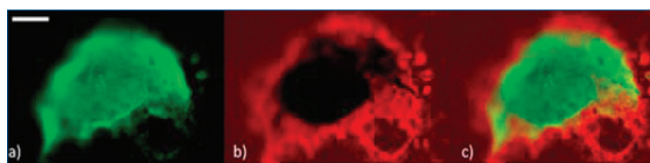


Fig. 3 - a) Immagine di fotoluminescenza; b) ECL e c) sovrapposizione di entrambe le immagini di una cellula CHO, marcata con  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . L'immagine ECL è stata ottenuta in una soluzione di TPA 0,1 M in tampone fosfato (pH=7,4), applicando un potenziale di 1,4 V vs Ag/AgCl, scale bar = 10  $\mu\text{m}$  [5]

lulare sia marcata con  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . Applicando un potenziale anodico in presenza di un eccesso del co-reagente tripropilammina (TPA), è stata possibile la registrazione dell'immagine ECL (Fig. 3b). L'emissione appare ora limitata alle regioni più esterne della membrana cellulare a contatto con l'elettrodo, con un aumento della risoluzione in queste aree. Nel caso in cui il luminoforo ECL sia immobilizzato sulla superficie di un oggetto micrometrico (ad esempio una cellula), l'ossidazione all'elettrodo è limitata alle molecole luminescenti che sono immobilizzate ad una distanza nanometrica dall'elettrodo. Il meccanismo ECL predominante consiste nell'ossidazione all'elettrodo del co-reagente TPA, con la conseguente generazione dei due radicali  $\text{TPA}^+$  e  $\text{TPA}^\cdot$ , entrambi coinvolti nella formazione dello stato eccitato  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ . La limitata stabilità dei due radicali elettro-generati confina l'emissione ECL a pochi micrometri dalla superficie dell'elettrodo, con un massimo ad una distanza di circa 1  $\mu\text{m}$ . Tutti i fotoni emessi in fotoluminescenza al di fuori del piano focale dell'immagine non sono quindi presenti nell'immagine ECL. Il confinamento alla superficie dell'emissione ECL aumenta la risoluzione dell'immagine della membrana cellulare basale, fornendo informazioni complementari all'immagine ottenuta in epifluorescenza. Successivamente, l'introduzione di un passaggio di permeabilizzazione della membrana cellulare ha condotto alla misurazione di un'emissione ECL omogeneamente distribuita a livello dell'intera membrana basale.

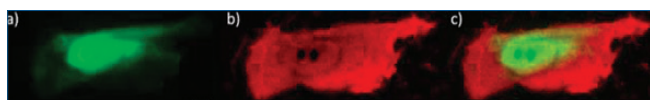


Fig. 4 - a) Immagine di fotoluminescenza; b) ECL e c) sovrapposizione di entrambe le immagini di una cellula CHO permeabilizzata, marcata con  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ . L'immagine ECL è stata ottenuta in una soluzione di TPA 0,1 M in tampone fosfato (pH=7,4), applicando un potenziale di 1,4 V vs Ag/AgCl, scale bar = 10  $\mu\text{m}$  [5b]

In Fig. 4, le immagini di fotoluminescenza e ECL di una cellula permeabilizzata dimostrano come tutta la superficie basale della cellula all'interfaccia con l'elettrodo emetta ECL. Le due regioni nere (Fig. 4b) sono riconducibili a zone ad alta densità all'interno del nucleo (nucleoli), che non permettono la diffusione dei radicali del co-reagente, fornendo potenzialmente informazioni sul trasporto passivo di specie al livello cellulare.

Un ulteriore passo verso applicazioni in bio-diagnostica è stato compiuto sostituendo l'elettrodo in carbone vetroso con un dispositivo con un substrato costituito da un vetrino per microscopio e un materiale elettrodico in nanotubi di carbonio. Gli studi qui riportati evidenziano le potenzialità del fenomeno ECL nello studio di processi molecolari fondamentali (elettrochimici e non) nell'analisi di sistemi nano- e microconfinati e ad un livello dimensionale più elevato, nella descrizione e risoluzione di processi biologici a livello di singola cellula.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] a) M.M. Richte, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 3003; b) W. Miao, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 2506; c) A.J. Bard, *Electrogenerated Chemiluminescence*, M. Dekker, New York, 2004; d) Z. Liu, W. Qi, G. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 3117.
- [2] F. Zinna, S. Voci *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 6952.
- [3] S. Voci, F. Zinna *et al.*, *Chem. Comm.*, 2020, **56**, 5989.
- [4] H. Al-Kutubi, S. Voci *et al.*, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 8946.
- [5] a) G. Valenti, S. Scarabino *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 16830; b) S. Voci, B. Goudeau *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 14753.

## Electrochemiluminescence at Different Scales

Fundamental aspects of electrochemiluminescence (ECL) as well as analytical applications at different scales are treated. At a molecular scale, the first report of circularly polarized ECL for an organic system is exposed. By nano-confinement of an ECL luminophore, annihilation ECL is enhanced by exploiting nanogap amplification. Finally, the first steps in the development of a new ECL-based microscopy, with a peculiar surface-confinement, are presented.



Luca Maria Cavinato  
Chair of Biogenic Functional Materials  
Technical University of Munich, Straubing (Germany)  
[luca.cavinato@tum.de](mailto:luca.cavinato@tum.de)

# L'ACETATO DI CELLULOSA INCONTRA I LEC

***La ricerca di elettroliti innovativi basati su materiali sostenibili ed ecologici è una sfida continua per tutti i dispositivi elettronici. I LEC (Light-emitting Electrochemical Cells) sono una piattaforma perfetta per questo tipo di ricerca grazie al loro basso costo di fabbricazione e alla loro semplicità strutturale. Un poliestere derivato da zuccheri, ovvero l'acetato di cellulosa, è stato studiato per la prima volta come matrice di supporto al trasporto ionico nello strato emissivo di LEC con risultati promettenti.***

**A**l fine di minimizzare l'impatto antropico sull'ambiente, l'umanità sta cercando di fronteggiare l'incremento della richiesta energetica mondiale, oltre al riscaldamento globale e al crescente inquinamento legati all'aumento della popolazione. A tal fine, si rivela necessario lo sviluppo di nuove tecnologie, nonché una più saggia gestione delle risorse [1].

È pensabile arginare il problema riducendo il consumo energetico dei dispositivi elettronici, realtà ormai imprescindibile dalla nostra quotidianità. Il mercato mondiale del settore illuminazione si attesta sui 70 miliardi di euro. Il consumo energetico riferito alla sola illuminazione artificiale è di circa 4.000 TWh che, approssimativamente, corrisponde al 20% della richiesta energetica totale. A partire dalla loro invenzione ad opera di Thomas Edison nel 1879, le lampade a incandescenza hanno costituito una vera e propria rivoluzione tecnologica per il mondo industriale e civile. I Light Emitting Diodes (LEDs) costituiscono la prima reale alternativa, in quanto, sfruttando il fenomeno dell'elettroluminescenza, permettono una conversione diretta dell'energia elettrica in energia luminosa riducendo drasticamente le perdite energetiche sotto forma di calore. L'efficacia raggiunta da questi dispositivi è venti volte superiore a quella raggiunta dalle lampade a incandescenza [2].

Lo sviluppo tecnologico è proseguito con gli Organic Light Emitting Diodes (OLED) che, grazie alla

natura organica dello strato emissivo, hanno determinato l'affermarsi di infinite potenzialità sintetiche utili alla modulazione delle proprietà ottiche dei materiali costituenti. Tuttavia, ai fini di ottenere prestazioni appetibili al mondo industriale, lo spessore di ogni strato deve essere finemente controllato e i dispositivi devono essere incapsulati a causa della sensibilità all'aria dei materiali utilizzati. Questi requisiti comportano costi di produzione elevati e limitano lo sviluppo di dispositivi OLED con un'estesa superficie di lavoro. In contrasto, negli ultimi due decenni un'innovativa tecnologia ha ricevuto molta attenzione da parte della comunità scientifica: i LEC (Light-emitting Electrochemical Cells). Grazie al loro meccanismo unico i LEC sono in grado di combinare ottime prestazioni con bassi costi di produzione [3].

## Meccanismo

Il meccanismo di lavoro dei LEC è legato alla presenza di ioni mobili miscelati con un materiale elettroluminescente (emettitore) in un unico strato funzionale. Gli ioni, in assenza di campo elettrico esterno, sono distribuiti casualmente. Quando si applica una differenza di potenziale al dispositivo, gli ioni ivi presenti si orientano all'interfaccia tra lo strato organico e l'elettrodo (Fig. 1). L'accumulo di ioni vicino agli elettrodi dà origine ad un doppio strato elettronico, chiamato EDL (Electrical Double Layers), il quale abbassa la barriera energetica

Luca Maria Cavinato è risultato vincitore del Premio di Laurea "Thasar" 2020 della Divisione di Elettrochimica della Società Chimica Italiana.

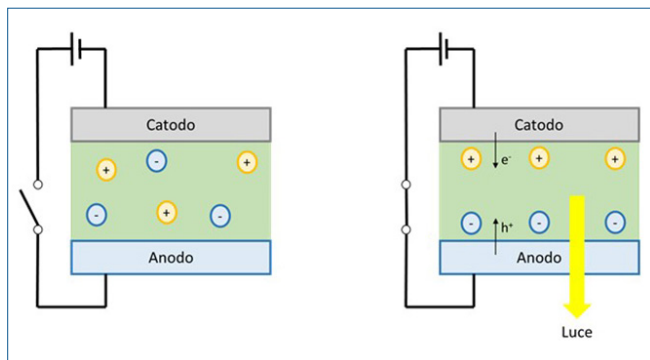
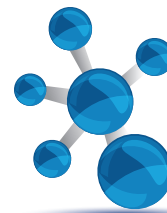


Fig. 1 - Schema del dopaggio elettrochimico nei LEC

relativa all'iniezione di cariche nel mezzo. Questo permette l'utilizzo di qualsiasi tipo di elettrodo, tra cui quelli con basse funzioni di lavoro come l'alluminio. In prossimità degli elettrodi si ha un efficiente dopaggio elettrochimico di tipo p o di tipo n dell'emettitore con la costituzione di un contatto ohmico con l'elettrodo e, di conseguenza, l'iniezione di cariche è favorita.

Queste regioni sono molto sottili, dell'ordine di 1 nm, e causano l'instaurarsi di un elevato gradiente locale di campo elettrico indipendente dallo spessore totale dello strato funzionale. La limitata dipendenza dallo spessore del suddetto strato permette la produzione di questi dispositivi mediante processi da soluzione quali spin-coating, spray-coating, roll-to-roll, ecc., contenendo i costi di produzione e permettendone la fabbricazione su substrati non convenzionali (e.g. gel, gomme, forme 3D complesse, fibre tessili) anche su scala industriale [4].

Se lo strato è abbastanza spesso e contiene sufficienti ioni mobili, l'iniziale iniezione di cariche viene compensata dalla migrazione degli ioni: i cationi stabilizzano le regioni dopate n mentre gli anioni quelle dopate p. Di conseguenza, le regioni dopate crescono nel tempo fino a formare una giunzione p-i-n, dove i rappresenta lo spessore di strato funzionale non dopato. Proprio in questa regione si ha la ricombinazione di elettroni e lacune e la conseguente emissione di fotoni [5].

#### Primo LEC con matrice cellulosa

In accordo con il meccanismo descritto, il funzionamento dei LEC è intimamente legato alla mobilità degli ioni nello strato emissivo. Uno dei metodi

sfruttati per migliorare le prestazioni di questi dispositivi è l'aumento di densità ionica, attraverso l'impiego di polielettroliti, liquidi ionici o sali inorganici. Sfortunatamente, queste soluzioni sono anche associate ad instabilità elettrochimica, dopaggio elettrochimico non bilanciato e/o lunghe cinetiche di formazione dell'EDL che rallentano il tempo di accensione o riducono la vita del dispositivo. Alla luce di ciò è importante sviluppare metodi innovativi di controllo della mobilità ionica. In questa direzione sono state da me investigate le proprietà elettriche dell'acetato di cellulosa, utilizzato come matrice di supporto per lo strato emissivo, sotto la guida della prof.ssa Barolo dell'Università degli Studi di Torino e del prof. Ruben D. Costa dell'Università Tecnica di Monaco. Questo polimero è fonte di un crescente interesse nella comunità scientifica ed industriale grazie sia alle buone proprietà meccaniche sia alla provenienza da fonti rinnovabili. L'impiego di materiali carboidrato-derivati è auspicabile per contenere i costi di produzione e per migliorare l'applicabilità industriale di questa tecnologia. Inoltre, l'acetato di cellulosa può essere impiegato con successo nella produzione di dispositivi flessibili e indossabili.

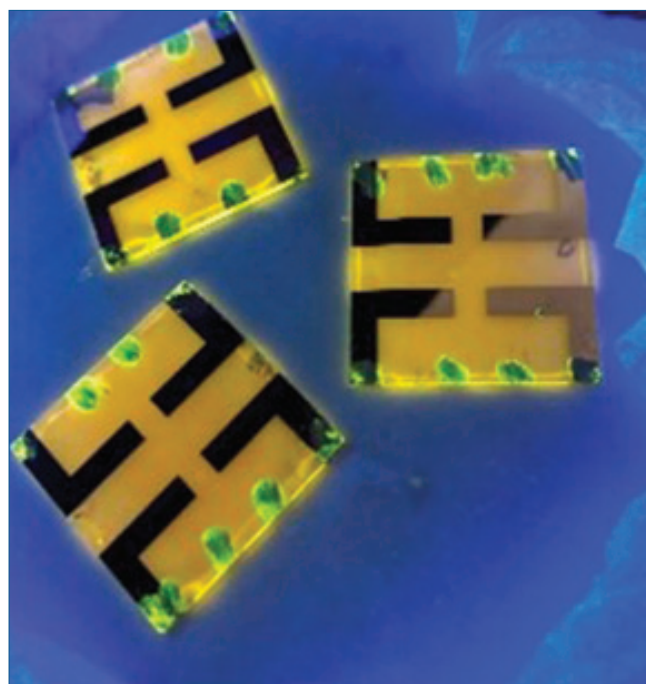


Fig. 2 - Esempio di dispositivi fabbricati, illuminati da lampada UV ( $\lambda_{exc} = 305 \text{ nm}$ )

Matrice	$\sigma$ [ $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ ]	$t_{\text{on}}$ tempo [h]	Max luminanza [ $\text{cd m}^{-2}$ ]	Max efficacia [ $\text{cd A}^{-1}$ ]	Tempo di vita [h]
Acetato di cellulosa	3,68E-8	3,50	470	1,88	>6
PMMA	1,68E-7	0,80	588	2,35	1,1
Ac. di cellulosa + sale	2,32E-7	0,95	700	2,80	3

Tab. 1 - Prestazioni di ITO/PEDOT:PSS/Strato emissivo/Al LEC misurate applicando un voltaggio costante di 4 V

Le analisi sulle proprietà dell'acetato di cellulosa sono state condotte utilizzando due complessi di iridio(III) come emettitori di riferimento e polimetilmetacrilato (PMMA) come matrice di paragone. I dispositivi sono stati studiati in una configurazione a sandwich con un anodo di ossido di indio-stagno (ITO) e un catodo di alluminio. La Spettroscopia di Impedenza Elettrochimica (EIS) è stata applicata al fine di studiare la resistenza dello strato emissivo, la mobilità degli ioni al suo interno, lo spessore delle EDL, lo spessore della regione intrinseca non dopata e di come questi parametri influenzino le proprietà luminose. Per la caratterizzazione delle prestazioni di elettroluminescenza si è scelto di applicare ai dispositivi (Fig. 2), una differenza di potenziale costante di 4 V e, grazie a uno spettrofotometro, si sono monitorati i cambiamenti dell'intensità luminosa nel tempo. Il tempo di accensione ( $t_{\text{on}}$  time) è stato definito come il tempo impiegato dal dispositivo a raggiungere la massima intensità luminosa, mentre il tempo di vita (lifetime) è il tempo impiegato a raggiungere il 50% della massima intensità luminosa. I risultati ottenuti (Tab. 1), hanno dimostrato che la più alta resistività dell'acetato di cellulosa rispetto al PMMA si traduce in un tempo di accensione del dispositivo più lungo. È altresì vero che il tempo di vita misurato si è dimostrato essere più di cinque volte superiore. Mediante Microscopio a Forza Atomica (AFM) è stato provato che la morfologia dei film ottenuti con matrice di acetato di cellulosa è più omogenea rispetto a quella dei riferimenti. In questo tipo di applicazioni la morfologia ha un ruolo chiave nelle prestazioni raggiunte dai dispositivi, in quanto determina un'uniforme iniezione di cariche nello strato emissivo. Visti i promettenti risultati ottenuti si è cercato di migliorare ulteriormente le prestazioni della matrice di acetato di cellulosa aumentando la densità ionica nello strato emissivo. Il dispositivo con matrice costituita da acetato

di cellulosa e sale inorganico ha fatto registrare un tempo di accensione pari a quello del dispositivo avente PMMA come matrice, mantenendo un tempo di vita tre volte superiore rispetto al riferimento. Per concludere, alla luce dei dati ottenuti si può affermare che l'acetato di cellulosa è una nuova e competitiva matrice polimerica per LEC. Inoltre, tale materiale costituisce un importante punto di partenza per lo studio e l'implementazione di polielettroliti carboidrato - derivati che avranno un ruolo chiave nel conseguimento di dispositivi sostenibili ed eco-compatibili.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Acar, I. Dincer, G.F. Naterer, *Int. J. Energy Res.*, 2016, **40**, 1449.
- [2] J. Brox, *Brilliant: the evolution of artificial light*, 2010, Houghton Mifflin Harcourt.
- [3] S.B. Meier, D. Tordera *et al.*, *Mater. Today*, 2014, **17**, 217.
- [4] E. Fresta, R.D. Costa, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 5643.
- [5] S. Van Reenen, R.A.J. Janssen, M. Kemerink, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 4547.

### Cellulose Acetate Meets Light-emitting Electrochemical Cells

The investigation on innovative electrolytes based on more sustainable and eco-friendly materials is an ongoing challenge for all the electronic-based devices. In particular, Light-emitting Electrochemical Cells (LECs) are a perfect platform to this end due to their low fabrication cost and simple architecture. For the first time a sugar-based polyester, namely cellulose acetate, has been investigated as the ion-solvating component in the active layer blend of LECs with promising results.



Gabriele Brugnetti

Dipartimento di Scienza dei Materiali  
Università degli Studi di Milano Bicocca  
g.brugnetti@campus.unimib.it

# L'UTILIZZO DELL'ILMENITE IN ACCUMULO DI ENERGIA

***Nell'ambito della ricerca su nuovi materiali per batterie di nuova generazione è stata testata l'ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>), un minerale low cost e abbondante, come materiale anodico per batterie a ioni sodio. Dopo uno studio dei processi redox di sodiazione e desodiazione le prestazioni elettrochimiche del materiale sono state ottimizzate con semplici modifiche alla morfologia iniziale delle polveri.***

Il costante sviluppo tecnologico e la necessità di una sempre più completa transizione dai combustibili fossili alle energie rinnovabili implica la necessità di produrre dispositivi di accumulo di energia sempre più potenti ed efficaci, rispondenti ai requisiti che ne permettano un impiego su larga scala in molti settori, non ultimo quello dei veicoli elettrici che, negli ultimi anni, ha visto una crescita esponenziale nella richiesta di materie prime per batterie.

Fin dalla loro entrata in commercio, nel 1991, le batterie agli ioni litio (LIBs) hanno dominato il mercato delle batterie per applicazioni ad alte prestazioni, sorpassando anche nel 2020 le classiche batterie piombo-acido per numero di unità vendute sul mercato globale [1]. La rapida diffusione delle LIBs è stata resa possibile dal basso peso atomico del litio, che, unito al ridotto raggio atomico e al basso potenziale di riduzione standard, permette di ottenere dispositivi con densità di energia estremamente alte. Nonostante il grande successo le LIBs presentano numerose problematiche dovute alle materie prime utilizzate nella fabbricazione. Il litio infatti, elemento chiave di questa tecnologia, è estremamente poco abbondante sulla crosta terrestre, fattore che, unito alla geolocalizzazione delle miniere in pochi Paesi, fa sì che questo elemento sia particolarmente costoso. Altre criticità relative alle LIBs sono dovute all'alto costo anche degli altri elementi impiegati nei catodi, che rappresentano dal 22 al 27% del costo totale della batteria a

causa dell'utilizzo di metalli rari (e talvolta tossici) come il cobalto [1].

Le ricerche sui sistemi post LIBs sono state effettuate considerando principalmente sistemi basati su elementi dei primi due gruppi della tavola periodica e, in particolare, sul sodio, che, chimicamente, è l'elemento più simile a quello attualmente utilizzato. Proprio la similitudine nelle reazioni elettrodiche tra litio e sodio ha velocizzato la ricerca sulle batterie agli ioni sodio (SIBs), tanto che sono già stati proposti molti esempi di prototipi, anche se molta strada rimane da fare perché le SIBs siano competitive con le LIBs in termini di durata ed energia accumulata. Il sodio, rispetto al litio ha un'abbondanza e una distribuzione estremamente elevate sulla crosta terrestre, a cui consegue un prezzo molto basso. La tecnologia delle SIBs permette un risparmio anche nelle componenti della batteria, in quanto è possibile impiegare l'alluminio nei collettori di corrente, a differenza delle LIBs che necessitano del rame in quanto l'alluminio alliga con il litio. I principali svantaggi dell'utilizzo del sodio come ione mobile consistono nel maggior raggio ionico del metallo e nel minore potenziale di riduzione standard, che comportano dispositivi finali con minore densità di energia.

Attualmente la ricerca sui materiali per le SIBs è concentrata sull'individuazione di materiali elettrodici possibilmente low cost, che non implicino procedure di sintesi e purificazione complesse e che non presentino problemi di sicurezza.

Gabriele Brugnetti è risultato vincitore del Premio di Laurea "Photo Analytical Srl" 2020 della Divisione di Elettrochimica della Società Chimica Italiana.

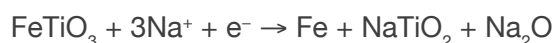
Nello sviluppo e nella caratterizzazione di nuovi materiali grande attenzione è prestata non solo alle composizioni chimiche, ma anche alle morfologie con cui questi vengono sintetizzati, in quanto molti recenti studi riportano che semplici procedimenti chimici o meccanici possono condurre a interessanti morfologie dei materiali elettrodici e a miglioramenti nella carica accumulata o nell'efficienza delle reazioni di trasferimento di carica [2].

