



2022

1



**Chimica verde e sostenibile: una responsabilità
della ricerca e dell'industria chimica**

Premi a giovani ricercatori SCI

ACHEMA2022



Get your



ticket now!

INSPIRING SUSTAINABLE CONNECTIONS

#back2live:

22 – 26 August 2022

Frankfurt, Germany

www.achema.de

**World Forum and Leading Show
for the Process Industries**

ACHEMA is the global hotspot for industry experts, decision-makers and solution providers. Experience unseen technology, collaborate cross-industry and connect yourself worldwide to make an impact.

Are you ready? Join now!



COSA SIGNIFICA “FARE” CHIMICA VERDE E SOSTENIBILE?

Raggiungere la massima efficienza chimica di un processo/prodotto al minimo costo economico ed ambientale, minimizzando quindi gli sprechi, ottimizzando l'uso delle risorse, evitando sostanze e prodotti pericolosi e dando valore e nuova vita ai cosiddetti scarti dovrebbe essere l'obiettivo ideale di una metodologia chimica *green*. Nella realtà si deve cercare il giusto compromesso tra a volte opposte esigenze, che riguardano aspetti economici, sociali ed ambientali (Fig. 1), nel rispetto cioè del Profitto, delle Persone e del Pianeta (le cosiddette 3 P).

Son passati 35 anni dal rapporto Brundtland che definiva il concetto di sviluppo sostenibile: “Soddisfare le necessità del presente senza compromettere le possibilità delle generazioni future di soddisfare le loro necessità”. Più recentemente le Nazioni Unite hanno identificato nel 2012 e adottato nel 2015, nell'ambito dell'Agenda 2030 per lo sviluppo sostenibile, 17 obiettivi che dovrebbero aprire la strada a un mondo migliore (<https://sdgs.un.org/goals>). Questi obiettivi, che ampliano enormemente il concetto di sostenibilità, hanno sicuramente nobili finalità, ma sono in gran parte destinati a rimanere disattesi nella realtà, come si può vedere dagli scarsi risultati ottenuti per molti di essi in questi sette anni dalla loro adozione. Certo ciascuno di noi, appartenente al genere umano, nella vita quotidiana può fare qualcosa ispirato da questi obiettivi e, come chimici, possiamo e dobbiamo operare fattivamente almeno per quelli più vicini alla nostra attività e realizzare al

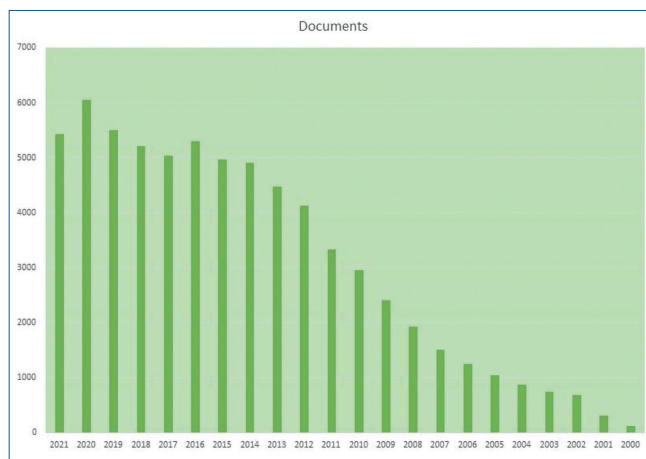
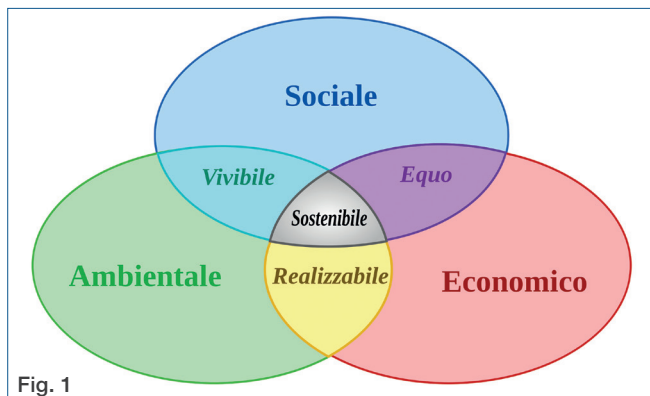


Fig. 2 - Totale documenti trovati: 68.741 (anni 2021-1990)

meglio procedimenti e prodotti che corrispondono ai principi della chimica verde e sostenibile.

Facendo una ricerca su Scifinderⁿ usando come parole chiave “Green Chemistry” o “Sustainable Chemistry” si trovano negli ultimi anni mediamente ben 5000-6000 documenti per anno (Fig. 2), anche se in molti di essi forse sarebbe più corretto parlare di *greenwashing*, cioè di una strategia di comunicazione o di marketing perseguita da aziende, istituzioni, ricercatori che presentano come ecosostenibili e *green* le proprie attività, cercando di occultarne l'impatto ambientale negativo, o comunque senza un'adeguata metrica che dimostri tale sostenibilità.

È quindi opportuno per ciascuno di noi chimici chiedersi se il risultato dei procedimenti/prodotti che mettiamo a punto risponda ad uno o più dei vantaggi della chimica verde e sostenibile, indicati dall'EPA (<https://www.epa.gov/greenchemistry>):

Salute umana:

- Aria più pulita con minor rilascio di sostanze chimiche pericolose nell'aria con conseguente minor danno ai polmoni
- Acqua più pulita con minor rilascio di rifiuti chimici pericolosi nell'acqua che porta ad acqua potabile e ricreativa più pulita
- Maggiore sicurezza per i lavoratori dell'industria chimica; minor uso di materiali tossici; minori di-

- spositivi di protezione individuale richiesti; minore possibilità di incidenti (ad es. incendi o esplosioni)
- Prodotti di consumo più sicuri di tutti i tipi; alcuni prodotti (es. farmaci) saranno realizzati con meno sprechi; altri (ad es. biocidi, prodotti per la pulizia) sostituiranno prodotti meno sicuri
- Cibo più sicuro con eliminazione di sostanze chimiche tossiche persistenti che possono entrare nella catena alimentare; pesticidi che sono tossici solo per parassiti specifici e si degradano rapidamente dopo l'uso
- Minore esposizione a sostanze chimiche tossiche come gli interferenti endocrini

Ambiente:

- Molte sostanze chimiche finiscono nell'ambiente per rilascio intenzionale durante l'uso (ad es. pesticidi), per rilascio involontario (comprese le emissioni durante la produzione) o per smaltimento. Le sostanze chimiche ecocompatibili debbono degradarsi in prodotti innocui o venire recuperate per un ulteriore utilizzo
- Piante e animali subiscono meno danni da sostanze chimiche tossiche nell'ambiente
- Minore potenziale di riscaldamento globale, di riduzione dell'ozono e di formazione di smog
- Ridotta disgregazione chimica degli ecosistemi
- Minor uso di discariche, in particolare quelle di rifiuti pericolosi

Economia e affari:

- Rese maggiori per le reazioni chimiche, consumando quantità minori di materia prima per ottenere la stessa resa in prodotto
- Minor numero di passaggi sintetici, che spesso consentono una produzione più rapida dei prodotti, aumentando la capacità dell'impianto e risparmiando energia e acqua
- Riduzione dei rifiuti, eliminazione di costose operazioni di bonifica, smaltimento di rifiuti pericolosi e ridotti trattamenti di fine lavorazione
- Sostituzione di una materia prima acquistata con un prodotto di scarto
- Migliori prestazioni in modo che sia necessaria una minore quantità di prodotto per ottenere lo stesso risultato
- Ridotto uso di prodotti petroliferi, rallentando il loro esaurimento ed evitando i loro rischi e fluttuazioni di prezzo
- Dimensioni o ingombri ridotti dell'impianto di produzione grazie all'aumento della produttività
- Aumento delle vendite di prodotti più sicuri e sostenibili, guadagnando la fiducia dei consumatori più

responsabili attraverso l'impiego di una etichettatura che sottolinei meglio le caratteristiche del prodotto

- Migliore competitività dei produttori di sostanze chimiche e dei loro clienti

Da anni processi e prodotti di ricercatori ed aziende che ottengano significativi risultati utilizzando tali principi ricevono premi e riconoscimenti, quali, ad esempio, il Premio presidenziale per la chimica verde dell'EPA degli Stati Uniti che promuove e riconosce per grandi e piccole imprese e per ricercatori accademici le seguenti categorie: 1. vie sintetiche alternative; 2. condizioni di reazione alternative; 3. progettazione di prodotti chimici più sicuri. Finora sono state premiate diversi settori tecnologici (numero di tecnologie premiate) che spaziano da processi biotecnologici (39) a ricerche ed applicazioni su polimeri e biopolimeri (34), dall'uso di risorse rinnovabili al posto di risorse fossili o in esaurimento (35) a materie prime e prodotti chimici alternativi e più sicuri (35), da reazioni in solventi più ecocompatibili o operanti in assenza di solvente (24), da nuovi e più efficienti protocolli sintetici (38) all'impiego di catalizzatori innovativi (24), da metodologie analitiche *green* (2) a tecnologie energetiche (2) e di riciclo (2) (<http://www.epa.gov/greenchemistry>).

Altri riconoscimenti importanti sono i premi internazionali *CPhI Pharma Awards* e *Responsible Care Awards*. Questi ultimi, per quanto riguarda l'Italia, vengono assegnati da Federchimica (della 17^a edizione italiana ne parla in questo numero Ferruccio Trifirò). Tutto ciò può essere oggetto di studio e di motivazione per il nostro lavoro.

Vale la pena, inoltre, citare un interessante recente documento dedicato a 100 storie italiane di economia circolare ritenute particolarmente significative in termini di solidità delle soluzioni adottate e originalità delle stesse e che include anche diverse realtà industriali dove la chimica svolge o può svolgere un ruolo importante e significativo (cfr.: https://circulareconomy.europa.eu/platform/sites/default/files/100storie_def_web_pag_singole_25-05-18_1527247969.pdf).

Da anni *La Chimica e l'Industria* presenta, in fascicoli spesso dedicati, contributi di ricercatori accademici ed industriali relativi ad applicazioni dei principi della chimica verde e sostenibile in vari settori. Anche in questo numero ospita interessanti e variegati esempi di uso intelligente di metodologie e tecnologie utili per migliorare processi e prodotti, di diminuzione o valorizzazione di scarti e come sia possibile o potrebbe essere possibile, attraverso l'innovazione e sempre con un'analisi critica di vantaggi e svantaggi, rendere più fattibili e competitive realizzazioni di possibile interesse industriale.



Progettato da chimici per i chimici

Designed for you*

ASIA, una serie completa di moduli per la sintesi chimica in flusso:
la più ampia gamma di reazioni chimiche con la massima facilità d'uso



ELETTROCHIMICA

Modulo per elettrochimica in flusso, riduce l'uso di solventi, reagenti o catalizzatori, e consente un'ottimizzazione rapida e semplice delle reazioni elettrochimiche: un percorso veloce con una tecnologia che preserva l'ambiente.

contattaci su info@alfatest.it



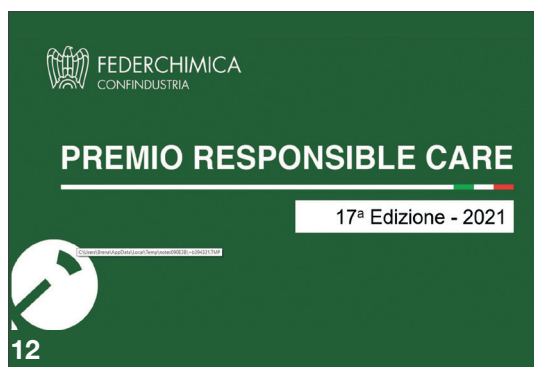
FOTOCHIMICA

Modulo di fotochimica in flusso, elimina le limitazioni dei tradizionali reattori batch con un controllo accurato della temperatura senza la necessità di fonti di raffreddamento esterne, offre la possibilità di variare l'intensità luminosa, con moduli di diverse lunghezze d'onda intercambiabili in pochi secondi.

Syrris è distribuito in esclusiva in Italia da

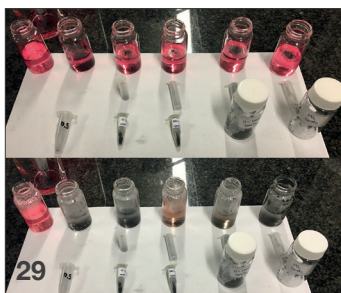
 **ALFATEST**
strumentazione scientifica

www.alfatest.it
Tel. 06 8746 5556
www.syrris.com



- EDITORIALE**
- 3 COSA SIGNIFICA “FARE” CHIMICA VERDE E SOSTENIBILE?**
Oreste Piccolo
- FOCUS SULL’INDUSTRIA CHIMICA**
- 9 INDUSTRIA CHIMICA DEL XXI SECOLO: ESEMPI EMBLEMATICI REALIZZATI DA VERSALIS**
Ferruccio Trifirò
- ATTUALITÀ**
- 12 AZIENDE PREMIATE PER SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE, PREVENZIONE E SICUREZZA**
Ferruccio Trifirò
- CHIMICA & GREEN CHEMISTRY**
- 16 I COLORANTI NATURALI NELL’INDUSTRIA TESSILE**
Filippo Brusa
- 22 SINTESI SOSTENIBILI DI MATERIALI INORGANICI A BASSA TEMPERATURA**
Federico Barbon, Giulia Bragaglia, Marina Franca, Francesco Lamberti, Chiara Mazzariol, Pietro Ostellari, Francesca Tajoli, Susanna Tinello, Silvia Gross
- 29 PURIFICARE L’ACQUA CON SISTEMI INTEGRATI SOSTENIBILI**
Giuliana Magnacca, Alessandra Bianco Prevot
- 34 IMPATTO DELL’ORGANOCATALISI ASIMMETRICA IN CHIMICA FINE PER UNO SVILUPPO SOSTENIBILE**
Luca Bernardi, Armando Carlone, Francesco Fini
- CHIMICA & ENERGIA**
- 42 IL RUOLO DELL’IDROGENO DA ELETTROLISI NELLA SOVRAPPRODUZIONE DI ENERGIA DA FONTI RINNOVABILI - PARTE 2**
Alfonso Pozio, Stefano Galli
- 50 CO₂ UTILIZATION: FROM WASTE TO RESOURCE**
Carlo Perego

- CHIMICA & INDUSTRIA**
- 58 VECCHIE SINTESI, NUOVI MATERIALI**
Maila Danielis
- 62 UTILIZZO DI ALCOLI A CATENA CORTA IN PROCESSI INNOVATIVI IN FASE VAPORE**
Tommaso Tabanelli
- 66 MEMBRANE E PRODUZIONE DI H₂**
Andrea Fasolini
- CHIMICA & TERMODINAMICA DEI COMPLESSI**
- 70 ISMEC 2021 AND THE 14TH EDITION OF THE FERNANDO PULIDORI PRIZE**
Demetrio Milea, Sofia Gama
- 72 AN ANTICANCER 8-QUINOLINOL-PROLINE HYBRID AND ITS HALF-SANDWICH COMPLEXES**
János P. Mészáros
- 76 EXPLORING THE CHELATION OF THERANOSTIC RADIOMETALS WITH SULFUR-BEARING POLYAZAMACROCYCLES**
Marianna Tosato
- PAGINE DI STORIA**
- 80 GIACOMO CIAMICIAN, LA POPOLARITÀ DI UN CHIMICO INSIGNE**
Marco Taddia
- DALLA LETTERATURA**
- 84** a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera
- LA CHIMICA ALLO SPECCHIO**
- 86 GREEN CHEMISTRY, GREENWASHING E NOVEL ENTITIES**
Claudio Della Volpe
- AIDIC**
- 88 SCHOOL 2022 - INGEGNERIA DI PRODOTTO PER LA TRANSIZIONE ALIMENTARE, IPTA**



DIRETTORE RESPONSABILE

Ferruccio Trifirò

VICE-DIRETTORI

Matteo Guidotti, Mario Marchionna

REDAZIONE SCIENTIFICA

Anna Simonini

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

COMITATO DI REDAZIONE

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

COMITATO SCIENTIFICO

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

HANNO COLLABORATO

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





OZONE TECHNOLOGIES

In Food & Beverage
Industry Since 1984

Reliability
Innovation
Personalisation
After sales all over the world



More than 1400
ozonation plants
in 57 countries
around the World



www.aeraque.com

AERAQUE S.r.l. - Via F. Barbieri, 24/B
27040 Pinarolo Po (PV) - ITALY

Tel: +39 0383 197 5439 / Email: aeraque@aeraque.com



Our Food & Beverage Solutions



OZACQUA



OZOMIX



OZWINE

and many more

INDUSTRIA CHIMICA DEL XXI SECOLO: ESEMPI EMBLEMATICI REALIZZATI DA VERSALIS

Versalis è la prima industria chimica italiana come fatturato, con impianti in tutta Italia e all'estero.

In questa nota sono riportati i prodotti attuali della petrolchimica, quelli già concretizzati e in corso di realizzazione, come esempi emblematici di una chimica verde alternativa e sostenibile, che caratterizzeranno l'industria chimica del XXI secolo.

Prodotti petrolchimici

Versalis produce attualmente a partire da derivati del petrolio, descritti in "La nostra offerta" nel sito web [1] i seguenti prodotti: chimica di base, intermedi, materie plastiche (polietileni e polistireni), gomme e prodotti per l'estrazione del petrolio.

I prodotti di chimica di base sono: etilene, propilene, 1-butene, butadiene, miscele C4, raffinato 1 (essenzialmente miscele di olefine C3-C5), benzene, toluene, miscele di xileni, olio di cracking (miscele di aromatici) e materie prime per produrre "carbon black". Gli intermedi sono: fenolo e suoi derivati (acetone, cicloesano, alfa metilstirene, cicloesano e acetofenone). I polietileni sono: polietilene ad alta densità (HDPE), polietilene a bassa densità (LDPE), polietilene a bassissima densità (VLDPE/ULDPE), polietilene a bassa densità lineare (LLDPE), copolimeri etilene-vinilacetato (EVA), polietilene conforme alla farmacopea (Pharmalene). I polistireni sono: polistirene cristallino omopolimero-polistirene antiurto (GPPS HIPS), resine stirene-acrilonitrile (SAN), lega polistirene-polietilene (PS-PE), resine acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS), polistirene espandibile-polistirene espandibile da massa continua (EPS& EPS MC). Gli elastomeri sono: gomma stirene-butadiene in emulsione (ESBR), gomma stirene-butadiene in soluzione

(SSBR), gomma polibutadiene (BR), gomma termoplastica (TPR), gomma etilene-propilene (EP(D)M), gomma acrilonitrile-butadiene (NBR).

Alcuni esempi emblematici di chimica verde e sostenibile

Si riportano di seguito alcuni esempi emblematici di alcune strategie che caratterizzeranno l'industria chimica nel secolo XXI, già attuati o in via di realizzazione da parte di Versalis, con l'obiettivo di rafforzare il ruolo dell'industria di chimica fine e specialistica, implementare un'economia circolare, utilizzare materie prime da fonti rinnovabili e impiegare le biotecnologie. Inoltre, queste strategie contribuiranno anche alla decarbonizzazione del pianeta, che è un'altra importante linea di sviluppo che contraddistingerà l'industria chimica nel XXI secolo.

Come rafforzare la chimica fine e specialistica

Versalis ha acquistato nel 2021 il 100% della Finproject, un'azienda importante di chimica specialistica, leader italiana ed internazionale nel settore dei materiali compositi e nella produzione di manufatti espansi ultraleggeri, con 5 attività produttive in Italia e 6 all'estero [2]. Con questa acquisizione Versalis potrà diventare leader italiano nella produzione di polimeri speciali e potrà incrementare l'utilizzo di materie prime rinnovabili o da riciclo nella produzione di polimeri.

Economia circolare

Versalis ha realizzato da alcuni anni una linea di prodotti chiamati "Versalis Revive", ottenuti per riciclo meccanico di rifiuti di plastiche a base di polietileni e polistireni (espandibile e compatto). Nello stabilimento di Mantova si producono già plastiche

per riciclo meccanico di rifiuti di plastiche polistireniche [1] e nel settembre 2021 Versalis ha acquisito la tecnologia e gli impianti di Ecoplastic, società italiana specializzata nella filiera del recupero, riciclo e trasformazione dei polimeri stirenici [3]; con questa tecnologia avvierà un impianto a Marghera. Inoltre, Versalis ha messo a punto materiali compositi a base di polietilene riciclati (a bassa ed alta densità) e ha stretto un accordo con l'azienda Montello nel 2019 per creare impianti per il riciclo meccanico di rifiuti di plastiche polietileniche [4]. Infine, metterà in marcia un impianto pilota di riciclo chimico chiamato Hoop (cerchio) a Mantova nel 2022 [5] per la pirogassificazione di rifiuti di plastiche non riciclabili meccanicamente, così da ottenere materie prime che saranno utilizzate per produrre nuove plastiche.

Nel 2019 Eni Rewind ha inaugurato un impianto dimostrativo di idropirolisi (Waste to Fuels) a Gela per ottenere da rifiuti organici un bioolio [6] da inviare agli impianti di produzione di biodiesel che utilizzano attualmente olio di palma [6] e nel 2021 Versalis ha reso operativo, sempre a Gela, un impianto per la purificazione di oli esausti e rifiuti di grassi animali (BTU) da mandare all'impianto di produzione di biodiesel, sempre come alternativa all'olio di palma, che non sarà più utilizzabile a partire dal 2023 [7].

Chimica da biomasse

A Marghera è stata realizzata nel 2013 la prima conversione al mondo di una raffineria in bioraffineria, idrogenando oli vegetali a biodiesel e propano, utilizzando gli stessi impianti della raffineria da petrolio, chiusa precedentemente [8]. La raffineria di Gela, inaugurata da Enrico Mattei nel 1965, era stata chiusa nel 2014 e nel 2016 sono iniziati i lavori per creare una bioraffineria. Il 12 febbraio 2018 è stato firmato un accordo fra Bridgestone ed Eni per creare una bioraffineria a partire dal guayule (pianta che cresce in terreni marginali) per produrre gomma per pneumatici e materie prime per la chimica. Nel settembre 2019, è avvenuta la nascita ufficiale della bioraffineria [6], con l'inaugurazione dell'impianto industriale "Ecofining", come quello di Marghera, per produrre biodiesel da olio di palma. Il 3 dicembre 2019 Eni ha firmato l'accordo per iniziare su vasta scala la coltivazione del ricino non edibile in Tunisia, sempre come alternativa all'olio di palma [6]. Nel 2014, a Porto Torres, Versalis e Novamont, a partire dal cardo coltivato nella zona, hanno iniziato la produzione di bioprodotto [9] e, in particolare, di

acido pelargonico per produrre il diserbante Sunpower®, che combatte le erbe infestanti annuali e perenni in ambiente urbano e industriale [1]. Nel 2015 Versalis ha stipulato un accordo con l'americana Elevance per creare a Marghera un polo di chimica verde per trasformare, mediante reazione di metatesi con olefine, olio vegetale in diversi bioprodotto per l'industria specialistica [10].

Utilizzo delle biotecnologie

Nel 2013 Mossi & Ghisolfi ha costruito a Crescentino (VC) il più grande stabilimento di produzione di bioetanolo di seconda generazione, attraverso un processo di idrolisi e successiva fermentazione di biomasse (quindi utilizzando la biotecnologia) disponibili in abbondanza, come scarti agricoli, cipato di legno e culture energetiche, come la canna Arundo Donax [11]. Questa tecnologia è stata acquistata da Versalis nel 2016 ed è utilizzata attualmente a Crescentino per produrre il disinfettante Invix. Lo scorso giugno è stato firmato un accordo con Saipem per promuovere su scala mondiale questa tecnologia, mediante la quale produrre carburanti e prodotti chimici [12].

BIBLIOGRAFIA

- [1] [Home page - Versalis SpA \(eni.com\)](#)
- [2] [Finproject, Versalis si prende tutto: acquistato il restante 60% delle azioni - Affaritaliani.it](#)
- [3] [Versalis rileva impianti di Ecoplastic \(polimerica.it\)](#)
- [4] [Versalis e Montello partner nel riciclo di PE \(polimerica.it\)](#)
- [5] [Con Hoop Versalis ricicla chimicamente \(polimerica.it\)](#)
- [6] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Newsletter*, 2021, 5(2), 12.
- [7] <https://www.eni.com/it-IT/media/comunicati-stampa/2021/03/eni-gela-avviato-impianto-trattamento-biomasse.html>
- [8] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria*, 2012, 9, 86.
- [9] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Web*, 2015, 2(7).
- [10] F. Trifirò, *La Chimica e l'Industria Web*, 2015, 2(5).
- [11] S. Cobror, *La Chimica e l'Industria*, 2012, 3, 80.
- [12] [Versalis e Saipem per la produzione di bioetanolo sostenibile Siglato accordo per la promozione della tecnologia PROESA® di Versalis | Saipem](#)



Impianto biometano

I LABORATORI HERAtch E I GREEN GAS, UNA RIVOLUZIONE CIRCOLARE

Il **Gruppo HERA** attribuisce al Biometano e all'idrogeno, i “**Green Gas**”, un ruolo fondamentale nella lotta al cambiamento climatico in una logica di **transizione energetica** fondata sulla sostenibilità e sulla circolarità nell'utilizzo delle risorse. Il laboratorio HERAtch, società del gruppo HERA, ha contribuito nel definire la **Specifica di Qualità del gas Biometano**, che contiene gli obblighi generali connessi alla qualità del Biometano, i parametri di qualità ed i relativi valori di riferimento e modalità di determinazione nonché le regole di gestione delle anomalie.