Un aspetto spesso meno considerato, invece, soprattutto per quanto riguarda i materiali anodici, sta nell'identificazione e nella sperimentazione dei meccanismi delle reazioni di sodiazione e desodiazione, elemento che è tuttavia fondamentale nell'ottica di individuare le strategie migliori per l'ottimizzazione dei processi redox e quindi delle prestazioni del dispositivo finale.

Obiettivo del lavoro presentato è stata la caratterizzazione di un minerale, l'ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ), come materiale anodico per SIBs. La scelta del materiale è stata motivata dall'alta capacità specifica teorica dello stesso (530 mAh/g) [3], dall'elevata abbondanza naturale e dal basso costo, oltre dal fatto che il materiale non presenta alcuna problematica di sicurezza legata al suo impiego.

La prima parte del lavoro è stata focalizzata sul migliorare le capacità ottenute dal materiale tramite una semplice riduzione delle sue dimensioni, effettuata per via meccanica tramite un ball mill. Una volta ottimizzati i parametri strumentali, in modo da mantenere inalterata la composizione e la purezza del materiale di partenza, è stato possibile ottenere particelle di circa 100 nanometri, a fronte di particelle di partenza di alcuni micrometri, con un miglioramento delle prestazioni degli elettrodi che hanno mostrato una capacità specifica reversibile di circa 105 mAh/g a una corrente di 20 mA/g (Fig. 1a).

Le reazioni di sodiazione e desodiazione dell'ilmenite sono state studiate con tecniche *in situ* (Raman) ed *ex situ* (Raman, XRD) per verificare il meccanismo proposto in letteratura [3]:



Dalle analisi effettuate è stato possibile notare la scomparsa dei picchi caratteristici del materiale durante la fase di sodiazione e la loro successiva ricomparsa durante la desodiazione, dimostrando la reversibilità della reazione di conversione.

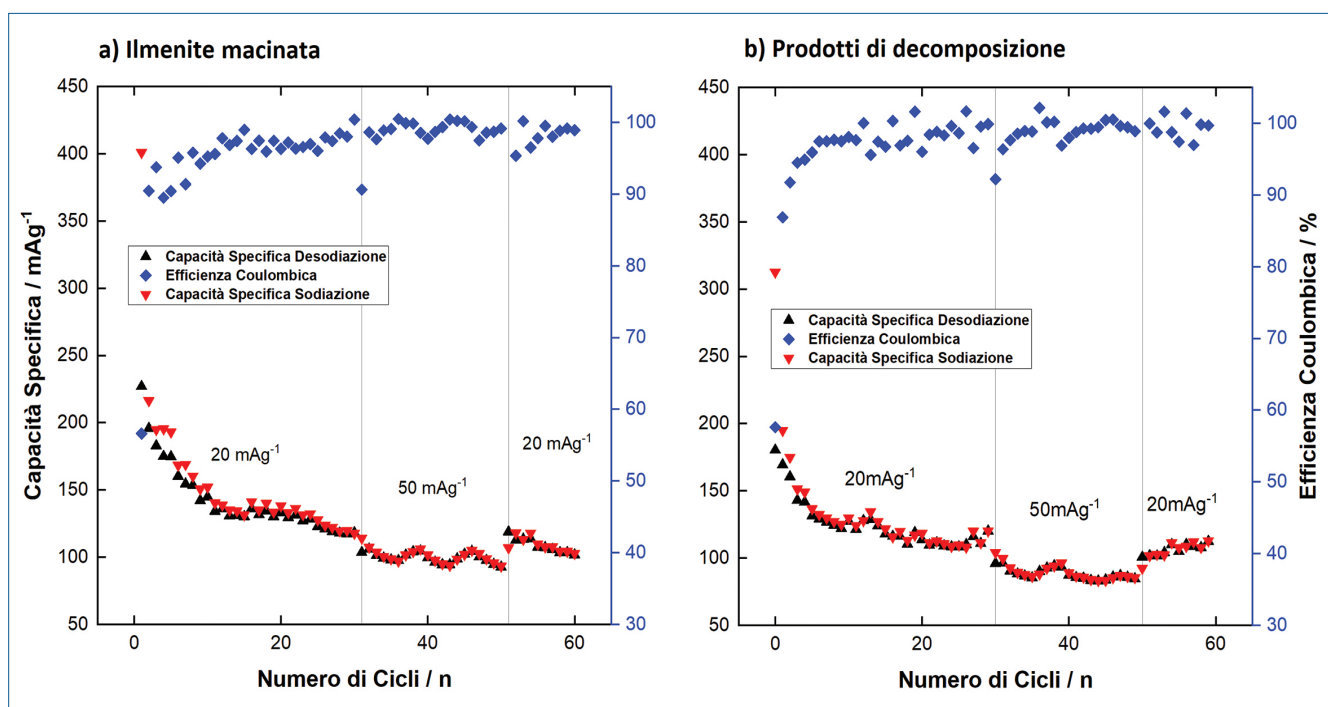


Fig. 1 - Ciclazioni galvanostatiche di ilmenite macinata (a) e prodotti di decomposizione (b)



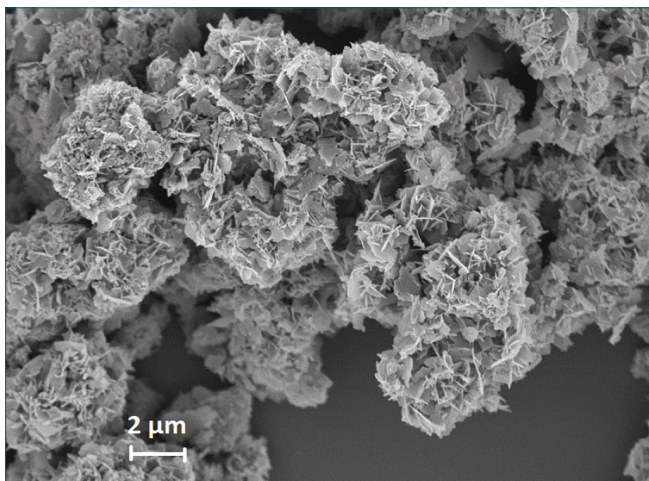
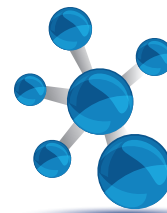
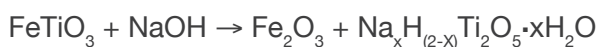


Fig. 2 - Immagine SEM dei nanofiori ottenuti con il trattamento idrotermale

Altra parte del lavoro è stato il tentativo di conferire alle polveri di ilmenite una morfologia a nanofiori mediante un trattamento idrotermale (Fig. 2), in quanto è riportato come questa morfologia possa migliorare ulteriormente le prestazioni del materiale [4]. Tramite analisi XRD è stato possibile, tuttavia, dimostrare come in realtà la crescita dei nanofiori sia da attribuirsi a un principio di decomposizione del materiale (Fig. 3). Effettuando trattamenti idrotermali per tempi variabili e analizzando i prodotti con varie tecniche (XRD, ICP, TGA, EDS) è stato possibile identificare il meccanismo e i prodotti di decomposizione, che è risultato avvenire secondo la seguente reazione:



Per testare l'efficacia del trattamento è stata effettuata una caratterizzazione elettrochimica dei prodotti ottenuti al termine del processo di decomposizione. La differenza tra il campione macinato e quello sottoposto al trattamento idrotermale è stata evidenziata anche tramite tecniche elettrochimiche, in particolare tramite PCGA (Ciclazioni Potenziodinamiche con Accelerazione Galvanostatica) e GCPL (Ciclazioni Galvanostatiche con Limitazioni di Potenziale). La prima analisi ha mostrato come i due campioni reagiscano con due meccanismi di reazione diversi e come, mentre l'ilmenite macinata reagisca con un processo di conversione, i prodotti di decomposizione probabilmente se-

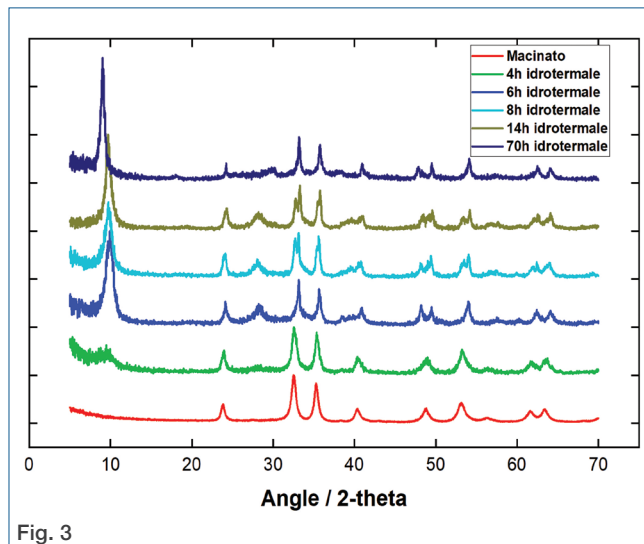


Fig. 3

guano un meccanismo ad intercalazione, compatibilmente con la presenza di un titanato con una struttura cristallina a strati. Elettrodi realizzati con il materiale trattato idrotermalmente hanno mostrato capacità specifiche comparabili con quelle dell'ilmenite macinata in termini di capacità specifica ed efficienze (Fig. 1b).

## BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Pillot, Lithium ion battery raw material supply & demand 2016-2025, Avicenne Energy, 2017.
- [2] N. Bucher, S. Hartung *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, **6**, 8059.
- [3] T. Tao, A.M. Glushenkov *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2013, **108**, 127.
- [4] T. Tao, A.M. Glushenkov *et al.*, *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**, 17297.

### The Use of Ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) in Energy Storage

In the research of new materials for new generation batteries ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>), a low cost, abundant and safe mineral, was tested as anodic material for sodium-ion batteries. After a study of the redox reaction of sodiation and desodiation mechanism of the mineral the electrochemical performances of the material were optimized with simple and scalable tuning of the morphology of the starting powders.



Sara Grecchi  
Dipartimento di Chimica  
Università degli Studi di Milano  
sara.grecchi@unimi.it

# CHIRALITÀ INERENTE E VOLTAMMETRIA ENANTIOSELETTIVA

**L'approccio elettroanalitico all'enantioselezione è di grande potenziale interesse applicativo. Ampie differenze di potenziali per gli enantiomeri di probe chirali sono state osservate in esperimenti di voltammetria, implementando selettori chirali enantiopuri (i) sulla superficie dell'elettrodo o (ii) nel mezzo. Inoltre, film a chiralità inerente hanno mostrato straordinari effetti in prove di magnetolettrocimica, e li consideriamo candidati di eccellenti potenzialità per spintronica molecolare.**

La purezza enantiomerica di composti chirali è importante in vari campi, come quello farmaceutico; quindi l'enantiodiscriminazione costituisce un aspetto chiave della chimica analitica moderna. La prospettiva di ottenerla mediante tecniche elettrochimiche presenta molti potenziali vantaggi, tra cui il basso costo, l'elevata sensibilità e semplicità, la possibilità di effettuare analisi *in situ* senza precedenti passaggi di separazione, la facile trasduzione della risposta. In questo contesto, il nostro gruppo di ricerca sta sviluppando efficaci protocolli di enantiodiscriminazione in voltammetria, sfruttando due differenti strategie:

- elettrodi modificati con film chirali (Fig. 1a) [1];
- liquidi ionici chirali o con additivi chirali (Fig. 1b) [2].

In un ambiente non chirale i due enantiomeri sono caratterizzati dalle stesse proprietà fisico-chimiche e

quindi dal medesimo comportamento elettrochimico. Invece, per interazione con un ambiente enantiopuro si creano condizioni diastereoisomeriche associate ad energie differenti, consentendo la discriminazione tra i due enantiomeri.

Questo lavoro di tesi magistrale si è particolarmente focalizzato sullo studio e sullo sviluppo di selettori chirali, sia superfici che mezzi, per applicazioni in elettroanalisi enantioselettiva. Alcuni di essi sono inerentemente chirali, ovvero in essi l'elemento stereogenico responsabile della chiralità coincide con il gruppo funzionale responsabile delle proprietà chiave della molecola (qui l'elettroattività). Film inerentemente chirali sono stati anche impiegati in misure di magneto-elettrocimica, sfruttando e mettendo a punto un *set-up* innovativo.

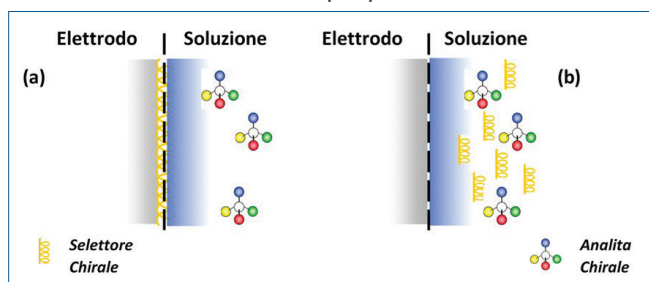
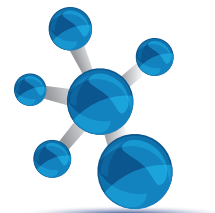


Fig. 1 - I due possibili approcci per l'elettroanalisi enantioselettiva: superfici elettrodiche modificate con film chirali (a) e mezzi chirali (b)

## Liquidi ionici (inerentemente) chirali

I liquidi ionici sono sali organici con un punto di fusione  $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; sono definiti liquidi ionici a temperatura ambiente quelli che presentano un punto di fusione  $<25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Essi possono essere sali di cationi eteroaromatici (per esempio, il piridinio) caratterizzati da almeno una catena alchilica lunga, e anioni come il bistrifilimidato ( $\text{CF}_3\text{SO}_2$ ) $_2\text{N}^-$ , particolarmente adatto per abbassare il punto di fusione. Hanno caratteristiche molto interessanti, come bassa tensione di vapore,

Sara Grecchi è risultata vincitrice del Premio di Laurea "Metrohm" 2020 della Divisione di Elettrocimica della Società Chimica Italiana.



non infiammabilità, stabilità chimica e termica. Inoltre, da un punto di vista elettrochimico possono fungere sia da solvente che da elettrolita di supporto, hanno ampie finestre di potenziale e presentano all'interfase una struttura estremamente ordinata, che, come per i cristalli liquidi, può essere modulata da additivi. Lavorando con elettrodi *screen-printed* (SPE, in particolare in queste misure sono stati usati SPE Dropsens con Au come elettrodo di lavoro e contro elettrodo, e Ag come pseudoriferimento) è possibile utilizzare piccolissime quantità di questi mezzi.

In questo contesto, sono state studiate le capacità di enantioselezione di un sale 3,3'-bicollidinico ((S)- o (R)-*N,N'*-dietil-bicollidinio), utilizzandolo come additivo a bassa concentrazione in un liquido ionico achirale commerciale. Le misure sono state effettuate con due probe copresenti in soluzione: un ferrocene chirale ((*R*)-(+)- o (*S*)-(-)-*N,N'*-dimetil-1-ferrocenilettilammina) e un monomero inerentemente chirale ((*R*- o (*S*)-BT<sub>2</sub>T<sub>4</sub>). In seguito a misure preliminari, sono state testate tutte le possibili combinazioni binarie e ternarie, da cui sono emerse evidenze di discriminazione simultanea.

Successivamente è stato studiato un induttore azaeliceno, costituito da 5 anelli benzenici e un anello piridinico condensati (Fig. 2), dove l'azoto è stato funzionalizzato con una catena ottilica (il controanione invece è il (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>). Anche questo composto presenta chiralità inerente, ma con un elemento stereogenico differente rispetto al sale bicollidinico, ossia un'elica invece che un asse stereogenico. L'induttore azaeliceno è stato utilizzato come additivo a bassa concentrazione e si è osservata una separazione tra gli enantiomeri del probe ferrocenilico di ~135 mV, con risultati speculari invertendo la configurazione del probe o del selettore [3].

Per condurre un confronto delle capacità di enantioselezione e dimostrare le potenzialità della strategia della chiralità inerente, sono, infine, stati analizzati dei liquidi ionici di origine naturale (che, dunque, a differenza dei

casi precedenti sono disponibili in una sola configurazione enantiomerica) [4]. Le misure sono state condotte a concentrazioni crescenti di selettore chirale (0,0084 M - 0,06 M) testando gli enantiomeri del probe ferrocenilico; inoltre, due di essi (liquidi a temperatura ambiente) sono anche stati testati come mezzo *bulk*, ottenendo in questo caso le maggiori separazioni di potenziale (~70 mV).

### Superfici elettrodiche inerentemente chirali

Per quanto riguarda la seconda strategia, film oligomericamente chirali possono essere facilmente ottenuti effettuando una elettrooligomerizzazione del corrispondente monomero enantiopuro. In particolare, sono stati caratterizzati, studiandone oligomerizzazione e stabilità dei film prodotti, nonché le capacità di enantioselezione, tre diversi monomeri che presentano un asse stereogenico con simmetria C<sub>2</sub> (che genera una torsione interna controllata lungo la catena elettroattiva principale), ma con tre diversi core atropisomerici: un bibenzotiofene ((*S*)-BT<sub>2</sub>CPDT<sub>2</sub>), un bisindolo (Ind<sub>2</sub>BT<sub>2</sub>Hex, fornito solo come racemo) e un binaftalene ((*S*)-Naph<sub>2</sub>T<sub>4</sub>) [5]. Inoltre, è stato anche studiato un monomero a base elicenoica [6], inerentemente chirale ma con un diverso elemento stereogenico rispetto ai tre precedenti (elica vs asse). I risultati più promettenti (Fig. 3) in termini di differenze di potenziale tra gli antipodi del probe chirale ferrocenilico sono stati ottenuti con i) oligo-(*S*)-Naph<sub>2</sub>T<sub>4</sub> (ottenuto effettuando 36 cicli a 200

mV/s) con una separazione in termini di potenziale di picco di ~80 mV; ii) oligo-(*M*) o (*P*)-7TH (ottenuti effettuando 100 cicli a 200 mV/s) con una separazione di 250 mV e risposta speculare invertendo la configurazione del probe o del selettore.

### Magnetolettrochimica Film inerentemente chirali [7]

Nelle misure riportate di seguito è stata studiata l'influenza tra chiralità, spin elettronico e magnetismo, un campo di ricerca già molto documentato in letteratura [8]. È stato osservato,

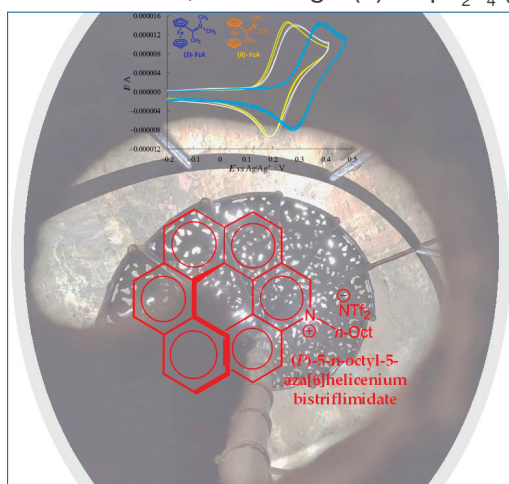


Fig. 2 - Struttura dell'induttore azaeliceno e misure di enantioselezione sugli enantiomeri del probe ferrocenilico

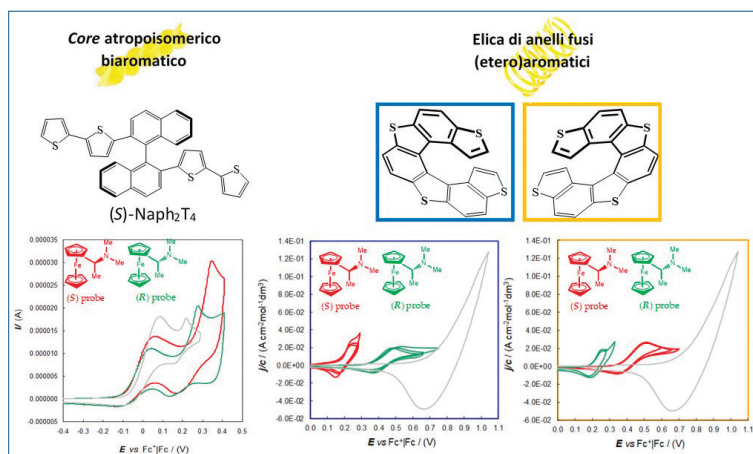


Fig. 3 - Test di enantioselezione su oligo-(S)-Naph<sub>2</sub>T<sub>4</sub> (a sinistra) e su oligo-(M) o (P)-7TH (a destra [6]) in presenza di Fc S (linea rossa) e Fc R (linea verde) in DCM+TBAPF<sub>6</sub> 0,1 M, 50 mV/s

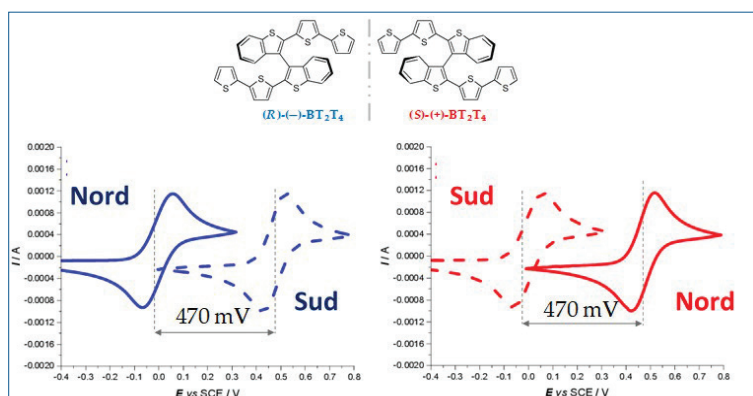


Fig. 4 - Pattern CV registrati a 50 mV s<sup>-1</sup> in presenza di (R)- (in blu) o (S)- (in rosso) oligo-BT<sub>2</sub>T<sub>4</sub>, variando l'orientamento del magnete permanente esterno (nord linea continua e sud linea tratteggiata). La soluzione achirale è costituita da K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] e K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], ognuno dei quali a una concentrazione 2,5 mM [7]

infatti, uno straordinario effetto esercitato da un campo magnetico applicato ad un'interfaccia chirale non ferromagnetica, costituita da un sottile film inerentemente chirale, a contatto con una soluzione achirale di Fe(III)/Fe(II). Il potenziale formale della coppia redox risulta essere funzione dell'orientamento del campo magnetico, ottenendo una separazione, in termini di potenziale, di ~470 mV invertendo l'orientamento dei poli (nord vs sud). I risultati più promettenti sono riportati in Fig. 4.

### Elettrodo di nichel templato chirale [9]

Infine, sempre nel contesto sia della magnetoelettrochimica che dell'elettroanalisi enantioselettiva, è stato sviluppato e progettato un protocollo, per la

realizzazione di un elettrodo di nichel, templato con una molecola chirale (acido L- o D-tartarico) depositato su un magnete; il processo di trasferimento di carica è stato analizzato tramite voltammetria ciclica, testando gli enantiomeri di zuccheri chirali al variare sia delle configurazioni dell'acido tartarico e degli zuccheri, sia della polarità del magnete (nord vs sud). Sono emerse, anche in questo caso, capacità di enantioselezione, oltre che una dipendenza delle intensità di corrente dal campo magnetico.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Arnaboldi, S. Grecchi *et al.*, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2018, **7**, 188.
- [2] S. Arnaboldi, M. Magni, P.R. Mussini, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2018, **8**, 60.
- [3] F. Fontana, G. Carminati *et al.*, *Molecules*, 2021, **26**(2), 311.
- [4] M. Longhi, S. Arnaboldi *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2019, **298**, 194.
- [5] G. Bonetti, S. Arnaboldi *et al.*, *Molecules*, 2020, **25**(9), 2175.
- [6] S. Arnaboldi, S. Cauteruccio *et al.*, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 1539.
- [7] T. Benincori, S. Arnaboldi *et al.*, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 2750.
- [8] R. Naaman, Y. Paltiel, D.H. Waldeck, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, **11**(9), 3660.
- [9] M. Gazzotti, S. Arnaboldi *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2018, **286**, 271.

### Inherent Chirality and Enantioselective Voltammetry

The electroanalytical approach to enantioselection is of great potential applicative interest. Large potential differences were observed in voltammetry experiments for the enantiomers of chiral probes, implementing enantiopure chiral selectors (i) on the electrode surface or (ii) in the medium. Moreover, inherently chiral films displayed outstanding effects in magnetoelectrochemistry experiments; we regard to them as excellent potential candidates for molecular spintronics applications.



Simona Ranallo  
Università di Roma Tor Vergata  
University of California, Santa Barbara (USA)  
[simona.ranallo@uniroma2.it](mailto:simona.ranallo@uniroma2.it)

# NANOTECCNOLOGIE A DNA: DIAGNOSTICA E DRUG-DELIVERY

*Il DNA, molecola chiave per l'immagazzinamento e la trasmissione dell'informazione genetica nei sistemi biologici, è diventato anche il materiale "building block" delle nanotecnologie a DNA. Grazie alle sue proprietà uniche di stabilità strutturale, programmabilità delle sequenze ed autoassemblaggio, il DNA è ampiamente sfruttato in una vasta gamma di applicazioni, dalla diagnostica al drug-delivery.*

Le nanotecnologie a DNA utilizzano acidi nucleici sintetici come materiale strutturale per la progettazione e lo sviluppo di sistemi che, seppur di dimensioni nanometriche, presentano diversi gradi di complessità e specifiche funzioni [1, 2]. Ned Seeman, professore alla New York University, è considerato il fondatore di questo filone di ricerca da quando, negli anni Ottanta, ha dimostrato come sequenze oligonucleotiche possano combinarsi in maniera altamente controllata a generare reti tridimensionali di acidi nucleici con una precisione dell'ordine dell'Armstrong [3]. L'utilizzo di DNA sintetico come elemento costitutivo ha portato poi alla realizzazione di numerosi oggetti nanoscopici, da forme più semplici, quali buffe faccine sorridenti, a strutture geometriche più complesse come scatole o box interamente costituite da DNA [4].

## DNA: proprietà e caratteristiche

Numerose sono le caratteristiche che rendono il DNA sintetico un biomateriale altamente versatile e che pertanto trova particolare impiego in molteplici applicazioni, dalla diagnostica clinica al rilascio controllato di farmaci. Prima tra tutti la ben nota complementarità tra le basi dettata dalle interazioni Watson-Crick (Adenina-Timina, Citosina-Guanina) che, non solo consente l'autoassemblaggio controllato di filamenti di DNA in forme complesse,

ma offre, inoltre, la possibilità di attribuirgli specifiche funzioni. Il DNA è anche un materiale molto stabile, biocompatibile, facile da sintetizzare e, non in ultimo, a basso costo: attualmente, infatti, il costo di 150 µg di un filamento di DNA di 20 nucleotidi ammonta a circa 8 euro ed è disponibile sul mercato nel portfolio di numerose aziende biotecnologiche. In combinazione con i progressi nel campo della scienza dei materiali, le nanotecnologie a DNA hanno assunto un ruolo indispensabile per la realizzazione di sistemi dinamici artificiali, specialmente per applicazioni biomediche. Questi dispositivi possono essere programmati per interagire tra loro, rispondere a specifici stimoli ed eseguire operazioni logiche anche all'interno di organismi viventi. La medicina convenzionale infatti può trarre grandi vantaggi dalle nanotecnologie a DNA, ad esempio per controllare la somministrazione ed il rilascio di farmaci, rilevare i primi marcatori di malattie ed eseguire autonomamente azioni terapeutiche. Tutto ciò è reso possibile dalla versatilità chimica del DNA. Numerosi gruppi reattivi ed elementi di riconoscimento, infatti, possono essere facilmente coniugati a filamenti di DNA così che, oltre al semplice rilevamento di una specifica sequenza complementare, questi sistemi possono essere sfruttati per il riconoscimento di una vasta gamma di molecole bersaglio, tra cui quelle di interesse clinico.

Simona Ranallo è risultata vincitrice ex-aequo del **Premio Levi 2019** attribuito dal Gruppo Giovani della Società Chimica Italiana. Qui i link al [video](#) e all'[articolo](#).



## Sistemi a DNA per la misura di anticorpi diagnostici

Negli ultimi anni, nel gruppo di ricerca guidato dal prof. Francesco Ricci, e grazie anche ad importanti collaborazioni internazionali con la University of California Santa Barbara (USA) e la Université de Montréal (Canada), abbiamo sviluppato sistemi a DNA che sfruttano la possibilità di utilizzare il DNA non come elemento di riconoscimento, bensì come scaffold (o impalcatura) per la rilevazione di biomolecole di interesse clinico, quali ad esempio proteine ed anticorpi. Questi ultimi, in particolar modo, sono tra i più importanti biomarcatori e pertanto il loro livello nei campioni clinici viene abitualmente utilizzato per diagnosticare un'ampia gamma di patologie, comprese quelle infettive e autoimmuni. Inoltre, l'utilizzo di anticorpi sta acquisendo importanza in contesti terapeutici con l'immunoterapia, che rappresenta oggi la nuova frontiera delle strategie di trattamento oncologico.

Anche la pandemia Covid-19, che ha investito il mondo intero nell'ultimo anno, ha evidenziato l'importanza e la necessità di sviluppare nuove strategie per il rilevamento di specifici anticorpi che non siano solo rapide, economiche e facili da usare, ma anche quantitative e sensibili.

In un primo studio il nostro gruppo di ricerca ha sviluppato una serie di sensori ottici altamente versatili (definiti "nanoswitch") costituiti interamente da DNA sintetico per il rilevamento di anticorpi diagnostici, tra cui quelli coinvolti nella diagnosi dell'HIV [5]. Il sistema utilizza il DNA come impalcatura per l'introduzione (o ancoraggio) di specifici elementi di riconoscimento (piccole molecole, antigeni o peptidi) e di molecole fluorescenti, responsabili dell'output ottico registrato solamente in presenza dell'anticorpo bersaglio nel campione in esame. Il legame bidentato dell'anticorpo agli elementi di riconoscimento induce, infatti, la variazione conformazionale del nanoswitch provocando un aumento del segnale ottico, proporzionale alla concentrazione di anticorpo presente nel campione. I sensori sviluppati sono in grado di misurare il livello di marcatori, senza l'aggiunta di nessun re-

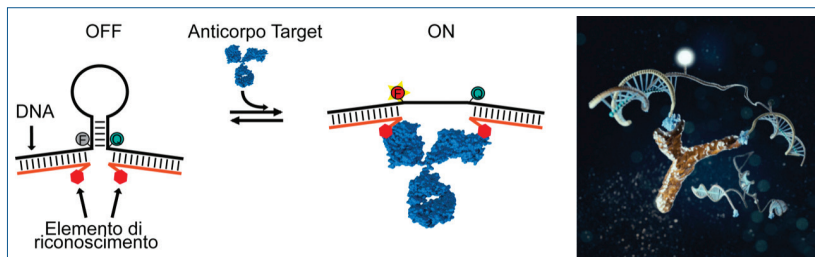


Fig. 1 - Il sensore è composto da una sequenza a DNA modificata con una coppia fluoroforo/quencher e contenente due code a singolo filamento per l'introduzione degli elementi di riconoscimento per l'anticorpo target. Il legame dell'anticorpo induce una variazione conformazionale con conseguente aumento del segnale di fluorescenza

agente, in maniera rapida (<10 min) e single-step, sensibile (limite di rilevabilità del basso nanomolare), specifica e selettiva anche in campioni complessi (siero). Tali caratteristiche, insieme al basso costo di fabbricazione (ogni test ha un costo stimato di circa 15 centesimi) inseriscono questi sistemi nel campo della diagnostica *point-of-care* (Fig. 1).

## Nuove frontiere per il rilascio controllato di farmaci

La somministrazione controllata di farmaci tramite sistemi nanotecnologici di rilascio programmato, rappresenta oggi uno dei campi in cui maggiormente trovano impiego le nanotecnologie a DNA. In questo contesto, e sfruttando la capacità degli anticorpi di riconoscere selettivamente specifiche molecole,

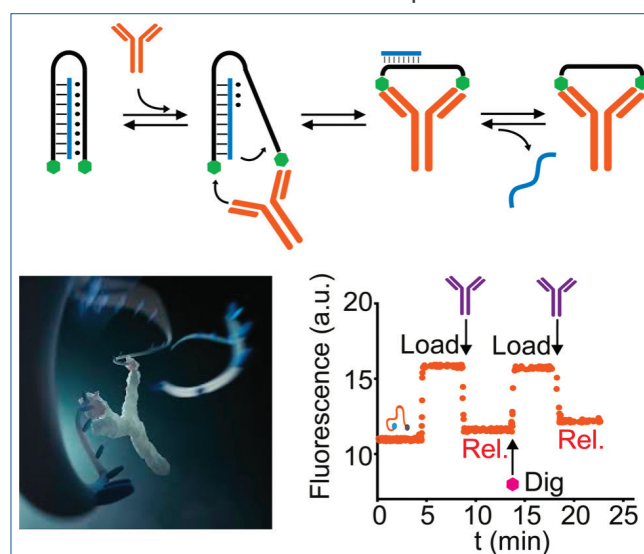


Fig. 2 - Fionda molecolare a DNA progettata per caricare e rilasciare un cargo in maniera reversibile in presenza di specifici anticorpi

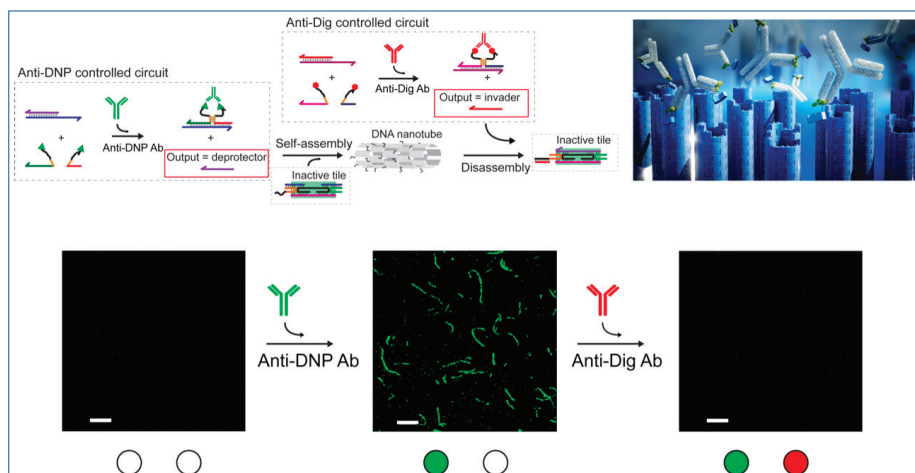


Fig. 3 - Circuiti a DNA controllati da anticorpi diversi. Come mattoncini Lego, i nanotubi a DNA si assemblano in presenza di un anticorpo e disassemblano con un anticorpo diverso

abbiamo sviluppato una nanomacchina costituita da DNA sintetico, 20 mila volte più piccola di un capello umano, capace di trasportare carichi molecolari e rilasciarli in seguito al legame con anticorpi target [6]. La nanomacchina, nel suo funzionamento, ricorda una fionda in grado di indirizzare il carico (ad esempio un farmaco) in maniera precisa e controllata. In particolare, il DNA, che nella fionda svolge la funzione di elastico, alle due estremità presenta gli elementi di riconoscimento e, in seguito al legame degli specifici anticorpi, subisce un cambiamento conformazionale, promuovendo così il rilascio del carico stesso (Fig. 2). La nanomacchina potrebbe, quindi, rappresentare uno strumento rapido, valido e versatile nella diagnosi e nel trattamento di numerose malattie in quanto, molte di esse, portano alla produzione di specifici tipi di anticorpi che verrebbero così riconosciuti in modo univoco dalla nanomacchina. In futuro simili fionde molecolari potrebbero anche essere utilizzate per somministrare farmaci in punti specifici del corpo, migliorandone l'efficacia nonché diminuendone gli effetti tossici secondari. In un successivo e recente studio abbiamo dimostrato la possibilità di utilizzare gli anticorpi come strumenti molecolari per controllare circuiti a DNA in grado di promuovere l'assemblaggio ed il disassemblaggio di nanostrutture costituite da DNA sintetico [7]. Mattoncini di DNA, così come Lego, sono stati progettati per legarsi l'uno all'altro a formare delle strutture tubulari, definite nanotubi. Affinché l'assemblaggio di tali strutture venisse promosso dalla presenza di anticorpi, su queste unità sono stati introdotti degli elementi di riconoscimento (antigeni)

specifici per gli anticorpi di interesse. In questo modo solo quando l'anticorpo specifico è presente nel campione la formazione dei nanotubi ha inizio. Inoltre, abbiamo dimostrato di poter disassemblare tali strutture con un anticorpo diverso. Questa strategia dimostra che è possibile progettare nanostrutture intelligenti in grado di formarsi e distruggersi in presenza di uno specifico marker e, pertanto, potrebbe avere potenziali applicazioni in ambito biomedico, diagnostico e terapeutico.

Le promettenti opportunità offerte dal campo delle nanotecnologie a DNA sono state negli ultimi 5 anni riconosciute dall'Accademia Reale Svedese delle Scienze con due premi Nobel per la Chimica: nel 2015 è stata premiata la scoperta dei processi di riparazione del DNA e, nel 2020, il riconoscimento è andato allo sviluppo della più rivoluzionaria tecnica di editing del genoma CRISPR-Cas9.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Zahid *et al.*, *Nanoscale Res. Lett.*, 2013, **8**, 119.
- [2] N.C. Seeman, H.F. Sleiman, *Nat. Rev. Mater.*, 2017, **3**, 17068.
- [3] N.C. Seeman, *J. Theor. Biol.*, 1982, **99**, 237.
- [4] P.W.K. Rothemund, *Nature*, 2006, **440**, 297.
- [5] S. Ranallo *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 13214.
- [6] S. Ranallo *et al.*, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 15150.
- [7] S. Ranallo *et al.*, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 5509.

### DNA Nanotechnology: Diagnostic and Drug Delivery Applications

DNA, key molecule that stores and transmits genetic information in biological systems, has become the "building block material" of DNA nanotechnology. Thanks to its unique structural stability, sequence programmability and capability of self-assembly DNA has been intensively employed in a wide range of applications including point-of-care diagnostics and drug-delivery.



Luca Capaldo  
PhotoGreen Lab, Dipartimento di Chimica  
Università di Pavia  
[l.capaldo@uva.nl](mailto:l.capaldo@uva.nl)

# L'URANILE ATTIVA LEGAMI C-H CON LUCE VISIBILE

*L'uranile nitrato è un efficiente fotocatalizzatore per la conversione diretta di legami C-H in legami C-C. Il suo stato eccitato innesca la rottura omolitica di legami C-H via trasferimento di atomo di idrogeno in (ciclo)alcani, eteri, acetali, aldeidi ed ammidi, e i radicali ottenuti sono stati impiegati in reazioni di addizione radicalica su olefine elettron-povere. Il meccanismo di reazione è stato studiato a fondo mediante esperimenti elettrochimici e spettroscopici che hanno permesso di svelarne i dettagli.*

La fotocatalisi ha senza dubbio rivoluzionato la sintesi organica nel nuovo millennio, continuando ad offrire nuove metodologie per l'attivazione e la funzionalizzazione di molecole organiche in modo selettivo e in condizioni blande. Una di queste è il trasferimento di atomo di idrogeno fotocatalizzato [1], tramite cui è possibile attivare in modo diretto e selettivo legami C-H alifatici in molecole ritenute talmente inerti da essere impiegate come solventi (ad esempio, i cicloalcani) [2]. In questi processi, il fotocatalizzatore assorbe un fotone e, una volta nel suo stato eccitato, rompe omoliticamente il legame C-H a formare un intermedio radicalico al carbonio ( $R_3C^*$ ) che può essere sfruttato per formare nuovi legami C-O, C-F, C-C, ecc. Nonostante questa trasformazione sia già di per sé un notevole passo in avanti nel campo della chimica organica sostenibile (o *green chemistry*) grazie all'elevata *atom-economy*, una recente innovazione che ha interessato il settore consiste nella possibilità di sfruttare fotocatalizzatori attivati da luce visibile e non ultravioletta.

Nel nostro lavoro [3], abbiamo riportato uno dei pochissimi esempi di fotocatalizzatori per la formazione di legami C-C a partire da substrati con legami C-H inerti mediante irraggiamento con luce visibile ( $\lambda=456$  nm). Il catalizzatore usato è l'uranile nitrato  $UO_2(NO_3)_2$  (nella sua forma esaidrata) e, sebbene la sua fotofisica sia stata studiata approfonditamente già nel secolo scorso [4, 5] solo pochi

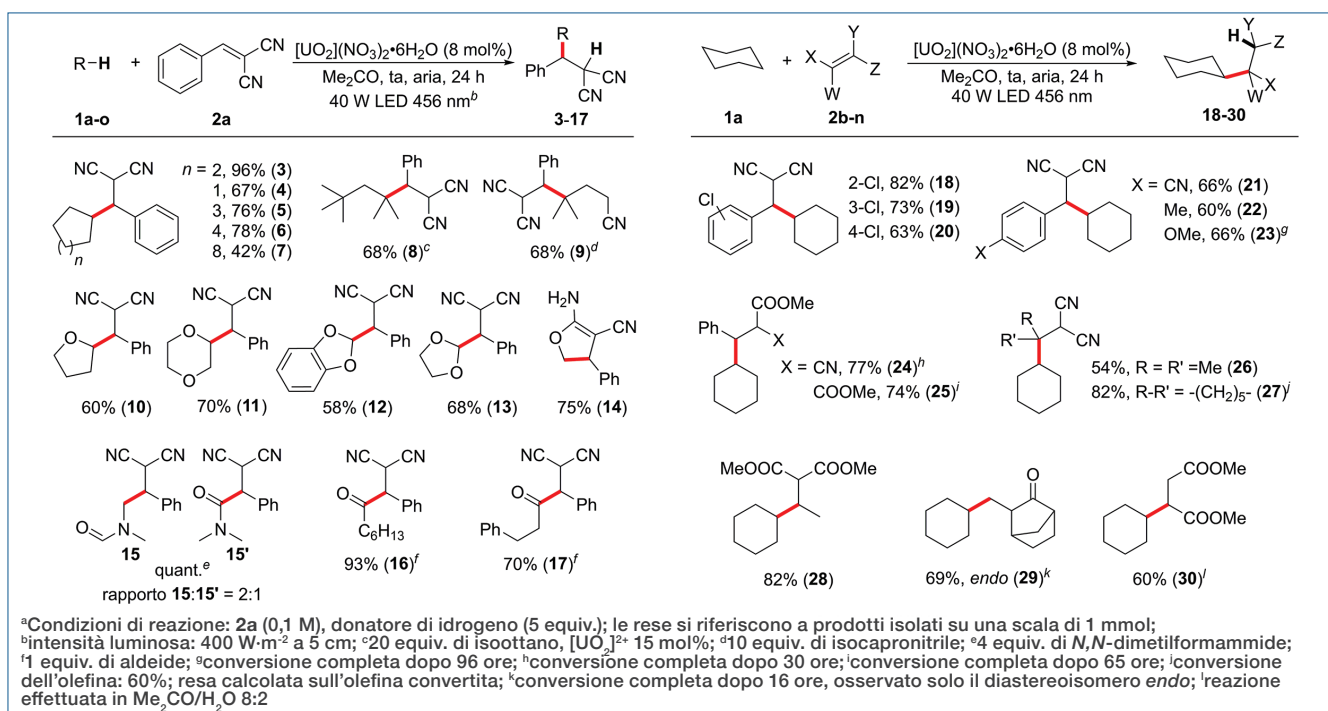
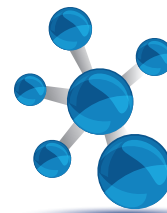
esempi sintetici del suo utilizzo sono stati riportati [6-9] e nessuno di questi aveva come obiettivo la formazione di legami C-C. Il nostro gruppo, invece, si è mosso proprio in questa direzione e siamo riusciti a funzionalizzare in maniera selettiva e con rese eccellenti (fino al 96%) molecole come (ciclo)alcani, eteri, alcoli, ammidi, acetali e aldeidi. Abbiamo iniziato questo progetto selezionando una reazione modello, ossia l'addizione del cicloesano ( $C_6H_{12}$ , **1a**) sul benzilidenemalononitrile (**2a**) in presenza dell'uranil catione (8 mol%). Sotto irraggiamento con luce visibile (456 nm, 40 W LED) abbiamo ottenuto l'addotto **3** con una resa del 96% dopo 24 ore (Tab. 1). Successivamente, abbiamo esteso questa trasformazione a diversi substrati come (ciclo)alcani (**3-9**), eteri (**10-11**), acetali (**12-13**), alcoli (**14**), ammidi (**15**) e aldeidi (**16-17**). La reazione si è rivelata molto versatile, permettendo in tutti i casi di ottenere la funzionalizzazione di questi donatori di idrogeno con una resa superiore al 60%.

Per quanto riguarda la variabilità delle olefine elettron-povere, la natura elettronica dei sostituenti ha un effetto molto marcato sul tempo di reazione: infatti, quando gruppi elettron-donatori sono presenti sull'anello aromatico l'addizione radicalica ha richiesto fino a 96 ore (cfr. **21-23**). Un effetto simile si riscontra variando i sostituenti sul doppio legame (cfr. **24-25**): più questi impoveriscono il C=C, più la reazione procede velocemente.