PER SAPERNE DI PIÙ

[CLICCA QUI >](#)



AZIENDE PREMIATE PER SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE, PREVENZIONE E SICUREZZA

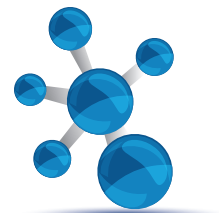
Lo scorso dicembre sono stati attribuiti i premi “Responsible Care” 2020 da parte di Federchimica alle seguenti aziende: 1) Cosmosol Srl, per la realizzazione di aerosol per cosmetici e dispositivi medici più sicuri e più ecocompatibili; 2) Manetti & Roberts SpA, per la riduzione della quantità di imballaggi e per l’aumento della quantità di prodotti riciclati nella confezione dei cosmetici da loro prodotti; 3) Sol SpA, per la gestione in assoluta sicurezza e rispettando la salute dei lavoratori nella verifica della fase di pre-riempimento delle bombole di gas tecnici e medicinali.



Introduzione

Il 2 dicembre è stato presentato il 27° Rapporto Annuale di “Responsible Care”, il programma volontario di promozione delle attività dell’industria chimica mondiale sullo sviluppo sostenibile, gestito in Italia da Federchimica [1]. Nella stessa seduta si è realizzata la 17ª edizione del premio Responsible Care, attribuito alle aziende aderenti al programma per le loro innovazioni nella diffusione della cultura della sicurezza e della salute sui luoghi di lavoro, per la sicurezza dei loro prodotti e del rispetto

dell’ambiente [2]. Responsible Care è un programma che si basa su valori e comportamenti orientati alla sicurezza, alla salute e all’ambiente, nell’ambito più generale della responsabilità sociale delle imprese. I premi vengono conferiti alle industrie associate al programma per innovazioni nelle seguenti aree che caratterizzano lo sviluppo sostenibile: a) sicurezza e salute; b) ambiente (riduzione delle emissioni, uso sostenibile delle risorse, minimizzazione degli sprechi, prevenzione dei rifiuti); c) sicurezza prodotti; d) economia circolare (sviluppo della durabilità e della riciclabilità dei prodotti); e) energia e cambiamenti climatici (miglioramento dell’efficienza energetica, riduzione delle emissioni di gas serra lungo la catena del valore); f) coinvolgimento delle parti interessate (*stakeholder engagement*) mediante una comunicazione eccellente della sostenibilità, un dialogo aperto e costruttivo e una cooperazione con le autorità nazionali e locali; g) digitalizzazione (maggiore efficienza, trasparenza,



tracciabilità e produttività lungo tutta la catena del valore e miglioramento della sicurezza sul lavoro, attraverso processi di digitalizzazione); h) sicurezza (attività di prevenzione e protezione delle unità produttive e logistiche da azioni di terrorismo, sabotaggio e vandalismo).

I premi per le attività del 2020 sono stati attribuiti a: a) Cosmosol Srl per lo sviluppo di deodoranti aerosol sicuri ed eco-compatibili; b) Manetti & Roberts SpA per lo sviluppo di un confezione (*packaging*) sostenibile, in un'ottica di economia circolare, utilizzata in un'ampia gamma di prodotti cosmetici; c) Sol SpA per l'applicazione del protocollo "*Behaviour Based Safety*" alle operazioni di verifica di pre-riempimento di bombole.

Premio a Cosmosol Srl

Cosmosol Srl, azienda con sede a Mulazzano (MI), è attiva nella produzione di aerosol tradizionali con una tecnologia più avanzata, la *Bag-On Valve (BOV)*, per l'industria cosmetica e per i dispositivi medici [3]. Gli spray aerosol sono spray a gas compresso che vaporizzano finemente il contenuto del flacone (i principi attivi chimici ed il solvente), mentre nel sistema BOV il gas compresso nella bombola spray si trova all'esterno del sacchetto e funge da propellente del prodotto chimico che si trova all'interno

del sacchetto. In questi sistemi, contrariamente ai prodotti aerosol spray tradizionali, in cui il prodotto e il propellente sono miscelati insieme, la loro separazione offre numerosi vantaggi e, in particolare, permette l'uso dell'aria o dell'azoto compresso come propellente (Fig. 1). La Cosmosol ha ottenuto il premio "Responsible Care" per i seguenti motivi: a) non utilizzo di sali di alluminio nei deodoranti, eliminando il rischio di possibili dermatiti nei soggetti allergici e quindi producendo deodoranti adatti per tutti i tipi di pelle; b) impiego dell'azoto, gas inerte e sicuro, come propellente invece che GPL, rendendo il prodotto non infiammabile e riducendo drasticamente l'emissione di Composti Organici Volatili (COV) in ambiente domestico; c) utilizzo di bombole di alluminio, come contenitori dei deodoranti (scelta che è stata consentita dall'uso dell'azoto). I composti di alluminio sono tra gli ingredienti attivi dei deodoranti perché bloccano le ghiandole sudoripare e hanno un'azione batteriostatica: limitano, cioè, la proliferazione dei batteri e gli odori che possono produrre, ma agiscono con un'azione bloccante sulle ghiandole sudoripare impedendo al sudore di uscire, impedendo però al nostro corpo di detossificarsi attraverso la pelle [4]. Inoltre, alcuni ricercatori hanno ipotizzato che i sali di alluminio contenuti negli antitranspiranti possano provocare il cancro al seno [5], anche se l'ipotesi rimane controversa e non è accettata da altri studi. Molte aziende preferiscono comunque non usarli. Cosmosol ha utilizzato come alternativa ai sali di alluminio dei principi bioattivi naturali e sembra che stiano realizzando un brevetto. L'utilizzo di bombole di alluminio presenta poi numerosi vantaggi. L'alluminio è un materiale che è riciclabile fino all'infinito e permette di utilizzare bombole di minori dimensioni di quelle prodotte in altri materiali. Di conseguenza, sono consentiti un minore utilizzo di materia prima, una migliore impronta di carbonio durante le fasi di produzione e trasporto, nonché una riduzione della produzione di rifiuti. Inoltre, l'azienda utilizza imballi ad alta percentuale di carta riciclata. L'obiettivo di Cosmosol è utilizzare entro il 2025 nell'80% della sua produzione propellen-



Fig. 1

ti naturali ed ecologici e continuare lo sviluppo di prodotti aerosol completamente sostenibili; e tutte queste attività sono state realizzate all'interno del loro programma CARE dedicato alla sostenibilità.

Premio a Manetti & Roberts SpA

Manetti & Roberts SpA, multinazionale italo-anglo-sassone che nel 1992 è passata sotto controllo del "Bolton Group" (multinazionale italiana con sede a Milano), produce e commercializza articoli per la cura e l'igiene personale come saponi, detersivi, shampoo, deodoranti, olii, digestivi, creme abbronzanti e cosmetici [6, 7].

La Manetti & Roberts ha ricevuto il premio "Responsible Care" per avere realizzato una strategia di sviluppo sostenibile nella produzione di prodotti cosmetici riducendo l'impatto ambientale dei prodotti e della loro produzione e aumentandone la circolarità. Questi obiettivi sono stati ottenuti con le seguenti strategie: ottimizzando e riducendo il peso dell'imballaggio, quindi, la quantità di materie prime utilizzate; scegliendo imballaggi prodotti con materie prime riciclate; impiegando imballaggi provenienti da fonti rinnovabili. Inoltre, l'azienda è attiva anche nello sviluppo di formulazioni sempre più eco-compatibili e sicure per il consumatore, ma questo aspetto non è all'interno delle motivazioni del premio. L'azienda ha sostituito la scatola dei deodoranti spray con un vassoio in cartone ondulato e diminuito l'utilizzo del film plastico in polietilene a bassa densità (LDPE) di copertura, ottenendo, così, una riduzione di materia prima utilizzata di oltre il 70%. Nella produzione dei saponi liquidi della linea Neutro Roberts sono state selezionate plastiche ecocompatibili ed è stato ridotto il consumo di plastica. Sia gli erogatori che

le ricariche dei saponi di Neutro Roberts sono al 100% riciclabili e contengono il 30% di bioplastica rinnovabile di origine vegetale, come la canna di zucchero. Inoltre, le ricariche dei saponi liquidi Neutro Roberts sono realizzate utilizzando mediamente oltre l'80% di plastica in meno rispetto a due normali flaconi con pompetta da 200 ml, abbassando di oltre il 50% il volume dei rifiuti in plastica da smaltire. L'azienda ha anche eliminato la plastificazione dagli astucci della linea Somatoline Cosmetic, riducendone anche il peso. I saponi liquidi sono formulati con ingredienti biodegradabili oltre il 94%, mentre i deodoranti sono biodegradabili per il 98%. Infine, l'azienda con la rimozione dell'aria e dell'acqua in eccesso nei prodotti, utilizza meno imballaggi, di conseguenza questi risultano anche più facili da spedire con riduzione, quindi, delle emissioni di anidride carbonica.

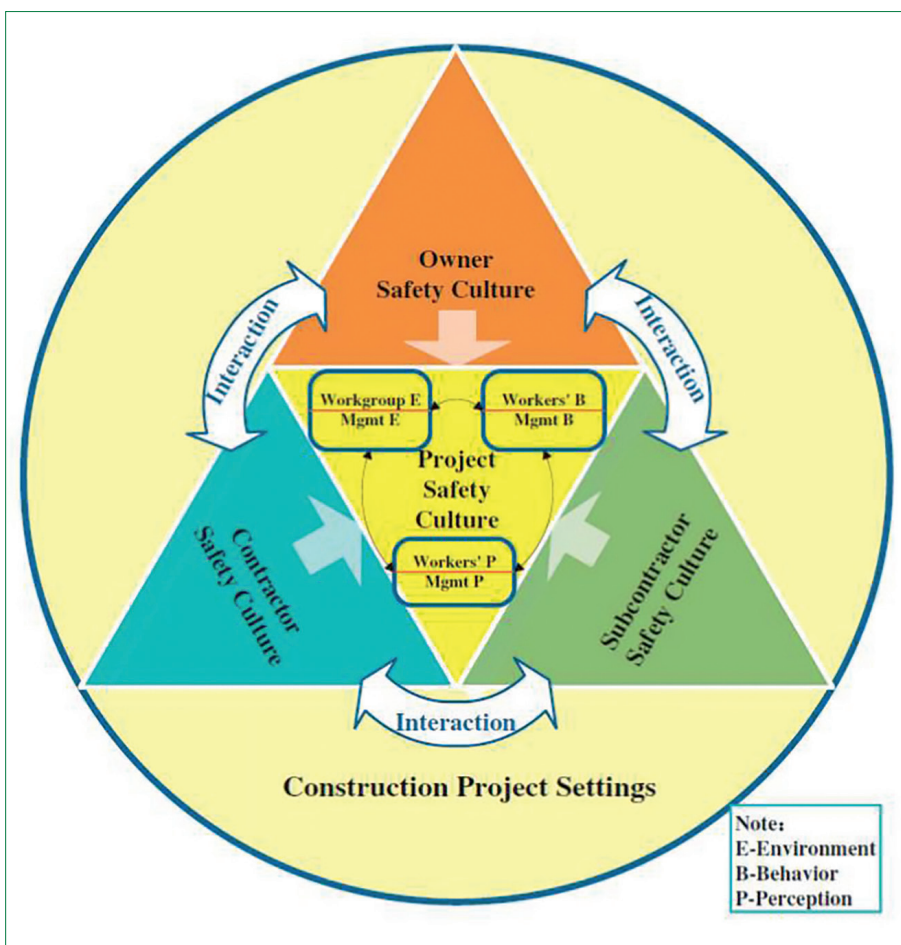
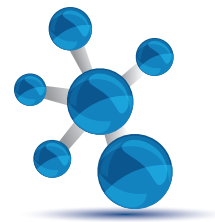


Fig. 2



Premio a Sol SpA

Fondato nel 1927 in Italia il Gruppo Sol opera in produzione, ricerca applicata e commercializzazione di gas tecnici e medicali, nell'assistenza domiciliare, nelle biotecnologie e nella produzione di energia da fonti rinnovabili. L'azienda è presente in 30 Paesi con oltre 5.000 dipendenti, serve oltre 50.000 clienti industriali, 500 grandi clienti medicali e oltre 500.000 pazienti [8]. In particolare, Sol SpA è attiva in produzione e commercializzazione di gas tecnici, industriali, puri e speciali e medicinali. I gas commercializzati dall'azienda sono: ossigeno, azoto, argon, acetilene, anidride carbonica, idrogeno, elio, gas alimentari, gas medicali, gas combustibili per usi industriali e gas naturale liquefatto (LNG). Inoltre, l'azienda fornisce anche tecnologie di applicazione dei gas ed è coinvolta nella progettazione e realizzazione di impianti da abbinare ai processi industriali e nella esecuzione dei servizi di manutenzione ed assistenza tecnica. Il premio "Responsible Care" è stato conseguito dall'azienda per l'applicazione del protocollo "Behaviour-Based Safety" (B-BS) alle applicazioni di verifica del pre-riempimento di bombole e di pacchi di bombole, alle connesse modalità di movimentazione manuale dei recipienti e all'utilizzo dei dispositivi di protezione individuale (DPI) previsti per le fasi di riempimento. I rischi di riempimento delle bombole sono principalmente dovuti alle proprietà fisico-chimiche dei gas e alla pressione; le verifiche di pre-riempimento includono, a titolo di esempio, operazioni di controllo della filettatura delle connessioni e il controllo dello stato delle guarnizioni (o-ring). Il B-BS è un protocollo, basato sul modello di "Safety Culture Interaction" (Fig. 2) [10], che ha come obiettivo quello di ridurre i comportamenti non sicuri dei lavoratori portando a una conseguente riduzione degli incidenti e degli infortuni sui luoghi di lavoro [9]. L'applicazione del protocollo prevede l'osservazione dei comportamenti dei lavoratori sul campo e relativa registrazione su apposita lista di controllo (*checklist*). L'esecuzione dell'osservazione è effettuata da personale formato e qualificato, i cosiddetti "Osservatori", sulle modalità corrette con le quali eseguire l'attività, sulla compilazione della *checklist* e, cosa più importante, su come erogare la risposta corretta (*fe-*

edback) all'operatore che sta effettuando l'attività. Nel corso del 2020 l'applicazione del protocollo ha portato ad una sensibile riduzione dei comportamenti non sicuri in tutte le unità territoriali italiane e straniere del gruppo Sol che hanno partecipato al progetto.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://www.federchimica.it/servizi/ sviluppo-sostenibile/responsible-care>
- [2] https://www.federchimica.it/docs/default-source/materiali-assemblea-2020/3.- brochure/premio-responsible-care---17a- edizione.pdf?sfvrsn=de9e4b93_2
- [3] <https://www.cosmosol.com>
- [4] <https://www.airc.it/cancro/informazioni-tumori/corretta-informazione/usare-un-deodorante-puo-aumentare-rischio-ammalarsi-cancro-del-seno>
- [5] S.J. Mandriota *et al.*, *IJC*, 2016, **139**, 2781, DOI: <https://doi.org/10.1002/ijc.30393>
- [6] <https://www.neutroroberts.it/>
- [7] <https://boltongroupwecare.it/>
- [8] <https://www.sol.it/it>
- [9] <https://www.safetymint.com/behavior-based-safety.htm>
- [10] D. Fang, H. Wu, *Safety Science*, 2013, **57**, 138, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssci.2013.02.003>

Companies Awarded for Environmental Sustainability, Prevention and Safety

Last December the "Responsible Care" 2020 awards from Federchimica (Italian Association of Chemical Industries) were given to the following companies: 1) Cosmosol Srl for the production of safer and more environment friendly aerosols for cosmetics and medical devices; 2) Manetti & Roberts SpA for the reduction of the quantity of packaging and for the increase of the quantity of recycled products in the packaging of the cosmetics produced; 3) Sol SpA for the management with absolute safety and respecting the health of workers in checking the pre-filling phase of technical and medical gas cylinders.



Filippo Brusa

Dipartimento di Scienza e Alta Tecnologia

Università dell'Insubria

filippo.brusa@uninsubria.it

e Centro Tessile Serico Sostenibile

fbrusa@textilecomo.com

I COLORANTI NATURALI NELL'INDUSTRIA TESSILE

La sostituzione dei coloranti di sintesi con coloranti da fonti naturali sembrerebbe essere una eccellente via per raggiungere una maggiore sostenibilità nell'industria tessile. Sono però necessarie valutazioni di carattere prestazionale ed applicativo, oltre che economico, prima di poter introdurre massivamente i coloranti naturali nella pratica industriale.

Sostenibilità e attenzione alle tematiche ambientali sono oggi paradigmi fondamentali per il mondo industriale. Il settore tessile, moda e arredamento già da diversi anni si confronta con queste richieste, che hanno portato alla nascita di un elevato numero di programmi (ZDHC, Detox) [1] e schemi di certificazione di prodotto e di processo (GOTS, GRS) [2], volti ad assicurare la non pericolosità degli articoli tessili dal punto di vista della salute e sicurezza del consumatore e la sostenibilità ambientale dei processi e prodotti impiegati.

In quest'ottica, l'utilizzo di coloranti derivanti da fonti naturali si propone come possibile e sostenibile alternativa all'utilizzo dei coloranti di sintesi. Coloranti cancerogeni o allergizzanti, ammine aromatiche, clorofenoli, metalli pesanti, sono alcune classi di composti potenzialmente presenti nei coloranti di sintesi, dannose per la salute umana o per l'ambiente.

Ma i tempi sono davvero maturi per osservare questa inversione di tendenza? L'uomo ha utilizzato pigmenti naturali fin dalla Preistoria, dall'Era Paleolitica (principalmente terre e pigmenti vegetali), per riprodurre scene di caccia o di probabile valenza culturale-religiosa. Tutte le civiltà sorte nei secoli hanno sviluppato l'arte di ricavare dalla natura pigmenti e coloranti, da utilizzare per scopi religiosi, pitture corporali e per la tintura di fibre tessili. Dopo il Medioevo, epoca d'oro per il miglioramento tecnico nella cosiddetta *Ars Tinctoria*, nell'Ottocento assistiamo a una vera e propria rivoluzione industriale, con l'introduzione dei primi coloranti di

sintesi. Artefice di questo cambiamento è William Henry Perkin (Fig. 1), non ancora Sir, che nel 1856 ottiene casualmente la Malveina (un insieme di diverse strutture) [3] mentre cercava di sintetizzare il chinino. Qualche anno prima, nel 1834, anche Karl L. von Reichenbach aveva sintetizzato involontariamente un colorante, il Pittacal (esametil aurina, blu scuro), ma è con Perkin che ha inizio la produzione industriale di questi composti. Nei decenni successivi, con Graebe e Liebermann, Croissant e Bretonière, von Bayer e von Braun, e la comprensione del rapporto struttura-colore con la teoria

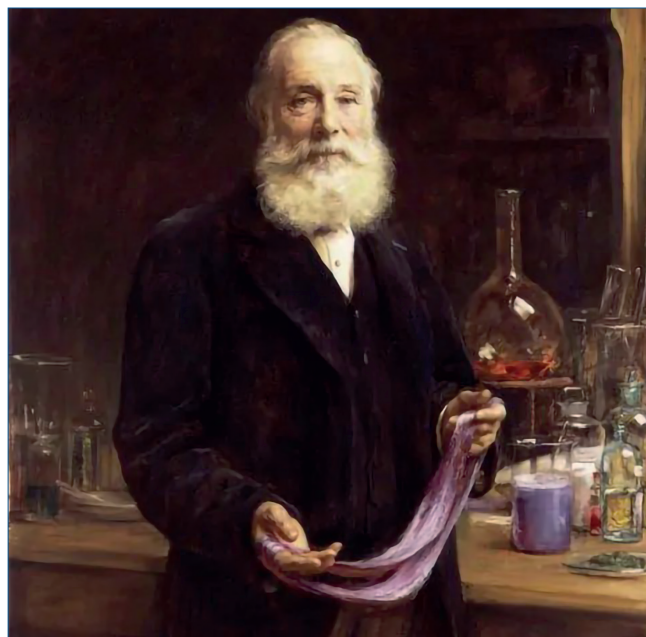
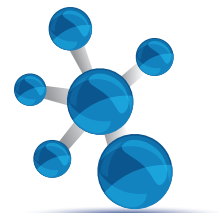


Fig. 1



Sigla	Colorante naturale
E100	Curcumina
E101	Riboflavina
E120	Cocciniglia/acido carminico
E140	Clorofilla
E150	Caramello
E153	Carbone vegetale
E160 (a)	Alfa, beta e gamma carotene
E160 (b)	Annatto
E160 (c)	Paprica
E160 (d)	Licopene
E161 (a)	Flavoxantina
E161 (b)	Luteina
E161 (c)	Criptoxantina
E161 (d)	Rubixantina
E161 (e)	Violaxantina
E161 (f)	Rodoxantina
E161 (g)	Cataxantina
E162	Betanina o Rosso barbabietola
E163	Antociani

Fig. 2

del cromoforo di Otto Witt, vengono gettate le basi della chimica dei coloranti, segnando la scomparsa dei coloranti naturali dalla pratica industriale, dopo secoli di incontrastato dominio.

Attualmente la sola industria tessile utilizza circa 1,3 milioni di tonnellate di coloranti e pigmenti l'anno, per un valore di circa 23 miliardi di USD su una produzione totale che ammonta a 35 miliardi di USD (dati 2019), di cui i coloranti naturali costituiscono circa l'1% [4].

Coloranti da fonti naturali

Uno dei vantaggi principali di questa tipologia di coloranti è la loro derivazione da fonti di origine naturale, quindi rinnovabili e biodegradabili. Coloranti e pigmenti naturali possono essere ricavati dal regno vegetale, animale, dal mondo minerale o da microorganismi. Altra caratteristica che ne rende interessante

l'impiego, non solo nell'industria tessile, è la non tossicità; questo fa sì che diversi coloranti naturali siano destinati ad uso alimentare (Fig. 2).

Sostanze coloranti possono essere ricavate dalla purificazione di composti inorganici come diversi minerali, i quali, generalmente, hanno nella loro struttura almeno un metallo di transizione. Esempio classico di questa categoria è il Blu di Prussia ($KFe(II)[Fe(III)(CN)_6]$). Le possibili fonti appartenenti al regno animale sono costituite da alcuni molluschi come il murice comune, un gasteropode da cui storicamente si estraeva la porpora (Porpora di Tiro o di Bisanzio) e cefalopodi come le seppie, o da alcuni insetti della famiglia delle cocciniglie, insetti fitofagi allevati appositamente per essere utilizzati come fonte di pigmenti. A questa famiglia appartengono le cocciniglie del genere *Kermes* e *Dactylopius*, le quali vengono raccolte ed essiccate per essere utilizzate a scopi coloristici, e del genere *Kerria Lacca*, di cui si recuperano le secrezioni laccifere per produrre il pigmento gommalacca. Ma è dal regno vegetale che il chimico tintore può attingere a più ampie mani nella ricerca di sostanze coloranti. Potenzialmente, da qualunque pianta è possibile estrarre del colorante, andando a concentrare l'attenzione su diverse parti della pianta stessa: radici, corteccia, foglie, fiore, semi o frutti (Fig. 3). In alcuni casi l'intera pianta può essere utilizzata, come accade per la *Reseda Luteola*, volgarmente detta Erba guada, una pianta spontanea diffusa in tutta Europa che contiene in tutte le sue parti la Luteina, un colorante giallo.

Tra le fonti sostenibili e rinnovabili, stanno guadagnando importanza le alghe, specialmente delle famiglie delle alghe verdi e alghe brune [5]. Da queste vengono estratti principalmente coloranti

Parte della pianta	Esempi
radici	Curcuma, Robbia, Cipolla, Barbabietola, Carota
corteccia	Sequoia indiana, Quercia, Sandalo
foglie	Indaco, Henna, Eucalipto, Tè, Cardamomo, Citronella, Ortica
fiore	Calendula, Dalia, Rosa, Zafferano, Tarassaco
frutto/semi	Melograno, Mirtillo, Uva

Fig. 3

della classe di clorofille e xantofille, ficobiline (divise in ficocianine e ficoeritrine/ficoeritrobiline) e carotenoidi. Anche microalghe come le Diatomee sono impiegate a questo scopo.

L'interesse dell'industria tessile nei confronti delle alghe non si ferma qui: un recente progetto ha investigato anche la loro capacità di rimuovere dalle acque reflue industriali la componente azotata [6]. Il contenuto di azoto, di natura nitrica e ammoniacale, è un parametro sottoposto a limitazioni allo scarico in corpi idrici dalla legislazione cogente; le operazioni di tintura e stampa tessile necessitano però dell'impiego di composti azotati per una corretta riuscita del processo. In questo scenario, la raccolta di acque reflue industriali ricche di azoto da utilizzarsi quale terreno di crescita per microalghe e cianobatteri è un eccellente esempio di economia circolare. Alghe e batteri riducono il tenore di azoto nelle acque, producendo al contempo coloranti naturali che possono trovare impiego nella filiera tessile stessa. Attualmente le limitazioni riguardano la qualità del refluo industriale che, a causa di altri possibili inquinanti, non sempre è adatto per la crescita algale, e la selezione di tipologie di alghe e batteri in grado di massimizzare l'effetto depurativo oltre alla produzione di pigmenti.

Colori e strutture chimiche

Questa varietà di fonti permette anche una potenziale buona varietà di tinte e toni [7]. Certamente non si riproduce la varietà di colorazioni permesse dai coloranti di origine sintetica, che possono spaziare fino a effetti fluorescenti o fosforescenti, termocromici o fotocromici. I coloranti naturali originano tipicamente toni pastello, solo in alcuni casi è possibile arrivare a toni intensi.

Color Index	N° di coloranti	Percentuale (%)
Giallo	28	30,4
Arancione	6	6,5
Rosso	32	34,8
Blu	3	3,3
Verde	5	5,5
Marrone	12	13
Nero	6	6,5

Fig. 4

Verde, blu, rosso, arancione, giallo, marrone, nero: in varie intensità e gradazioni questi sono i colori che possono essere riprodotti. Dalla classificazione contenuta nel Color Index (Fig. 4) si nota come il rosso e il giallo siano le colorazioni più diffuse, ovvero presenti con un maggior numero di strutture chimiche differenti. Entrando brevemente nel dettaglio strutturale di queste sostanze, le principali molecole cromofore che incontriamo appartengono alla famiglia dei carotenoidi, degli antrachinoni e degli indigoidi, dei flavonoidi, dei diidropirani e dei polipirroli, dei naftochinoni.

Non solo la colorazione percepita dal nostro occhio, ma anche altre proprietà variano con la struttura chimica. Tra queste, particolare importanza per l'applicazione tessile è data dalla solidità alla luce: strutture lineari con doppi legami coniugati come i carotenoidi si degradano facilmente per esposizione alla radiazione solare, mentre strutture policicliche aromatiche, come ad esempio gli antrachinoni, hanno elevata resistenza e quindi maggior pregio.

Metodologie estrattive

A livello industriale i coloranti naturali vengono utilizzati sotto forma di estratto, ossia come polvere contenente la molecola colorante in alte concentrazioni, semplice da immagazzinare e da utilizzare. La principale sfida nel processo estrattivo [8] è data dal fatto che tutte le fonti naturali contengono il colorante in concentrazioni molto basse, oltre a un gran numero di altre sostanze biologiche, più o meno idrosolubili. È quindi necessario massimizzare la resa di estrazione e purificazione del colorante, permettendo una produzione che non sia soggetta a variazioni stagionali o legata a variabili quali la provenienza geografica, il tasso di irrigazione o la tipologia di suolo, oltre a una maggiore standardizzazione del colore ottenuto.

La metodica di estrazione "tradizionale" è quella in acqua: la fonte naturale viene ridotta in pezzi, che vengono lasciati in acqua per lunghi periodi oppure bolliti. La soluzione acquosa recuperata per filtrazione (Fig. 5) può essere usata tal quale oppure essiccata o liofilizzata a dare l'estratto. Questa tecnica comporta vari svantaggi: la resa di estrazione è perlopiù bassa, vengono estratte una serie di altre sostanze idrosolubili (ad esempio zuccheri)

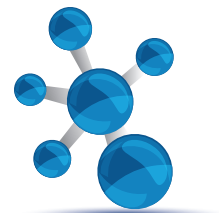


Fig. 5

che riducono la resa tintoriale, le tempistiche sono lunghe e il consumo di acqua elevato. L'impiego di soluzioni acide o alcaline a basse concentrazioni favorisce l'idrolisi della forma glicosidica in cui si trovano vari coloranti, migliorando le rese di estrazione; diverse molecole sono però sensibili alle variazioni di pH, rendendo questa metodica non universale.

Solventi quali acetone, acetato di etile, metanolo o etanolo, da soli o in miscela, possono essere utilizzati a temperature di estrazione minori che in acqua. Questa metodologia permette un più semplice recupero dell'estratto tramite evaporazione del solvente e un possibile riutilizzo di quest'ultimo. Estrazioni combinate in acqua/alcoli trovano largo impiego per la possibilità di recuperare sia sostanze idrosolubili che non idrosolubili.

È possibile migliorare le rese di estrazione in acqua o in solvente operando in bagno a ultrasuoni [9] o con sistemi a microonde [10]. Oltre a una maggiore resa, queste tecniche permettono in genere di operare con minori quantità di solvente, a temperature più basse o in tempi più brevi, consentendo il recupero anche di molecole termosensibili.

Un metodo estrattivo "naturale" consiste nell'impiego di processi fermentativi o enzimatici, utilizzando enzimi quali cellulasi, amilasi o pectinasi. Ad esempio, l'indaco può essere estratto dalle foglie della pianta omonima in bagno di fermentazione usando l'enzima beta-glucosidasi, in 10-15 ore. Le tempistiche elevate, il dover operare in condizioni di pH e temperature fisiologiche e la formazione di una elevata massa di scarto sono i limiti di questa tecnica. Anche l'utilizzo di fluidi supercritici (SFE), tipicamente CO_2 , può migliorare rese e tempistiche di estrazione, permettendo al contempo il recupero del mezzo estrattivo e la minimizzazione dello scarto generato. Questa tecnica è molto promettente nell'ottica della *green chemistry*, è però limitata all'estrazione delle componenti non polari e i costi operativi possono essere ancora elevati. Il solvente in assoluto più ecocompatibile, l'acqua, può essere utilizzato come mezzo di estrazione nel suo stato subcritico (SWE). Caratteristica peculiare dell'acqua in queste condizioni è la netta diminuzione di polarità all'aumentare della temperatura, il che induce un comportamento simile a quello di alcuni solventi organici. Questa metodologia porta a tempistiche estremamente vantaggiose, tipicamente sotto i 30 minuti. Al contrario però del processo con CO_2 , che opera a 32-49 °C, richiede temperature in un intervallo compreso tra 100 e 220 °C, limitando la possibilità di estrazione alle molecole non termosensibili. Antociani e flavonoidi possono, ad esempio, essere estratti a temperature comprese tra 100 e 130 °C [11].

Mordenzatura e tintura

Va prima di tutto ricordata un'importante limitazione applicativa: i coloranti naturali sono in grado di tingere solamente fibre di origine naturale, come cotone, lino, lana o seta, mentre i tentativi di tintura su fibre sintetiche hanno dato risultati poco promettenti o decisamente sconfortanti.

Anche nella tintura di fibre di origine vegetale o animale, i coloranti naturali hanno un comportamento non sostantivo, ossia per legarsi alle fibre necessitano dell'ausilio di sostanze dette mordenti (solitamente sali metallici). I mordenti sono affini sia alle fibre che alle molecole coloranti, fungono da ponte tra di esse e portano in genere alla formazione di



Fig. 6

un precipitato insolubile detto *lake*, che permette di migliorare le solidità ai lavaggi e più raramente anche alla luce [12, 13].

La formazione del complesso tra colorante e mordente spesso comporta una variazione del tono cromatico, più o meno marcata a seconda del mordente impiegato. Questo significa che il medesimo colorante può essere impiegato per ottenere tinte e toni differenti, modulando la tipologia di mordente (Fig. 6). In alcuni casi, anche la variazione del pH del bagno di tintura e mordenzatura può condurre ad effetti diversi, come nel caso dell'estratto di cavolo rosso: in ambiente neutro conferisce una colorazione violetta, in ambiente acido la tinta passa al magenta, mentre in ambiente basico vira sul blu.

Il trattamento di mordenzatura del tessuto può essere effettuato prima della tintura, dopo di essa, oppure in contemporanea. I sali inorganici impiegabili come mordenti sono solfati, nitrati, ossidi, idrossidi e cloruri di diversi metalli, utilizzati in concentrazioni fino a 15 g/l. Da tempo sono stati abbandonati i sali di piombo e cromo. Tra i più noti troviamo l'allume $[(KAl(SO_4)_2 \times 12H_2O)]$, il cui uso come mordente per la lana era già descritto da Plinio il Vecchio, adatto sia per fibre proteiche che cellulosiche, il quale permette di migliorare le solidità sia ad umido che alla luce, ma causa un indurimento della mano, ossia la sensazione del tessuto al tatto. Più costoso ma di migliore efficacia

anche in concentrazioni minori è l'allume acetato. Altri esempi di mordenti inorganici sono il cremor tartaro (bitartrato di potassio) e il solfato di ferro(II). Fino a poco tempo fa trovavano impiego anche i sali di rame, oggi non più utilizzati a causa della loro tossicità ambientale.

Vi sono anche esempi di mordenti organici, come olii vegetali tal quali o derivatizzati e i tannini. Questi ultimi mostrano un eccellente comportamento come mordenti, ma si tratta di molecole spesso a loro volta dotate di un'intensa colorazione dal bruno al blu-viola, il che ne limita l'utilizzo alle tinture in toni scuri.

La tintura avviene sempre in un bagno acquoso, con un rapporto tessuto:acqua che può variare da 1:10 a 1:50. A seconda della tipologia di coloranti, possono essere necessari anche sali, acidi, basi o prodotti tensioattivi di varia natura.

Potenzialità e limiti

Risulta evidente come l'impiego di coloranti naturali nell'industria tessile, a fronte di notevoli potenzialità dal punto di vista sia commerciale che della sostenibilità, mostri però problematiche e limitazioni da non sottovalutare.

La loro derivazione da fonti rinnovabili, la non tossicità e la loro biodegradabilità, permettono senza dubbio un miglioramento nella salvaguardia dell'ambiente e della salute del consumatore. La

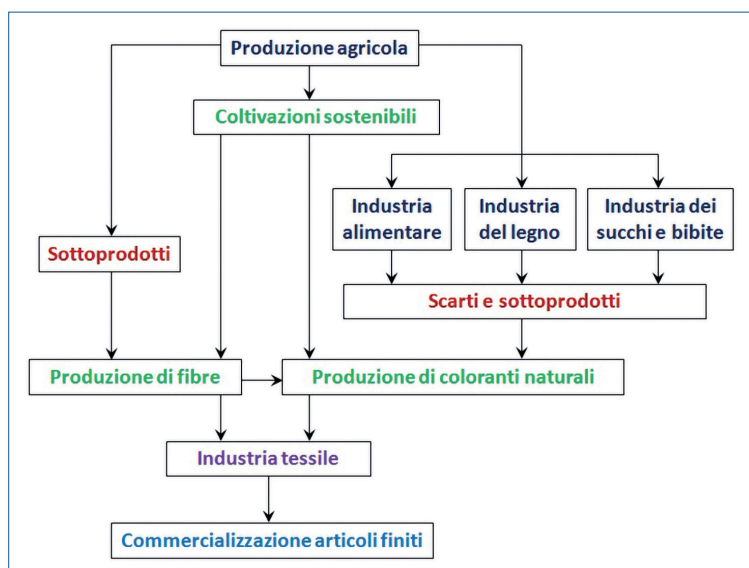
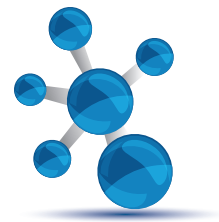


Fig. 7



laboriosa filiera della coltivazione ed estrazione può portare vantaggi dal punto di vista dell'occupazione, legata anche alla territorialità. È possibile pensare ad una filiera produttiva tessile interamente naturale, sia per quanto riguarda i coloranti che i tessuti, impiegando scarti dell'industria alimentare, agricola e del legno [14] (Fig. 7).

Molte delle piante ad uso tintoriale possono essere piantumate anche in ambienti aridi, favorendo la lotta alla desertificazione. Per contro, proprio la diversa localizzazione geografica e la stagionalità delle colture penalizzano la standardizzazione qualitativa dell'estratto finale e quindi una riproducibilità della tinta non paragonabile a quella garantita dai coloranti di sintesi. Rispetto a questi ultimi, i costi di produzione ed estrazione portano a un costo/kg dell'estratto di decine o centinaia di volte superiore, legato anche alla fonte utilizzata (20 €/kg circa per l'estratto di barbabietola rossa, fino a 500 €/kg per robbia o cocciniglia). Si consideri, inoltre, che i coloranti naturali hanno in genere una resa tintoriale inferiore, implicandone l'uso in maggiori quantità.

Sul versante applicativo, i coloranti naturali permettono di ottenere una buona varietà di colori. Variazioni nelle condizioni di tintura (pH) o nel mordente usato sviluppano colorazioni molto diverse tra loro, in toni morbidi o brillanti. L'impiego di opportuni mordenti permette di migliorare la solidità del colore, requisito fondamentale per un articolo tessile. Proprio i mordenti però, impiegati in alte concentrazioni, restano in parte nel bagno di tintura causando potenziali problematiche legate allo smaltimento e alla depurazione delle acque. Anche la presenza del metallo sul tessuto deve essere controllata, in base ai limiti permessi da legislazioni cogenti o requisiti di prodotto. Inoltre, anche con l'utilizzo del mordente, la solidità della tinta potrebbe non essere adeguata agli standard richiesti, e variare quindi in seguito a lavaggi, esposizione alla luce e in generale all'utilizzo.

Conclusioni

L'impiego di coloranti naturali nell'industria tessile è un argomento attuale e di crescente interesse. L'auspicio è che il passaggio alla tintura con coloranti naturali possa portare a una maggiore sostenibilità parallelamente a una riduzione dei consumi di ener-

gia e ausiliari chimici. Ciò richiede un'attenta valutazione di ogni fonte di coloranti naturali e del relativo processo applicativo, necessaria per garantire un elevato standard qualitativo delle tinture. Sono sicuramente richieste ulteriori ricerche per implementare la qualità al livello attualmente fissato dai coloranti sintetici, in particolare per quanto riguarda le solidità.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://www.roadmaptozero.com/>
- [2] <https://icea.bio/certificazioni/non-food/prodotti-tessili-biologici-e-sostenibili/>
- [3] C. Heichert, H. Hartmann, *Z. Naturforsch.*, 2009, **64b**, 747.
- [4] <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/dyes-and-pigments-market>
- [5] S. Mona, M. Yazhini *et al.*, *J. Algal Biomass Utln.*, 2019, **10**(2), 1.
- [6] <http://www.tretile.polimi.it/>
- [7] J. Arora, P. Agarwal, G. Gupta, *Green and Sustainable Chemistry*, 2017, **7**, 35.
- [8] S. Saxena, A.S.M. Raja, *Textile Science and Clothing Technology*, Springer, Hong Kong, 2014, 37.
- [9] H.M. Helmy, *J. Text. Color. Polym. Sci.*, 2020, **17**, 65.
- [10] K. Sinha, S. Chowdhury *et al.*, *Industrial Crops and Products*, 2013, **41**, 165.
- [11] Z.Y. Ju, L.R. Howard, *Journal of Food Science*, 2005, **70**, 270.
- [12] P. Dutta, S. Mahjebin *et al.*, *Materials Today: Proceedings*, 2021, **47**, 2633.
- [13] M. Zarkogianni, E. Mikropoulou *et al.*, *Color. Technol.*, 2010, **127**, 18.
- [14] T. Bechtold, A. Mahmud-Ali, R. Mussak, *Handbook of waste management and co-product recovery*, Elsevier, 2007, 503.

Natural Dyes in the Textile Industry

Replacement of synthetic dyes with dyes from natural sources would seem to be an excellent choice for a greater sustainability in the textile industry. However, performance and application evaluations are necessary, as well as economic ones, before being able to massively introduce natural dyes into industrial practice.



Federico Barbon^{a,b}, Giulia Bragaglia^{a,b}, Marina Franca^{a,b},
Francesco Lambert^{a,b,c}, Chiara Mazzariol^{a,b}, Pietro Ostellari^{a,b},
Francesca Tajolj^{a,b}, Susanna Tinello^{a,b}, Silvia Gross^{a,b,c}

^aDipartimento di Scienze Chimiche

Università degli Studi di Padova

^bINSTM, Consorzio Interuniversitario per la Scienza e Tecnologia dei Materiali, Firenze

^cCentro Interdipartimentale "Levi Cases"

Università degli Studi di Padova

silvia.gross@unipd.it

SINTESI SOSTENIBILI DI MATERIALI INORGANICI A BASSA TEMPERATURA

La sintesi moderna di materiali inorganici nanostrutturati si sta sempre più allineando ai paradigmi della chimica verde, anche per prospettare un reale ed effettivo utilizzo di questi materiali a livello industriale. Catalisi eterogenea, conversione ed immagazzinamento di energia richiedono procedure sintetiche riproducibili, economiche, scalabili, sostenibili. Nel nostro gruppo di chimica umida e colloidali ("Wet Chemistry and Colloids Group") all'Università di Padova abbiamo sviluppato vari metodi da soluzione a basso impatto e bassa temperatura.

Introduzione

Celle a combustibile, fotovoltaico inorganico, catodi per le batterie per la mobilità elettrica, catalisi eterogenea [1], elettronica, ottica, fotonica sono tutte tecnologie abilitanti e strategiche per l'Unione Europea [2] che richiedono materiali funzionali a base inorganica con prestazioni elevate, alte stabilità termica, meccanica, chimica, e che siano possibilmente a basso costo e basati su elementi abbondanti (*earth-abundant*). L'utilizzo di approcci che prevedano condizioni blande di reazione in termini di temperatura e pressione è un ulteriore elemento di scelta per sintesi da scalare a livello industriale, e, in questo contesto, il ricorso a sintesi basate su soluzione è favorito rispetto a sintesi in stato solido. La letteratura scientifica riporta moltissime e variegate procedure sintetiche basate su chimica da soluzione/sospensione (*wet-chemistry*) [3] per la sintesi ecosostenibile di materiali inorganici nanostrutturati [4-6], ma per uno sviluppo realmente industriale di tali materiali è necessario anche contemplare ulteriori "requisiti" sintetici, ovvero:

i. semplicità di implementazione su scala industriale;

- ii. utilizzo di solventi e reagenti abbondanti e non tossici o pericolosi;
- iii. minimizzazione del consumo energetico e della produzione di scarti o sottoprodotti;
- iv. alte rese;
- v. possibilità di controllare struttura cristallina (*i.e.* tipologia di polimorfo), composizione/stechiometria (*e.g.* in caso di materiali drogati).

La scalabilità è una caratteristica che prevede il progressivo aumento del volume di reazione, con conseguente aumento della produzione finale di materiale, ma la relazione tra la scala di laboratorio e quella industriale non è sempre lineare. All'aumentare del volume di reazione, infatti, variano i fenomeni di trasferimenti di massa, di calore, di crescita dei cristalli, ecc., che possono modificare in modo significativo le proprietà finali del materiale.

In questo contesto, nel nostro gruppo di ricerca presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova [7], abbiamo sviluppato, negli ultimi 10 anni, un articolato protocollo di diverse procedure a bassa temperatura ($T < 200$ °C) per la sintesi controllata di varie tipologie di ossidi, solfuri, alogenuri metallici (anche drogati con vari ioni) e di nanoparticelle



	Composto	Approccio sintetico	Temperatura	Applicazione
Ossidi metallici	MFe ₂ O ₄ (M=Zn, Co, Ni, Mn, Ca, Li)	idrotermale	135 °C	proprietà magnetiche e catalitiche
	MFe ₂ O ₄ (M=Zn, Co, Ni, Mn, Fe)	idrotermale + miniemulsione	180 °C	ossidazione di stirene
	CuMnO ₂	idrotermale	150 °C	nessuna proprietà testata
	ZnO: M (M=Co, Mn, Er, Eu)	miniemulsione	RT	bioimaging ottico
	ZnO	idrotermale	135 °C	sensori (H ₂ S)
	ZnO	nucleazione e crescita	RT	-
	ZnO	biogenica	< 100 °C	proprietà antimicrobiche
	MoO ₃	miniemulsione	RT	-
	CeO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃	idrotermale	RT	supporto per catalizzatori
	Au/TiO ₂	miniemulsione	RT	ossidazione di propanolo
CaMoO ₄	miniemulsione, microfluidica	RT	uso come fosfori	
Solfuri metallici	ZnS	miniemulsione	RT	fotocatalisi
	ZnS, CuS, PbS	precipitazione a bassa temp.	0 °C	fotocatalisi
	Ag ₂ S	idrotermale	135 °C	fotocatalisi
	ZnS	idrotermale	135 °C	fotocatalisi
	ZnS: M (M=Er, Eu, Sm, Tb)	microfluidica	RT	fotocatalisi/bioimaging ottico
	CuS	nucleazione e crescita	RT	elettroluminescenza
Alogenuri e metalli/leghe	CaF ₂ : M (M=Gd, Sm, Tb)	miniemulsione	RT	bioimaging ottico
	NaYF ₄ : M (M=Yb, Er)	idrotermale	150 °C	up-conversion
	Pt, Pd, Pt/Pd	idrotermale	150 °C	catalisi di abbattimento di gas di scarico
	Pt, Pd, Pt/Pd	microfluidica	RT	catalisi di abbattimento di gas di scarico
	Pt, Pd, Pt/Pd	poliolica	200 °C	catalisi di abbattimento di gas di scarico
	Au, Ag	biogenica	RT	proprietà antimicrobiche

Tab. 1 - Tipologia di materiali inorganici sintetizzati, approccio e temperatura di sintesi, e loro possibili applicazioni

metalliche e in lega (Tab. 1), tutti in fase cristallina. Tra queste sintesi non contempliamo, visto il rilevante utilizzo di solventi organici, un approccio ampiamente utilizzato dal gruppo, e qui di seguito concisamente descritto, ovvero quello basato su uso delle micro- (mE) e miniemulsioni (ME), mediante le quali la sintesi viene confinata all'interno di gocce disperse che agiscono da *nanoreattore* (mE: 5-50 nm; ME: 30-300 nm). Il confinamento delle reazioni all'interno delle gocce delle mE e ME rende tali approcci particolarmente interessanti per conseguire controllo dimensionale, morfologico e composizionale dei sistemi inorganici sintetizzati. Inoltre, tale confinamento spaziale può influenzare i processi di cristallizzazione, permettendo di ottenere a temperatura ambiente la formazione di fasi cristalline normalmente ottenute a temperature

maggiori. Il metodo delle ME è stato studiato da Landfester [8], da Muñoz-Espì [9] e dal nostro gruppo di ricerca [7] per la sintesi di ossidi [10-15], solfuri [16-19], alogenuri [20], idrossidi [21], anche drogati [11, 16, 20, 21], per potenziali applicazioni nel campo del *bioimaging* ottico e della catalisi. Poiché i precursori di materiali inorganici sono tipicamente sali solubili in soluzione acquosa, le sintesi inorganiche vengono effettuate in emulsioni inverse (acqua in olio), con un eccesso di solvente organico apolare rispetto all'acqua (e.g. 3:1 o 4:1 peso/peso). Per tale motivo, tali approcci sintetici, pur essendo metodi non convenzionali che permettono di ottenere materiali cristallini con proprietà controllate a bassa temperatura, non risultano essere sostenibili e non verranno ulteriormente trattati. Maggiori informazioni in *review* più dettagliate [4, 5].

Approcci sintetici e metodologici utilizzati ed ottimizzati dal gruppo

Sintesi idrotermale subcritica

La sintesi idrotermale, così chiamata per il ruolo dell'acqua nei processi geologici di cristallizzazione all'interno della crosta terrestre, ha visto negli ultimi due decenni un crescente interesse come alternativa a bassa temperatura per la sintesi di materiali inorganici [4, 5]. Utilizzata a fini scientifici dalla metà del secolo scorso, è definita come una reazione eterogenea in ambiente acquoso a temperatura oltre il punto di ebollizione e a pressione maggiore di 1 atm [6]. Sebbene sia possibile lavorare anche in condizioni supercritiche, in questo contributo verranno unicamente considerate condizioni di temperatura e pressione sotto il punto critico dell'acqua. Per effettuare una sintesi idrotermale, si utilizzano dispositivi che consentano un controllo indipendente di temperatura e pressione (autoclavi) oppure reattori in cui la temperatura impostata ed il grado di riempimento del contenitore in teflon (*liner*) inserito in una camicia di acciaio a chiusura ermetica, determinano una pressione autogena (in Fig. 1 [22] è possibile osservare degli esempi di bombe idrotermali).

La configurazione così impostata permette di mantenere la fase liquida in equilibrio con la fase gas anche a temperature superiori a 100 °C grazie alla variazione simultanea di temperatura e pressione. Il solvente svolge un ruolo fondamentale in questo approccio in quanto, per via dell'innalzamento contestuale di pressione e temperatura, variano in modo rilevante proprietà quali costante dielettrica, prodotto ionico, densità, viscosità, rendendo così



Fig. 1 - Bombe idrotermali (<https://www.parrinst.com/products/sample-preparation/acid-digestion/>)

possibili processi di solubilizzazione e fenomeni di cristallizzazione in condizioni differenti rispetto a quelli di pressione e temperatura standard.