Luca Capaldo è risultato vincitore del **Premio Levi 2019** attribuito dal Gruppo Giovani della Società Chimica Italiana. Qui i link al [video](#) e all'[articolo](#).





Tab. 1 - Schema riassuntivo della reazione

Infine, anche trappole non coniugate possono essere utilizzate con successo per formare il legame C-C (cfr. **26-30**).

Nella seconda parte del lavoro ci siamo concentrati sulla comprensione del meccanismo di reazione e, come già suggerito sopra, esso verte sull'attivazione di un legame C-H con la formazione di un intermedio radicalico al carbonio (R<sub>3</sub>C•) dal substrato.

Abbiamo confermato questo evento in due modi: tramite un esperimento di competizione cinetica e uno fotofisico. Nel primo caso abbiamo condotto la reazione in presenza di un'egual quantità di donatore di idrogeno proziato (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>) e perdeuterato (C<sub>6</sub>D<sub>12</sub>) e abbiamo determinato l'Effetto Cinetico Isotopico (KIE, *Kinetic Isotope Effect*) come rapporto di concentrazione dei due prodotti ottenuti (KIE~3). Nel secondo caso abbiamo monitorato lo spegnimento dell'emissione a 508 nm del fotocatalizzatore, sia da parte di C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> che da parte di C<sub>6</sub>D<sub>12</sub> (Stern-Volmer plot): nel primo caso lo spegnimento è stato circa 3 volte più veloce (KIE~3). Questo valore è in accordo con la letteratura per processi in cui il trasferimento di idrogeno è il *rate-determining step* della trasformazione. Una volta generato, il radicale al carbonio viene intercettato da olefine elettron-povere tramite una reazione di addizione radicalica. Il radical addotto risultante (**I**<sup>•</sup>) è responsabile della chiusura del ciclo fotocatalitico, rigenerando il catalizzatore da un lato e formando il prodotto dall'altro (Fig. 1a).

Durante i nostri esperimenti abbiamo notato che quest'ultimo passaggio, ovvero il *turnover* del fotocatalizzatore, avveniva tanto più efficacemente quanto più riducibile era il radical addotto I<sup>•</sup> formatosi. Per razionalizzare questa osservazione abbiamo misurato il potenziale di riduzione del dicatione uranile in acetone ( $E[U/U_{red}] = +0,32 \text{ V vs SCE}$ ) e lo abbiamo confrontato con quello dell'intermedio I<sup>•</sup> nel caso delle diverse olefine impiegate (Fig. 1b). Solo nei casi in cui il potenziale di riduzione della coppia I<sup>•</sup>/I<sup>-</sup> è superiore a quello della

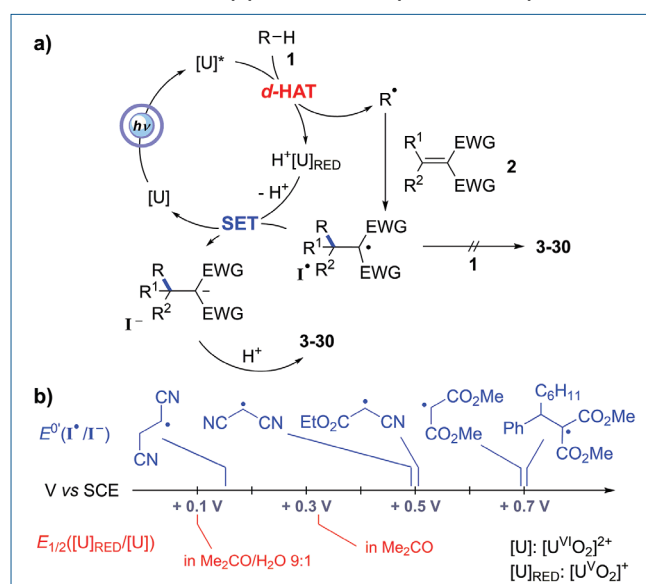


Fig. 1 - Meccanismo (a) e risultati degli esperimenti elettrochimici (b)

coppia  $U/U_{red}$  il turnover del fotocatalizzatore è termodinamicamente favorito; ciò garantisce la buona riuscita della reazione.

Questo lavoro è stato accolto molto positivamente dalla comunità scientifica (36 citazioni dal 2019, fonte: Google Scholar) e mi ha permesso, insieme ad altri lavori contenuti nella mia tesi di dottorato, di ricevere il premio Primo Levi 2019, quello per la “Miglior tesi in chimica organica nei suoi aspetti metodologici” dalla Divisione di Chimica Organica della SCI, il premio “Ugo Mazzucato per la Miglior tesi in fotochimica” dal Gruppo Italiano di Fotochimica e il premio con.Scienze2019 per le tesi di dottorato.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Capaldo, D. Ravelli, *Eur. J. Org. Chem.*, 2017, **2017**, 2056.
- [2] L. Capaldo, L.L. Quadri, D. Ravelli, *Green Chem.*, 2020, **22**, 3376.
- [3] L. Capaldo, D. Merli *et al.*, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 3054.
- [4] R. Ghosh, J.A. Mondal *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 5263.
- [5] C.K. Jørgensen, R. Reisfeld, *Top. Inorg. Phys. Chem.*, 1982, **50**, 121.
- [6] W.D. Wang, A. Bakac, J.H. Espenson, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 6034.
- [7] Y. Mao, A. Bakac, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 4219.
- [8] B.E. Cowie, J.M. Purkis *et al.*, *Chem. Rev.*, 2019, **119**, 10595.
- [9] J.G. West, T.A. Bedell, E.J. Sorensen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 8923.

### Uranyl Activates C-H Bonds under Visible-Light Irradiation

Uranyl nitrate hexahydrate acts as an effective photocatalyst to directly convert C-H to C-C bonds under blue light irradiation. Its excited state can trigger the homolytic cleavage of C-H bonds via hydrogen atom transfer in (cyclo)alkanes, ethers, acetals, aldehydes and amides, and the resulting organoradicals were functionalized via radical addition onto electrophilic olefins. Dedicated electrochemical and spectroscopic experiments allowed to unveil the intimate details of the reaction mechanism.

## LIBRI E RIVISTE SCI

### Targets in Heterocyclic Systems Vol. 24

È disponibile il 24° volume della serie “Targets in Heterocyclic Systems”, a cura di Orazio A. Attanasi, Bortolo Gabriele, Pedro Merino e Domenico Spinelli

[http://www.soc.chim.it/it/libri\\_collane/th/s/vol\\_24\\_2020](http://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_24_2020)

Sono disponibili anche i volumi 1-23 della serie.

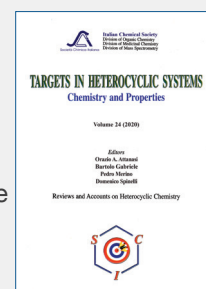
I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

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

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

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

**Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a [segreteria@soc.chim.it](mailto:segreteria@soc.chim.it)**





Giorgio Grillo

Dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco  
Università degli Studi di Torino  
[giorgio.grillo@unito.it](mailto:giorgio.grillo@unito.it)

# UN MODELLO DI BIORAFFINERIA: PER UN FUTURO SOSTENIBILE

*Secondo i principi della bioraffineria, le biomasse possono rappresentare un efficace sostituto delle materie prime fossili, fornendo un'elevata gamma di prodotti. Lo sviluppo di processi a cascata permetterebbe, inoltre, di impiegare materiale di scarto a costo negativo o nullo, rendendo l'intera visione ulteriormente sostenibile e proficua. In questo contesto si colloca l'applicazione delle cosiddette tecnologie non convenzionali, indispensabili per definire nuove strategie e nuovi approcci.*

## La bioraffineria, gli scarti e le tecnologie non convenzionali

Mentre il ventesimo secolo ha visto il determinarsi della "chimica del petrolio", il ventunesimo nasce volto alla ricerca di fonti sostenibili e a basso impatto ambientale. Le biomasse costituiscono, ad oggi, il candidato principale da contrapporre alle risorse fossili, sia per la produzione di materiali che di energie rinnovabili [1]. Più in generale la *green chemistry* raccoglie tutti quegli approcci volti a sviluppare nuovi prodotti e nuovi processi o a migliorare quelli già esistenti, secondo questo imperativo [2]. All'interno dello sfaccettato mondo della chimica verde, la valorizzazione e la conversione di scarti ha acquistato via via sempre più importanza. Il rifiuto viene ripensato come materia prima, a costo nullo se non addirittura negativo. Alla raffineria convenzionale, basata sulle risorse fossili, viene fatta quindi corrispondere in antitesi la bioraffineria. Il principio cardine di questo approccio è quello secondo cui si possa tendere ad una valorizzazione completa solamente tramite la definizione di processi a cascata, in grado di estrarre/isolare/trasformare ogni singolo componente di interesse all'interno di una matrice. Si definisce così un protocollo in cui lo scarto od il sottoprodotto di un processo diviene materia prima per il successivo. Per rendere economicamente

sostenibile questo schema, tuttavia, è necessario mettere in discussione le basi stesse dei processi produttivi, ambendo ad innovazioni radicali in grado di rivalutare intere catene produttive. In questo contesto, lo sviluppo e l'applicazione di tecnologie innovative fornisce nuovi impulsi e strategie per ri-pensare le trasformazioni chimiche. Prendono così vita le cosiddette *enabling technologies*, come le microonde (MW), gli ultrasuoni (US), la meccanochimica e la cavitazione idrodinamica [3-5].

Il lavoro condotto durante il periodo di Dottorato, svolto sotto il tutoraggio del prof. Giancarlo Cravotto (Dipartimento di Scienza e Tecnologia del Farmaco, UniTO), è partito da queste premesse. Una sfida estremamente attuale è l'applicazione delle tecnologie non convenzionali per la conversione di biomasse vegetali (ancor meglio se materiali di scarto), attenendosi ai concetti della *green chemistry* e della bioraffineria. La strategia seguita può essere schematicamente riassunta in Fig. 1.

In un protocollo ideale, la biomassa di scarto verrebbe in prima istanza estratta in modo da ricavare i metaboliti secondari, quali ad esempio i componenti polifenolici. La matrice risultante sarebbe quindi soggetta ad un pretrattamento che predisponga i componenti strutturali (lignina, cellulosa ma anche pectine, alginati, ecc.) ad un successivo *step* di con-

Giorgio Grillo è risultato vincitore del premio il **Reaxys SCI Early Career Researcher Award** 2020 promosso dal Direttivo del Gruppo Giovani in collaborazione con Elsevier.

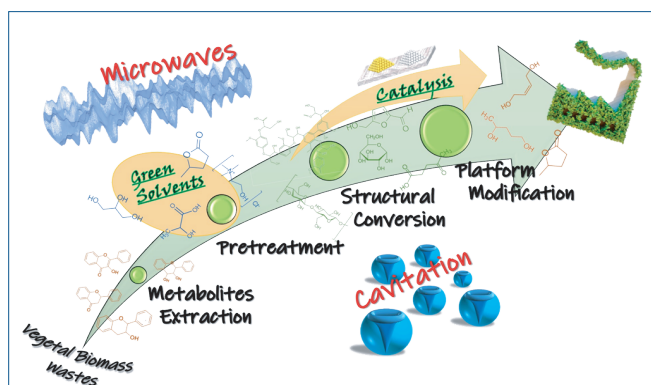


Fig. 1 - L'approccio della bioraffineria. estratto dalla tesi di Dottorato di G. Grillo "Design of non-conventional chemical processes for biomass valorization", 2020.

versione. In questa fase, i biopolimeri vengono ricondotti alle loro unità costituenti. È possibile così ricavare monosaccaridi dalle catene polisaccaridiche o strutture fenoliche dallo scheletro della lignina. Ciascuna delle molecole così prodotte andrebbe a costituire un bacino di partenza per ulteriori trasformazioni. Per mezzo di reazioni comuni alla chimica organica, quali ad esempio idrogenazioni, ossidazioni e disidratazioni, questi *building blocks* possono andare a generare prodotti finiti, come solventi, biocombustibili e monomeri. Ciascuna di queste fasi necessita, tuttavia, di uno sviluppo dedicato, esplorando nuovi solventi e nuovi sistemi catalitici con lo scopo di raggiungere un protocollo sostenibile ed al contempo vantaggioso dal punto di vista produttivo [6, 7].

A scopo esemplificativo, è possibile prendere in considerazione due lavori svolti agli estremi del protocollo di valorizzazione qui proposto: l'estrazione di metaboliti secondari da scarti della filiera alimentare e, infine, la trasformazione di uno dei cosiddetti *building block*.

### Estrazione di metaboliti secondari: polifenoli da raspi d'uva [8]

Uno degli imperativi osservati durante il progetto di Dottorato è stato quello di sfruttare biomasse risultanti da processi industriali o agricoli. Tra questi materiali di scarto, i volumi prodotti dalla filiera del vino ricoprono un posto di rilievo. Basti pensare che annualmente, per ogni ettaro coltivato ad uva, vengono generate all'incirca 5 t di residui solidi e di questi oltre il 16% è costituito da raspi [9]. Essi sono composti principalmente da cellulosa e lignina, ma contengono altresì rilevanti quantità di polifenoli [10]. La possibilità di isolare questi metaboliti a partire da una biomassa di scarto risulta eccezionalmente inte-

ressante e, a questo scopo, è stata investigata l'applicazione della cavitazione acustica con semplice acqua. Il contenuto complessivo di polifenoli (TPC) isolato è arrivato a 31,89 mg/g (eq. di acido gallico su biomassa secca). La scalabilità del protocollo è stata poi sviluppata trasponendo l'estrazione in un sistema a flusso e impiegando, infine, un impianto di nanofiltrazione su membrane, per la concentrazione del prodotto e il recupero del solvente. Lo studio cinetico svolto sul TPC ha dimostrato che i profili di estrazione dei due sistemi su scala laboratorio sono pressoché sovrapponibili a quello dello *scale-up* a flusso, applicato su 2 kg di matrice (Fig. 2).

Considerato l'incremento di volumi richiesto dalla scala pilota, si è reso necessario individuare un metodo per arricchire in polifenoli il flusso in uscita, che permettesse, al contempo, di riciclare il solvente. Impiegando delle membrane poliammidiche è stato possibile raggiungere una concentrazione globale di oltre il 350%, ottenendo acqua di processo riutilizzabile. Tramite questo studio si è potuto definire un protocollo estrattivo che permettesse di trattare elevate quantità di biomassa generando un prodotto finale ricco in polifenoli. Lo scarto solido di questo processo è materiale vegetale composto per la quasi totalità da cellulosa e lignina, di estremo interesse per ulteriori conversioni.

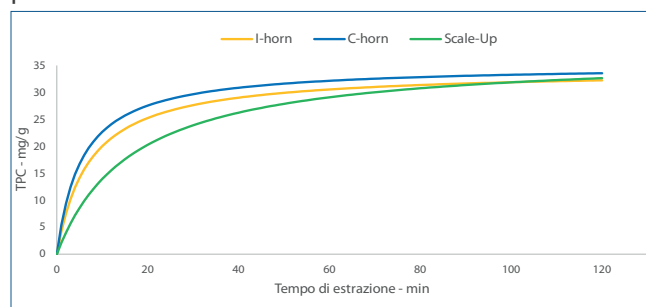


Fig. 2 - Cinetiche di estrazione di raspi d'uva. I-horn: horn ad immersione; C-horn: cup-horn; scale-up: flusso US-assistito

### Trasformazione di un *building block*: idrogenazione dell'acido levulinico [11]

Dopo l'estrazione della biomassa e la conversione delle componenti strutturali residue, un'ampia varietà di composti può venire generata e a sua volta trasformata. Una di queste molecole piattaforma è l'acido levulinico (LA). Appartenente alle 12 più rilevanti molecole bio-derivate, secondo l'*US Department of Energy*, questo acido osso-carbossilico può essere ottenuto da cellulosa ed emicellulosa e poi convertito in una pletera di prodotti dall'elevato valore aggiunto (Fig. 3) [12].

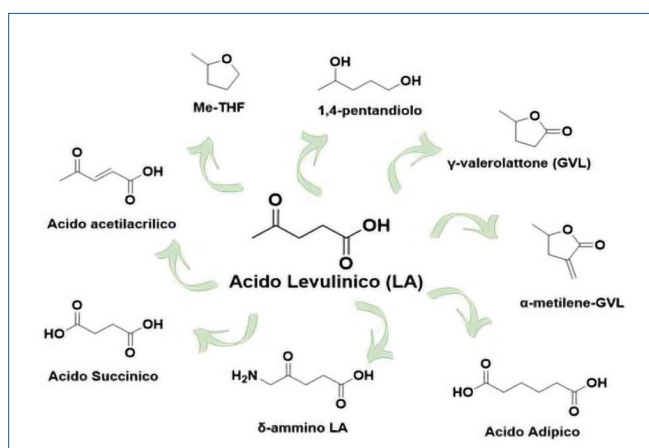
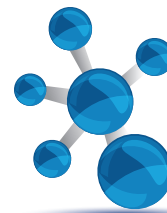


Fig. 3 - Alcuni prodotti derivabili dall'acido levulinico

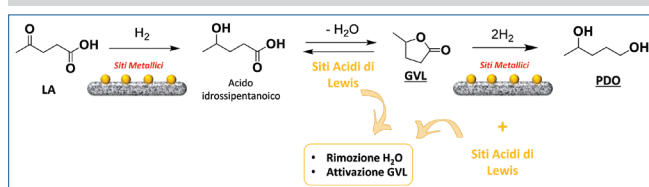


Fig. 4 - Sintesi del PDO a partire dall'acido levulinico: il ruolo del catalizzatore

In particolare, grande attenzione è rivolta all'idrogenazione di questo substrato per ottenere  $\gamma$ -valerolattone (GVL) [13].

Di seguito viene riportato lo studio della catalisi eterogenea dell'oro su questa reazione, in un sistema MW-assistito. Nello specifico, un catalizzatore Au/TiO<sub>2</sub> commerciale e uno Au/ZrO<sub>2</sub> sintetizzato in laboratorio (Gruppo della prof.ssa Signoretto, Università Ca' Foscari di Venezia), sono stati impiegati in presenza di idrogeno molecolare. Sorprendentemente, oltre al desiderato anello lattonico, si è osservata la formazione dell'1,4-pentandiol (PDO), prodotto di idrogenazione del GVL che trova impiego come monomero per poliesteri, ma anche per la sintesi di solventi e farmaci [14]. Coinvolgendo l'effetto cooperativo dei siti metallici con l'acidità di Lewis dei supporti, è stato quindi proposto un meccanismo di reazione (Fig. 4). In questo contesto l'assenza di solvente (acqua) si è dimostrata cruciale, poiché esso ostacolava la formazione di PDO, competendo per l'interazione con i siti acidi presenti sul catalizzatore. La *green chemistry*, a causa della sua natura multidisciplinare, richiede un continuo alternarsi tra competenze diverse, come l'estrazione di prodotti naturali, la conoscenza dei meccanismi della chimica organica o studi chimico-fisici su nuovi solventi o materiali. Questi aspetti convergono verso la necessità di un approccio sinergico, che possa permettere la compenetrazione tra molteplici discipline,

sviluppando strategie flessibili e facilmente adattabili. Senza questo sforzo congiunto, l'impegno del singolo non potrebbe portare ad un reale e concreto successo verso la sostenibilità.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A.J. Ragauskas, C.K. Williams *et al.*, *Science*, 2006, **311**, 484.
- [2] *Green Chemistry: Theory and Practice*, P.T. Anastas, J.C. Warner (Eds.), Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [3] *Microwave Chemistry*, G. Cravotto, D. Carnaroglio (Eds.), De Gruyter GmbH, Berlin/Boston, 2017.
- [4] G. Chatel, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, **40**, 117.
- [5] A. Stolle, T. Szuppa *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 2317.
- [6] G. Grillo, V. Gunjević *et al.*, *Antioxidants*, 2020, **9**, 1069.
- [7] G. Grillo, F. Menegazzo *et al.*, *ChemCatChem*, 2020, **12**, 1653.
- [8] G. Grillo, L. Boffa *et al.*, *Antioxidants*, 2020, **9**, 730.
- [9] M. Oliveira, E. Duarte, *Front. Environ. Sci. Eng.*, 2016, **10**, 168.
- [10] Â.C. Salvador, M.M.Q. Simões *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.*, 2019, **20**, 4239.
- [11] F. Buccioli, S. Tabasso *et al.*, *J. Catal.*, 2019, **380**, 267.
- [12] *Top Value Added Chemicals from Biomass: Vol. I - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, T. Werpy, G. Petersen (Eds.), U.S. Department of Energy Laboratory, 2004, DOI: [10.2172/15008859](https://doi.org/10.2172/15008859).
- [13] S. Tabasso, G. Grillo *et al.*, *Molecules*, 2016, **21**, 413.
- [14] L. Yan, Q. Yao, Y. Fu, *Green Chem.*, 2017, **19**, 5527.

## A Biorefinery Model: for a Sustainable Future

According to the biorefinery concept, biomasses could replace fossil resources generating a vast array of products. At the same time, the application of cascade processes would allow the exploitation of negative- or zero-cost wastes, making the whole strategy even more profitable and eco-friendly. In this context finds place the development of so-called enabling technologies, crucial to achieve process intensification, paving the way to innovative solutions.



Denise Bellotti

Dipartimento di Scienze chimiche, farmaceutiche e agrarie  
Università di Ferrara  
blldns@unife.it

# BEYOND THE METAL BINDING ABILITY OF ZinT

*The bacterial periplasmic protein ZinT is primarily involved in Zn<sup>2+</sup> cellular transport. Since metal acquisition is a crucial aspect of infections, understanding the thermodynamics and coordination chemistry of the metal-ZinT interaction can help designing novel antimicrobial strategies. In this work the metal binding sites of ZinT from Escherichia coli and Salmonella enterica have been characterized.*

Transition metal ions are undoubtedly important factors for the onset and progression of infectious diseases, therefore understanding the dynamics behind metal acquisition processes at the host/pathogen interface can be crucial to direct the rational design of new antimicrobials [1]. Due to the absence of homologue systems in eukaryotic cells, the mechanism of Zn<sup>2+</sup> assimilation by the bacterial ZinT/ZnuABC transporter is a promising drug-target for specific and selective treatments. ZinT is a protein able to shuttle the metal from the periplasm to the ZnuABC transporter under zinc-limited conditions. There is a general consensus that the three histidine residues H167, H176 and H178 constitute an efficient zinc binding site, together with the evolutionarily

conserved N-terminal fragment <sup>24</sup>HXHHX<sup>24</sup> [2]. In order to characterize these unstructured metal binding sites, we studied the corresponding peptides (protected at the amino- and carboxyl- termini by acetylation, Ac, and amidation, Am, respectively), since they can serve as models to simulate the coordination and transport of Zn<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> - two endogenous and competing metal ions - within the native protein. The peptides included in this work correspond to the 24-29 and 166-178 amino acid sequences of ZinT from *Escherichia coli* (EcZinT) and *Salmonella enterica* (SeZinT): L1=Ac-HGHHSH-Am (EcZinT), L2=Ac-HGHHAH-Am (SeZinT), L3=Ac-DHIIAPRKSSH-FH-Am (EcZinT) and L4=Ac-DHIIAPRKSAH-FH-Am (SeZinT).