Come menzionato, di particolare interesse per il loro intrinseco basso impatto ambientale sono le sintesi subcritiche, condotte anche a temperature inferiori a 200 °C e con tempi di reazione e cristallizzazione del prodotto molto limitati (fino ad un'ora per alcuni sistemi) [23, 24], come evidenzia la sintesi di varie ferriti ternarie e quaternarie ($M'M''Fe_2O_4$, $M' = Zn, Mn, Co, Ni$; $M'' = Zn, Co$). Queste sono state ottimizzate dal gruppo di ricerca e hanno fornito materiali cristallini a bassa temperatura e con eccellente controllo della stechiometria [23-27]. Tale metodologia di sintesi è stata poi implementata anche per la preparazione di manganiti [28]. Queste caratteristiche, che portano ad un netto risparmio di energia rispetto alle classiche sintesi a stato solido, insieme all'utilizzo di acqua come solvente e alle alte rese tipicamente ottenute, rendono la sintesi idrotermale una sintesi sostenibile e in linea con i principi della "chimica verde" senza compromissione delle caratteristiche del prodotto finale. Analoghi processi sono stati sviluppati dal gruppo per preparare altri ossidi metallici [29], solfuri [17] e alogenuri [30].

La preparazione di sistemi cristallini tramite sintesi idrotermale risulta estremamente versatile, sia dal punto di vista della natura del materiale (utilizzato per la sintesi di ossidi, fosfati, solfuri, alogenuri, metalli) che del controllo puntuale delle proprietà morfologiche e strutturali. Quest'ultimo punto è di rilevanza fondamentale per diversi tipi di applicazioni ed un esempio paradigmatico è l'ossido di cerio (CeO_2) nanostrutturato [31], in cui la forma (che determina i piani cristallini esposti) ha conseguenze rilevanti, per esempio, nella reazione di catalisi eterogenea alla base dell'abbattimento dei gas di scarico degli autoveicoli. Tramite la sintesi idrotermale è possibile ottenere la cristallizzazione di varie morfologie anisotropiche e non (cubi, bastoncini, ottaedri) e conseguire un controllo sia sulla dimensione (da pochi nanometri fino al micron) sia sulla distribuzione dimensionale e quindi sull'area superficiale specifica. Ciò è possibile tramite l'utilizzo di tensioattivi, agenti direzionali o contro-ioni che orientano la direzione di crescita del cristallo [32, 33].





La sintesi idrotermale si afferma quindi come un metodo sostenibile, versatile, efficiente e facilmente implementabile, permettendo di ottenere materiali cristallini a bassa temperatura e in tempi relativamente brevi (1-72 ore), con rilevante risparmio energetico.

Sintesi microfluidica

L'utilizzo di approcci in flusso per la sintesi di sistemi inorganici e, in particolare, della sintesi microfluidica è un rilevante progresso in ambito di sintesi sostenibili da quando nel 2002 DeMello *et al.* [34] hanno pubblicato il primo lavoro relativo alla sintesi microfluidica di solfuro di cadmio. Considerata l'esigenza crescente di ottimizzare vie sintetiche alternative che prevedano condizioni di reazione sostenibili, in termini di utilizzo di solventi, temperature utilizzate e consumo di materie prime, la microfluidica coniuga gli aspetti ambientali con l'efficienza della sintesi, anche in termini di controllo delle caratteristiche del materiale finale (cristallinità, stechiometria, dimensioni, distribuzione dimensionale, forma) [34-39].

In una sintesi in flusso continuo i reagenti vengono pompati in reattori tubulari di diametro variabile tra le frazioni di mm ed il millimetro, si mescolano in appositi *mixer* e il prodotto viene raccolto all'uscita dal reattore in continuo [38, 39]. La sintesi microfluidica ne è un caso particolare, in cui la reazione viene condotta in canali per i quali il numero di Reynolds associato al flusso sia inferiore a 250 [39], assicurando un regime di flusso laminare, che permette lo scorrimento parallelo dei fluidi, evitando fenomeni di rimescolamento all'indietro (*back mixing*), e favorendo una miscelazione efficace e priva di gradienti dei reagenti per diffusione attraverso l'interfaccia tra i liquidi [39]. Il controllo sul trasferimento di calore e di massa di un reattore microfluidico permette di separare temporalmente, e spazialmente, le fasi di nucleazione e crescita delle particelle, consentendo quindi la sintesi di particelle inorganiche con elevato controllo dimensionale, senza l'utilizzo di additivi e/o tensioattivi [35, 36, 40].

In questo contesto, l'attività del nostro gruppo di ricerca si è concentrata dapprima sulla sintesi microfluidica di nanoparticelle di solfuro di zinco, puro e drogato, per possibili applicazioni nel bioimaging ottico [35, 36], e, in seguito, sulla sintesi di molibdato di calcio (schema del *setup* in Fig. 2) [41].

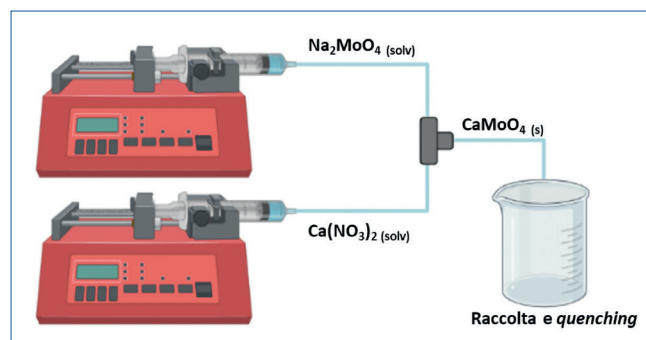


Fig. 2 - Schema del setup microfluidico utilizzato per la sintesi microfluidica di molibdato di calcio

I reattori microfluidici permettono non solo di utilizzare condizioni di reazione blande, ma anche di scalare facilmente i processi attraverso un approccio denominato *numbering up*, ovvero ponendo più microreattori in parallelo, mantenendo le stesse caratteristiche dei prodotti finali [39].

Sintesi biogenica

Negli ultimi anni, sviluppare ed ottimizzare approcci sintetici che rispettino la maggior parte dei principi della *green chemistry* è diventato di fondamentale importanza. In questo contesto si inserisce molto bene la sintesi biogenica, un approccio sintetico che sfrutta la biologia per l'ottenimento di nanomateriali inorganici. Microrganismi, funghi, alghe, enzimi ed estratti di piante, definiti come "agenti biogenici", possono essere, infatti, utilizzati per promuovere la formazione di varie nanoparticelle inorganiche, metalliche e binarie, in maniera più sostenibile rispetto ad approcci sintetici chimici e fisici classici [42, 43]. Nell'ambito della sintesi biogenica, ci sono diversi studi riguardanti soprattutto la sintesi di nanoparticelle metalliche (oro e argento), mediante la riduzione chimica di sali metallici tramite sostanze riducenti presenti nell'agente biogenico. Inoltre, per diversi tipi di ossidi di metalli (e.g. ZnO, Cu_xO, Cu_xS (x=1,2), Fe_xO_y), il cui meccanismo di formazione deve ancora essere chiarito [44], viene ipotizzata un'azione templante ("*scaffolding*") da parte dell'agente biogenico.

Nel nostro gruppo stiamo attualmente investigando la sintesi di microstrutture di ossido di zinco mediata da diverse specie di microalghe (schema riportato in Fig. 3) e la sintesi di nanoparticelle d'argento mediata da estratti di tè. In particolare, le microalghe rive-

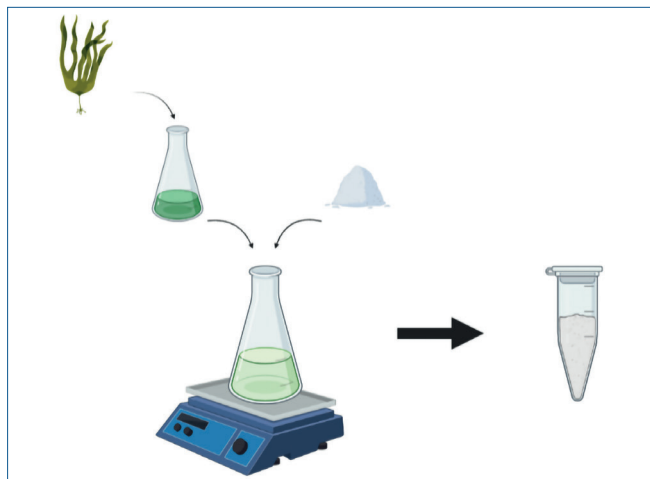


Fig. 3 - Schema della sintesi biogenica assistita da alghe di nanostrutture inorganiche

stono un ruolo importante nella ricerca data la loro ampia gamma di applicazioni nelle biotecnologie, rispondendo ad una prospettiva economica, circolare ed eco-sostenibile [45, 46]. Questo approccio biosintetico sfrutta procedure sostenibili, basate sul non utilizzo di sostanze chimiche tossiche o pericolose, solventi ecocompatibili (acqua), temperatura e pressione ambiente e limitato consumo energetico. Molti aspetti, di natura prevalentemente meccanicistica, devono tuttavia essere ancora chiariti e razionalizzati per poter sfruttare al meglio le potenzialità offerte dalla natura per la biosintesi di nanomateriali con diverse applicazioni in ambito biomedico, antimicrobico, ottico ed elettronico [47].

Deposizione per spray-coating di sospensioni colloidali inorganiche

Le sospensioni ottimizzate con gli approcci precedentemente descritti possono essere utilizzate per la formazione di film sottili inorganici per la fabbricazione di dispositivi finali [48]. Tra le varie tecniche di processamento di film sottili si annoverano *drop casting* [49], *spin coating* [50], *dip coating* [51], Langmuir-Blodgett [52], Doctor-Blade [53], stampa *ink-jet* [54] e *spray coating* [55].

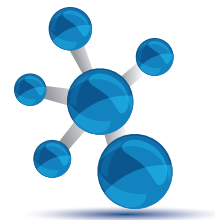
Quest'ultima tecnica possiede elevate potenzialità per lo *scale-up* industriale poiché permette di realizzare film sottili e conformi, con buona riproducibilità, partendo da substrati anche di geometria irregolare, su aree anche molto grandi (m^2) con ridotto consumo di reagenti. In particolare, la qualità del film è correlata alla dimensione della goccia: più piccola è quest'ultima, più elevata sarà la bagnabilità dell'aerosol sulla superficie e migliore sarà la qualità del film ottenuto. Accoppiando un sistema in alta frequenza all'ugello (*spray coating* ultrasonico), è possibile produrre gocce del diametro di qualche micron che, sfruttando un sistema di riscaldamento del campione che consente la rapida evaporazione della goccia trasportata, produce film cristallini di alta qualità. È il caso per esempio dei film di perovskite, un materiale all'avanguardia per la produzione di pannelli fotovoltaici, la cui fabbricazione tramite *spray coating* ha permesso di raggiungere facilmente il 10% di efficienza su celle di 1 cm^2 di area attiva [56]. Allo stesso modo la tecnica è stata adoperata per costruire "vetrate solari" [57], cioè vetri semitrasparenti di Sb_2S_3 in grado di produrre corrente elettrica quando irradiati con efficienze tra il 4% e l'8% al variare dell'illuminazione, garantendo quindi applicabilità anche con tempo nuvoloso. Nel nostro gruppo lo *spray coating* ultrasonico viene attualmente utilizzato per il processamento di strati sottili a base ossidica per dispositivi fotovoltaici (strumento mostrato in Fig. 4).



Fig. 4 - Modello dello *spray coater* ultrasonico in uso nel nostro laboratorio (Nadetch, Spagna)

Sintesi supportate da Design of Experiment (DoE)

Le sintesi descritte sono tipicamente basate su un elevato numero di parametri sperimentali, talvolta anche interdipendenti (e.g. pH, temperatura, natura del solvente e dei reagenti, rapporti molari ecc.) che richiedono un'accurata e sistematica ottimizzazione. Per ridurre tempi e risorse (in termini energetici e di materie prime) di tale ottimizzazione, il gruppo di ricerca si sta orientando verso un approccio razionale supportato dal *Design*



of Experiment (DoE). Il DoE [58-60] è un approccio statistico multivariato che mira a ottimizzare e minimizzare il numero di esperimenti, a identificare gli effetti dei parametri investigati sui risultati e a prevedere la risposta che si otterrebbe anche in condizioni sperimentali non testate ma che rientrano nel dominio dei parametri sperimentali esplorati [58]. La prima concettualizzazione del DoE è stata introdotta da Fisher nel 1935 [61]. Attualmente, l'implementazione a livello industriale del DoE per l'ottimizzazione dei diversi processi industriali si sta diffondendo rapidamente. L'utilizzo del DoE nel campo della sintesi di materiali inorganici è potenzialmente molto vantaggioso, poiché permette di esplorare lo "spazio dei parametri" di un processo per ottimizzare il risultato desiderato di una reazione chimica, che è tipicamente il risultato di più condizioni di reazione (fattori). Il vantaggio di applicare il DoE alla sintesi inorganica sta anche nella possibilità di valutare l'effetto sinergico di diversi parametri sul risultato finale ottenuto, opzione che non sarebbe possibile con un approccio OVAT (*one-variable-at-a-time*) [58], ovvero esplorando in modo sistematico la variazione di un parametro sperimentale alla volta. Il DoE consente di avere una panoramica più completa delle condizioni di reazione e permette di studiare le interazioni sinergiche e antagoniste dei parametri studiati, con un numero ottimizzato (e limitato) di esperimenti, riducendo così i costi, il tempo e gli sforzi, e focalizzandosi solo sull'aumento della resa del prodotto in termini di sostenibilità (sia ambientale che economica) ed efficienza.

Conclusioni

In questi ultimi dieci anni il gruppo di ricerca ha sviluppato un articolato e diversificato "toolbox" costituito da vari approcci sintetici accomunati dal ricorso a basse temperature di esercizio e basso impatto ambientale, riproducibili, ad alte rese ed in generale scalabili. Gli approcci di sintesi, usati singolarmente o in modo combinato (e.g. miniemulsione e idrotermale) e supportati dal metodo DoE, hanno consentito di ottenere un'ampia varietà di materiali cristallini inorganici, in conformità con i principi della chimica verde e con interessanti prospettive di sviluppo anche in applicazioni industriali.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Kloo, *Dalt. Trans.*, 2014, **43**, 14924.
- [2] European Commission, Critical Raw Materials for Strategic Technologies and Sectors in the EU - A Foresight Study, 2020.
- [3] Special Issue "Advances in Functional Inorganic Materials Prepared by Wet Chemical Methods," *Crystals*, 2021.
- [4] S. Diodati, P. Dolcet *et al.*, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 11449.
- [5] I. Bretos, S. Diodati *et al.*, *Chem. - A Eur. J.*, 2020, **26**, 9157.
- [6] R.I. Walton, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, **31**, 230.
- [7] "Wet Chemistry and Colloids Group, Università degli Studi di Padova, Italia," can be found under <http://www.disc.chimica.unipd.it/silvia.gross/>
- [8] "Max-Planck-Institut für Polymer Research, Mainz, Germania," can be found under <https://www.mpip-mainz.mpg.de/en/landfester>
- [9] "Laboratory of Colloidal Methods for Multifunctional Materials (CM3-Lab), Universitat de Valencia, Spagna," can be found under https://www.uv.es/muesra/Rafael_MunozEspinoza.wiki
- [10] P. Dolcet, M. Casarin *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 1620.
- [11] P. Dolcet, F. Latini *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, **2013**, 2291.
- [12] M. Hajir, P. Dolcet *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 5622.
- [13] R. Muñoz-Espinoza, P. Dolcet *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**, 4292.
- [14] A. Antonello, G. Jakob *et al.*, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 985.
- [15] A. Antonello, C. Benedetti *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 23174.
- [16] P. Dolcet, C. Maurizio *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **2015**, 706.
- [17] N. Dengo, A.F. De Fazio *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 13104.
- [18] A.F. De Fazio, G. Morgese *et al.*, *Langmuir*, 2018, **34**, 11534.
- [19] J. Munaro, P. Dolcet *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, **514**, 145856.
- [20] P. Dolcet, A. Mambrini *et al.*, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 16302.

- [21] E. Butturini, P. Dolcet *et al.*, *J. Mater. Chem. B*, 2014, **2**, 6639.
- [22] <https://www.parrinst.com/products/sample-preparation/acid-digestion/>
- [23] S. Diodati, L. Pandolfo *et al.*, *Nano Res.*, 2014, **7**, 1027.
- [24] S. Diodati, R.I. Walton *et al.*, *Inorg. Chem. Front.*, 2020, **7**, 3282.
- [25] M. Bastianello, S. Gross, M.T. Elm, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 33282.
- [26] M. Bastianello, S. Diodati *et al.*, *CrystEngComm*, 2019, **21**, 6801.
- [27] P. Dolcet, S. Diodati *et al.*, *Green Chem.*, 2018, **20**, 2257.
- [28] A. Minelli, P. Dolcet *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 3359.
- [29] S. Diodati, J. Hennemann *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, **2019**, 837.
- [30] N. Janssen, S. Diodati *et al.*, *Chem. - A Eur. J.*, 2019, **25**, 13624.
- [31] A. Trovarelli, J. Llorca, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 4716.
- [32] Q. Wu, F. Zhang *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 17076.
- [33] Y. Li, X.-Y. Yang *et al.*, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 2012, **37**, 1.
- [34] J.B. Edel, R. Fortt *et al.*, *Chem. Commun.*, 2002, **2**, 1136.
- [35] N. Dengo, A. Faresin *et al.*, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 8707.
- [36] F. Tajoli, N. Dengo *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 44074.
- [37] A.M. Nightingale, J.C. DeMello, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 8454.
- [38] J.C. DeMello, A. DeMello, *Lab Chip*, 2004, **4**, 11.
- [39] K.S. Elvira, X.C.I Solvas *et al.*, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 905.
- [40] Y. Song, J. Hormes, C.S.S.R. Kumar, *Small*, 2008, **4**, 698.
- [41] P. Ostellari, Tesi Di Laurea Magistrale in Chimica, Università degli Studi di Padova, 2021.
- [42] P. Khanna, A. Kaur, D. Goyal, *J. Microbiol. Methods*, 2019, **163**, 105656.
- [43] S. Azizi, M.B. Ahmad *et al.*, *Mater. Lett.*, 2014, **116**, 275.
- [44] S.A. Dahoumane, M. Mechouet *et al.*, *Green Chem.*, 2017, **19**, 552.
- [45] T.M. Mata, A.A. Martins, N.S. Caetano, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2010, **14**, 217.
- [46] G. Perin, A. Bellan *et al.*, *Physiol. Plant.*, 2019, **166**, 380.
- [47] M. Ebadi, M.R. Zolfaghari *et al.*, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 23508.
- [48] M. Eslamian, *Nano-Micro Lett.*, 2016, **9**, 3.
- [49] M. Eslamian, F. Zabihi, *Nanoscale Res. Lett.*, 2015, **10**, 462.
- [50] R. Nisticò, D. Scalapone, G. Magnacca, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2017, **248**, 18.
- [51] S. H. Chaki, K.S. Mahato *et al.*, *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, 2017, **2**, 215.
- [52] H. Tachibana, Y. Yamanaka *et al.*, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 854.
- [53] Z. Yang, C.-C. Chueh *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 2015, **5**, 1500328.
- [54] J. Jang, H. Kang *et al.*, *Adv. Electron. Mater.*, 2015, **1**, 1500086.
- [55] G. Popa, F. Boulmedais *et al.*, *ACS Nano*, 2010, **4**, 4792.
- [56] Y.-T. Yu, S.-H. Yang *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, **4**, 5466.
- [57] J.S. Eensalu, A. Katerski *et al.*, *J. Nanotechnol.*, 2019, **10**, 2396.
- [58] B. Benedetti, V. Caponigro, F. Ardini, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2020, 1.
- [59] R. Leardi, *Anal. Chim. Acta*, 2009, **652**, 161.
- [60] D.E. Fitzpatrick, S.V. Ley, *Tetrahedron*, 2018, **74**, 3087.
- [61] R.A. Fisher, *Nature*, 1936, **137**, 252.

Sustainable Synthesis of Inorganic Materials at Low Temperature

Modern inorganic nanostructured materials synthesis is rapidly aligning to the paradigms of green chemistry, also to widen the industrial application of these materials. Energy conversion and storage, heterogeneous catalysis and further technologies require robust, reproducible, cost-effective, sustainable and up-scalable synthetic routes. In our “Wet Chemistry and Colloids Group” at University of Padova we have implemented a synthetic toolbox of wet chemistry routes at low temperature.



PURIFICARE L'ACQUA CON SISTEMI INTEGRATI SOSTENIBILI

Verranno studiati sistemi integrati monostadio di micro, ultra e nano filtrazione per la purificazione dell'acqua da microorganismi patogeni e antibiotico resistenti (AMR) e da inquinanti emergenti (CECs). Il prototipo sviluppato dovrà combinare capacità di pre-concentrazione, senza creazione di incrostazioni (antifouling), elevata efficienza filtrante, sicurezza, economicità e nessuna produzione di reflui. L'acqua trattata dovrà essere pronta per il riutilizzo e alcuni dei materiali usati nel prototipo deriveranno da scarti di produzione delle membrane, in linea con i principi di economia circolare.

Introduzione

Le attività antropiche e l'approccio lineare nella gestione delle risorse idriche ne hanno causato il progressivo deterioramento, riducendone la disponibilità per ragioni sia di tipo qualitativo che quantitativo. Il problema diventa ancora più rilevante in conseguenza degli effetti dei cambi climatici.

Considerando le conseguenze negative della crisi idrica, anche a livello geopolitico, i Paesi di tutto il mondo hanno cercato di far fronte a questo problema implementando piani di gestione dell'acqua sostenibili e cercando fonti di approvvigionamento idrico alternative [1]. È chiaro da alcuni anni che serve un cambio di paradigma nella gestione delle risorse idriche ed anche in questo ambito si è iniziato a ragionare in termini di economia circolare.

L'acqua in natura è già di per sé parte di un ciclo ed è determinante per la sostenibilità che si riescano ad integrare al suo interno le attività antropiche, con l'obiettivo di mantenere il più possibile inalterate le risorse disponibili sia qualitativamente che quantitativamente. Non si può pensare di aumentare lo sfruttamento di fonti primarie di alto livello qualitativo (in particolare sorgenti e acque sotterranee). Il primo passaggio per ridurre l'impatto delle attività antropiche dovrebbe essere la razionaliz-

zazione dei consumi, passando attraverso l'ottimizzazione dei processi che utilizzano l'acqua, per ridurre le necessità di prelievo. D'altro canto, è necessario pensare all'ottimizzazione dei trattamenti delle acque dopo il loro utilizzo per poterne progettare il riuso, considerando la possibilità di diversi livelli di trattamento e diverse "tipologie" di acqua, in funzione delle caratteristiche necessarie per il riutilizzo ipotizzato. Non più un'acqua per tutti gli usi ma un'acqua trattata in funzione della destinazione d'uso, secondo un approccio *fit for purpose*, cioè adattato allo scopo [2]. Il riutilizzo dell'acqua significa trattare l'acqua che è stata precedentemente usata a una qualità accettabile per il riutilizzo previsto, ponendo al contempo il minimo rischio per l'utente [3]. Tra i possibili esempi di riutilizzo di acqua trattata si possono citare: lo scopo irriguo, l'uso come acqua di scarico dei servizi igienici o per la produzione di cemento. Questa acqua viene trattata per raggiungere una qualità molto inferiore a quella richiesta per l'acqua potabile, pur rimanendo completamente sicura.

La motivazione di produrre acqua adatta allo scopo è principalmente dovuta al costo molto elevato del trattamento dell'acqua a una qualità accettabile come acqua potabile, se poi non verrà usata come tale.

Questo approccio richiede uno sforzo dal punto di vista normativo per definire tipologie di uso e relativi parametri, ma anche uno sforzo di tipo tecnologico per lo sviluppo di sistemi di trattamento sufficientemente flessibili per adattarsi alle necessità dei diversi contesti.

Non si può comunque prescindere da parametri di qualità minimi di base che forniscano un'acqua di partenza da raffinare poi opportunamente mediante i cosiddetti trattamenti terziari.

Qualunque sia l'utilizzo dell'acqua, bisogna garantirne la sicurezza e, negli ultimi anni, lo sviluppo dei metodi di analisi ha messo in luce la presenza di una molteplicità di sostanze, principalmente di origine antropica, a concentrazioni molto basse (parti per milione o addirittura parti per trilione) rispetto alle quali ci si è posti il problema della loro possibile minaccia per gli equilibri degli ecosistemi e per la salute umana. Stiamo parlando degli inquinanti emergenti (*Contaminants of Emerging Concern*, CECs), non ancora normati ma sempre più seguiti a livello di monitoraggio, in tutto il mondo [4]. La preoccupazione relativa ai CECs nelle acque deriva dalle conoscenze ancora piuttosto limitate sul loro destino ambientale, la loro pericolosità per la salute umana e degli ecosistemi, le loro trasformazioni e la tossicità dei loro prodotti di trasformazione. I CECs includono un ampio spettro di sostanze chimiche, tra le quali prodotti farmaceutici (antibiotici, antinfiammatori, antidepressivi, antiepilettici, antipertensivi etc.), prodotti per la cura della persona, ormoni, additivi alimentari, pesticidi e coloranti, tra i più rilevanti [5-7]. A causa delle loro caratteristiche chimiche e della limitata biodegradabilità, i CECs non vengono completamente eliminati negli impianti di trattamento delle acque di scarico e vengono rilevati nei loro effluenti. La pericolosità ambientale non è legata ovviamente alla concentrazione quanto piuttosto ad una loro continua immissione nell'ambiente, al possibile bio-accumulo e bio-magnificazione nella catena alimentare, nonché alla loro attività biologica, spesso elevata [8, 9].

Attività di ricerca

Nell'ambito del piano ERA-Net Cofund AquaticPollutants, le tre iniziative congiunte di program-

ma [*Joint Programming Initiatives* (JPI)] sull'acqua, gli oceani e la resistenza antimicrobica [*Water, Oceans and Antimicrobial Resistance* (AMR)] hanno collaborato per implementare un programma transnazionale per finanziare progetti di ricerca innovativi sui rischi per la salute umana e l'ambiente posti da inquinanti e agenti patogeni presenti nelle risorse idriche, con particolare riferimento al trattamento di inquinanti emergenti, patogeni e batteri resistenti agli attacchi dei comuni agenti antimicrobici. Nel 2020 le sinergie proposte tra enti di ricerca e aziende hanno portato al finanziamento di 18 progetti, coinvolgenti 22 Paesi, per un totale di 20 milioni di euro investiti.

L'obiettivo principale di tale programma consiste nel supportare approcci integrati e comuni ad aziende ed enti di ricerca per la gestione dei rischi coinvolgenti la contaminazione di tutti i bacini idrici (fiumi, mari e oceani) anche solo potenzialmente coinvolti nel problema e gli studi proposti hanno lo scopo di descrivere le trasformazioni degli inquinanti e dei patogeni che entrano nel ciclo dell'acqua, i loro effetti a causa del loro accumulo nella catena alimentare, l'analisi della loro diffusione, la verifica della loro resistenza ai trattamenti e lo sviluppo di strategie e tecnologie per ridurre la quantità. Oltre a questi, il progetto si propone di sviluppare metodologie e strumenti innovativi per supportare i decisori politici nello sviluppo di politiche efficaci e regolamentazioni efficienti riguardanti la cura della qualità dell'acqua.

Le tematiche evidenziate dal programma transnazionale riguardano tre azioni:

- 1) seguire il comportamento nell'ambiente di CECs, agenti patogeni e batteri resistenti agli agenti antimicrobici negli ecosistemi acquatici, determinandone le origini, gli accumuli e la diffusione e sviluppando strumenti e soluzioni digitali per comprendere e predire il loro comportamento e le loro interazioni reciproche;
- 2) valutare il rischio e gestire CECs, agenti patogeni e batteri resistenti agli agenti antimicrobici presenti negli ecosistemi acquatici caratterizzando i tipi di esposizione e gli effetti sugli ecosistemi acquatici e sulla salute umana, sviluppando procedure di valutazione e gestione dei rischi derivati, sviluppare tecniche e strategie

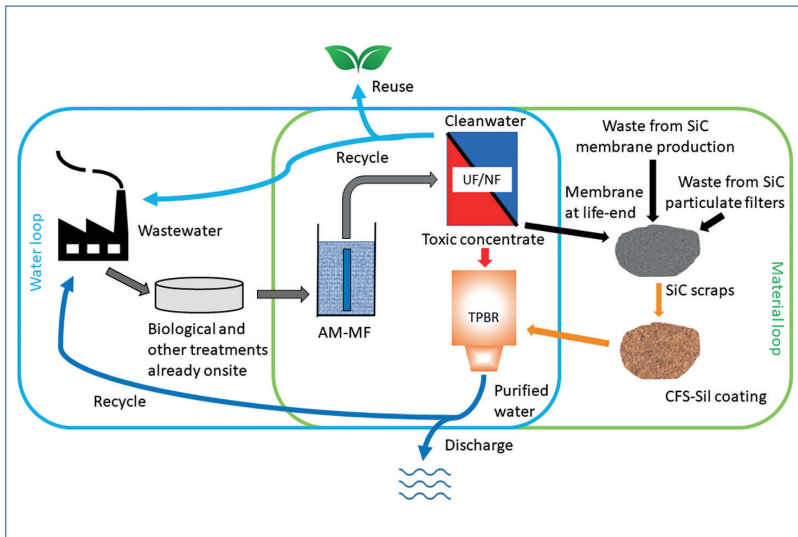
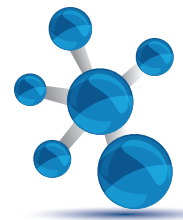


Fig. 1 - Il progetto in un'immagine. Il ciclo verde identifica il ciclo dei materiali utilizzati a partire dagli scarti di produzione delle membrane di carburo di silicio fino alla costituzione del prototipo in cui si integrano i processi di ultra/nanofiltrazione, di microfiltrazione e di termocatalisi. Il ciclo blu identifica il ciclo delle acque reflue trattate nel prototipo

per monitorare i batteri che possano diventare potenzialmente resistenti;

- 3) intraprendere azioni e strategie per ridurre CECs, agenti patogeni e batteri resistenti negli ecosistemi acquatici per ridurre la produzione alla fonte e per prevenirne la diffusione.

Il progetto NanoTheCAba, riassunto schematicamente in Fig. 1, riguarda la preconcentrazione di CECs e batteri resistenti agli agenti antimicrobici tramite processi di ultra-nanofiltrazione e abbattimento che utilizzano nanopolveri termocatalitiche perseguendo soluzioni di economia circolare, e si sviluppa proprio nell'ambito della terza azione (*Taking Actions*). I processi di membrana presentano il grosso vantaggio di non prevedere l'introduzione di reagenti nell'ambiente, aspetto non trascurabile, soprattutto quando si vogliono eliminare inquinanti presenti a livello di ultratracce. D'altro lato questi trattamenti generano un retentato in cui si concentrano le specie indesiderate (inquinanti e patogeni) che deve essere successivamente trattato in modo opportuno. Integrare nelle membrane delle sostanze con proprietà termocatalitiche [10, 11] significa poter intervenire sulle caratteristiche del retentato sempre evitando il consumo di reagenti chimici. La stabilità delle membrane termocatalitiche, meno soggette anche a fenomeni di incrostazione, ne

permette infatti un utilizzo prolungato, poiché di fatto diventano autopulenti [12-15].

In sintesi, il progetto ha lo scopo di produrre il prototipo di un apparato, efficiente dal punto di vista di consumo di risorse e di energia, che integra una membrana ultrastabile di carburo di silicio (SiC) per la preconcentrazione di CECs dalle acque contaminate tramite ultra e nanofiltrazione, un reattore termocatalitico per la generazione di radicali capaci di abbattere CECs e residui di batteri resistenti tramite processi di ossidazione avanzata e una membrana antimicrobica per microfiltrazione. Per impaccare il reattore si intende utilizzare scarti di produzione delle membrane di SiC che saranno utilizzati come supporto di nanopolveri di perovskite

termocatalitica [11, 16], la cui azione permetterà il completo abbattimento di CECs e agenti patogeni resistenti a basse temperature senza uso di prodotti chimici e/o fonti di irraggiamento. La membrana per microfiltrazione, infine, rimuoverà i solidi sospesi e sarà funzionalizzata con nanoparticelle di titania/silice per inattivare i batteri. La membrana per ultra e nanofiltrazione avrà il compito di separare il permeato pulito dal concentrato tossico mentre il reattore purifica nello stesso tempo il flusso di retentato ed evita lo scarico dei contaminanti in fiumi e oceani. Ognuna delle tre componenti del prototipo dovrà essere ottimizzata per permettere anche l'utilizzo di una singola componente, oltre che l'integrazione con le altre. Il sistema integrato dovrà essere compatto, facilmente scalabile e facilmente integrabile in impianti di purificazione di acque di tintoria, ospedali, acquacoltura, e altri tipi di impianti, garantendo un'operatività sicura ed efficiente.

La realizzazione del progetto vede la partecipazione di diverse unità di ricerca sia accademica sia industriale:

- i) il Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Torino (coordinatore del progetto) si occupa della caratterizzazione chimico-fisica dei materiali, della definizione dei meccanismi di

reazione, della valutazione dell'attività del termocatalizzatore tal quale e supportato, nonché della disseminazione e utilizzo dei risultati;

- ii) l'Istituto per i Materiali Nanostrutturati del CNR di Palermo si occupa della sintesi delle nanopolveri di perovskite tramite combustione sol-gel, della loro caratterizzazione dal punto di vista strutturale, e dello scale up del processo di sintesi;
- iii) l'Università di Aalborg in Danimarca, segue il processo di costruzione e integrazione dei componenti nel prototipo finale;
- iv) l'azienda danese LiqTech Ceramics A/S fornisce i supporti (membrane e scarti) di carburo di silicio per la funzionalizzazione con nanopolveri termocatalitiche e nanoparticelle ossidiche per l'inattivazione dei batteri e testa il processo sonochimico (studiato e messo a punto dall'Università di Bar-Ilan in Israele) per integrarlo nell'impianto di produzione delle membrane;
- v) CeNTI, il Centro per la nanotecnologia e i materiali smart, in Portogallo, cura il processo di inattivazione dei batteri resistenti agli antimicrobici preparando membrane in cui le nanoparticelle ossidiche di titania/silice sono supportate tramite *spray coating* sui supporti di carburo di silicio.

Il consorzio conta inoltre sull'azienda italiana Project-Hub, consulente nella gestione del progetto, e su quattro partner associati: MICAMO Srl, Fonte Nuova Srl e Società Agricola San Biagio in Italia e sulla spagnola Aquanex per la fornitura di acque di provenienza diversa per testare il prototipo.

Questo progetto è appena iniziato (1° settembre 2021), avrà la durata di tre anni e le attività sono suddivise in cinque blocchi:

- 1) sviluppo di membrane per ultra e nanofiltrazione e del reattore termocatalitico. Il reattore sarà progettato seguendo i principi dell'economia circolare, grazie al riciclo degli scarti della fabbricazione delle membrane di carburo di silicio e all'imple-



Fig. 3 - L'apparato sonochimico utilizzato per impiantare nanopolveri perovskitiche sui supporti di carburo di silicio

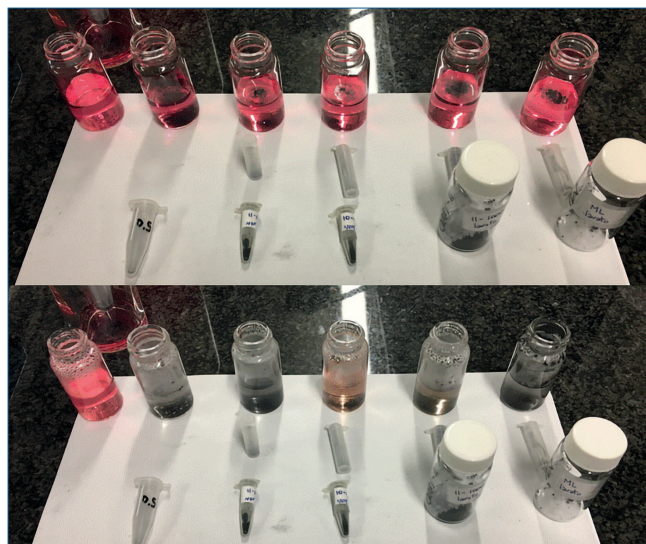
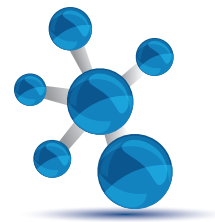


Fig. 2 - Effetto termocatalitico di diversi tipi di nanopolveri perovskitiche sull'abbattimento del colorante metilarancio: in alto la soluzione di riferimento senza aggiunta di termocatalizzatore (a sinistra) e cinque diverse sospensioni di perovskite a composizione diversa, in basso la soluzione di riferimento senza aggiunta di termocatalizzatore (a sinistra) e le sospensioni dopo trattamento di qualche minuto a circa 80 °C su piastra riscaldante

mentazione di un termocatalizzatore supportato attivabile a basse temperature per il rilascio di radicali attivi nell'abbattimento dei contaminanti e degli agenti patogeni;

- 2) sintesi di nanopolveri termocatalitiche a base di perovskite e nanoparticelle antimicrobiche di titania/silice per la funzionalizzazione di supporti da utilizzare per la filtrazione e per promuovere l'abbattimento dei contaminanti e l'inattivazione dei batteri. In Fig. 2 è riportata, a titolo di esempio di degradazione termocatalitica, la decolorazione di una soluzione di metilarancio in presenza di diversi tipi di nanopolveri perovskitiche;
- 3) studio di metodiche per il rivestimento di nanopolveri e nanoparticelle su supporti a base di carburo di silicio. In particolare ci si propone di sviluppare metodi sonochimici per immobilizzare le nanopolveri di perovskite (Fig. 3) e tecniche di *spray coating*



per le nanoparticelle ossidiche. La metodologia sonochimica è stata recentemente selezionata dalla IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemists) come una delle dieci tecnologie più promettenti del 2021 [17] e sarà sviluppata in collaborazione con l'Università di Bar-Ilan in Israele, che è stata individuata come subcontractor dal consorzio;

- 4) test e validazione del sistema integrato su una apparecchiatura sviluppata su scala di laboratorio per testare campioni di acque reflue opportunamente preparate con diverse tipologie di inquinanti chimici e microbici. Successivamente, sulla base dei risultati ottenuti in laboratorio, verrà installato un prototipo di scala pilota che verrà testato con acque reali derivanti da impianti di partner associati al progetto (un'industria tessile, un'industria di prodotti ittici, una conceria e un ospedale);
- 5) infine, verrà effettuata la disseminazione e l'implementazione dei risultati del progetto.

Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare la Commissione Europea e FCT (Portogallo), IFD (Danimarca), MUR (Italia) per il finanziamento nell'ambito del consorzio collaborativo internazionale NanoTheC-Aba finanziato nell'ambito della Joint call 2020 AquaticPollutants di AquaticPollutants ERA-NET Co-fund (GA N° 869178). Questo ERA-NET è parte integrante delle attività sviluppate dalle JPI Water, Oceans e AMR.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Eslamian, *Urban Water Reuse Handbook*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2016.
- [2] G. Chhipi-Shresth, K. Hewage, R. Sadiq, *Science of the Total Environment*, 2017, **607**, 600.
- [3] A. Angelakis, P. Gikas, *Water Util. J.*, 2014, **8**, 67.
- [4] V. Dulio, B. van Bavel *et al.*, *Environ. Sci. Eur.*, 2018, **30**, 5.
- [5] T. Nawaz, S. Sengupta, *Contaminants of Emerging Concern: Occurrence, Fate, and Remediation*, Elsevier Inc., 2018.
- [6] S. Sauv e, M. Desrosiers, *Chem. Cent. J.*, 2014, **8**, 1.
- [7] W.W.P. Lai, Y.C. Lin *et al.*, *Emerg. Contam.*, 2016, **2**, 135.
- [8] K.M. Blum, S.H. Norström *et al.*, *Chemosphere*, 2017, **176**, 175.
- [9] Q. Bu, X. Shi *et al.*, *Emerg. Contam.*, 2016, **2**, 145.
- [10] F. Deganello, M.L. Testa *et al.*, *J. Mater. Chem., A*, 2014, **2**, 8438.
- [11] M.L. Tummino, E. Laurenti *et al.*, *Appl. Cat. B: Environ.*, 2017, **207**, 174.
- [12] E. Eray, V. Boffa *et al.*, *Journal of Membrane Science*, 2020, **606**, 118080.
- [13] M. Facciotti, V. Boffa *et al.*, *Ceramics International*, 2014, **40**, 327.
- [14] X.Z. Ma, K. Janowska, V. Boffa, D. Fabbri, G. Magnacca, P. Calza, Y.Z. Yue, *Nanomaterials*, 2019, **9**, 1368.
- [15] K. Janowska, V. Boffa *et al.*, *npj Clean Water*, 2020, **3**, 34.
- [16] <https://liqtech.com/corporate/innovation/nanoperwater/>
- [17] <https://iupac.org/iupac-announces-the-2021-top-ten-emerging-technologies-in-chemistry/>

Water Purification with Sustainable Integrated Systems

One step water treatment prototype system that combines pre-concentration, antifouling, high filtration efficiency, CECs abatement, operation safety, simplicity, cost effectiveness and without consumption or waste of natural resources, will be developed. The following aspects will be investigated: A) Generation of membranes for AMR pathogens abatement, by using antibacterial nanoparticles immobilized on SiC flat membrane; B) Packed bed reactor exploiting beads produced by SiC-based membranes scraps and functionalized with thermocatalytic perovskite-based nanopowder. The system aims at providing abatement (>99%) of the largest spectrum of CECs and AMR-pathogens, and the complete reuse of process effluents. This will benefit people at large providing a measurable positive impact on society and health.



Luca Bernardi^a, Armando Carlone^b, Francesco Fini^c

^aDipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”
e INSTM RU Bologna, Alma Mater Studiorum - Università di Bologna
luca.bernardi2@unibo.it

^bDipartimento di Scienze Fisiche e Chimiche, Università degli Studi dell’Aquila
armando.carlone@univaq.it

^cDipartimento di Scienze della Vita, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia
francesco.fini@unimore.it

IMPATTO DELL’ORGANOCATALISI ASIMMETRICA IN CHIMICA FINE PER UNO SVILUPPO SOSTENIBILE

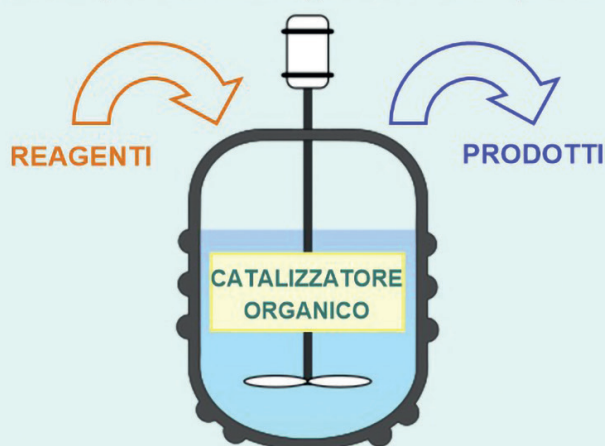
Il Premio Nobel per la chimica del 2021 è stato assegnato a B. List e D.W.C. MacMillan per lo sviluppo dell’organocatalisi asimmetrica, ovvero l’utilizzo di molecole organiche a basso peso molecolare come catalizzatori per reazioni asimmetriche. Questo breve articolo riporta una prospettiva sulle potenzialità di questa metodologia in ambiti produttivi.

ORGANOCATALISI ASIMMETRICA:

-catalisi sostenibile basata su molecole organiche derivanti dal pool naturale

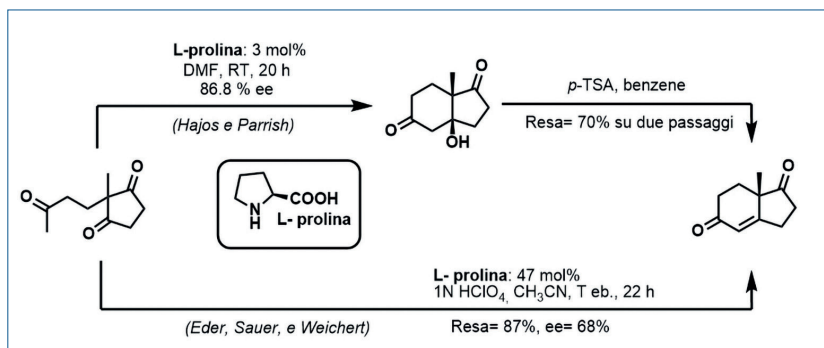
-condizioni di reazione blande, semplicità operativa

-facilità di scale up ed economicità: applicazioni in ambito produttivo

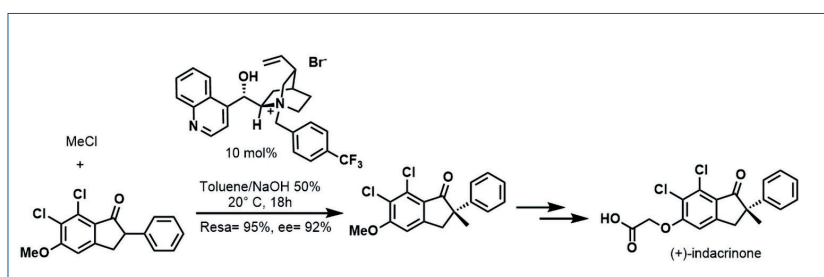


Il 6 ottobre 2021 l’Accademia delle Scienze Svedese ha insignito del premio Nobel per la Chimica Benjamin List e David W.C. MacMillan, per lo sviluppo dell’organocatalisi asimmetrica [1]. En-

trambi hanno contribuito in maniera fondamentale alla definizione del terzo pilastro della catalisi asimmetrica, l’*organocatalisi*, in aggiunta agli esistenti capisaldi della catalisi metallica ed enzimatica. Infatti, nonostante l’utilizzo di molecole organiche come catalizzatori per reazioni asimmetriche fosse già sporadicamente presente nella letteratura scientifica, è possibile affermare come siano stati i due contributi chiave apparsi nel *Journal of the American Chemical Society* nel 2000 ad opera di List (assieme al compianto Barbas) [2] e MacMillan [3] ad avere concettualizzato e definito questa metodologia come campo di ricerca a sé stante. In retrospettiva, alcune delle frasi presenti in questi due contributi appaiono sorprendentemente “profetiche”, a partire dall’introduzione del nome stesso “*organocatalysis*” e dell’anticipazione del suo potenziale, legato alla generalità dei modi di attivazione dei substrati (catalisi via enammina e ione imminio) proposti



Schema 1 - Reazioni di anellazione di Robinson catalizzate da L-prolina. ee = eccesso enantiomerico; p-TSA = acido para-toluensolfonico



Schema 2 - Reazione di alchilazione asimmetrica a trasferimento di fase per la sintesi del (+)-indacrinone

nelle pubblicazioni stesse, fino alla delineazione di molte delle sue caratteristiche. Caratteristiche che comprendono aspetti biomimetici, utilizzo di catalizzatori semplici e poco costosi spesso derivati da prodotti naturali quali amminoacidi, condizioni di reazione estremamente favorevoli e facilità di *scale-up*. Rimandando per un'analisi generale ad un recente contributo apparso su questa rivista [4], in questo articolo ci focalizzeremo sugli aspetti applicativi di questa metodologia.

Innanzitutto, è interessante notare come alcuni degli esempi più noti riguardanti l'applicazione di molecole organiche come catalizzatori per reazioni asimmetriche, apparsi ben prima della concettualizzazione e definizione dell'organocatalisi, siano stati sviluppati all'interno di realtà industriali. Già negli anni Settanta del secolo scorso Eder, Sauer, Wiechert (Schering AG) [5] e Hajos, Parrish (Hoffmann-La Roche) [6] misero a punto reazioni di anellazione di Robinson catalizzate da L-prolina per la sintesi di *building block* strategici per l'ottenimento di nuclei steroidei (Schema 1), pur non proponendo una razionalizzazione convincente del meccanismo di reazione, che in realtà riflette la ca-

talisi via enammina proposta da List nel 2000.

Successivamente, negli anni Ottanta, Dolling e Grabowski (Merck Sharp & Dome, 1984) [7], pubblicarono un contributo per la sintesi asimmetrica di (+)-indacrinone (Schema 2). Sviluppando il primo esempio di alchilazione altamente enantioselettiva a trasferimento di fase, furono in grado di ottenere l'indanone chiave con buone rese ed elevati eccessi enantiomerici. Il catalizzatore a trasferimento di fase utilizzato fu un sale di ammonio quaternario ottenuto da un alcaloide della *Cinchona*, utilizzando condizioni bifasiche (toluene/NaOH) applicabili ad una scala di diversi chilogrammi.