L'International Group for the Thermodynamics of Complexes, (ISMEC Group, [www.ismecgroup.org](http://www.ismecgroup.org)), è un gruppo aperto di ricercatori, il cui scopo principale è intraprendere iniziative e organizzare eventi e attività per promuovere la ricerca, la formazione e la cultura nel campo della Termodinamica dei Complessi a tutti i livelli. Dal 2007, l'ISMEC Group conferisce il Premio Pulidori ad un ricercatore under 30, esperto di termodinamica dei complessi in soluzione e autore di un lavoro originale negli ultimi tre anni. L'edizione 2020 è stata assegnata a Denise Bellotti dell'Università di Ferrara.

Demetrio Milea

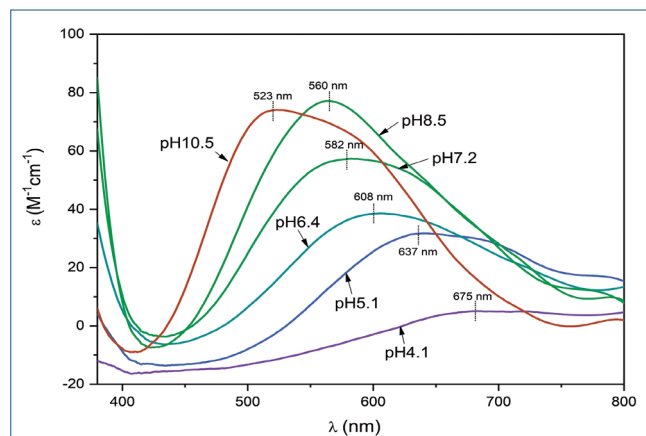


Fig. 1 - Vis absorption spectra of Cu<sup>2+</sup>/L1 complexes; M:L molar ratio 0.9:1; C<sub>M</sub> = 0.45·10<sup>-3</sup> M, optical path 1 cm



Cu <sup>2+</sup>				
	L1	L2	L3	L4
logβ <sub>112</sub>	19.72(8)	19.4(1)	22.26(3)	22.53(4)
logβ <sub>111</sub>	15.27(3)	14.93(4)	16.94(4)	17.13(5)
logβ <sub>110</sub>	9.00(7)	8.56(8)	11.19(4)	11.45(5)
logβ <sub>11-1</sub>	1.85(8)	1.32(9)	5.00(4)	5.10(4)
logβ <sub>11-2</sub>	-5.46(7)	-6.06(8)	-4.03(7)	-4.54(6)
logβ <sub>11-3</sub>	-14.78(8)	-15.59(9)	-14.20(7)	-14.90(5)

Zn <sup>2+</sup>				
	L1	L2	L3	L4
logβ <sub>112</sub>	-	17.3(1)	20.04(7)	20.17(5)
logβ <sub>111</sub>	11.85(7)	11.5(1)	13.76(5)	13.70(5)
logβ <sub>110</sub>	5.5(1)	5.5(1)	7.25(3)	7.09(2)
logβ <sub>11-1</sub>	-0.82(7)	-0.57(3)	-	-

Tab. 1 - Equilibrium constants for Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> complexes at  $T = 298$  K and  $I = 0.1$  M. Standard deviations on the last significant figure are in parenthesis. The overall thermodynamic constant  $\beta_{pq}$  corresponds to the following generic equilibrium:  $pM + qL + rH = M_p L_q H_r$ , where M=metal, L=ligand, H=proton

The required parameters for the characterization of simultaneous complex-formation equilibria in solution are contained in the so-called “speciation model”, which provides the stoichiometry of the formed species and their formation constants at a given temperature ( $T$ ) and ionic strength ( $I$ ). These equilibria are related to the ligand acid-base behaviour, and thus to the amino acid side chain properties. In L1 and L2 there are four protonable sites corresponding to the four histidines, while in L3 and L4 there are three histidines, one aspartic acid and one lysine (the arginine remains protonated in the pH range here employed). Hence, by means of potenti-

ometric titrations, the thermodynamic constants for protonation equilibria and metal complex formation have been determined (Tab. 1). Furthermore, spectroscopic techniques, like UV-Vis, circular dichroism (CD) and EPR, provide a complementary study to understand the most probable coordination modes of the formed Cu<sup>2+</sup> complexes. On the contrary, Zn<sup>2+</sup> complexes are spectroscopically silent and their formation in solution has been studied by titrimetric techniques and mass spectrometry only.

Increasing the pH value, the visible absorption spectra of all the investigated Cu<sup>2+</sup>/ligand systems shift towards shorter wavelengths (Fig. 1); this behaviour typically indicates an increasing number of the coordinated nitrogen atoms, to form complexes where up to 4 histidines are coordinated to the Cu<sup>2+</sup> ion, with a distorted octahedral geometry [3]. The aspartic acid of L3 and L4 may also participate in complexation under the most acidic conditions (Fig. 2). A significant optical activity of copper complexes is not evident until physiological pH, when the backbone amides (up to 3) begin to gradually substitute the histidines in the equatorial coordination plane, increasing the square-planar character of the Cu<sup>2+</sup> complex [4].

In the case of zinc complexes, a tetrahedral coordination geometry is instead likely expected, with 3 His residues coordinated to the metal ion and the fourth position occupied by one oxygen atom (carboxylic O<sup>-</sup> or water molecule) (Fig. 2). The formation of a pentacoordinate system (4N, 1O) with a distorted pyramidal arrangement has been also suggested for Zn<sup>2+</sup>/L1 and Zn<sup>2+</sup>/L2 complexes above neutral pH.

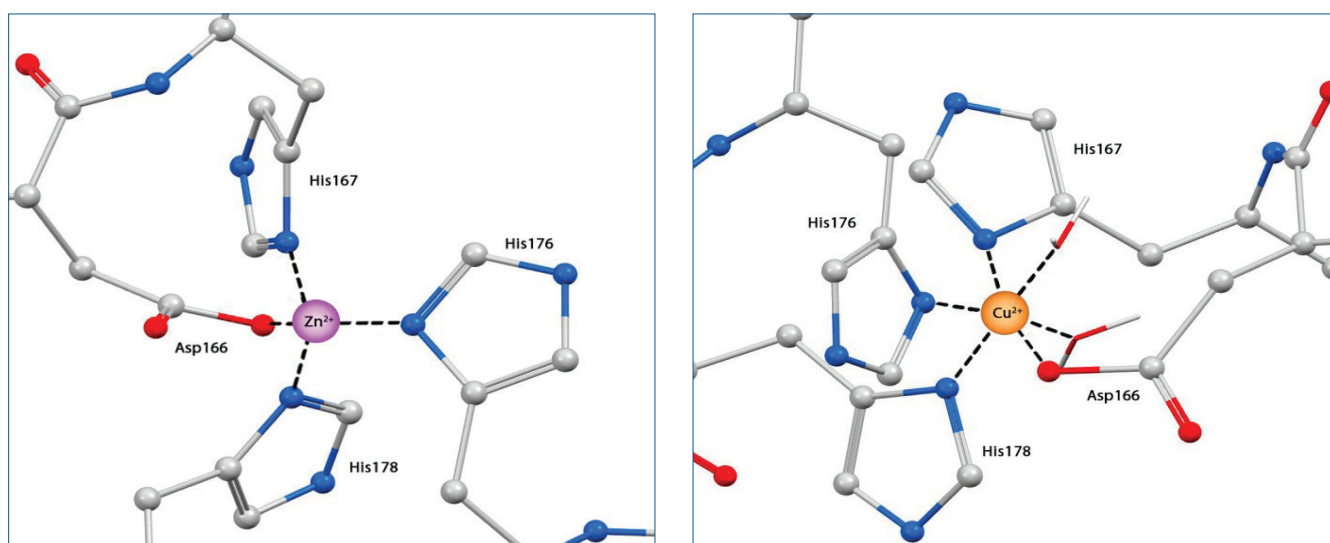


Fig. 2 - Proposed coordination sphere for Zn<sup>2+</sup> (left) and Cu<sup>2+</sup> (right) complexes with L3 and L4 at acidic pH. Explicit hydrogen atoms are omitted for clarity

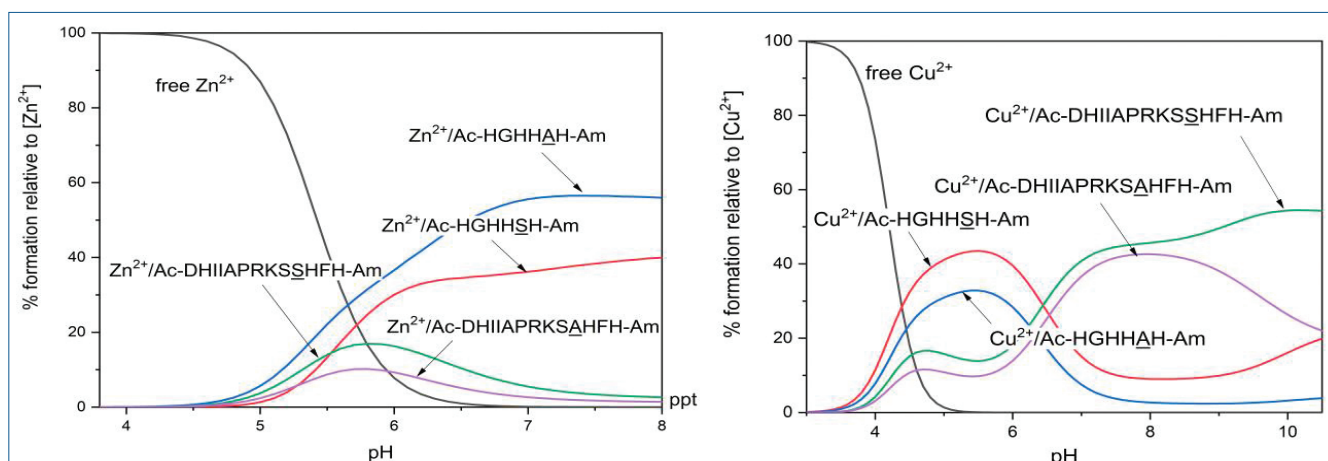


Fig. 3 - Competition plots for a solution containing equimolar concentration ( $1 \cdot 10^{-3}$  M) of metal ion, L1, L2, L3 and L4. Metal ion =  $Zn^{2+}$  (left);  $Cu^{2+}$  (right)

Further interesting information about metal complex stabilities can be obtained comparing the studied systems through appropriate competition plots. These diagrams represent a simulation of solutions containing equimolar concentrations of the metal and the chosen ligands, admitting the formation of only the binary complexes described in the speciation models. The efficacy observed for HGHHXH in zinc chelation (Fig. 3) confirms the general assumption that a higher number of histidine residues favours the metal complexation [5]. Analogously, L1 and L2 provide a high number of vicinal anchoring sites to favour the first steps of copper complexation. Nonetheless under alkaline conditions, where backbone amides substitute His residues in the  $Cu^{2+}$  coordination sphere, L3 and L4 become the best ligands.

These results are in line with the hypothesised role of the HGHHXH loop as metal scavenger capable of recovering and stabilizing the metal ion from the surrounding environment, before delivering it to ZinT canonical binding site (L3 and L4 fragments) for storage or transfer to other proteins. From this perspective, a comparison between the metal binding affinity of ZinT and ZnuA proteins can be useful to evaluate the mechanism of zinc transfer to the Znu-ABC importer. In fact, SeZinT is supposed to interact with ZnuA, forming a binary complex in the presence of zinc ions and likely transferring the metal to the partner protein [6]. This process can be successfully achieved only if the metal binding sites of ZnuA have a higher affinity for  $Zn^{2+}$  than ZinT, and this is the case highlighted by our thermodynamic results; in fact, the His-rich loop of ZnuA from *E. coli* (-MK-SIHGDDDDHDHAEKSDDEDHHHGDFNMHLW-) [7]

turned out to be a more efficient zinc binding site than the ZinT fragments studied in this work [8]. On the contrary, based on our results, the metal transfer process cannot occur in the case of  $Cu^{2+}$ .

## BIBLIOGRAFIA

- [1] D.A. Capdevila, K.A. Edmonds *et al.*, *Essays Biochem.*, 2017, **61**, 177.
- [2] J. Chen, L. Wang *et al.*, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2018, **500**, 139.
- [3] H. Sigel, R.B. Martin *et al.*, *Chem. Rev.*, 1982, **82**, 385.
- [4] P.G. Daniele, E. Prenesti *et al.*, *Dalton Trans.*, 1996, **15**, 3269.
- [5] D. Bellotti, D. Łoboda *et al.*, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 8123.
- [6] A. Ilari, F. Alaleona *et al.*, *Biochim. Biophys. Acta*, 2014, **1840**, 535.
- [7] A. Hecel, A. Kola *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 1947.
- [8] D. Bellotti, M. Rowińska-Żyrek *et al.*, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 9393.

## Al di là della semplice capacità di legare i metalli di ZinT

La proteina batterica periplasmica ZinT è coinvolta principalmente nel trasporto cellulare di  $Zn^{2+}$ . Poiché l'acquisizione dei metalli è un aspetto cruciale delle infezioni, comprendere la termodinamica e la chimica di coordinazione dell'interazione metallo-ZinT può aiutare a sviluppare nuove strategie antimicrobiche. In questo lavoro sono stati caratterizzati i siti di legame metallico di ZinT in *Escherichia coli* e *Salmonella enterica*.

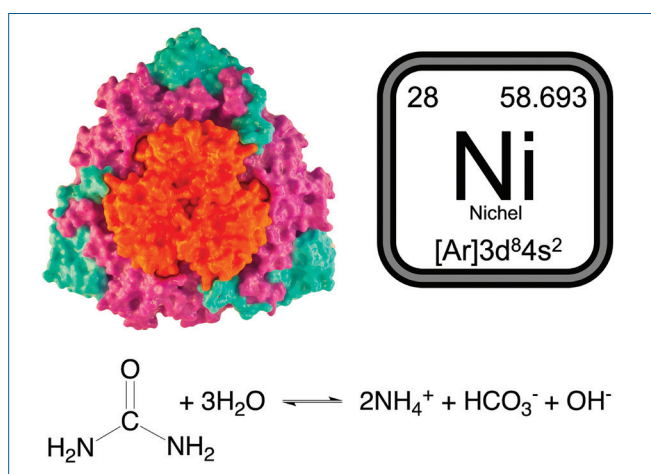




Luca Mazzei  
 Laboratorio di Chimica Bioinorganica  
 Dipartimento di Farmacia e Biotecnologie  
 Università di Bologna  
 luca.mazzei2@unibo.it

## UREASI, UN NICHEL-ENZIMA

*L'ureasi, un enzima nichel-dipendente in grado di convertire l'urea in ammoniaca e bicarbonato, è coinvolta in gravi problematiche legate a salute umana, agricoltura e ambiente. Sono qui riportati i recenti studi, condotti dal nostro gruppo di ricerca, sulla comprensione del meccanismo catalitico dell'ureasi e sullo sviluppo di una nuova strategia di inibizione.*



### Il problema biologico, la struttura e le ipotesi sul meccanismo di reazione dell'ureasi

L'ureasi è un enzima nichel-dipendente presente in numerosi organismi [1, 2] in grado di catalizzare l'idrolisi dell'urea in ammoniaca e bicarbonato, determinando un aumento del pH con conseguenze negative per la salute umana [3], l'agricoltura e l'ambiente [4]. Molti microrganismi patogeni umani, tra cui *Staphylococcus aureus* [5], *Yersinia enterocolitica* [6], *Mycobacterium tuberculosis* [7], *Helicobacter pylori* [8], ed altri associati a fenomeni di antibiotico-resistenza [9], sfruttano l'ureasi come fattore di virulenza. Inoltre, l'utilizzo dell'urea come fertilizzante e l'elevata presenza di ureasi nei suoli generano il rilascio di grandi quantità di ammoniaca, con conseguente perdita di efficienza della fertilizzazione azotata e formazione di particolato solido che contribuisce all'inquinamento atmosferico [10]. In aggiunta, la tossicità dell'ammoniaca e l'aumento del pH dei suoli causano danni alle vegetazioni [4]. Queste implicazioni hanno spinto

la comunità scientifica a indagare le relazioni struttura-funzione dell'ureasi per comprendere le basi molecolari del suo meccanismo di reazione e sviluppare composti in grado di modularne l'attività riducendone gli effetti avversi.

La prima ipotesi di meccanismo catalitico fu proposta nel 1975 da Zerner e collaboratori, in assenza di informazioni strutturali, e si basava sulla

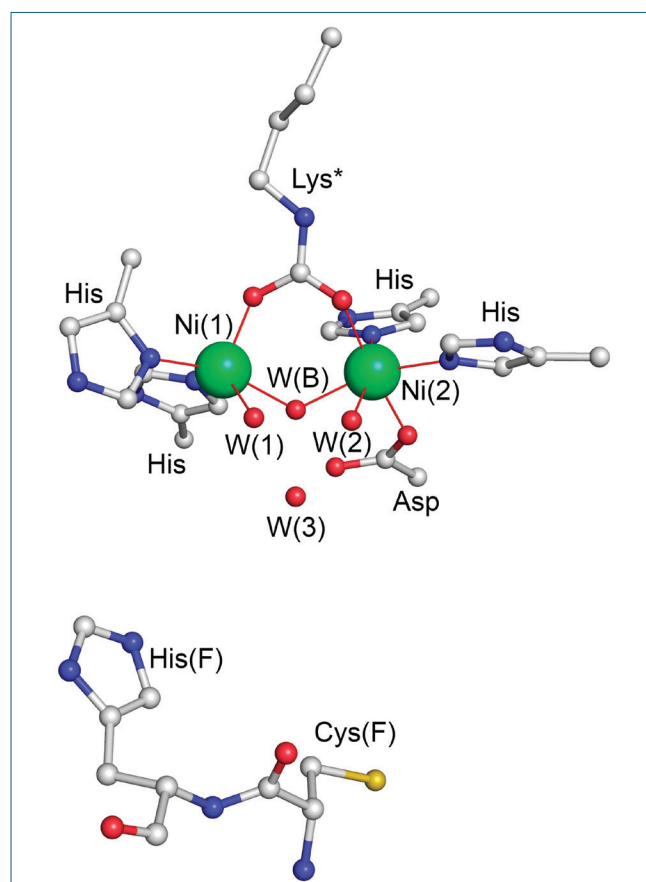


Fig. 1 - Sito attivo dell'ureasi

A Luca Mazzei il Consiglio Direttivo della Divisione di Chimica dei Sistemi Biologici della Società Chimica Italiana ha assegnato all'unanimità il Premio Italfarmaco "De Santis" 2020.

presenza di due ioni Ni(II) nel sito attivo [11]. Dalla metà degli anni Novanta, con la determinazione delle strutture a raggi X dell'ureasi dai batteri *Sporosarcina pasteurii* e *Klebsiella aerogenes* [12, 13], è stata definita l'architettura tridimensionale dell'enzima. Nel sito attivo (Fig. 1) due ioni Ni(II) [Ni(1) e Ni(2)] sono legati a ponte dal carbammato di una lisina carbamilata (Lys\*) e da uno ione idrossido [W(B)] e sono ulteriormente coordinati da atomi di N imidazolici di residui di istidina (His) e da un atomo di O carbossilico di un aspartato (Asp). La sfera di coordinazione di ciascuno ione Ni(1) e Ni(2) è completata da una molecola di acqua, W(1) e W(2), rispettivamente. W(1), W(2) e W(B) formano un cluster tetraedrico di molecole di solvente con un'altra molecola d'acqua presente nel sito, W(3). Il sito attivo è localizzato in una tasca coperta da un motivo strutturale di 30 amminoacidi (flap), il quale può trovarsi in conformazione aperta o chiusa ed è coinvolto nel meccanismo catalitico grazie alla sua mobilità e alla presenza di due residui conservati di cisteina [Cys(F)] e istidina [His(F)] (dettagli disponibili nella prossima sezione).

La conoscenza strutturale dell'ureasi e del suo sito attivo ha permesso la formulazione di due nuove ipotesi di meccanismo di reazione, proposte rispettivamente da Ciurli e suoi collaboratori [12, 14] e Hausinger e suoi collaboratori [13, 15, 16] (Fig.

2). Nelle loro forme originali esse condividono molti passaggi, ma presentano tre differenze sostanziali. Schematicamente, entrambe prevedono l'ingresso dell'urea nel sito attivo quando il flap è in conformazione aperta. Secondo il meccanismo proposto da Ciurli l'urea sostituisce le tre molecole di acqua W(1), W(2), e W(3) chelando il cluster bimetallico utilizzando l'atomo di O per legare Ni(1) ed un atomo di N ammidico per legare Ni(2), mentre l'ipotesi di Hausinger prevede che l'urea legghi solo Ni(1) con l'atomo di O, lasciando W(2) coordinata a Ni(2). Le due ipotesi propongono che la reazione inizi con l'attacco nucleofilo sull'atomo di C dell'urea: l'ipotesi di Ciurli attribuisce il ruolo di nucleofilo all'idrossido a ponte W(B) legato a ponte tra i due ioni Ni(II), mentre quella di Hausinger lo attribuisce a W(2) (coordinata a Ni(2)) sotto forma di ione idrossido. L'attacco nucleofilo porta alla formazione di un intermedio tetraedrico che evolve a prodotti in seguito alla chiusura del flap e all'interazione di un atomo di N imidazolico del residuo His(F), presente sul flap, con il gruppo -NH<sub>2</sub> distale dell'intermedio formato. Tuttavia, il ruolo assegnato ad His(F) diverge nelle due ipotesi: secondo l'ipotesi proposta da Ciurli His(F) svolge il ruolo di base catalitica in grado di ricevere un legame ad H dal gruppo -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> distale dell'intermedio precedentemente protonato da W(B) [17], mentre secondo Hausinger His(F) agisce da acido catalitico, trasferendo un protone al gruppo -NH<sub>2</sub> distale dell'intermedio. In entrambi i casi, la reazione termina con la rottura del legame C-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> e l'uscita dei prodotti (una molecola di ammoniaca e uno ione carbammato, il quale a sua volta si decompone spontaneamente in una seconda molecola di ammoniaca e bicarbonato) dal sito attivo e l'ingresso di nuove molecole d'acqua.

Le differenze fra le due ipotesi, cioè i) il modo di legame dell'urea nel sito attivo, ii) la natura del nucleofilo, e iii) il ruolo del residuo His(F) nella catalisi, hanno fino ad oggi impedito la completa caratterizzazione del meccanismo catalitico.