Nonostante queste premesse, durante l'espansione vertiginosa di questo campo degli ultimi vent'anni, comprendente l'introduzione di una serie di nuovi modi di interazione fra substrati

e organocatalizzatori [8], c'è spesso stata la percezione che la bassa attività tipica di molti metodi organocatalitici potesse impedire l'applicazione di questo tipo di catalisi in ambiti produttivi. Infatti, i carichi catalitici tipicamente utilizzati in letteratura sono dell'ordine del 5-20% molare, accompagnati da tempi di reazione spesso considerevoli (>24 h). Inoltre, la reattività spesso limitata degli intermedi coinvolti in queste reazioni fanno sì che la generalità delle reazioni stesse risulti scarsa, rendendo difficile il coinvolgimento di substrati che non presentino elevate reattività. A titolo di esempio, reazioni di addizione coniugata organocatalitiche impiegano accettori di Michael particolarmente reattivi, quali nitroalcheni, mentre l'utilizzo di sistemi meno elettrofili (ad esempio semplici alchil crotonati) non è generalmente percorribile. Infine, la compatibilità dei diversi gruppi funzionali tipicamente presenti in prodotti di interesse farmaceutico e agrochimico con la catalisi stessa non può essere data per scontata. Tuttavia, non bisogna dimenticare i vantaggi intrinseci di questo approccio, quali l'utilizzo di catalizzatori organici generalmente semplici e poco costosi, privi di specie metalliche di transizio-

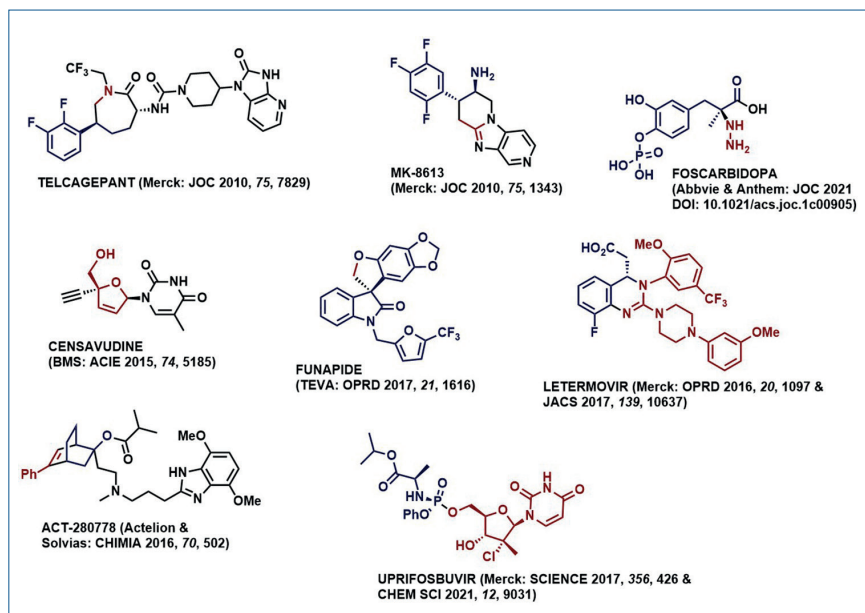


Fig. 1 - Esempi di principi attivi farmaceutici, e candidati per fasi cliniche, prodotti utilizzando uno stadio organocatalitico asimmetrico

ne dal costo spesso fluttuante e caratterizzate da problematiche di sostenibilità per la loro scarsità (es. alcuni dei metalli di transizione del gruppo VIII, rodio, iridio, platino), la facilità di *scale-up* dovuta, fra le altre cose, alla robustezza dei protocolli e alla tolleranza all'ossigeno e all'umidità, ed infine le possibilità di accedere a reattività uniche e difficilmente ottenibili con altri approcci.

In relazione al nostro coinvolgimento nello studio e implementazione di metodi organocatalitici su larga scala (*vide infra*), negli ultimi anni abbiamo prestato la nostra attenzione al materiale disponibile in letteratura che evidenziasse l'effettiva applicazione di metodologie organocatalitiche asimmetriche alla produzione di intermedi per principi attivi farmaceutici (e ambiti correlati) in forma enantioarricchita. Nella prima parte della discussione di questo breve articolo andremo a sottolineare la varietà di esempi in cui uno *step* di reazione organocatalitico riveste uno stadio chiave del processo produttivo. Alcuni degli esempi rintracciati sono esposti in Fig. 1 in termini di principio attivo farmaceutico (o candidati per fasi cliniche avanzate) e accompagnati dai corrispondenti riferimenti e dalle aziende coinvolte nel loro sviluppo, il cui numero sembra dimostrare un interesse generalizzato a questa metodologia. Negli esempi mostrati, la metodologia è

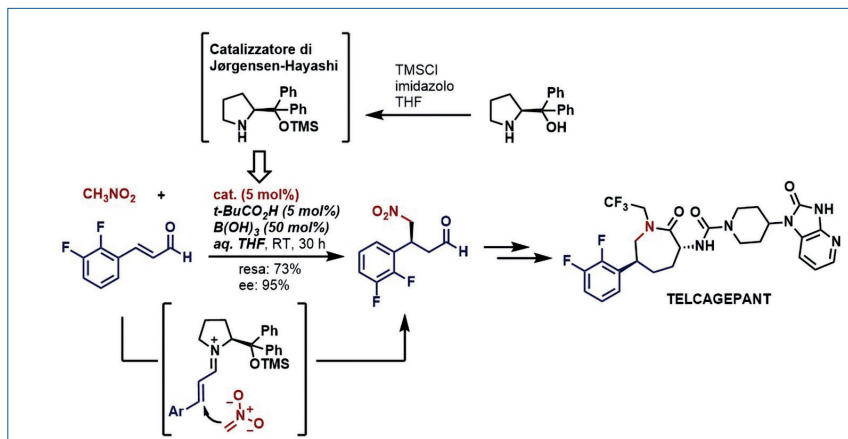
stata descritta su scala produttiva (tipicamente in reattori batch da >100 L), anche se molto spesso non vengono forniti dettagli e viene solo menzionata l'avvenuta applicazione della metodologia stessa in impianto.

Se per una descrizione approfondita di questo materiale, dedicata ad un lettore specializzato, rimandiamo ai riferimenti di letteratura primaria riportati in Fig. 1 e a due nostre monografie recentemente pubblicate [9, 10], è comunque opportuno aggiungere alcune informazioni importanti ma non evidenti dalle strutture esposte in Fig. 1. La prima è legata alla diversità degli approcci organocatalitici che si sono dimostrati efficaci e appetibili per reazioni su larga scala.

Infatti, le sintesi delle molecole mostrate in Fig. 1 utilizzano una varietà di approcci e di modalità di interazione fra catalizzatori e substrati:

- i) catalisi a trasferimento di fase (letermovir);
- ii) aminocatalisi, ovvero catalisi via enammina o ione imminio (telcagepant, foscarbidopa, ACT-280778);
- iii) catalisi bifunzionale con alcaloidi della *Cinchona* modificati (MK-8613, funapide);
- iv) catalisi con donatori di legame a idrogeno (di nuovo letermovir, per cui sono stati riportati due processi organocatalitici);
- v) catalisi con basi di Lewis (censavudine, uprifosbuvir).

Questo porta a pensare che è l'approccio organocatalitico nel suo insieme che è risultato essere meritorio di applicazioni, e non solo una specifica parte di esso. La seconda informazione riguarda le condizioni di reazione e le caratteristiche dei catalizzatori utilizzati, informazione che può venire esemplificata con il caso del telcagepant (Schema 3) [11], molecola studiata fino a fasi cliniche avanzate per il trattamento e la prevenzione dell'emigrania. In questo esempio, che utilizza una tipica attivazione del derivato aldeidico α,β -insaturo tramite formazione di uno ione imminio intermedio,



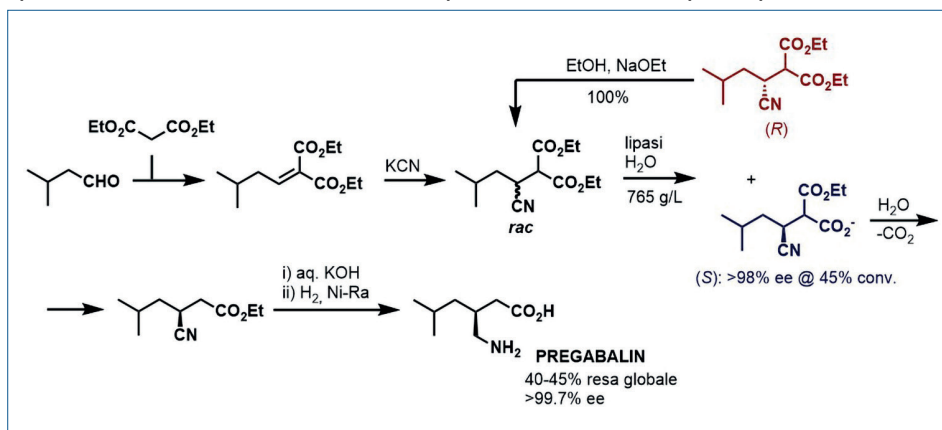
Schema 3 - Stadio organocatalitico asimmetrico della sintesi industriale del telcagepant. TMS=trimetilsilil

per promuovere l'addizione coniugata stereocontrollata di nitrometano, è possibile notare come le problematiche di un carico catalitico relativamente elevato (5% molare), siano compensate dalla semplicità del catalizzatore utilizzato (un derivato della *L*-prolina, un aminoacido naturale, generalmente conosciuto come catalizzatore di Jørgensen-Hayashi). Pur essendo commerciale, il catalizzatore stesso viene preparato mediante silylazione di un suo precursore solido e stoccato in soluzione. Inoltre, il processo è stato ottimizzato per quanto riguarda il mezzo di reazione (THF acquoso) e la miscela di additivi utilizzata (una miscela di acido pivalico e bórico), in modo da consentire un carico catalitico accettabile e limitare la formazione di co-prodotti e impurezze. Nelle condizioni ottimizzate, la reazione procede in maniera altamente stereoselettiva e, dopo 30 h, porta ad una soluzione contenente il prodotto desiderato in buone rese, soluzione che in seguito a riduzione di volume viene utilizzata direttamente nello stadio successivo del processo.

Considerazioni analoghe, accompagnate da ulteriori indicazioni, possono venire tratte dalla nostra esperienza nell'ambito di una campagna di ricerca e sviluppo di Dr. Reddy's per

un processo industriale rivolto alla sintesi del pregabalin. Il pregabalin è un γ -amminoacido relativamente semplice (acido (*S*)-3-ammino-metil-5-metil-esanoico), sviluppato da Pfizer come principio attivo del farmaco Lyrica™ ed utilizzato per il trattamento di varie patologie relative al sistema nervoso centrale. Il successo commerciale del pregabalin ha dato un impulso notevole alla ricerca di processi alternativi, liberi dal punto di vista della proprietà intellettuale e rivolti, in particolare, al mercato dei farmaci generici. Prima

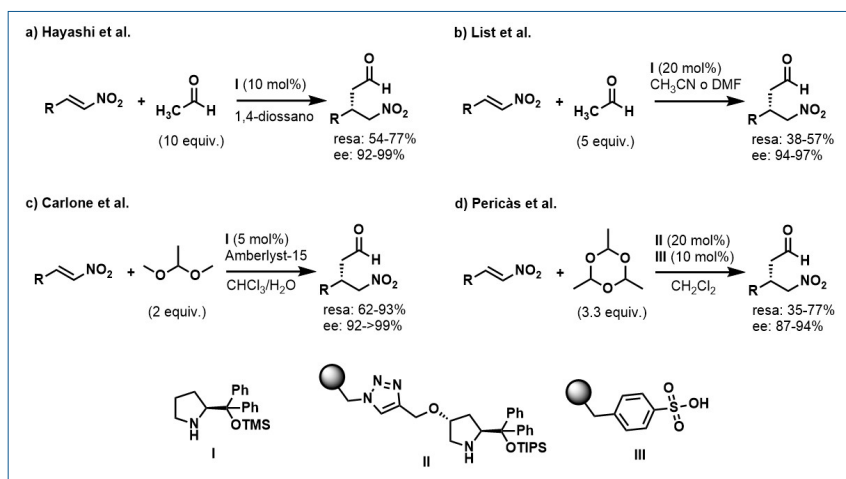
di passare alla descrizione del processo organocatalitico è opportuno ricordare il processo industriale di seconda generazione del pregabalin sviluppato da Pfizer, un classico della chimica organica industriale caratterizzato da un'elevatissima efficienza e sostenibilità del processo stesso in termini di utilizzo di solventi e di materiali. Il passaggio cruciale risiede in una risoluzione cinetica catalizzata da un enzima lipasi di un intermedio chirale racemico, preparato mediante addizione coniugata di cianuro ad un addotto di Knoevenagel (Schema 4) [12]. Punti di evidente rilievo di questa via sintetica sono la semplicità del processo, l'elevata concentrazione e il basso carico catalitico della reazione enzimatica, la collocazione dello stadio di risoluzione nei primi passaggi della sequenza, la possibilità di riciclare l'enantiomero indesiderato, ed infine l'utilizzo di acqua come solvente principale.



Schema 4 - Processo di seconda generazione per il pregabalin sviluppato da Pfizer

Tornando alla nostra esperienza, all'inizio della campagna di ricerca e sviluppo per un processo competitivo per una versione generica del pregabalin, è stato valutato senza preclusioni un gran numero di strategie sintetiche disponibili: risoluzioni di racemi, biocatalisi, catalisi organometallica, organocatalisi ecc. Questa valutazione, basata sul costo delle materie prime, sulla facilità e il grado di sviluppo delle tecnologie e, infine, sulla libertà operativa in termini di proprietà intellettuale, ha portato alla selezione di un numero ristretto di approcci sintetici. Uno screening di laboratorio su questa selezione ha, dunque, limitato il campo a due possibilità, entrambe basate sull'organocatalisi asimmetrica.

La prima possibilità riguardava l'addizione di acetaldeide a nitroalcheni catalizzata dal catalizzatore di Jørgensen-Hayashi; questa è una reazione concettualmente ed intuitivamente abbastanza semplice, ma l'alta reattività dell'acetaldeide e la sua tendenza alla formazione di oligomeri e sottoprodotti ne hanno reso lo sviluppo piuttosto problematico (Schema 5). Infatti, fu solo nel 2008 che Hayashi (Schema 5a) [13] e List (Schema 5b) [14] pubblicarono due approcci a questa reazione, in grado di dare un rapido accesso a precursori diretti di importanti γ -amminoacidi, quali il pregabalin e il baclofen. Le difficoltà che l'acetaldeide comporta si riflettono, d'altronde, nel carico catalitico relativamente elevato (10-20% molare), nella necessità in alcuni casi di addizione lenta dell'acetaldeide tramite una pompa a siringa (*syringe pump*) e nell'elevato eccesso di aldeide utilizzata (5-10 equivalenti). In effetti, questa strategia sintetica venne scartata, a livello industriale, proprio a causa dell'eccesso elevato di acetaldeide, che, tenendo conto della sua pericolosità ed infiammabilità, renderebbe l'applicazione su larga scala estremamente difficoltosa. Una possibile strategia per superare, almeno in parte, queste problematiche, consiste nell'utilizzo di una versione "mascherata" dell'acetaldeide, in grado di rilasciare gradualmente acetaldeide *in situ*. Questa possibilità venne effettivamente pre-



Schema 5 - Reazioni di addizione di acetaldeide (o di suoi precursori) a nitroalcheni promosse da catalizzatori di tipo Jørgensen-Hayashi

liminatamente studiata, e recentemente ripresa e pubblicata [15], mediante l'impiego del derivato dimetilacetalico dell'acetaldeide, in combinazione con un acido solfonico supportato (Amberlyst-15) per il suo rilascio (Schema 5c). L'utilizzo di questo derivato acetalico, rendendo possibile l'utilizzo di due soli equivalenti di aldeide ed un carico catalitico relativamente basso (5% molare), risulta particolarmente efficace, o perlomeno più efficace rispetto agli altri approcci riportati. Ad esempio, l'utilizzo di paraldeide in combinazione con due catalizzatori supportati (oltre ad una resina solfonica, un derivato di tipo Jørgensen-Hayashi), riportato da Pericás nel 2013, richiede ben 3,3 equivalenti di paraldeide, corrispondenti a 10 equivalenti di acetaldeide, ed un carico catalitico decisamente più elevato (Schema 5d) [16].

Tuttavia, al termine di uno screening preliminare ci si è orientati sulla seconda possibilità inizialmente individuata, ovvero sull'addizione di malonati a nitroalcheni promossa da catalizzatori bifunzionali, reazione che ha avuto innumerevoli esempi di letteratura, inclusa un'applicazione in impianto che riguarda la sintesi del candidato clinico MK-8613 riportato in Fig. 1 [17]. Nel caso specifico del pregabalin (Schema 6), però, ci si è trovati ad affrontare una serie di problematiche aggiuntive, collegate alla natura del nitroalchene di interesse. Infatti, il nitroalchene necessario per la sintesi del pregabalin, a differenza di nitrostireni quali quello utilizzato per l'MK-8613, è un liquido, che, presentando una sta-



bilità limitata, non può venire purificato mediante distillazione, specialmente su larga scala. Inoltre, nello sviluppo del processo bisogna tenere conto della pericolosità di questa specie e dei suoi intermedi di sintesi (sali del nitrometano, il nitrometano stesso ecc.). Infine, nitroalcheni alifatici come quello di interesse sono caratterizzati da una reattività in addizioni coniugate minore rispetto a quella tipica di nitroalcheni aromatici, rendendo potenzialmente difficoltoso il raggiungimento di carichi catalitici adeguati ad un processo economicamente conveniente. Per riassumere, come mostrato nello Schema 6, le problematiche legate alla sintesi del nitroalchene sono state risolte utilizzando la chimica in flusso, che ha permesso di produrre questo accettore di Michael in maniera sicura e con alta resa e purezza, rendendo possibile l'utilizzo del grezzo di reazione nello stadio successivo senza ulteriore purificazione. Questo stadio sintetico è basato sulla reazione di addizione di dimetilmalonato al nitroalchene promossa da un catalizzatore bifunzionale derivato dalla idrochinidina, la cui struttura è stata individuata dopo un ampio screening di strutture correlate. Mediante l'utilizzo di questa specie catalitica in assenza di solvente, è possibile ottenere il prodotto desiderato, intermedio per la sintesi del pregabalin, in elevate conversioni ed eccessi enantiomerici anche con carichi catalitici relativamente bassi, dell'ordine dello 0,5-1% molare. L'economia del processo può venire ulteriormente migliorata mediante il recupero (e il riuso) dell'organocatalizzatore, effettuato portando il catalizzatore basico

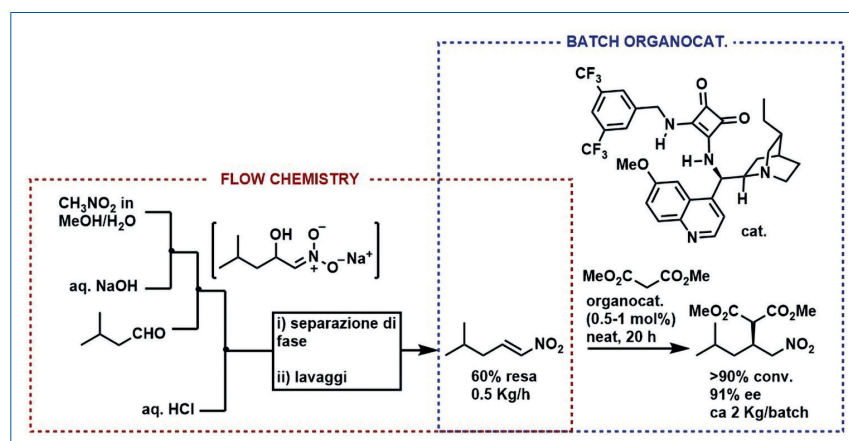
su una resina solfonica acida al termine del processo, e suo successivo rilascio mediante trattamento della resina con ammoniaca [18].

Nonostante la struttura relativamente semplice, il pregabalin è risultato essere un interessante banco di prova per un grande numero di approcci enantio-selettivi organocatalitici, dimostrando quindi il potenziale enorme di questa piattaforma tecnologica che permette di affrontare lo stesso problema da diverse angolazioni, fornendo soluzioni differenti [10].

Conclusioni

La concettualizzazione dell'organocatalisi asimmetrica, tramite l'introduzione del nome stesso, la sua enunciazione e la definizione di metodi di attivazione unici nell'ambito della catalisi ma generalizzabili, hanno innescato lo sviluppo esponenziale di un campo di ricerca vario ma ben definito. Nonostante uno scetticismo iniziale, dovuto principalmente alla scarsa attività tipicamente mostrata da catalizzatori organici (organocatalizzatori), è possibile affermare come anche questa metodologia catalitica sia stata e sia tuttora applicata su larga scala, come mostrato in questo breve contributo con alcuni esempi, la cui abbondanza risulta ancora più significativa se si pensa che molto spesso i processi produttivi non vengono divulgati per ragioni di competizione tecnologica. D'altra parte, utilizzando molecole organiche spesso derivate da fonti naturali e condizioni di reazione generalmente blande e semplici (*user-friendly*), l'organocatalisi asimmetrica possiede caratteristiche necessarie e buona potenzialità

competitiva per lo sviluppo di una tecnologia industriale pienamente sostenibile. Benché l'organocatalisi asimmetrica si possa attualmente considerare un campo di ricerca maturo, è possibile prevedere nuovi sviluppi in diverse direzioni, quali lo sviluppo di nuovi catalizzatori, la sua combinazione con altre tecnologie abilitanti, come mostrato brevemente nella seconda parte della discussione, o le sue applicazioni in diversi campi quali la chimica dei radicali e la fotochimica, o la chimica dei polimeri e dei materiali.



Schema 6 - Sintesi su larga scala di un intermedio per il pregabalin mediante combinazione di chimica in flusso e organocatalisi

BIBLIOGRAFIA

- [1] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2021/summary/>
- [2] B. List *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 2395.
- [3] K.A. Ahrendt *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4243.
- [4] M. Bandini, M. Benaglia, *La Chimica e l'Industria online*, 2021, **5(6)**, 12.
- [5] U. Eder *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1971, **10**, 496.
- [6] Z.G. Hajos *et al.*, *J. Org. Chem.*, 1974, **39**, 1615.
- [7] U.-H. Dolling *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 446.
- [8] D.W.C. MacMillan, *Nature*, 2008, **455**, 304.
- [9] A. Carlone, L. Bernardi, *Phys. Sci. Rev.*, 2019, article number: 20180097.
- [10] L. Bernardi, A. Carlone, F. Fini, in *Methodologies in Amine Synthesis: Challenges and Applications*, Alfredo Ricci, Luca Bernardi (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2021, Ch. 6.
- [11] F. Xu *et al.*, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 7829.
- [12] P.J. Dunn *et al.*, in *Green chemistry in the pharmaceutical industry*, P.J. Dunn, A.S. Wells, M.T. Williams (Eds.), Weinheim, Germany, Wiley-VCH, 2010, pp. 161-177.
- [13] Y. Hayashi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4722.
- [14] P. García-García *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4719.
- [15] G. Giorgianni *et al.*, *Catalysts*, 2020, **10**, 1296.
- [16] X. Fan *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 10814.
- [17] F. Xu *et al.*, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 1343.
- [18] A. Carlone *et al.*, *Org. Process Res. Dev.*, 2021, **25**, 2795.

Impact of Asymmetric Organocatalysis in Fine Chemicals and Sustainable Development

Nobel Prize 2021 in Chemistry was awarded to B. List and D.W.C. MacMillan for the development of asymmetric organocatalysis, *i.e.* the utilisation of small organic molecules as catalysts in asymmetric reactions. This short article provides a perspective of this methodology in fine chemical production.

Reliability
Innovation
Personalisation
After sales all over the world



OZACQUA



OZOMIX



OZWINE





Isotope Ratio MS

L'evoluzione nell'analisi isotopica

DELTA Q IRMS e software Qtegra ISDS

Per i laboratori che studiano l'origine, la storia e l'adulterazione dei campioni, Thermo Scientific™ DELTA Q™ IRMS combina prestazioni senza precedenti con l'impegno per un futuro sostenibile. DELTA Q IRMS è il primo spettrometro di massa al mondo creato al netto zero di emissioni di CO₂ che funziona sull'innovativa piattaforma software di facile utilizzo Thermo Scientific™ Qtegra™

Intelligent Scientific Data Solution (ISDS).

DELTA Q IRMS è progettato per essere collegato senza soluzione di continuità con un'ampia gamma di periferiche Thermo Scientific, offrendo al vostro laboratorio un'elevata produttività, funzionamento automatizzato e flessibilità.

Scopri di più su thermofisher.com/DELTAQ
Oppure contattaci: isotopeanalysis-italy@thermofisher.com



IL RUOLO DELL'IDROGENO DA ELETTROLISI NELLA SOVRAPPRODUZIONE DI ENERGIA DA FONTI RINNOVABILI - PARTE 2

In questo lavoro si mostra come pochi grandi impianti di elettrolisi con moduli alcalini localizzati in determinati siti e alimentati con tale eccesso di energia, possono produrre già da ora idrogeno verde per usi industriali ed a costi competitivi. Inoltre la presenza di impianti di elettrolisi collegati alla rete elettrica, rappresenterebbe un elemento controllabile utile alla sua regolazione e stabilità.

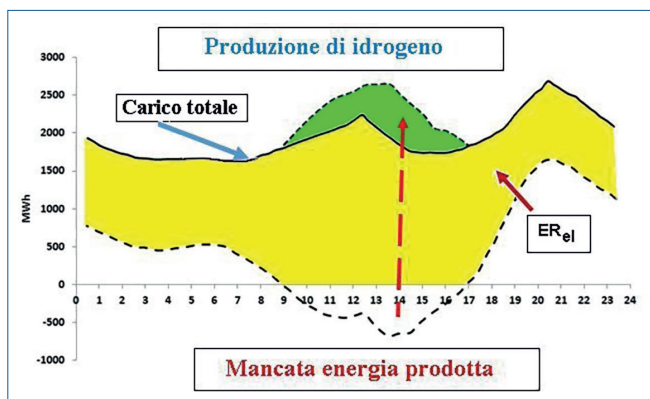


Fig. 1 - Profilo mediato giornaliero in eccesso di mancata energia prodotta utilizzabile per produrre idrogeno [1]

Sovraproduzione di energia e domanda di idrogeno

L'esistenza di una quantità crescente non utilizzata di energia prodotta da rinnovabile [1] suggerisce l'ovvia idea di dirottare tale energia in eccesso presente nella rete elettrica nazionale verso impianti di elettrolisi per la produzione di idrogeno [2, 3] (Fig. 1). Rispetto all'integrazione degli impianti di elettrolisi in combinazione con energie rinnovabili sinora

studiati e sperimentati, la presente ipotesi si basa sulla disponibilità di tale energia in eccesso e della possibilità di concepire l'impianto di elettrolisi come un elemento controllabile della rete elettrica, utile alla regolazione e stabilità della stessa, in maniera analoga a quanto svolto da sistemi

	Eolico, GWh	PV, GWh	ER _{el} , GWh	Prod. regionale, %	MPE, GWh/anno
Molise	662,0	231,2	893,2	3,2	25,7
Abruzzi	410,2	945,5	1355,7	4,8	39,0
Calabria	2132,4	681,3	2813,7	9,9	81,0
Sardegna	1677,1	1154,7	2831,8	10,0	81,5
Basilicata	2423,0	491,3	2914,3	10,3	83,9
Campania	3209,2	981,5	4190,7	14,8	120,6
Sicilia	2765,4	1911,3	4676,7	16,5	134,6
Puglia	4801,9	3839,2	8641,1	30,5	248,7
Totale	18081,2	10236,0	28317,2	100,0	815,0

Tab. 1 - Produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili nel Sud Italia ed ipotesi di distribuzione della MPE (Mancata Produzione Eolica 2020) [8]

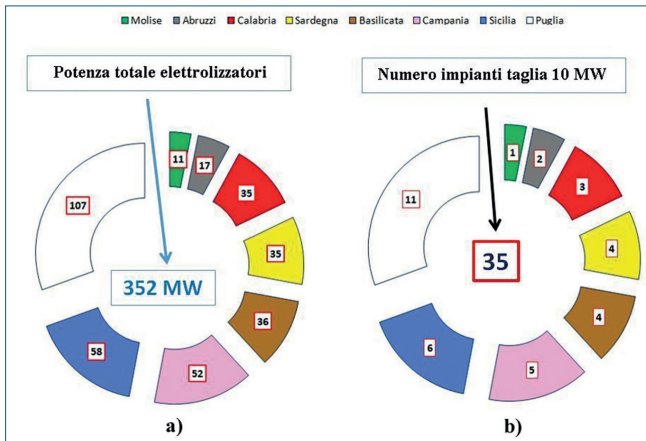
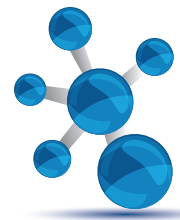


Fig. 2 - Stima distribuzione regionale della potenza totale di elettrolizzatori da 10 MW a) e numero impianti b)

con batterie in corso di sperimentazione [4, 5]. Ipotizzando quindi di utilizzare la mancata energia immessa in rete (per il 2020 circa 815 GWh/anno [6]) dagli impianti di rinnovabili elettriche, in genere eolici, per alimentare impianti di elettrolisi che abbiano un valore conservativo di efficienza del 65%, si potrebbero produrre circa 16.000 t/anno di idrogeno; una tale quantità è equivalente al 3,3% della richiesta industriale interna, pari a 480.000 t/anno (16 TWh/anno - LHV 120 MJ/kg) [7].

Tale quantità è stata suddivisa tra le varie regioni meridionali, stimandola ripartita secondo la quota di energie rinnovabili elettriche fornita da ognuna (Tab. 1). Una tale capacità produttiva di idrogeno potrebbe essere garantita da elettrolizzatori per complessivi 352 MW di potenza (Fig. 2a) (ipotizzando un tempo medio di funzionamento giornaliero di 6,5 ore/giorno) con, ad esempio, 35 impianti da 10 MW (Fig. 2b), taglia dimostrativa già operante in altri Paesi [9-11].

Considerando l'incremento di potenza degli impianti ERel previsto dal PNIEC (potenza totale da ERel 70,5 GW al 2030) e supponendo che la sovrapproduzione di energia si mantenga in percentuale (1,95%) costante rispetto ai consumi, anch'essi previsti costanti, è possibile stimare il surplus futuro (1.817 GWh).

In questa condizione la produzione di idrogeno a tale data si potrebbe aggirare sulle 35.000 t/anno, pari al 7,7% del consumo attuale di idrogeno, frazione ancora limitata del consumo industriale totale.

Il mercato dell'idrogeno attuale è indirizzato a quattro principali settori: chimica, raffinazione, lavorazione dei metalli e applicazioni industriali diversificate [12], con i primi due settori che assorbono oltre il 90% dei consumi. Il restante (~48.000 t/anno) è prodotto in impianti specifici e trasportato nei siti dove trova applicazione (acciaierie, industrie alimentari, semiconduttori, vetro, ecc.). Questi ultimi settori potrebbero essere i primi destinatari dell'idrogeno prodotto elettroliticamente, considerata la qualità, la quantità e la modalità di distribuzione.

Attualmente, il mercato dell'idrogeno è diversificato ed i produttori di idrogeno sono spesso auto-consumatori: si tratta di soggetti industriali che producono in modo vincolato esclusivamente ai propri consumi interni in grosse quantità (ammoniaca, metanolo, resine). Esistono, poi, anche produttori per conto terzi, in grado di rivendere quantità variabili prodotte in impianti dedicati, ed a volte questi impianti fanno parte dell'indotto di zone industriali, ovvero sono collegati a industrie specifiche. Infine, esistono anche settori industriali che producono idrogeno come prodotto secondario di altre lavorazioni (ad esempio impianti di produzione del cloro). Il confine tra questi soggetti non è sempre definito (Fig. 3): gli auto-produttori (1) possono diventare fornitori dei rivenditori stessi in caso di sovrapproduzione (2) o consumatori in caso di necessità (3) come anche i produttori da altri processi possono diventare fornitori dei primi (5-7) o dei

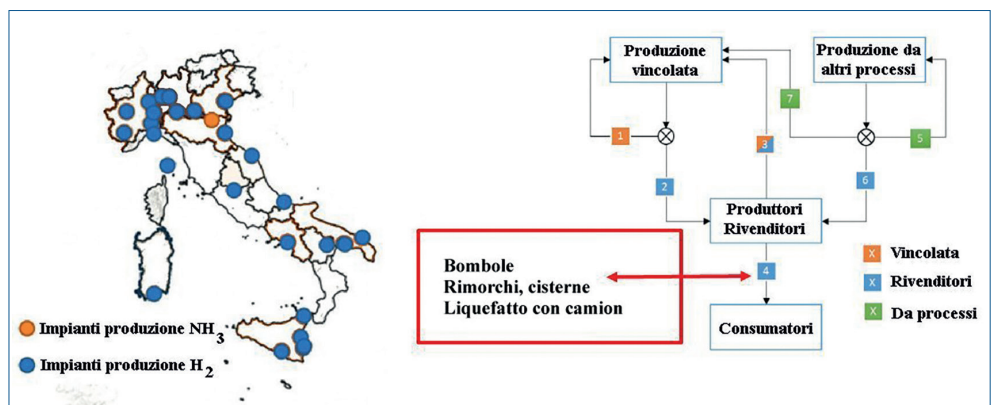


Fig. 3 - Localizzazione impianti produzione nazionale di idrogeno e tipologia delle produzioni industriali [15]

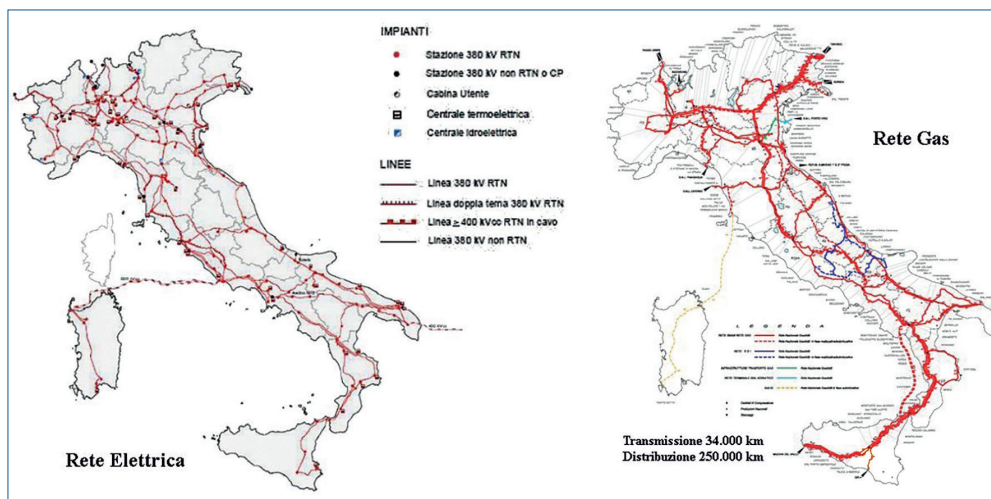


Fig. 4 - Configurazione della rete elettrica (sx) e rete linee gas (dx) in Italia

secondi (5-6). La dislocazione degli impianti in Italia (Fig. 3), evidenzia una distribuzione sull'intero territorio nazionale con una certa concentrazione nelle aree industriali del Nord-Ovest del Paese ma anche nel Sud, in particolare Puglia e Sicilia.

Stabilito l'ordine di grandezza dei vari impianti necessari ad assorbire l'energia in surplus, il passo successivo potrebbe consistere nell'individuare la localizzazione degli stessi. Qui occorre introdurre alcune considerazioni che tengano conto di vari fattori, la cui conoscenza e valutazione di priorità appartengono alle competenze di chi gestisce le reti, in primo luogo quelle elettriche e in secondo quelle del gas (Fig. 4).

Si possono indicare una serie di criteri per individuare potenziali siti:

- punti di congestione della rete elettrica in media tensione;
- presenza di attività industriali che richiedono un uso diretto di idrogeno;
- prossimità alla rete del gas per possibili future iniezioni in caso di sovrapproduzione (P2G - Power to Gas).

La funzione di carico regolabile sulla rete elettrica rappresentato da un impianto di elettrolisi pone l'attenzione della localizzazione in quanto questa dovrebbe favorire un'azione quanto più efficace e rapida possibile.

È evidente che un elevato numero di siti regionali, pur permettendo un migliore controllo distribuito dei carichi e della rete, avrebbe costi di investimento e

di gestione maggiori. Una concentrazione di più moduli di elettrolisi in pochi siti si avvantaggerebbe dell'economia di scala, di un minor numero di impianti ausiliari (inverter, raddrizzatori, impianti di purificazione acqua e gas, compressori ecc.) e di una maggiore flessibilità nella gestione ottimale e nella manutenzione dell'impianto e delle singole unità.

Risulterebbe favorevole

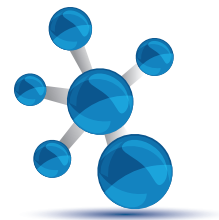
la presenza degli utenti finali in prossimità dell'impianto stesso, così da minimizzare accumuli, sistemi di compressione e trasporto; l'utilizzo diretto ed immediato dell'idrogeno prodotto sarebbe ideale.

La presenza della rete gas per l'eventuale immissione in rete, anche se non appare come la soluzione ottimale dal punto di vista chimico e termodinamico, risulta comunque una soluzione semplice ed economica da realizzare.

Ad ogni modo occorre pensare questi impianti di produzione elettrolitica dell'idrogeno, sostanzialmente modulari e facilmente espandibili secondo le richieste di aumento di potenza e delle esigenze di utilizzo. Rispetto alle varie applicazioni dimostrative di accoppiamento con impianti eolici o fotovoltaici che si sono finora realizzati e studiati, la caratteristica di un impianto siffatto è che, avendo sempre come dati dell'energia in ingresso delle caratteristiche elettriche specifiche e costanti, risulta più facile ed economico la standardizzazione ed ottimizzazione dei componenti, sia elettrici che elettronici di potenza. Ne consegue in cascata una standardizzazione nei componenti modulari principali (*stack*) e di quelli ausiliari (deoxo, osmosi inversa, compressione, DC/DC, sensoristica ecc.).

Tecnologie a confronto: elettrolizzatori alcalini e polimerici

Le tecnologie di elettrolisi attualmente mature per rispondere alle esigenze sopra evidenziate in rapporto alle quantità di idrogeno da produrre ed alla



potenza necessaria sono quelle degli elettrolizzatori alcalini e a membrana polimerica (PEM: *Polymer Electrolyte Membrane*). La Tab. 2 pone a confronto le caratteristiche tecniche di due sistemi di elettrolisi di potenza analoga. Si tratta dell'elettrolizzatore alcalino NEL AC-485 e del quasi equivalente polimerico NEL PEM-MC-400. La scelta di unità simili per capacità di produzione (413 e 485 Nm³/h rispettivamente) rende confrontabili le caratteristiche tecniche e le prestazioni. Accoppiando più *stack* si possono realizzare impianti di dimensioni maggiori come ad esempio l'alcalino A3380 (2,1 MW) costituito da 8 moduli AC-485 e il polimerico M4000 (1,8 MW) costituito da 10 moduli MC-400.

La modularità degli impianti di elettrolisi per entrambe le tecnologie con una dimensione limite di *stack* semplifica una serie di problemi quali tenuta in pressione, fluidodinamica (miscela bifase elettrolita-gas) e la gestione elettrica di tutto il sistema.

Parametro	NEL AC485 (262 kW)	NEL PEM-MC400 (180 kW)
Produzione oraria	485 Nm ³ /h	413 Nm ³ /h
Parzializzazione della capacità produttiva	15%, 100% dell'intervallo di flusso	10%, 100% dell'intervallo di flusso
Pressione	1-30 bar (g) fino a 200 bar con compressore addizionale	1-30 bar (g) fino a 200 bar con compressore addizionale
Consumo specifico	4,40 kWh/Nm ³	4,53 kWh/Nm ³
Efficienza sistema elettrico	67,7%	65,7%
Grado di purezza idrogeno	99,6% (99,99 dopo purificazione)	99,9998%
Elettrolita	Soluzione KOH 25 wt%	Membrana polimerica (PEM)
Consumo acqua alimentazione	0,9 l/Nm ³	0,9 l/Nm ³ (H ₂ O a 0,1 μS cm ⁻¹)
Area di ingombro	225 m ²	160 m ²
Tempo di vita del sistema	>10 anni	Non verificata su queste dimensioni
Catalizzatore - Materiali	A base di Ni e Fe	PGM (Ir,Pt) - Ti, Nafion®

Tab. 2 - Confronto elettrolizzatore alcalino e polimerico [13]

Entrambi i sistemi possono operare a carico parziale, caratteristica tipica del collegamento con un'alimentazione elettrica proveniente da energia rinnovabile, anche se questa capacità è più limitata per l'elettrolizzatore alcalino. Tuttavia, utilizzando più moduli di elettrolizzatori e con un'attenta gestione dell'energia in ingresso al sito di produzione, le condizioni limite di funzionamento potrebbero essere tenute sotto controllo. Per quanto riguarda la produzione di idrogeno in pressione, gli elettrolizzatori polimerici potrebbero raggiungere valori più elevati rispetto agli alcalini, riducendo così i successivi stadi di compressione. Tuttavia questa possibilità appare ancora da verificare in campo e su potenze elevate nel lungo periodo, quando la periodica e ripetitiva pressurizzazione degli *stack* potrebbe produrre perniciosi rilassamenti negli organi di tenuta. Al momento, un sistema di compressione a valle degli elettrolizzatori, con livelli di pressione regolabili ed adeguati al servizio cui è destinato l'idrogeno, appare come la soluzione più praticabile, anche se probabilmente, meno economica.

Entrambe le tecnologie non presentano differenze nel sistema di alimentazione elettrica come pure negli ausiliari richiesti per il trattamento del gas prodotto (eliminazione impurità ed essiccazione), con un minore lavoro previsto per la tecnologia PEM vista la migliore qualità del gas in uscita. Non così per l'alimentazione dell'acqua di processo, dove i bassissimi livelli di conducibilità richiesti dalla tecnologia PEM (~0,1 μS cm⁻¹) [2], necessari per evitare la contaminazione della membrana, portano ad adottare tecnologie di purificazione aggiuntive (impianti osmosi). Questo rischio esige un controllo continuo della conducibilità dell'acqua circolante ed una sua costante purificazione, al fine di eliminare le tracce degli ioni rilasciati dai materiali costituenti il circuito. Questo aspetto pone un'ulteriore alea su affidabilità e prestazione nel tempo degli elettrolizzatori polimerici. L'area di ingombro dell'impianto (*footprint*) privilegia la tecnologia PEM, con elettrolizzatori più compatti e di dimensioni inferiori, anche se, trattandosi di impianti industriali, questo aspetto appare di minore importanza.

Riguardo la qualità dei materiali del circuito e dei catalizzatori, se per gli elettrolizzatori alcalini l'aggressività dell'elettrolita porta ad usare componentistica



Fig. 5 - Impianto Norsk-Hydro 150 MW, 70 t/giorno, 30.000 Nm³/h (1948-1990)

adeguata nella circuiteria, in quelli polimerici è la sezione *stack* (elettrodi, membrana e piatti) a richiedere materiali pregiati e costosi (Pt, Ir, Ti, Nafion™). In particolare, la disponibilità e ristretta localizzazione dei PGM (*Platinum-Group Metals*) limiterà certamente l'uso estensivo di questa tecnologia [14].

Da un punto di vista tecnico, la tecnologia dell'alcalino appare più adeguata ed affidabile rispetto a quella del PEM anche in virtù del fatto che questi impianti sono stati eserciti per moltissimi anni (Fig. 5).

Valutazione economica della produzione di idrogeno da energia in eccesso

Esistono molte analisi sul costo di produzione dell'idrogeno mediante elettrolisi e, in linea generale, tutte indicano come fattore incisivo quello del costo dell'elettricità (ca. 60%) [15]. Partendo dal consumo specifico dell'elettrolizzatore (Tab. 2) si può agevolmente costruire la retta teorica *costo dell'idrogeno vs prezzo dell'elettricità*, la cui la pendenza rappre-

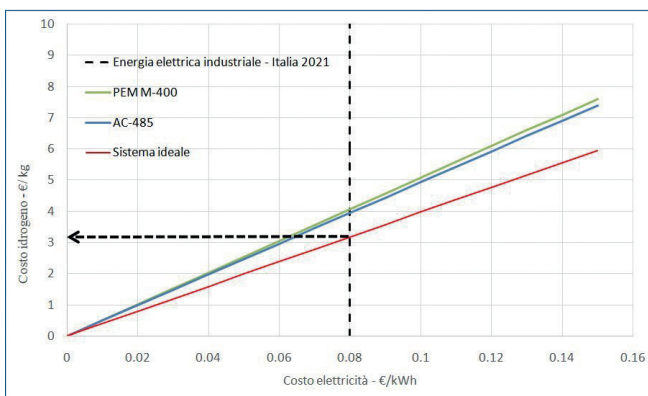


Fig. 6 - Il costo della produzione di idrogeno tramite elettrolisi considerando solo il contributo dell'elettricità per un sistema ideale e per gli elettrolizzatori commerciali della NEL PEM-M-400 ed AC-485; 0,08 €/kWh prezzo industriale elettricità in Italia nel 2021 [16]

senta il consumo energetico per unità di peso di idrogeno prodotto. La Fig. 6 mostra il confronto tra i due modelli sopra descritti (AC-485 con 49,3 kWh/kg di H₂ e PEM M-400 50,7 kWh/kg di H₂) evidenziando anche il limite inferiore del costo di produzione, puramente teorico, supponendo di utilizzare un elettrolizzatore ideale, con consumo di circa 39 kWh/kg (efficienza del 100%).

L'analisi mostra che, indipendentemente da eventuali elementi di costo dell'impianto (investimento, manutenzione, smaltimento ecc.), al prezzo corrente dell'energia elettrica in Italia, il costo dell'idrogeno non può scendere sotto i 3 €/kg neanche utilizzando un elettrolizzatore ideale. Ovviamente gli elettrolizzatori commerciali hanno un costo di produzione dell'idrogeno maggiore (~4 €/kg).

Una valutazione più completa, introducendo i costi di impianto, pone a confronto elettrolizzatori alcalini e polimerici con l'opzione, per gli alcalini, di utilizzare prodotti costruiti in Europa o in Cina. I costi aggiuntivi sono stati estratti dal rapporto Bloomberg [17].

In questo caso, a parità di efficienze degli elettrolizzatori, le rette della Fig. 6 sono semplicemente traslate verso l'alto lungo l'asse delle ordinate di un valore corrispondente al cosiddetto "Costo livellato dell'idrogeno" (*Levelized Cost Of Hydrogen - LCOH*) ovvero il costo di produzione a prezzo zero dell'elettricità (Fig. 7). Questa analisi mostra che, al prezzo corrente dell'energia elettrica, il costo di produzione dell'idrogeno sarebbe compreso tra 4 e 12 €/kg, ben oltre il prezzo attuale di mercato dell'idrogeno da fonti fossili (1,5-2 €/kg) [8]. La produzione di idrogeno da elettrolisi risulterebbe conveniente nell'in-

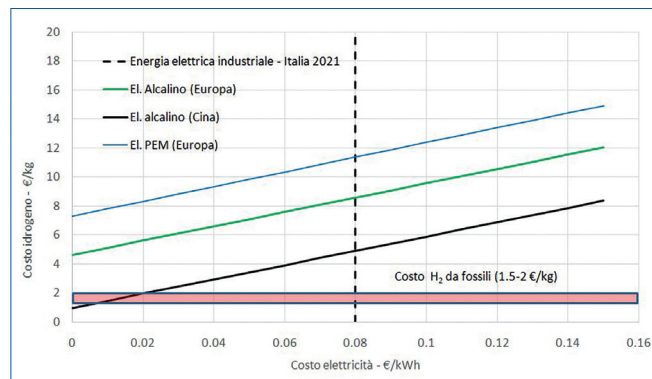
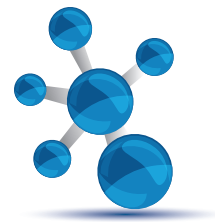


Fig. 7 - Il costo della produzione di idrogeno tramite elettrolisi considerando tutti i contributi per elettrolizzatori alcalini e polimerici di diversa produzione



tervallo 0-0,02 €/kWh ed impiegando elettrolizzatori alcalini asiatici. La prima condizione potrebbe verificarsi utilizzando l'energia elettrica attualmente persa per mancata produzione da eolico (0,04 €/MWh nel 2018) [6].

Il costo di produzione degli elettrolizzatori alcalini asiatici è attualmente inferiore (circa 1/4) di quello europeo [18] per diversi fattori:

- 1) materie prime e manodopera più economici;
- 2) tassi di utilizzo delle fabbriche più elevati in particolare per le linee di produzione di grandi elettrolizzatori;
- 3) domanda interna stabile e collegata alla crescita generale dell'industria manifatturiera, che è molto più forte in Cina che in occidente [17].

Pur esistendo una forte variabilità nel LCOH e nella sua valutazione [19], è evidente che solo l'utilizzo di energia elettrica da sovrapproduzione da energia rinnovabile potrebbe rendere concorrenziale la produzione di idrogeno elettrolitico rispetto alle tecnologie attuali basate sul cracking degli idrocarburi.

Conclusioni

Come ogni cambiamento di paradigma tecnologico anche quello che viene prospettato dalla Transizione Ecologica [20] richiederà un adeguamento e/o una ristrutturazione delle varie realtà industriali che sono presenti ed attive nel settore energetico. Storicamente, il settore elettrico e quello del gas, con le rispettive reti di trasmissione e distribuzione nazionali, hanno sempre proceduto in maniera autonoma ed indipendente, con limitati punti tecnologici di contatto; i rispettivi sistemi di produzione e soprattutto di trasmissione hanno sempre cercato, anche per la complessità degli impianti e al fine di garantire la qualità del servizio offerto, una notevole autonomia ed un tipico approccio *top-down*. L'incentivazione sempre maggiore di produzione distribuita da energia rinnovabile elettrica pone già da ora e sempre di più in futuro la sfida di gestire flussi energetici (elettricità e gas) anche inversi (*bottom-up*). Tale prospettiva evidenzia la necessità di un'integrazione strutturale dei due mondi, così da favorire il bilanciamento energetico nazionale; la produzione di idrogeno mediante elettrolisi potrebbe svolgere questo ruolo di integrazione. Se sul piano tecnologico tradizionale l'industria ita-

liana appare preparata alla sfida della transizione [20], un settore dove i prodotti italiani sembrano oggi più deboli è costituita dagli impianti di elettrolisi di potenza elevata, che costituisce un nuovo spazio di mercato, fino ad ora limitato alle piccole e medie taglie. La competizione sulla produzione di grandi impianti assumerà un ruolo decisivo nella riduzione dei costi di produzione.