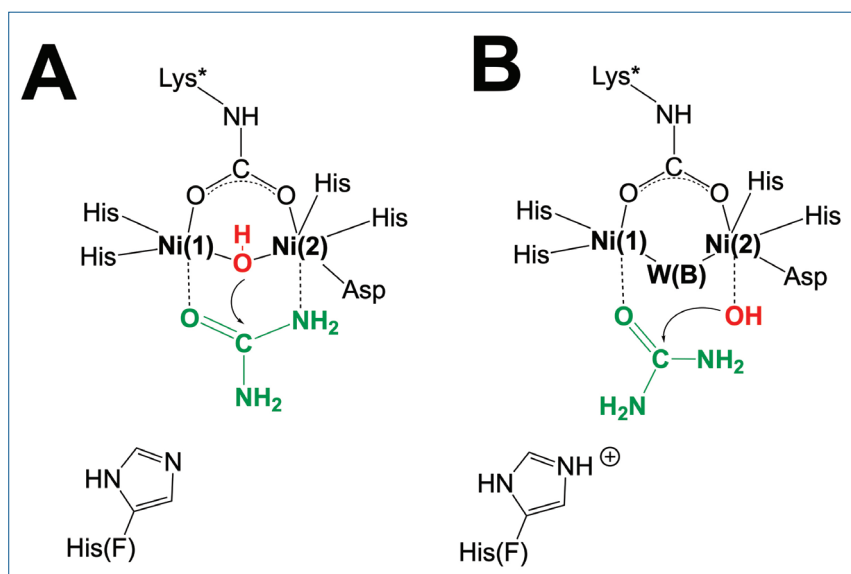


Fig. 2 - Differenze fra le ipotesi di meccanismo di reazione proposte da Ciurli (A) e Hausinger (B)

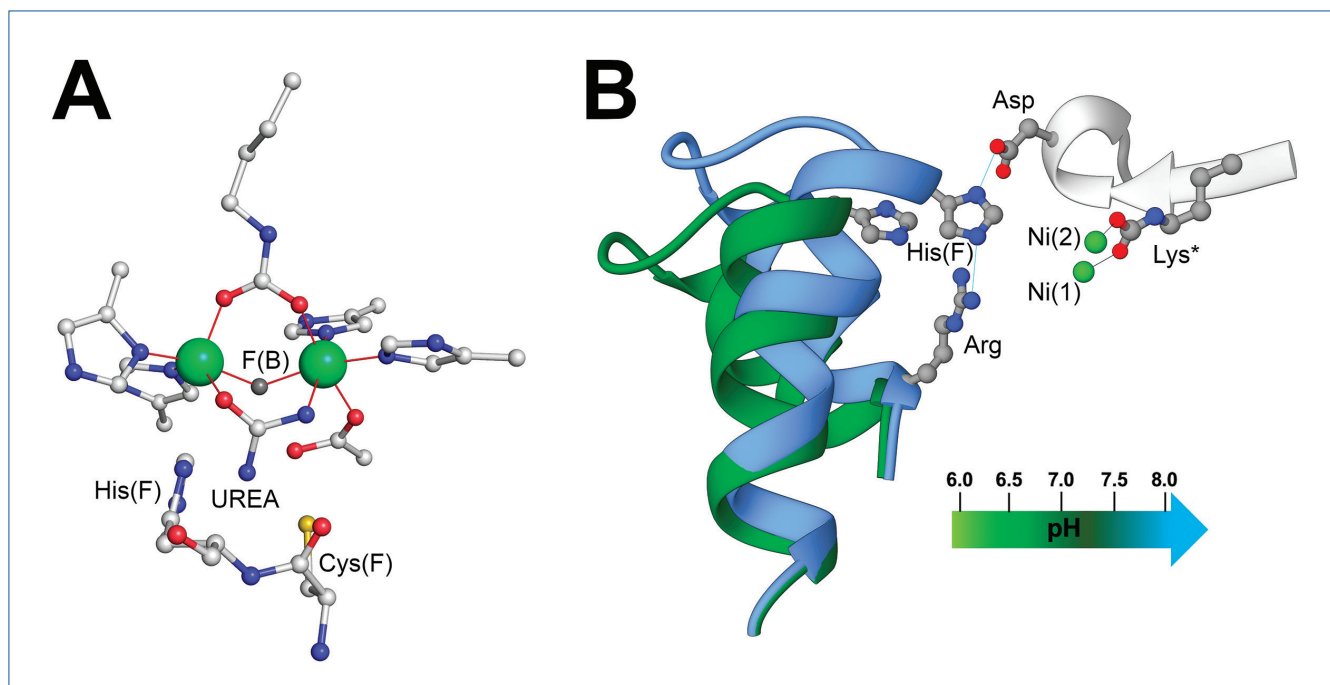


Fig. 3 - (A) Sito attivo dell'ureasi in complesso con l'urea e (B) rappresentazione del flap stabilizzato in conformazione aperta (verde) e chiusa (azzurro) in funzione del pH

In questo lavoro sono riportati i recenti risultati, ottenuti grazie al mio contributo all'interno del gruppo di ricerca coordinato dal prof. Ciurli, che hanno consentito la delucidazione dei passaggi sopra descritti e, più in generale, l'ottenimento di una visione dettagliata del meccanismo catalitico dell'ureasi, definendo il ruolo del flap mobile nella catalisi e permettendo lo sviluppo di una strategia di inibizione alternativa basata sul blocco della mobilità del flap stesso.

### Il complesso enzima-substrato e la delucidazione del meccanismo di reazione

A partire da alcune evidenze riportate sulla capacità di inibizione del fluoruro (F<sup>-</sup>) sull'ureasi [18], il nostro gruppo di ricerca ha recentemente contribuito a dimostrare che F<sup>-</sup> inibisce l'enzima tramite la sostituzione dell'idrossido W(B) a ponte fra i due Ni(II), attribuendogli in modo chiaro il ruolo di nucleofilo della reazione [19]. Questa inibizione, che rimuove il co-substrato della reazione (ione idrossido), ha permesso di determinare la struttura a raggi X dell'ureasi legata al suo substrato [20] (Fig. 3A), dimostrando il modo di legame bidentato della molecola nel sito attivo. L'urea sostituisce

le molecole di solvente W(1), W(2) e W(3), legando rispettivamente Ni(1) e Ni(2) tramite l'atomo di O e un atomo di N amidico, come previsto dall'ipotesi di Ciurli e collaboratori. Il secondo N amidico punta verso l'esterno della cavità ed interagisce tramite un legame ad H con un atomo di N dell'imidazolo di His(F) del flap, quest'ultimo stabilizzato in conformazione chiusa. His(F) interagisce, grazie all'altro atomo di N imidazolico, con due residui di Asp e Arg posti all'ingresso della tasca enzimatica mediante legami ad H (Fig. 3B). Il network di legami ad H presente impone che l'anello imidazolico di His(F) sia neutro e che l'atomo di N di His(F) che interagisce con il gruppo -NH<sub>2</sub> distale dell'urea sia deprotonato, indicando il ruolo di base catalitica di His(F) nel meccanismo, come suggerito da Ciurli e i suoi collaboratori.

Di recente è stato dimostrato, inoltre, il ruolo del pH nella stabilizzazione del flap in conformazione aperta o chiusa tramite la variazione dello stato di protonazione dell'anello imidazolico di His(F) (pK<sub>a</sub> ca. 6,6) [21, 22] (Fig. 3B). A valori di pH maggiori del valore di pK<sub>a</sub> l'anello imidazolico di His(F) è neutro e forma, come visto precedentemente, legami ad H con i residui di Asp e Arg posti all'ingresso della

tasca con la conseguente stabilizzazione dello stato chiuso del flap. Al contrario, a valori di pH minori della  $pK_a$  di His(F), la carica positiva dell'anello imidazolico impedisce l'interazione con i residui di Asp e Arg, causando l'apertura del flap. I dettagli completi degli studi che hanno permesso la descrizione accurata del meccanismo di reazione sono stati recentemente pubblicati in una monografia [23].

## L'utilizzo del flap come target per una strategia di inibizione

La conoscenza dettagliata del funzionamento dell'ureasi ha permesso l'individuazione di numerose molecole che inibiscono l'enzima legando i due Ni(II) nel sito attivo [24, 25]. Tuttavia, la centralità del ruolo del flap mobile nel meccanismo di reazione ha suggerito di esplorare l'utilizzo di composti in grado di inibire l'enzima tramite l'interazione con il flap stesso. In particolare, le nostre ricerche hanno permesso di caratterizzare dal punto di vista strutturale e biochimico l'inibizione dell'ureasi da parte del catecolo [26] e di suoi derivati [27] (Fig. 4A). Queste molecole sono in grado di legare il residuo conservato Cys(F) presente sul flap formando un addotto covalente che, a fronte dell'aumento dell'ingombro

sterico del flap stesso, ne impedisce la chiusura e la conseguente stabilizzazione dell'intermedio di reazione, causando l'inattivazione dell'enzima. L'emergente capacità dei polifenoli e flavonoidi, composti naturali contenenti funzionalità catecoliche con proprietà antiossidanti e benefiche per la salute umana, di inibire ureasi da diversi organismi [28-31] rende i risultati ottenuti molto promettenti.

Un'altra ricerca svolta dal nostro gruppo ha riguardato la caratterizzazione strutturale della inibizione, già nota dal punto di vista biochimico [32], di ioni di metalli pesanti sull'ureasi. In particolare, è stato dimostrato che Ag(I) ed Au(I) sono in grado di interagire con il flap mobile formando un cluster bimetallico [33, 34] (Fig. 4B): gli ioni Ag(I) e Au(I) presentano una caratteristica geometria pseudo-lineare e sono legati a ponte dal gruppo tiolato della Cys(F), con il cluster che forma poi un legame di coordinazione con un atomo di N della His(F) ed un atomo di S del gruppo tioetere di una metionina (Met), residuo anch'esso altamente conservato e posizionato in una regione proteica rigida a ridosso del flap. La formazione di questo addotto determina il blocco del flap in conformazione aperta portando all'inattivazione dell'enzima.

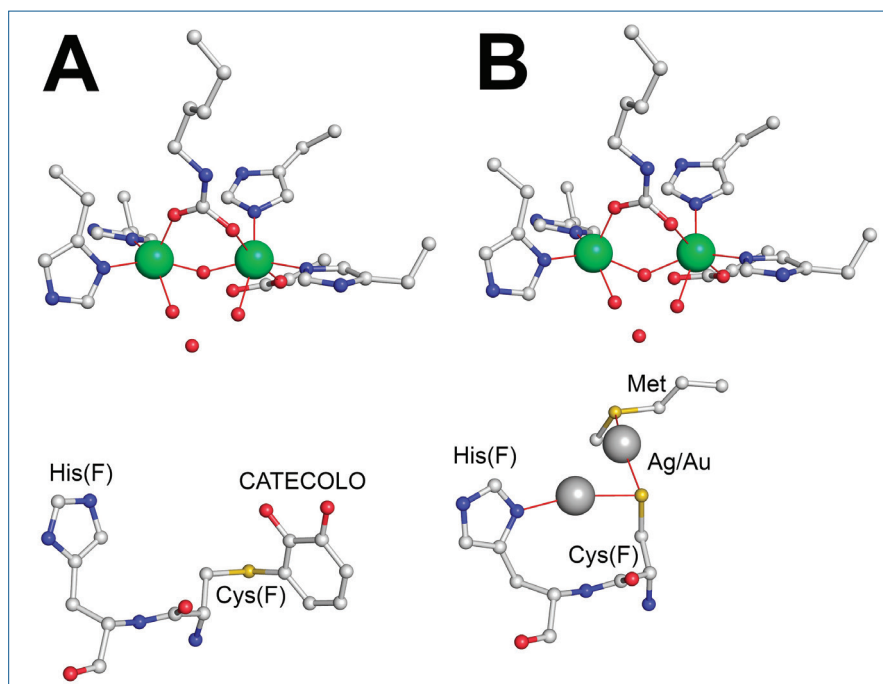
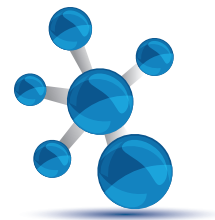


Fig. 4 - Cavità del sito attivo dell'ureasi inattivata da catecolo (A) e da ioni di metalli pesanti (B)

## Conclusioni

La ricerca svolta dal sottoscritto all'interno del gruppo di ricerca coordinato dal prof. Stefano Ciurli ha portato alla delucidazione dei passaggi chiave del meccanismo catalitico dell'ureasi. La caratterizzazione del ruolo del flap mobile, che copre la cavità del sito attivo e che è direttamente coinvolto nel meccanismo catalitico, ha permesso l'individuazione di una strategia alternativa per l'inibizione dell'enzima, rendendo la modulazione dell'attività ureasica più efficiente. Ad oggi sono in fase di studio e caratterizzazione alcune molecole con doppia funzionalità, in grado sia di interagire con i due ioni Ni(II) che con la cisteina presente sul flap, in modo



che l'efficienza e la specificità di inibizione siano massimizzate, con l'obiettivo finale di minimizzare gli aspetti negativi dell'ureasi sull'ambiente e sulla salute umana.

### Ringraziamenti

In questo articolo è descritto il frutto del lavoro svolto all'interno del Laboratorio di Chimica Bioinorganica - Dipartimento di Farmacia e Biotecnologie (FaBiT), Università di Bologna. Il primo ringraziamento è per i componenti del gruppo di ricerca e il coordinatore, prof. Stefano Ciurli. Inoltre, un sentito ringraziamento va alla Divisione di Chimica dei Sistemi Biologici della Società Chimica Italiana e al suo Consiglio Direttivo per avermi conferito il Premio ItalFarmaco "Gastone De Santis" 2020.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] R.P. Hausinger, *Microbiol. Rev.*, 1987, **51**, 22.
- [2] H.L. Mobley and R. P. Hausinger, *Microbiol. Rev.*, 1989, **53**, 85.
- [3] J.C. Rutherford, *PLoS Pathog.*, 2014, **10**, e1004062.
- [4] S. Kiss, M. Simihaian, *Improving efficiency of urea fertilizers by inhibition of soil urease activity*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.
- [5] C. Zhou *et al.*, *PLoS Pathog.*, 2019, **15**, e1007538.
- [6] G. Young, D. Amid, V. Miller, *J. Bacteriol.*, 1996, **178**, 6487.
- [7] W. Lin *et al.*, *Infect. Immun.*, 2012, **80**, 2771.
- [8] B.J. Marshall and J. R. Warren, *Lancet*, 1984, **1**, 1311.
- [9] WHO, <http://www.who.int/medicines/publications/global-priority-list-antibiotic-resistant-bacteria/en/>, 2017.
- [10] F. Paulot, D.J. Jacob, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48**, 903.
- [11] N.E. Dixon *et al.*, *Can. J. Biochem.*, 1980, **58**, 1335.
- [12] S. Benini *et al.*, *Structure*, 1999, **7**, 205.
- [13] E. Jabri *et al.*, *Science*, 1995, **268**, 998.
- [14] S. Benini *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 3714.
- [15] M.A. Pearson *et al.*, *Biochemistry*, 1997, **36**, 8164.
- [16] P.A. Karplus, M.A. Pearson, R.P. Hausinger, *Acc. Chem. Res.*, 1997, **30**, 330.
- [17] S. Benini *et al.*, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2000, **5**, 110.
- [18] M.J. Todd, R.P. Hausinger, *Biochemistry*, 2000, **39**, 5389.
- [19] S. Benini *et al.*, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2014, **19**, 1243.
- [20] L. Mazzei *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2019, **58**, 7415.
- [21] L. Mazzei *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 2019, **67**, 2127.
- [22] L. Mazzei *et al.*, *Chemistry*, 2019, **25**, 12145.
- [23] L. Mazzei, F. Musiani, S. Ciurli, *J. Biol. Inorg. Chem.*, 2020, **25**, 829.
- [24] B. Krajewska, *J. Mol. Catal. B - Enzym.*, 2009, **59**, 9.
- [25] L. Mazzei, F. Musiani, S. Ciurli, *The Biological Chemistry of Nickel*, The Royal Society of Chemistry, 2017, 60.
- [26] L. Mazzei *et al.*, *J. Inorg. Biochem.*, 2017, **166**, 182.
- [27] L. Mazzei *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2021, **60**, 6029.
- [28] Z. P. Xiao *et al.*, *Eur. J. Med. Chem.*, 2010, **45**, 5064.
- [29] Z. P. Xiao *et al.*, *Eur. J. Med. Chem.*, 2013, **63**, 685.
- [30] Z. P. Xiao *et al.*, *Bioorg. Med. Chem.*, 2007, **15**, 3703.
- [31] Z. P. Xiao *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 2012, **60**, 10572.
- [32] B. Krajewska, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.*, 2008, **23**, 535.
- [33] L. Mazzei *et al.*, *Dalton Trans*, 2018, **47**, 8240.
- [34] L. Mazzei *et al.*, *ACS Med. Chem. Lett.*, 2019, **10**, 564.

### Urease, a Nickel-Enzyme

Urease, a nickel-dependent enzyme able to hydrolyze urea to ammonia and hydrogen carbonate, causes severe negative effects on human health, agriculture and environment. In this work recent results obtained by our research group are reported on the comprehension of the catalytic mechanism of urease and the development of a new inhibition strategy.



Raffaele Cucciniello<sup>a</sup>, Adriano Intiso<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Dipartimento di Chimica e Biologia “Adolfo Zambelli”

Università di Salerno

rcucciniello@unisa.it

<sup>b</sup>Intiso Chemicals Srl, Solofra (AV)

Consigliere del Gruppo Interdivisionale di Diffusione della Cultura Chimica

intisochemicals@gmail.com

## LA VALORIZZAZIONE DEI SOTTOPRODOTTI DELLA FILIERA VITIVINICOLA

*Il settore enogastronomico è una delle eccellenze che hanno reso l'Italia leader indiscusso a livello internazionale. In questo articolo illustreremo lo stato dell'arte nel recupero e nella valorizzazione dei sottoprodotti della filiera vitivinicola, con uno sguardo alle nuove tecnologie sempre più improntate alla sostenibilità e alla green economy.*



Con il termine vino si definisce “il prodotto ottenuto esclusivamente dalla fermentazione alcolica, totale o parziale, di uve fresche, pigiate o non; oppure di mosto di vino” [1]. In base al processo di lavorazione, alla tipologia di uve impiegate, ai prodotti chimici utilizzati durante la vinificazione e al contenuto alcolico che si vuole raggiungere, si ottengono diverse tipologie di prodotti, in particolare vini da tavola, spumanti, vini passiti e grappe.

Sulla base del processo di vinificazione è possibile, inoltre, distinguere il vino bianco da quello rosso [2]. La vinificazione in bianco, tramite la sgrondatura, permette la separazione delle vinacce dal mosto ottenuto durante la pigiatura, procedendo direttamente con la fermentazione. Questo procedimento evita che il colore delle bucce (indipendentemente dalla tipologia di uva impiegata) venga trasferito al

mosto. La vinificazione in rosso, di contro, prevede una fase di macerazione in cui avviene la dissoluzione delle frazioni solubili all'interno del mosto. Il processo di produzione del vino prevede, quindi, una serie di operazioni che permettono la trasformazione delle uve di partenza, in un prodotto ad elevato valore aggiunto; in particolare possiamo distinguere le seguenti fasi:

- raccolta
- diraspatura e pigiatura
- fermentazione
- macerazione
- svinatura
- pressatura delle vinacce
- chiarificazione, maturazione e stabilizzazione.

La vendemmia è la prima fase del processo di vinificazione e consiste nella raccolta (sia fatta con l'uso di macchine sia manualmente) dei grappoli di uva. Successivamente, tramite una macchina diraspatrice si procede alla separazione degli acini da steli, foglie e gambi. La pigiatura dell'acino permette la fuoriuscita della polpa e la produzione del mosto che sarà sottoposto a fermentazione.

Questa fase è estremamente delicata; mediante l'azione di lieviti e attivanti (aggiunti in precedenza) si ha la conversione degli zuccheri in alcool etilico e anidride carbonica. Il conferimento della maggior parte delle caratteristiche visive, olfattive e gustative avviene durante la macerazione, in cui il rilascio

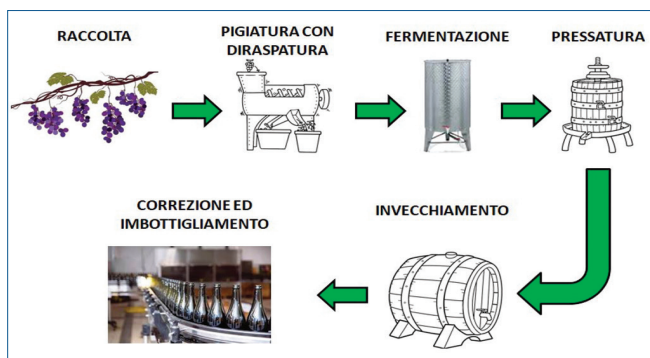


Fig. 1 - Schema delle varie fasi del processo di vinificazione

di enzimi dalle cellule dell'uva, permette la liberazione e la solubilizzazione dei composti fenolici presenti nella polpa, nei semi e nelle bucce.

La svinatura permette la separazione del vino dalle vinacce e dalle fecce; le fasi finali di chiarificazione, maturazione e stabilizzazione permettono infine di ottenere il prodotto finito così come viene poi consumato dal cliente finale. In Fig. 1 si riporta uno schema del processo di produzione del vino.

Da un'attenta analisi delle ricerche condotte in tale settore, è chiaro come per filiera vitivinicola, non si intende solo la produzione del vino, il confezionamento e la sua commercializzazione, bensì è necessario includere anche i processi di distillazione e di trasformazione dei sottoprodotti e degli scarti per l'ottenimento di altre merci, e/o di energia [3]. Negli ultimi anni, le problematiche ambientali hanno coinvolto anche il settore vinicolo, dove, accanto ad un'esigenza produttiva sempre maggiore, si affiancava il bisogno di uno smaltimento corretto dei rifiuti prodotti [4]. Grazie a legislazioni sempre più attente alle problematiche ambientali e all'innovazione tecnologica, sono state gettate le basi per un futuro più sostenibile dell'intera filiera vitivinicola, soprattutto per quanto riguarda la gestione e la valorizzazione degli scarti e dei sottoprodotti delle varie fasi di produzione del vino.

A partire da ogni fase sopra descritta, si ottengono diversi sottoprodotti. I raspi, ottenuti dalla diraspatura, corrispondono alla parte legnosa del grappolo. Le vinacce, ottenute dal processo di vinificazione, sono costituite da vinaccioli, bucce e residui di raspi. Con il termine feccia di vino (regolamento CEE n. 337/79), si intende il residuo melmoso che si deposita nei recipienti dopo la fermentazione, durante

l'immagazzinamento o dopo trattamenti autorizzati, così come i residui ottenuti da filtrazione o centrifugazione di questo prodotto. In base alla velocità di sedimentazione si distingue in pesante e leggera; costituita principalmente da cellule di lievito prodotte durante il processo fermentativo, batteri, residui di cellule, etanolo e sali tartarici, essa rappresenta in media il 2-6% del totale del vino prodotto [5].

Infine, ci sono le acque reflue, che derivano dalle operazioni di lavaggio di attrezzature e vasche utilizzate lungo tutto il processo produttivo. Il recupero e la valorizzazione dei sottoprodotti costituisce, dunque, un raccordo essenziale per la realizzazione di un ciclo chiuso che rispetti i principi fondamentali di sostenibilità ed economia circolare.

Una stima offerta dall'OIV (International Organisation of Vine and Wine), afferma che nel 2014, in Italia, sono stati prodotti 44,4 milioni di ettolitri di vino, con uno scarto complessivo pari a 8 milioni di quintali di vinacce comprensive di vinaccioli (pari al 15% dell'uva vinificata) e di 2.250.000 ettolitri di fecce (pari al 5% del vino prodotto), oltre a circa  $3 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup> di acque reflue [6]. Il DM 28/2008 afferma che i sottoprodotti del processo di vinificazione devono essere considerati come tali e non come rifiuti. Per quanto riguarda la definizione di sottoprodotto l'articolo 183 del D.Lgs. 152/2006 afferma che: "le sostanze ed i materiali dei quali il produttore non intende disfarsi ai sensi dell'articolo 183, comma 1, lettera a), che soddisfino tutti i seguenti criteri, requisiti e condizioni: 1) siano originati da un processo non direttamente destinato alla loro produzione; 2) il loro impiego sia certo, sin dalla fase della produzione, integrale e avvenga direttamente nel corso del processo di produzione o di utilizzazione preventivamente individuato e definito; 3) soddisfino requisiti merceologici e di qualità ambientale idonei a garantire che il loro impiego non dia luogo ad emissioni e ad impatti ambientali qualitativamente e quantitativamente diversi da quelli autorizzati per l'impianto dove sono destinati ad essere utilizzati; 4) non debbano essere sottoposti a trattamenti preventivi o a trasformazioni preliminari per soddisfare i requisiti merceologici e di qualità ambientale di cui al punto 3), ma posseggano tali requisiti sin dalla fase della produzione; 5) abbiano un valore economico di mercato" [7].

Le fecce e le vinacce devono essere consegnate in distilleria generalmente entro 30 giorni dal loro ottenimento (art. 13, L. n. 238/16), rientrando così all'interno di un ciclo virtuoso per la preparazione di altri prodotti a valore aggiunto.

Tuttavia, sono consentiti diversi impieghi di questi sottoprodotti tra cui:

- utilizzo diretto in ambito agricolo tramite spandimento;
- uso indiretto in ambito agricolo tramite la preparazione di fertilizzanti (compostaggio);
- valorizzazione energetica come biomassa impiegata in processi di combustione e/o di produzione di biogas;
- utilizzo in ambito zootecnico per la preparazione di mangimi;
- uso farmaceutico, cosmetico ed alimentare attraverso processi di estrazione di prodotti ad alto valore aggiunto.

Per quanto concerne le acque reflue, in alcuni casi specifici la legge prevede il loro re-impiego ai fini agricoli, tramite spandimento nel terreno, oppure possono essere utilizzate per veicolare i prodotti fitosanitari. Negli ultimi anni, accanto ai metodi discussi precedentemente per il recupero e la valorizzazione dei sottoprodotti, diversi sono gli studi proposti con l'obiettivo di rendere la filiera vitivinicola sempre più sostenibile e allineata ai principi cardine dell'economia circolare [8].

Un esempio estremamente interessante riguarda la valorizzazione degli scarti dell'industria vitivinicola mediante un approccio combinato che prevede in un primo step l'estrazione per l'ottenimento di composti bioattivi e un successivo passaggio di pirolisi del residuo solido per ottenere prodotti chimici a valore aggiunto, come il biochar. Gli estratti sono stati analizzati per solidi solubili, zuccheri, acidi, polifenoli totali, contenuto, attività antiossidante e colore superficiale. L'estratto di gambo d'uva ha presentato la maggiore concentrazione di polifenoli ( $1.758 \pm 24$  g di acido gallico/100 kg) e capacità antiossidante ( $156 \pm 6$  g di acido gallico/100 kg) e tali risultati hanno prospettato l'impiego delle frazioni liquide per la preparazione di ingredienti funzionali. Il biochar ottenuto, invece, può essere utilizzato per la produzione di carbone attivo da impiegare in applicazioni combustibili e come rinforzo della struttura del suolo. I me-

todi proposti hanno consentito l'ottimizzazione della bonifica dei rifiuti con due applicazioni: lo sviluppo di ingredienti per l'industria nutraceutica e alimentare e la produzione di biochar ed energie rinnovabili [9].

Un altro approccio interessante riguarda la preparazione di substrati adsorbenti per la rimozione di metalli pesanti da matrici acquose. Le proprietà dei fanghi di scarto della lavorazione del vino sono simili a quelle di altri fanghi, come i fanghi di scarto della lavorazione dei frutti di mare o dei fanghi di scarto urbani, conferendogli la capacità di adsorbire i metalli pesanti [10]. In uno studio recente di Li e collaboratori, è stato dimostrato che i fanghi di scarto della lavorazione del vino sono un adsorbente efficace per l'adsorbimento di Cr(III) dalla soluzione acquosa. Questo risultato può essere considerato, ad esempio, per il trattamento delle acque reflue dei processi di concia.

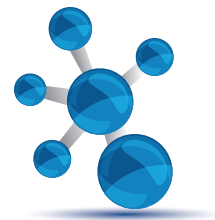
Considerando il concetto di bioraffineria legata alla produzione di prodotti/composti/materiali a partire dalla vite, è possibile considerare l'impiego di vinaccia, semi, gambi o semi per la sintesi di composti funzionali per svariate applicazioni. Le parti della vite descritte in precedenza possono essere frazionate per idrolisi enzimatica o chimica, in tre blocchi di sostanze chimiche di base quali:

- emicellulosa;
- zuccheri pentosi, polimeri C5, cellulosa, zuccheri esosi, polimeri C6;
- lignina e fenoli.

Una volta ottenuti questi importanti building-block, è possibile immaginare la successiva conversione in sostanze chimiche utili, come ad esempio etanolo, acidi carbossilici (acido acetico, acido butirrico), butanolo e acetone.

In questo contesto, il gruppo del prof. Cavani dell'Università di Bologna ha investigato l'ottenimento di bio-butanolo e di alcoli maggiori sia lineari che ramificati mediante reazione di Guerbet a partire da bio-etanolo in presenza di un innovativo catalizzatore bifunzionale a base di rutenio mediante catalisi omogenea. I risultati ottenuti in collaborazione con un'importante realtà industriale italiana hanno permesso, mediante anche un'approfondita analisi di ciclo di vita (LCA), di valutare gli impatti ambientali connessi alla tecnologia sviluppata per valutarne la sostenibilità e la potenziale implementazione su scala industriale [11].





La vinaccia è ricca di zuccheri emicellulosici che possono essere facilmente idrolizzati formando miscele di xilosio e glucosio che potrebbero essere convertiti in acido lattico in presenza di microrganismi come *L. pentosus* e *L. rhamnosus*. Studi recenti hanno anche dimostrato che contemporaneamente alla produzione di acido lattico si osserva anche quella di bio-surfattanti.

Altri usi della vinaccia includono la produzione di biomassa con elevata concentrazione di proteine, come ingrediente per mangimi per acquacoltura, e la produzione di proteine unicellulari. Dalle vinacce si può recuperare efficacemente anche l'acido tartarico, il quale è ampiamente applicato negli alimenti e nell'industria delle bibite come conservante acido naturale e come una valida alternativa agli acidi citrico e fosforico. Un'interessante applicazione del distillato di fecce di uva riguarda il recupero di acido tartarico mediante estrazione chimica (trattamento con HCl e precipitazione con generazione di  $\text{CaCl}_2$ ). L'estratto liofilizzato è stato utilizzato come mezzo nutritivo per la crescita del *Lactobacillus pentosus*, ottenendo una produzione di acido lattico di circa  $20 \text{ g L}^{-1}$  [12].

Gli scarti di vinaccia mostrano anche un buon potenziale dal punto di vista ambientale in qualità di risorsa energetica rispettosa dell'ambiente. Sono riportati diversi studi che ne valutano l'applicazione come materia prima per la produzione di calore, anche se i processi di essiccazione e di combustione richiedono ulteriori miglioramenti. Tuttavia, il suo massimo potenziale a questo proposito è come materia prima per la digestione anaerobica per la produzione di biogas, considerato come una delle più importanti tecnologie di trattamento sostenibile per valorizzare e stabilizzare la frazione organica dei rifiuti. Questo trattamento produce biogas e un digestato che può essere utilizzato come emendante biologico. Il biogas è composto principalmente da metano e anidride carbonica, che può essere utilizzato per ottenere elettricità e calore [13]. In conclusione, è possibile affermare che negli ultimi anni sono stati compiuti degli enormi progressi nella filiera vitivinicola per rendere più sostenibile, rinnovare ed innovare un settore strategico e fondamentale per l'economia italiana. Nonostante questo, diverse sono le sfide e gli obiettivi che la ricerca (accademica ed industriale) dovrà sviluppare per garantire all'Italia il ruolo di leader indiscusso a livello europeo ed internazionale.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Tesi di Laurea di A. Finesso, "Valorizzazione di scarti vinicoli per il recupero di prodotti ad alto valore aggiunto ed energia", 2005.
- [2] C. Navarre, *Enologia. Caratteristiche e raccolta dell'uva - Fermentazione alcolica e malolattica - Procedimenti di vinificazione - Il vino: produzione, malattie e alterazioni, analisi*", Ulrico Hoepli Editore Spa, Milano.
- [3] V. Novello, *L'Informatore Agrario*, 2015, **33**, 61.
- [4] A. Kumar, C. Saison *et al.*, "Impact of Winery wastewater on ecosystem health", final report of CSIRO Research Organization, 2006.
- [5] E. Naziri, F. Mantzouridou, M.Z. Tsimidou, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2012, **60**, 9195.
- [6] OIV (Organisation Internationale de la Vigne et du Vin), 2015, 2013 Global economic vitiviculture data, <http://www.oiv.int/oiv/info/enpoint2013>
- [7] Per maggiori dettagli visitare il sito: <https://www.camera.it/parlam/leggi/deleghe/06152dl3.htm#177>
- [8] I.S. Arvanitoyannis, D. Ladas, A. Mavromatis, *International Journal of Food Science and Technology*, 2006, **41**, 475.
- [9] P. Sette, A. Fernandez *et al.*, *Journal of Cleaner Production*, 2020, **242**, 118486.
- [10] Y. Li, C. Liu, C. Chiou, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **273**, 95.
- [11] R. Mazzoni, C. Cesari *et al.*, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2019, **7**, 224.
- [12] M.P. Zacharof, *Waste Biomass Valor*, 2017, **8**, 1011.
- [13] H. Javier, S.J. Angel *et al.*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2019, **94**, 1499.

### Valorization of the Viticultural By-Products

Food and wine sector is one of the excellences that make Italy an indisputable international leader. In this article we will show the state of art in the recovery and exploitation of the by-products of the wine supply chain, focusing the attention on the new technology increasingly marked by sustainability and the green economy.

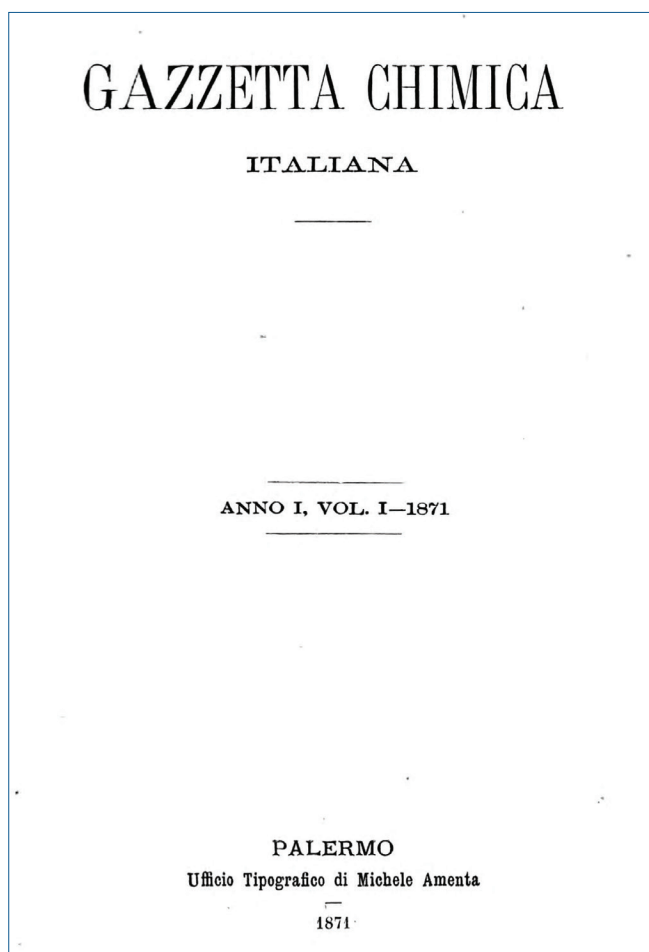


Marco Taddia

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

## ANNIVERSARI: 150 ANNI FA IL PRIMO NUMERO DELLA “Gazzetta Chimica Italiana”

*Il 30 settembre 1870 si riunì a Firenze un gruppo di sette chimici intenzionati a porre le basi di una società chimica con aspirazioni nazionali ma i tempi non si rivelarono maturi. Si decise allora di dar vita ad un giornale che raccogliesse i contributi scientifici degli italiani. Fu così che il 31 marzo 1871 vide la luce il primo numero della Gazzetta Chimica Italiana, stampato a Palermo. A distanza di centocinquant'anni ricordiamo l'evento.*



Anche se le nuove generazioni di chimici considerano ormai la “Gazzetta Chimica Italiana” una fonte bibliografica di prevalente interesse storico, non possiamo dimenticare che dal 1871 al 1997 è stata la rivista di chimica più autorevole del nostro Paese. La sua nascita costituì il punto di coagulo degli interessi di una comunità di modesta consistenza, prevalentemente accademica e divisa al suo interno, che pur tuttavia aspirava a tenere il passo con quelle d’Oltralpe. Un’accurata ricerca storica sul processo di fondazione del giornale, basata su documenti d’archivio, è apparsa una trentina d’anni fa sui *Rendiconti dell’Accademia Nazionale delle Scienze* a firma di Leonello e Giovanni Paoloni [1] e, più tardi, anche su questo giornale [2, 3]. Il lasso di tempo intercorso fra le due pubblicazioni fu dovuto, a detta di Leonello Paoloni [2], alla mancanza d’interesse dei vertici SCI per i risultati di quella ricerca, così passarono quasi vent’anni affinché, sull’onda di un rinnovato interesse per la storia della chimica, se ne occupasse “La Chimica e l’Industria”. La prima parte, contenente anche una dedica a Giovanni Battista Marini Bettòlo (1915-1996) uscì nel fascicolo 6/2009 [2] ([https://www.soc.chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2009\\_6\\_100\\_ca.pdf](https://www.soc.chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2009_6_100_ca.pdf)) mentre la seconda apparve in quello successivo [3] ([https://www.soc.chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2009\\_7\\_118\\_ca.pdf](https://www.soc.chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2009_7_118_ca.pdf)). Si segnala an-





che un contributo di Scorrano, pubblicato due anni dopo [4], che dava ampio risalto al contesto storico-politico in cui maturò l'evento ([https://www.soc.chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2011\\_2\\_104\\_ca.pdf](https://www.soc.chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2011_2_104_ca.pdf)). L'Autore riportava una cronaca sintetica della vita del giornale dagli esordi, affatto facili, ai cambiamenti che subì per adeguarsi al mutare dei tempi, fino alla cessazione delle pubblicazioni nel 1997. È noto infatti che la *Gazzetta* conflui nei due giornali europei *European Journal of Inorganic Chemistry* ed *European Journal of Organic Chemistry* a

seguito di un'operazione di fusione che non fu né semplice né scontata [5]. Il tentativo di colmare il divario con le riviste anglosassoni edite da RSC e ACS, concentrando gli sforzi dei giornali "europei" per tenervi testa, fu alla base dell'operazione ma la risposta dei ricercatori del continente non corrispose subito alle aspettative [5].

Questa breve nota non si soffermerà sui noti eventi che portarono alla nascita della *Gazzetta* [1-4] ma si limiterà ad alcune curiosità. Innanzitutto va detto che il famoso pro memoria di Ugo Schiff (1834-1915), conservato a Firenze (<https://www.sba.unifi.it/p609.html>), contiene informazioni redatte tardivamente e imprecise. Infatti, la vera data della riunione (30 settembre - 1 ottobre 1870) che si svolse presso il laboratorio di Schiff in Via Romana, non corrisponde a quella della breccia di Porta Pia (20 settembre 1870), come pure impreciso è l'elenco dei partecipanti, dato che Icilio Guareschi, come risulta dal verbale di Luigi Gabba [1], non era presente. Il nome del giornale, inusuale nell'editoria scientifica, fu proposto da Emanuele Paternò (1847-1935) (Fig. 1), all'epoca non ancora laureato, mentre Schiff pare fosse contrario. Un altro aspetto degno di nota fu la sottoscrizione indetta per sostenere l'operazione e alla quale parteciparono 29 chimici che versarono ciascuno L. 50, mentre il totale degli abbonamenti per il 1871 raggiunse quota 107, di cui 20 provenienti da Palermo. Da ricordare inoltre che la *Gazzetta* uscì senza il nome del Direttore nel frontespizio perché Cannizzaro, designato alla carica, si considerava tale



Fig. 1 - Emanuele Paternò in età avanzata (1847-1935)

“pro-tempore” temendo il fallimento dell'iniziativa. Fu così che in pratica l'onere finì sulle spalle di Paternò che subentrò anche formalmente al Maestro quando questi si trasferì a Roma. Paternò diresse la rivista fino al 1919, allorché essa divenne l'organo dell'Associazione Italiana di Chimica generale e Applicata. Alla direzione gli subentrò Domenico (Mimi) Marotta (1886-1974) [6, 7] che mantenne l'incarico fino al 1971 [6]. In occasione del centenario, Marotta decise di ripubblicare una nota di Paternò, scritta a Pietrogrado nel 1907 e uscita nel 1920 [8], nella qua-

le l'interessato, in procinto di lasciare la direzione della *Gazzetta*, ne rievocava gli esordi. La nota era accompagnata da un breve corsivo di Marotta che così si esprimeva: “Rievochiamo questa data con orgoglio perché il Periodico ha tenuto e tiene alto nel mondo il decoro della chimica italiana” [9].

Agli inizi i lavori originali erano pochi e molti i sunti, poi dopo dieci anni furono pubblicati solo i primi e nel 1891 fu necessario raddoppiare la mole del giornale e portarlo a due volumi all'anno. Un altro passo decisivo fu il progressivo avanzare della lingua inglese, prima limitato ai riassunti poi facoltativo e, infine, obbligatorio.

Il primo numero del marzo 1871 uscì abbinato al secondo per recuperare il tempo perduto a causa delle perplessità di Cannizzaro. Il lungo articolo di apertura (32 pp.) recava la sua firma e riguardava l'applicazione della teoria atomica alla chimica (Fig. 2).

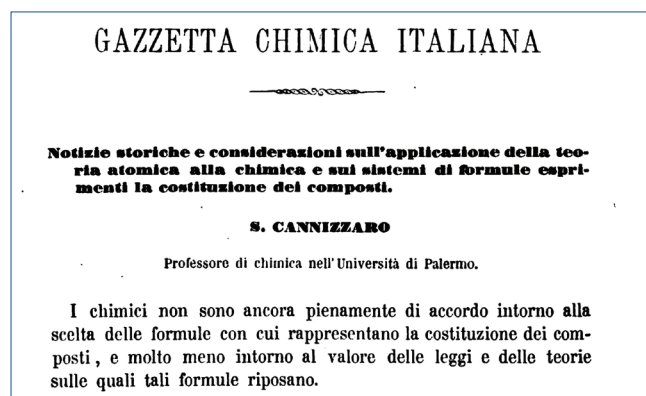


Fig. 2 - Il primo articolo di Cannizzaro per la *Gazzetta*

Seguiva un secondo articolo dello stesso Autore sui cloruri di cianogeno, poi di Giovanni Campisi e Domenico Amato (il primo assistente e il secondo ex preparatore di Cannizzaro) sul nitrato d'urea, ancora Cannizzaro sulla monobenzilurea, poi Cossa sull'idrozincite di Auronzo, Schiff sulla sintesi di un alcaloide (coniina) e infine Amato (divenuto aiuto di Schiff) sull'acido glicosio-fosforico. A questi si aggiungono recensioni di articoli pubblicati all'estero (Bunsen, Mendeleev, Mohr), notizie di chimica e sunti da giornali stranieri. Tra le recensioni si caratterizza per la vivacità dei commenti quella relativa a Mohr che, a detta del recensore, "ha voluto ficcare il naso" nei "battibecchi" sulla legge di Avogadro e "si dibatte contro una serie di dubbi e di scrupoli che gli non gli danno requie né posa".

Nessun articolo originale del primo numero portava la firma di Emanuele Paternò, tranne una stringata nota editoriale a p. 113 [10]. Egli ebbe un ruolo propulsore nella nascita del giornale, determinante nel vincere le avversità e risolutivo per superare i dubbi e le esitazioni di Cannizzaro. All'epoca, Paternò aveva solo 24 anni e possiamo immaginare la diffidenza con cui erano accolte le sue proposte. Come lui stesso ci confida nella nota citata [8], Cannizzaro ne riconobbe più tardi l'indiscutibile merito di aver dato vita, con "tenace perseveranza", alla nascita della *Gazzetta*. In altre parole, allora come adesso, "Vincit qui patitur".

## BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Paoloni, G. Paoloni, *Rend. Acc. Naz. Sci. detta dei XL*, 1990, serie 5, **108**, 245.
- [2] L. Paoloni, G. Paoloni, *La Chimica e l'Industria*, 2009, **6**, 100.
- [3] L. Paoloni, G. Paoloni, *La Chimica e l'Industria*, 2009, **7**, 118.
- [4] G. Scorrano, *La Chimica e l'Industria*, 2011, **2**, 104.
- [5] C. Gennari, M. Peruzzini, *La Chimica e l'Industria*, 2009, **7**, 90.
- [6] G. Sleiter, *Rend. Acc. Naz. Sci. detta dei XL*, 1990, serie 5, **14**, parte 2, 63.
- [7] R. Monacelli, *Rend. Acc. Naz. Sci. detta dei XL*, 1999, serie 5, **23**, parte 2, 239.
- [8] E. Paternò, *Gazz. Chim. It.*, 1920, **50**, 1.
- [9] D. Marotta, *Gazz. Chim. It.*, 1971, **101**, 9.
- [10] E. Paternò, *Gazz. Chim. It.*, 1871, **1**, 113.

## VETRINA SCI

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



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

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

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



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

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



**Foulard e Cravatta** - Solo per i Soci SCI sono stati creati dal setificio Mantero di Como ([www.mantero.com](http://www.mantero.com)) due oggetti esclusivi in seta di grande qualità ed eleganza: un foulard (87x87cm) ed una cravatta. In oltre 100 anni di attività, Mantero seta ha scalato le vette dell'alta moda, producendo foulard e cravatte di altissima qualità, tanto che molte grandi case di moda italiana e straniera affidano a Mantero le proprie realizzazioni in seta. Sia sulla cravatta che sul foulard è presente un'etichetta che riporta "Mantero Seta per Società Chimica Italiana" a conferma dell'originalità ed esclusività dell'articolo. Foulard e cravatta sono disponibili al prezzo di 50 euro e 30 euro, rispettivamente, tramite il nostro distributore autorizzato.

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a [simone.fanfoni@soc.chim.it](mailto:simone.fanfoni@soc.chim.it)

# I VENERDÌ DELLA SCI



A partire da novembre 2020 è stata avviata sul canale **YouTube della Società Chimica Italiana**, una serie di seminari scientifici che si svolgeranno il venerdì con inizio alle ore 15 (circa 30 minuti di seminario, seguiti da discussione).

Video Title	Speaker	Date	Duration
Medaglie SCI 2020 - Vincenzo Barone, Medaglia A. Avogadro	Vincenzo Barone		9:15
Medaglie SCI 2020 - Federico Bella, Medaglia I. Bertini	Federico Bella		7:07
I Venerdì della SCI - Gianluca Farinola	Gianluca Farinola	Venerdì 20 novembre 2020 ORE 15.00	54:56
I Venerdì della SCI - Silvia Bordiga	Silvia Bordiga	Venerdì 13 novembre 2020 ORE 15.00	53:51
Premio Italfarmaco 2020 - Divisione di Chimica dei...	Luca Mazzei, Ph.D.		14:31

Questi seminari, in un momento di difficoltà per le attività in presenza, potrebbero essere un prezioso contributo alla formazione delle nuove generazioni di chimici e di interesse per tutti i soci.

La partecipazione è aperta anche ai non soci.

Vi aspettiamo numerosi e vi invitiamo ad iscrivervi al canale YouTube della SCI!



a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

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

## Reazioni di borilazione diretta in condizioni metal-free

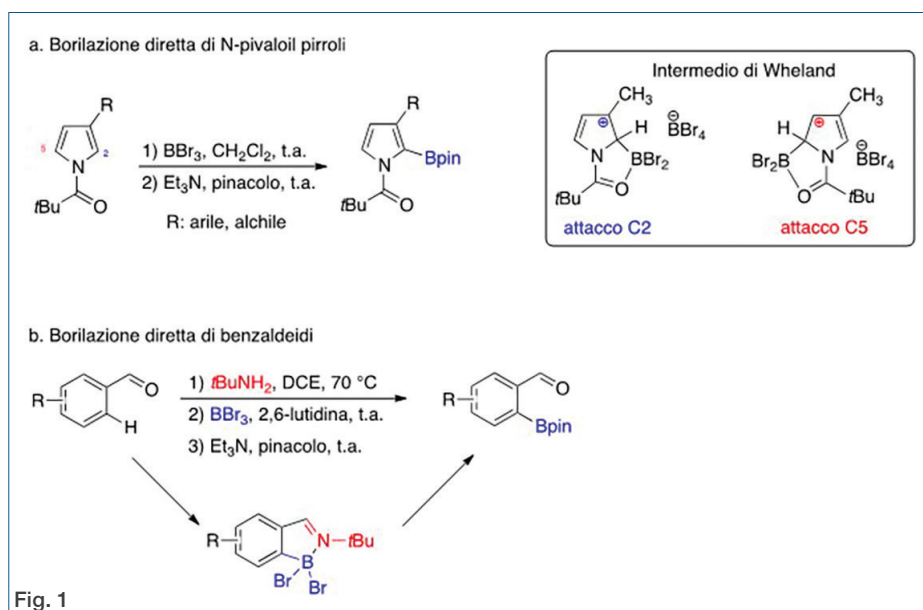
Acidi ed esteri boronici sono intermedi sintetici molto importanti che ricoprono un ruolo chiave in diverse trasformazioni in sintesi organica, soprattutto in reazioni di *cross coupling* mediate da metalli di transizione. Da un punto di vista sintetico, la preparazione di organoborani attraverso la formazione di un legame carbonio-boro si può realizzare mediante diverse tipologie di reazione, tra cui l'idroborazione di alcheni, la borilazione di alogenuri arilici o alifatici o la borilazione diretta di legami C-H mediante catalisi organometallica e, più recentemente, anche in condizioni *metal-free*. In letteratura ritroviamo due esempi interessanti di borilazione selettiva del legame C-H in condizioni *metal-free* di substrati aromatici in presenza di  $\text{BBr}_3$  quale fonte di boro e successivo trattamento con pinacolo (Fig. 1a e 1b).

Nel primo esempio [Z. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, <https://doi.org/10.1002/anie.202016573>] la borilazione diretta di pirroli *N*-pivaloil sostituiti avviene selettivamente in posizione C2 per trattamento con  $\text{BBr}_3$  e successivamente con trietilammina e pinacolo a temperatura ambiente (Fig. 1a). In questo caso il gruppo pivaloile sull'atomo di azoto orienta la specie boronica nella posizione

C2 stericamente più ingombrata, formando selettivamente prodotti di monoborilazione. Studi meccanicistici condotti mediante calcoli DFT indicano che la selettività di borilazione verso la posizione C2 rispetto alla posizione C5 del 3-metil-1-pivaloil-pirrolo sia dovuta alla maggiore stabilizzazione dell'intermedio di Wheland per la presenza del gruppo metilico elettron-donatore in posizione 3 (Figura 1a), e tale effetto è ancora più marcato in derivati pirrolici 3-aril sostituiti.

Nel secondo esempio [N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 2920] è stata sviluppata una strategia di borilazione diretta di benzaldeidi variamente sostituite utilizzando un gruppo orientante "transiente" di natura imminica (Fig. 1b). Questa metodologia risulta molto interessante, perché se da un lato l'impiego di gruppi orientanti "transienti" nella funzionalizzazione di legami C-H presenta il notevole vantaggio di inserire e rimuovere il gruppo orientante mediante un processo *one-pot*, dall'altro si dimostra come sia possibile condurre una borilazione diretta *metal-free* su sistemi arilici elettron-poveri. Infatti, tali reazioni, che procedono mediante un meccanismo di sostituzione elettrofila aromatica, avvengono principalmente su sistemi elettron-ricchi quali aniline, fenoli o derivati indolici. In questo caso, il processo di borilazione di ben-

zaldeidi dimostra come l'efficacia del gruppo orientante prevalga sulla natura elettronica del substrato aromatico. Un approccio alternativo per la sintesi di esteri boronici prevede reazioni di borilazione fotoindotte. Sebbene queste ultime siano state sviluppate inizialmente in presenza di complessi metallici, più recentemente sono stati riportati altrettanti esempi di processi fotocatalitici di borilazione in presenza di organocatalizzatori o addirittura mediante attivazione fotochimica diretta. Una panoramica sistematica





## STRUCTURE SOLVER

DeepMind's AlphaFold 2 algorithm significantly outperformed other teams at the CASP14 protein-folding contest — and its previous version's performance at the last CASP.

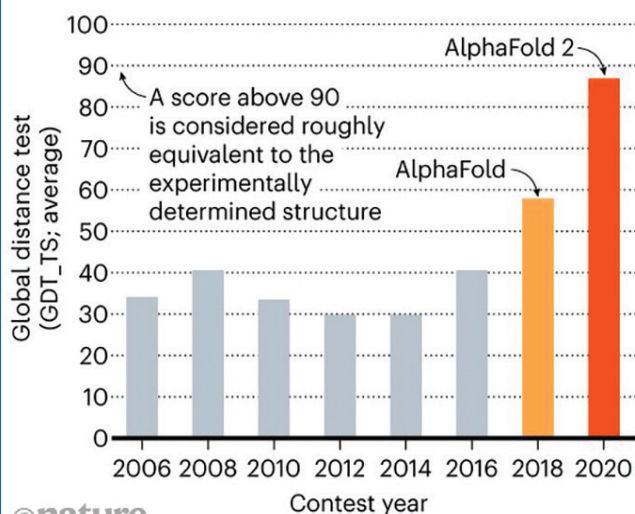


Fig. 2

ed esaustiva sullo studio di reazioni di borilazione fotoindotte di diversi substrati organici negli ultimi venticinque anni è stata riportata nella review di T. Marder [T.B. Marder, *Chem. Rev.*, 2021, <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01236>].

### Alphafold: l'intelligenza artificiale applicata alla predizione di strutture proteiche

Il 30 novembre 2020 sulla rivista *Nature* [<https://doi.org/10.1038/d41586-020-03348-4>] viene pubblicata la notizia che Alphafold, il programma di deep-learning sviluppato da DeepMind (Google), è riuscito a raggiungere una capacità predittiva della struttura tridimensionale di proteine, in alcuni casi, paragonabile a quella sperimentale. Nella competizione internazionale CASP14 (*Critical Assessment of Structure Prediction*), nata con l'obiettivo di migliorare i metodi computazionali per il calcolo predittivo delle strutture proteiche, il software ha raggiunto un'accuratezza, valutata in termini di GDT (*Global Distance Test*), superiore a 90 (Fig. 2). Questa soglia, ritenuta il limite per considerare la predizione affidabile, si riferisce alla percentuale

di sovrapposizione tra la struttura predetta e quella sperimentale. Rispetto alle competizioni CASP precedenti, nessun metodo era mai riuscito a raggiungere questi livelli, neppure la versione precedente di AlphaFold che, nella competizione CASP del 2018, ha raggiunto un valore di GDT di poco superiore a 60 (posizionandosi comunque nei top 5 dei migliori tools). Infatti, costruire la struttura 3D di una proteina a partire da una sequenza di amminoacidi è stata la sfida sperimentale e computazionale degli ultimi quant'anni per le ovvie implicazioni in campo farmaceutico. All'inizio del 2020 grazie ad Alphafold sono state predette le strutture di molte proteine di SARS-CoV-2, confermate poi da studi sperimentali. Rispetto agli approcci sperimentali e ai classici metodi computazionali limitati da tempi elevati e da costi notevoli, Alphafold è un *tool* capace di produrre un risultato in pochi minuti, quindi è veloce, ed è capace di eguagliare, in termini di accuratezza, una struttura sperimentale. I dettagli dell'algoritmo sono stati resi pubblici nel 2020 [A.W. Senior, *Nature*, 2020, <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1923-7>]. Alphafold si basa su un algoritmo di *deep-learning* in cui una rete neurale è 'addestrata' utilizzando strutture note di proteine (prese dal Protein Data Bank), sequenze di allineamento multiplo e sequenze correlate evolutivamente. In particolare, data una sequenza di amminoacidi di una proteina di cui si vuole determinare la struttura 3D, Alphafold fornisce una predizione della distribuzione di probabilità delle distanze inter-residuo per tutte le coppie (sulla base dei carboni 'beta'). Il set completo delle previsioni di distribuzione delle distanze costruite combinando tutte le previsioni è definito un distogramma (dall'istogramma della distanza). Per costruire una struttura 3D conforme alla distribuzione al distogramma, si costruisce un potenziale corrispondente, specifico per la proteina, dipendente dai parametri torsionali della proteina e dalle distanze tra i residui. Attraverso un algoritmo di minimizzazione, questi parametri torsionali sono 'ottimizzati' e la struttura corrispondente all'energia di potenziale minimo è quella che viene selezionata come predizione migliore.

## L'ELETTTRIFICAZIONE DELLE RAFFINERIE DI PETROLIO NEL PERCORSO DELLA DECARBONIZZAZIONE



**N**onostante la pandemia il Gruppo di Aidic sulla Transizione Energetica, che ho il piacere di coordinare, continua a lavorare e ad approfondire le tematiche che vanno dalla generazione e diffusione dell' $H_2$  come nuovo vettore energetico, al tema della mobilità sostenibile e alla green chemistry e cattura della  $CO_2$ .

Rimanendo nel campo della riduzione della generazione di  $CO_2$  e, in particolare, guardando al mondo delle raffinerie tradizionali, che sono responsabili di una parte consistente delle emissioni globali, ho provato ad immaginare una soluzione fortemente innovativa.

Il mondo della raffinazione è un mondo affascinante, pieno di tantissime e sofisticate tecnologie ma deve fare i conti in maniera importante con le sfide imposte dalla transizione energetica.

L'IEA sostiene che ancora per una ventina di anni i carburanti fossili saranno largamente impiegati per la mobilità nel pianeta. L'incremento di penetrazione di mercato delle auto elettriche ed ibride sta procedendo ma nel mondo ci sono circa 1,5 miliardi di vetture convenzionali che stanno circolando e quindi prima di cambiare tutto il parco auto del tempo ne passerà ancora molto.

Se ciò è vero, l'industria della raffinazione non può però continuare a gestire i suoi impianti come se nulla fosse cambiato. Le nuove e forti limitazioni all'emissione di  $CO_2$  (-55% nel 2030 di emissione di  $CO_2$  rispetto a quelle consuntivate nel 1990, e poi la neutralità carbonica nel 2050) sono una grandissima sfida che bisogna saper cogliere e accettare in Europa. Come ben sa chi come me ha diretto per sette anni due grandi raffinerie come Porto Marghera e Gela (dal 2000 a 2007), tante sono le ciminiere che caratterizzano questi siti industriali e tanto è l'inquinamento associato.

Quando si entra in una raffineria si può vedere che il processo di raffinazione del petrolio ha inizio con la colonna di topping dove gli idrocarburi vengono selezionati e separati con un sistema di distillazione (quelli più leggeri in alto e quelli più pesanti verso il basso).

E qui incontriamo il primo forno che dovrà riscaldare fino a  $370\text{ }^\circ\text{C}$  tutta l'alimentazione.

I singoli tagli petroliferi saranno poi destinati ognuno alla loro linea di lavorazione attraverso una lunga serie di ulteriori lavorazioni con processi catalitici, e non solo, che normalmente avvengono quasi sempre ad alta temperatura. E quindi altri riscaldamenti con ulteriori forni e raffreddamenti dei prodotti che poi, una volta a specifica, vengono stoccati per andare sul mercato.

In ogni raffineria esiste poi una centrale termoelettrica che produce l'energia elettrica per i suoi consumi assieme al vapore d'acqua che ha tanti utilizzi. Anche qui si brucia normalmente metano o gas di raffineria e si produce tanta  $CO_2$ .

Di solito ogni forno, come la centrale elettrica, brucia gas di raffineria, gas naturale ed oli combustibili. I gas combust (essenzialmente  $CO_2$  ma anche  $NO_x$ ,  $SO_x$ ,  $CO$ , particolato) vengono convogliati attraverso canalizzazioni ed inviati nelle alte ciminiere per poter disperdere tutti i contaminanti generati.

Questo è l'aspetto oggi di tutte le raffinerie di petrolio nel mondo.



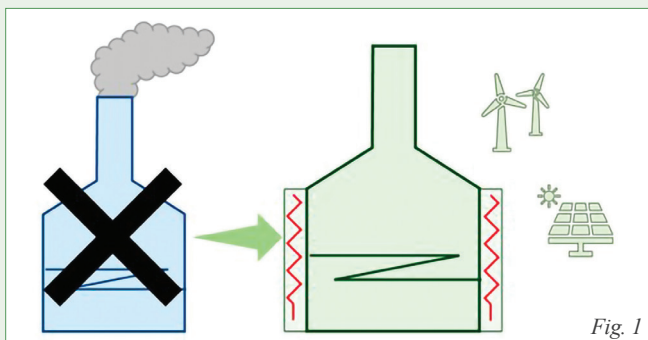


Fig. 1

Quando nel 2004 assunsi la responsabilità della raffineria di Gela, viste le grandi problematiche ambientali, lanciai subito un importante e robusto piano di risanamento ambientale.

Ricordo poi i grandi benefici ottenuti e, in particolare, quando guardavo le tre alte ciminiere (due in marcia ed una ferma) non ne vedevo più la differenza. Quello era poi diventato un gioco che facevo quando ricevevo in stabilimento le Autorità rivolgendole il quesito delle tre ciminiere: quale erano in marcia e quale erano fuori servizio? Normalmente non indovinavano mai, con mia grande soddisfazione.

Ero però perfettamente consapevole che, anche se tutto era ampiamente entro i limiti di legge, molti erano gli inquinanti che emettevamo nell'ambiente.

Ogni giorno debbo dire, guardando dal mio ufficio le ciminiere, mi chiedevo se ci fosse stata una soluzione alternativa. Oggi, grazie all'innovativo approccio di Nextchem che ha immaginato di trasformare tutti i forni a combustibili di raffineria con *forni elettrici*, si può davvero ipotizzare una raffineria di petrolio senza ciminiere (Fig. 1).

A quel punto, se l'energia elettrica consumata sarà prodotta tutta da fonti rinnovabili, sarà allora zero l'emissione di CO<sub>2</sub> dal sito industriale. In aggiunta avremo definitivamente azzerato gli altri contaminanti, come gli ossidi di azoto che hanno un elevato effetto serra. Anche la generazione di energia elettrica non dovrà più avvenire all'interno del sito industriale ma sarà importata dalla rete e generata a sua volta da impianti rinnovabili. In altri termini scomparirà la ciminiera dal sito industriale con tutto ciò che un camino può evocare in fatto di inquinamento.

Un'altra importante innovazione è la conversione delle convenzionali colonne di distillazione tramite la termocompressione, come si può vedere in Fig. 2. In questo modo i consumi di acqua di raffreddamento al condensatore e *hot oil* o vapore per il ribollitore (a cui sono associate emissioni di CO<sub>2</sub>) si trasformano esclusivamente in consumi elettrici. La termocompressione, infatti, permette di recuperare il calore internamente agli elementi della colonna (tra condensatore e ribollitore) a scapito dell'incremento di pressione necessa-

rio, che è pagato in termini di consumo di energia elettrica. Una raffineria che avremo configurato con questi sistemi convertirà, quindi, tutti i suoi consumi in energia elettrica. Appena alcune centinaia di MW saranno sufficienti a far funzionare questo complesso. Dovrà a quel punto essere rivista la distribuzione elettrica nel sito e il costo di investimento per ogni forno da trasformare, che va da 5 a 10 milioni €.

Con circa 100-200 milioni di euro si può convertire una raffineria di medie dimensioni, che normalmente emette circa 1 milione di ton anno di CO<sub>2</sub>, senza parlare degli ossidi di azoto, del particolato degli ossidi di zolfo e dell'ossido di carbonio. Al valore della CO<sub>2</sub> odierna di 40 euro per ton, in meno di tre anni si ripagherebbe l'investimento. Se poi la CO<sub>2</sub> raggiungerà i valori previsti di 80-90 euro per ton nel 2030, per poi salire ulteriormente, il pay back sarebbe addirittura più veloce. Inoltre il gas di raffineria generato dalle varie lavorazioni, che normalmente veniva bruciato nei forni e nelle torce, può essere trasformato in gas di sintesi, previa ossidazione parziale con ossigeno, e di qui poi in etanolo, metanolo, jet fuel o altri prodotti chimici liquidi utili alla mobilità sostenibile. Ovviamente questo schema di raffinazione riduce drasticamente i consumi e le perdite totali aumentando in pari tempo le rese complessive del sito industriale.

Viste le tecnologie disponibili è tempo quindi che anche l'industria petrolifera faccia un considerevole passo in avanti e cominci a battere un colpo.

È vero che un domani tutte le automobili saranno elettriche e che l'elettricità sarà tutta rinnovabile (così tutti giurano), ma io credo che questo domani non sia nell'immediato e pertanto è dovere del mondo petrolifero mostrarsi leader nel guidare questi processi, cominciando ad abbattere tutte le ciminiere dei loro stabilimenti.

L'*energy transition* sarà così iniziata veramente e con essa un nuovo modo di condurre una raffineria dove assieme ai mitici ingegneri chimici si saranno anche tanti bravi *ingegneri elettrici*. Insomma via libera all'E-Refinery!

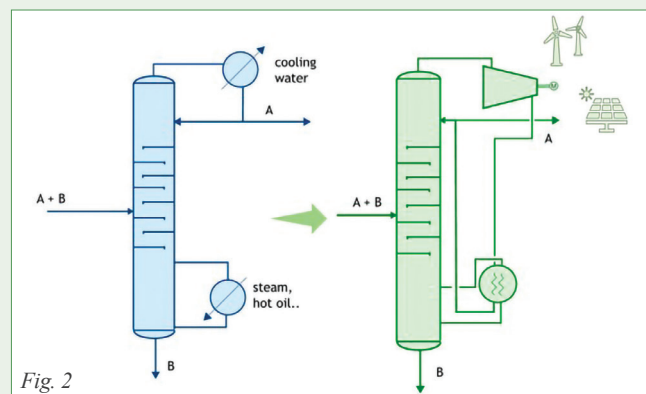


Fig. 2

# Change is here

ChemPubSoc Europe has transformed into Chemistry Europe.



## Our mission is

to evaluate, publish, disseminate and amplify the scientific excellence of chemistry researchers from around the globe in high-quality publications.

We represent 16 European chemical societies and support their members at every stage of their careers as they strive to solve the challenges that impact humankind. We value integrity, openness, diversity, cooperation and freedom of thought.

## Chemistry Europe

- 16 chemical societies
- From 15 European countries
- Who co-own 16 scholarly journals
- And represent over 75,000 chemists
- With 109 Fellows recognized for excellence in chemistry
- 13 million downloads in 2019
- 9,800 articles published in 2019

[www.chemistry-europe.org](http://www.chemistry-europe.org)

Batteries & Supercaps

ChemBioChem

ChemCatChem

ChemElectroChem

ChemistryOpen

Chemistry-Methods

ChemistrySelect

ChemMedChem

ChemPhotoChem

ChemPhysChem

ChemPlusChem

ChemSusChem

ChemSystemsChem