Nel settore dell'elettrolisi, in passato sono stati effettuati molti studi rivolti all'aspetto dell'efficienza ed innovazione dei singoli componenti e dell'intero sistema ma sempre in condizioni di alimentazione stabile della sorgente di energia elettrica. La necessità attuale è, invece, rivolta ad altri aspetti problematici che risultano tuttora da esplorare e considerare, legati più all'affidabilità e durata delle apparecchiature nelle modalità di esercizio che saranno previste per queste applicazioni. Operazioni di accensione e spegnimento frequenti e periodiche, come pure condizioni di esercizio non a carico costante porranno la necessità di risolvere problemi relativi a gestione, efficienza e durata. Questi problemi interesseranno sia la sezione elettrochimica degli impianti che quella degli ausiliari che invece dovranno garantire la qualità dei flussi in ingresso ed uscita dall'impianto (in particolare il trattamento acqua e idrogeno). Questi settori di studio e sperimentazione, che potranno svolgersi su dimensioni limitate ma significative negli impianti dimostrativi, dovranno fornire informazioni utili all'applicazione finale ed alle metodologie di gestione, di *stack* ed ausiliari, ottimali sui grandi impianti.

In conclusione, la produzione di rinnovabili elettriche produce sempre più un eccesso di energia sulla rete elettrica. Questa sovrapproduzione può essere utilizzata per la produzione di idrogeno da elettrolisi con le tecnologie già esistenti. L'uso prioritario di questo idrogeno "verde" potrebbe colmare una parte della attuale richiesta industriale assolvendo così la duplice funzione di ridurre le emissioni di anidride carbonica provenienti dai processi di produzione convenzionali (*hard to abate*) e fornire un metodo per semplificare la gestione delle rinnovabili elettriche in condizioni di sovraccarico. Successivamente, l'integrazione elettrico/gas potrebbe assolvere la stessa funzione consentendo l'immissione in rete dell'idrogeno (P2G).

L'analisi effettuata mostra che pochi grandi impianti di elettrolisi localizzati dove c'è e sarà presente sempre più surplus di rinnovabili elettriche (Sud Italia) con molte unità di elettrolisi modulari potrebbero assolvere a tale funzione. Gli elettrolizzatori alcalini, sembrano i preferiti per la loro affidabilità e durata e per una produzione dell'idrogeno a costi competitivi.

BIBLIOGRAFIA

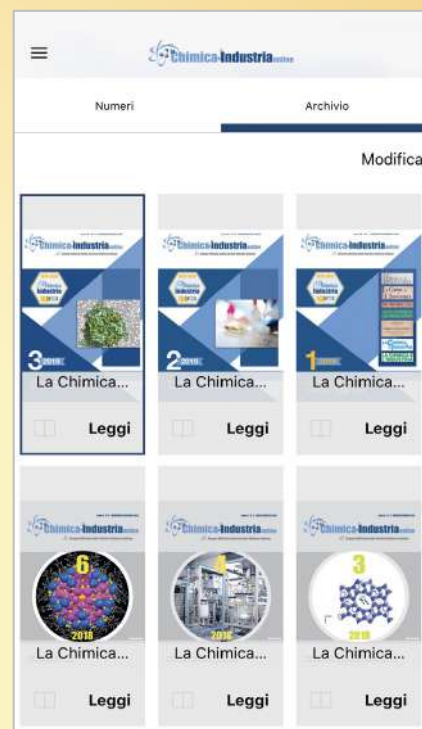
- [1] A. Pozio, S. Galli, *La Chimica e l'Industria online*, 2021, **5(6)**, 60, DOI: <http://dx.medra.org/10.17374/CI.2021.103.6.60>
- [2] A.G. Jopek, "Hydrogen production by electrolysis", Wiley, Monaco, 2015.
- [3] C.J. Winter, "Hydrogen as an Energy Carrier: Technologies, Systems, Economy", Springer-Verlag, Berlino, 1988.
- [4] Terna, "Progetti pilota di accumulo", <https://www.terna.it/it/sistema-elettrico/innovazione-sistema/progetti-pilota-accumulo>
- [5] *Fuel Cells Bulletin*, 2011, **7**, 9.
- [6] GSE, "Rapporto delle attività 2020", <https://www.gse.it/servizi-per-te/news/online-il-rapporto-attivita-2020>
- [7] Snam, "The Hydrogen challenge: the potential of hydrogen in Italy", https://www.snam.it/it/hydrogen_challenge/repository_hy/file/The-H2-challenge-Position-Paper.pdf
- [8] Terna, "Dati sulla produzione di energia elettrica in Italia 2020", <https://www.terna.it/it/sistema-elettrico/statistiche/pubblicazioni-statistiche>
- [9] <https://industria.airliquide.it/inaugurazione-del-piu-grande-elettrolizzatore-pem-al-mondo>
- [10] <https://www.asahi-kasei.co.jp/asahi/en/news/2018/e180810.html>
- [11] <https://www.refhyne.eu/>
- [12] Fuel Cells and Hydrogen Observatory 2020, "Hydrogen molecule market", https://fchobservatory.eu/sites/default/files/reports/Chapter_2_Hydrogen_Molecule_Market_070920.pdf
- [13] <https://nelhydrogen.com/>
- [14] International Renewable Energy Agency, "Green hydrogen cost reduction", 2020, https://irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2020/Dec/IRENA_Green_hydrogen_cost_reduction_2020.pdf
- [15] J.I. Levene, M.K. Mann *et al.*, *Solar Energy*, 2007, **81**, 773.
- [16] Eurostat Statistics, 2020, https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Electricity_price_statistics
- [17] Bloomberg New Energy Finance, "Hydrogen: The Economics of Production From Renewables", Tech. rep. 2019.
- [18] A. Pozio, F. Bozza *et al.*, *Energia Ambiente ed Innovazione*, 2021, **1**, 66.
- [19] A. Christensen, "Assessment of Hydrogen Production Costs from Electrolysis: United States and Europe", International Council on Clean Transportation, 2020, https://theicct.org/sites/default/files/publications/final_icct2020_assessment_of%20hydrogen_production_costs%20v2.pdf
- [20] Ministero per lo sviluppo Economico, "Piano Nazionale Integrato per l'Energia e il Clima", https://www.mise.gov.it/images/stories/documenti/PNIEC_finale_17012020.pdf

The Role of Hydrogen from Electrolysis in the Overproduction of Energy from Renewable Sources - Part 2

The annual production from renewable electricity sources in Italy is growing considerably and in some areas, in particular Southern Italy, there is constantly an overproduction of electricity in the hours of greatest insulation due to photovoltaic energy systems. This excess of energy could be directed to the production of hydrogen with electrolysis, thus covering approximately 3,3% of the annual national requirement with a reduction of carbon dioxide emissions of approximately 85,000 tons. This work shows how a few large electrolysis plants with alkaline electrolysis modules located in certain strategic sites and fed with this excess of energy, could already produce hydrogen for industrial use at competitive costs. Furthermore, the presence of electrolysis plants connected to the electric national grid would represent a controllable element useful for its regulation and stability.



Società Chimica Italiana



Leggi

La Chimica e l'Industria

Scarica la app

sul telefonino e sui tuoi dispositivi elettronici

È gratuita!

Disponibile per sistemi Android e iOS





Carlo Perego

Formerly SVP for R&D Energy Transition and Biomass Program at Eni SpA
caregoperlo54@gmail.com

CO₂ UTILIZATION: FROM WASTE TO RESOURCE

This paper is devoted to a particular aspect of the CO₂ utilization, related to its transformation, by which CO₂ is chemically altered to produce useful products. Considering that, to positively contribute to the climate goals, the CO₂ utilization technologies must use low-carbon energy and displace products with higher life-cycle emissions, like plastics and building materials, with practically permanent carbon retention.

Hence CO₂ will be regarded as building block for many different chemicals including energy vectors, polymers and chemicals, and inorganic carbonates. Among them, several groups have recently paid attention to the catalytic telomerization of CO₂ with butadiene. This reaction was the subject of pioneering research since 1977 [1], under the supervision of Prof. Paolo Chini, to whom this paper is dedicated.

Introduction

Human activities have led to a massive increase in CO₂ emissions as a primary greenhouse gas that is contributing to climate change with higher than 1 °C global warming than that of the pre-industrial level. Last update (5 November 2021) by Global Monitoring Laboratory indicates that CO₂ concentration is still increasing (413.93 ppm in October 2021 vs. 411.51 ppm of October 2020).

At COP-26, concluded in Glasgow on November 11, 2021, nearly 200 countries agreed the Glasgow Climate Pact to keep the rise of the temperature below 1.5 °C compared to the pre-industrial era and to finalize the outstanding elements of the Paris Agreement (*i.e.* COP-21).

To do that it is compulsory to reduce the amount of CO₂ emitted by humans' activities: 33.9 GtonCO₂ in 2020 [2].

This emission is mainly due to the energy supply. According to the International Energy Agency (IEA) the world primary energy supply in 2020 was 587 EJ [2], corresponding to 12.02 Btoe (billions tons of oil equivalent), so divided:

- Oil 29.5%
- Coal 26.2%
- Natural Gas 23.3%

- Biomass & Waste 10.6%
- Nuclear Power 4.9%
- Hydroelectric 2.7%
- Other Renewables 2.7%.

Hence more than 87% of the CO₂ emitted is due to fossil fuels (oil, coal and natural gas), the remaining due to biomass and waste combustion and other emissions of cement and steel production.

IEA has recently published the "Net Zero by 2050" report, which define a roadmap to reach the net-zero CO₂ emissions (NZE) within 2050 [2].

This very ambitious target can only be pursued through the adoption of a series of actions aimed of reducing energy dependence on fossil sources, but also to valorize CO₂ with a circular economy approach. It means to transform waste CO₂ into products or services with a potential market value. The range of potential CO₂ applications is very broad and it is part of the vast subject known as Carbon Capture Utilization and Storage (CCUS).

CCS and CCU

CCUS includes all the technologies aimed to contribute to the solution of climate change emergency, by capturing and storing (CCS) or utilizing (CCU) CO₂ to produce valuable products. CCS

Carlo Perego è stato insignito della "Paolo Chini Memorial Lecture" 2021 da parte delle Divisione di Chimica Industriale della SCI.



technologies capture CO₂ from industrial flue gas and transport it to a geological site for long-term storage. CCU instead converts captured CO₂ into commercial products and applications. CCU technologies are likely to be attractive to large CO₂ industrial emitters, especially in areas where it might not be possible to geologically store CO₂ via CCS. Therefore, CCU technologies can be considered circular economy approaches, regarding CO₂ no more as a waste but as an opportunity.

According to IEA [3], in 2015 around 230 million tons (Mt) of CO₂ were already used. The largest consumer was the fertilizer industry, where 130 MtCO₂ per year was used in urea manufacturing, followed by the oil sector, with a consumption of 70 to 80 MtCO₂ for enhanced oil recovery (EOR). EOR techniques are applied to oil fields to improve the crude oil extraction. To do that CO₂ and water are injected into the reservoir. In these applications, between 1/2 and 2/3 of the injected CO₂ returns with the produced oil and is usually re-injected into the reservoir. The remainder is trapped in the oil reservoir by various means.

A lower percentage of CO₂ is used in food conservation and beverage production, the fabrication of metal, cooling industry, fire suppression and in greenhouses to stimulate plant growth.

However this amount, even considering the increases forecasted by IEA in 2019 [3] (272 MtCO₂) has

been completely overpassed by the recent road map to Net Zero Emission by 2050 [2]. Very ambitious targets have been proposed by IEA with 4 BtCO₂ per year in 2035 to reach 7.6 BtCO₂ in 2050, several times higher than the today utilization.

Therefore, CCUS technologies are the key to unlock the full decarbonization potential.

CO₂ use

Once captured, CO₂ could have three main fates: storage, direct use and transformation into products. Storage is not a CO₂ utilization and therefore is outside the scope of this paper.

Direct use (non-conversion) means when CO₂ is used as such (not chemically altered): food&beverage industry, cooling, dry cleaning, water treatment, fire suppression, crop cultivation in greenhouses, enhanced oil recovery (EOR); while transformation (conversion) when CO₂ is chemically altered to produce useful products.

Three main transformation types can be considered [4]:

- 1) CO₂ to mineral carbonation and construction materials;
- 2) CO₂ to chemicals, fuels, and durable materials;
- 3) CO₂ to biological algae cultivation and enzymatic conversion.

The benefits for the climate associated with CO₂ use will depend on several factors, including the source

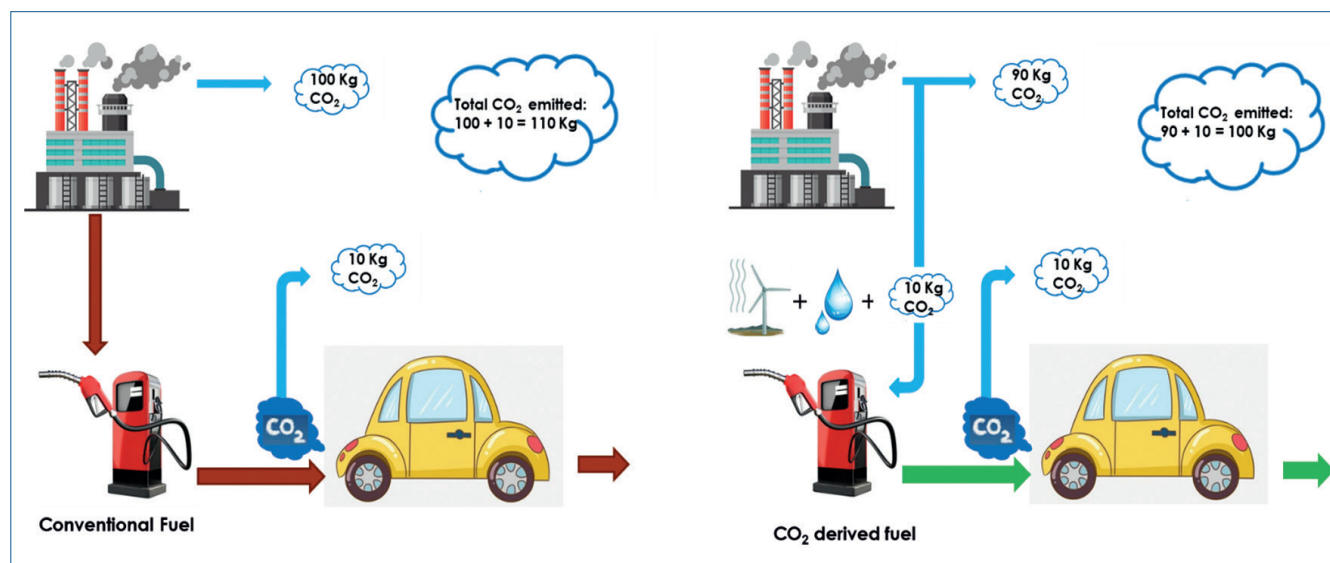


Fig. 1 - The CO₂ avoided concept according to [5]

of CO₂, the energy used for the CO₂ transformation, the product being displaced, and the retention of CO₂ in the final product. Quantifying these benefits is complex and challenging, requiring an accurate LCA (life cycle analysis) approach [5]. While doing it two key points may be thoroughly considered: the CO₂ avoided and the delayed emission.

CO₂ avoided concept

When the product obtained from CO₂ does not replace another one already available on the market, the avoided CO₂ is the balance between CO₂ fixed and CO₂ emitted for its production, also considering the energy utilized.

If the CO₂ products replaces one already available on the market, the comparison must also consider the amount of CO₂ emitted for the product already available.

Let's take as example the production of a fuel by reduction of CO₂. Even if CO₂ is than emitted by fuel combustion, the overall balance is positive, as the new fuel avoided the utilization of an equivalent amount of fossil fuel. This simple concept is summarized in Fig. 1, where part of the CO₂ emitted is captured and transformed in a fuel. Obviously, the energy used for the transformation of CO₂ must be of renewable origin, here exemplified by a wind turbine generator.

CO₂ delayed emission

In practice the utilization of CO₂ corresponds to a delayed emission of it, as sooner or later it will be released again. The carbon retention time for CO₂ use applications can vary per utilization or prod-

Chemical Product or Application	Annual Market (Mt/yr)	Mt CO ₂ used	Average Lifetime
Urea	100	70	6 months
Methanol	40	14	6 months
Inorganic carbonates	80	30	decades to centuries
Organic carbonates	2.6	0.2	decades to centuries
Polyurethanes	10	<10	decades to centuries
Technological	10	10	days to years
Food	8	8	months to years

Tab. 1 - CO₂ used for preparation of chemical products or other applications according to [6]

uct, ranging from weeks for some technological uses, months for beverages and foods, months for fertilizers and fuels (e.g. methanol), up to decades for most chemical intermediates, to decades till centuries for polymers and building materials. The latter being practically considered permanent CO₂ sequestration, as in principle a building material could last for millions of years. Tab. 1 [6], reports some examples.

Accordingly, the preferred utilization should be mineral carbonation to building materials and CO₂ polymerization.

The next part of the paper will be devoted to CO₂ as building block for organic chemistry, in particular, to a route to produce polymers derived from CO₂.

CO₂ as building block in organic synthesis

As CO₂ is the end-product of combustion, it is characterized by a low-energy content from a thermodynamic point of view and hence it is very stable. Different concepts can be applied to enhance its reactivity, such as (1) direct energy usage (e.g., heat, light or electricity), (2) usage of high-energy starting materials (e.g., epoxides, aziridines, alkenes, alkynes, hydrogen) and (3) selection of target compounds with lower energy content (e.g. inorganic and organic carbonates) [7]. As building block in organic synthesis, CO₂ is potentially attractive for [8]:

- CO₂ insertion into C-X bonds;
- CO₂ incorporation into polymers;
- carboxylation with CO₂;
- CO₂ reactions with organometallics.

However, efficient utilization of CO₂ for creating C-C bonds is still problematic, requiring the use of strong carbon nucleophiles, such as organolithiums, Grignard reagents, and phenolates, which also generate (over)stoichiometric amounts of by-products [9].

In contrast to all the above mentioned reactions, the catalytic telomerization of 1,3-butadiene with CO₂ leads straightforward to the unsaturated δ -lactone (2-ethylidene-6-heptene-5-olide), under mild conditions with 100% atom-efficiency [10]. Besides, according to Behr and Henze [11] the δ -lactone is highly functionalized which leads to various reactivities: it has a carboxyl group, an in-



Reaction	Addition of	Products
Hydrogenation	H ₂	Carboxylic acids, saturated lactones, diols
Hydroformilation	H ₂ /CO	Aldehydo-carboxylic acids
Hydroaminomethylation	H ₂ /CO/HNR ₂	Amino-lactones, amino-carboxylic acids
Hydroamination	HNR ₂	Amino-carboxylic acids
Alcoholysis	ROH	Hydroxy-carboxylic acids, alkoxycarboxylic acids
Hydration	H ₂ O	Hydroxy-carboxylic acids
Hydrosilylation	HSi(OEt) ₃	Silano-carboxylic acids
Oxidation	H ₂ O ₂	Lactone epoxides
Polymerization	Dithiols etc.	Polymers

Tab. 2 - Catalyzed reactions of δ -lactone, reviewed by Behr and Henze [11]

terminal and a terminal C=C double bond. Through further conversion with different bulk chemicals several secondary products of potential industrial relevance may be synthesized mainly catalytically. Behr and Henze [11] reviewed these reactions

(Tab. 2) demonstrating that CO₂ can be efficiently integrated as building block for many organic substances within only few reaction steps.

δ -Lactone

The telomerization of CO₂ and butadiene using Pd catalyst has been studied in 1970s by Inoue *et al.* [12, 13] and Musco *et al.* [14-16]. The reaction of two butadiene molecules with one of CO₂ resulted in the formation of different products: lactones, aliphatic acids and esters. While Inoue *et al.*, using a chelating phosphine as Pd ligands produced a γ -lactone in small yields, Musco *et al.* with proper Pd phosphine complexes yielded the δ -lactone together with aliphatic esters.

Following the above pioneering researches several investigations were conducted for the explanation of the reaction pathway. The reaction mechanism is reported in Fig. 2 according to [15]. First a Pd(0) phosphine complex is prepared *in situ* from a Pd(II) compound and a tertiary phosphine.

Through addition of two butadiene molecules species (1) and (2) are formed, in agreement with the accepted mechanism for linear butadiene dimerization.

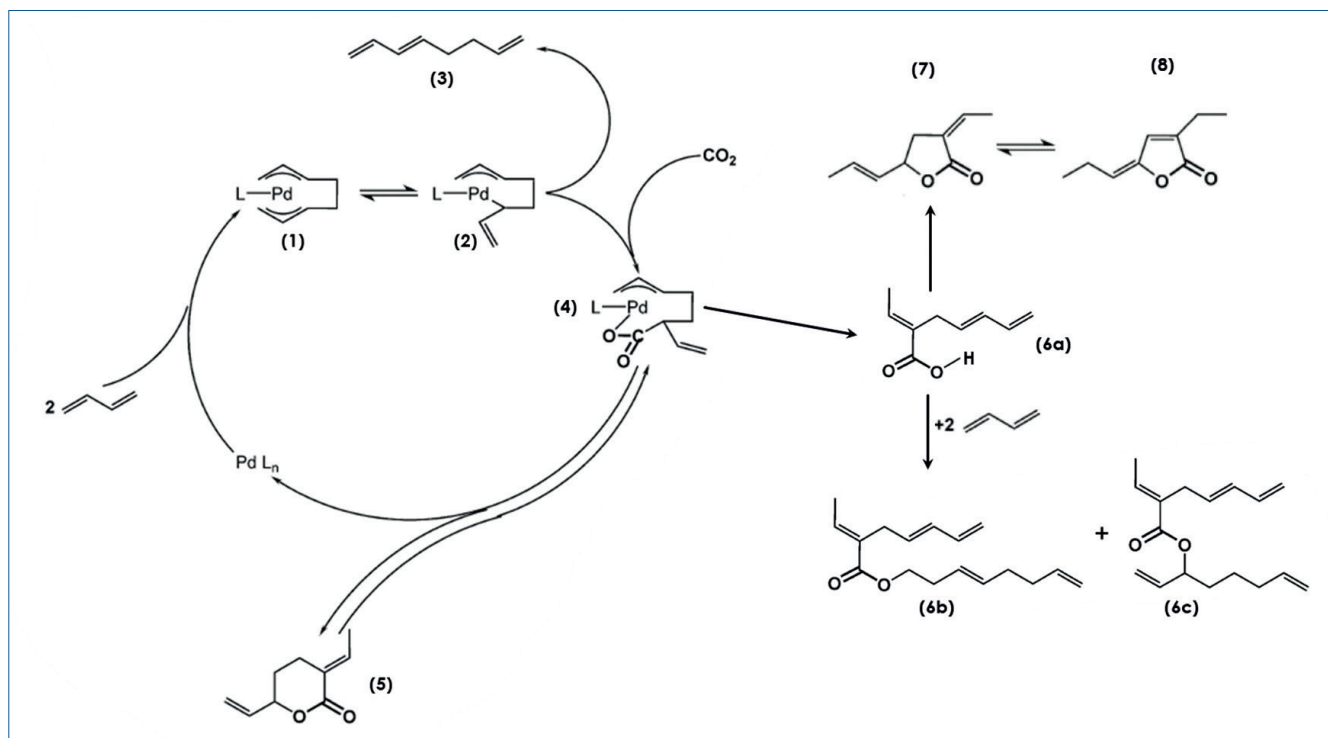


Fig. 2 - Reaction mechanism of telomerization of butadiene with CO₂ catalyzed by Pd(0) phosphine complex [15]

Subsequently, (2) either transforms to 1,3,7-octatriene (3) or reacts with CO₂ forming the carboxylate intermediate (4), from which (E)-2-ethylidene-6-heptene-5-olide (δ -lactone, (5)) or (E)-2-ethylidenehepta-4,6-dienoic acid (6a). From the latter the corresponding octadienyl esters (6b,6c) are formed. The acid (6a) can also rearrange to (E)-2-ethylidene-5-heptene-4-olide (γ -lactone, (7)) and its conjugated isomer 2-ethylhepta-2,4-dien-4-olide (8). The ethylidene side-chains have the E stereochemistry [15].

This reaction was deeply investigated to optimize the formation of δ -lactone (5) by improving the catalytic system and the reaction conditions.

Behr *et al.* [17] succeeded to develop the reaction in a continuous mini-plant, increasing the selectivity of the δ -lactone above 95%, by recycling of by-products. The reaction was performed feeding butadiene and CO₂ in a continuous stirred tank reactor (CSTR), together with acetonitrile as solvent and the catalyst [Pd(II) acetylacetonate/triphenylphosphine]. The product mixture was continuously fed into a separation unit where unreacted CO₂, butadiene and the solvent are removed in gas phase and recycled to the CSTR. Simultaneously, the δ -lactone/catalyst mixture was fed into a distillation unit. δ -lactone was distilled off in-vacuo, while the catalyst was recycled into the CSTR together with the by-products.

After the outstanding work of Arno Behr and his group, who devoted to this subject quite a number of papers since 1983 [18], recently other groups devoted efforts to improve the reaction system still finalized to the δ -lactone yields.

Using a Pd/TOMPP-catalyst (TOMPP=tris-(*o*-methoxyphenyl)-phosphine), a significant increase of yields of the lactone was obtained with an improved TON=1500 [10, 19]. A more efficient and selective telomerization was reported by using Pd acetate and tris(*p*-methoxyphenyl)phosphine as a catalyst in the presence of *p*-hydroquinone, *N,N*-diisopropylethylamine, and acetonitrile. A TON=4500 was

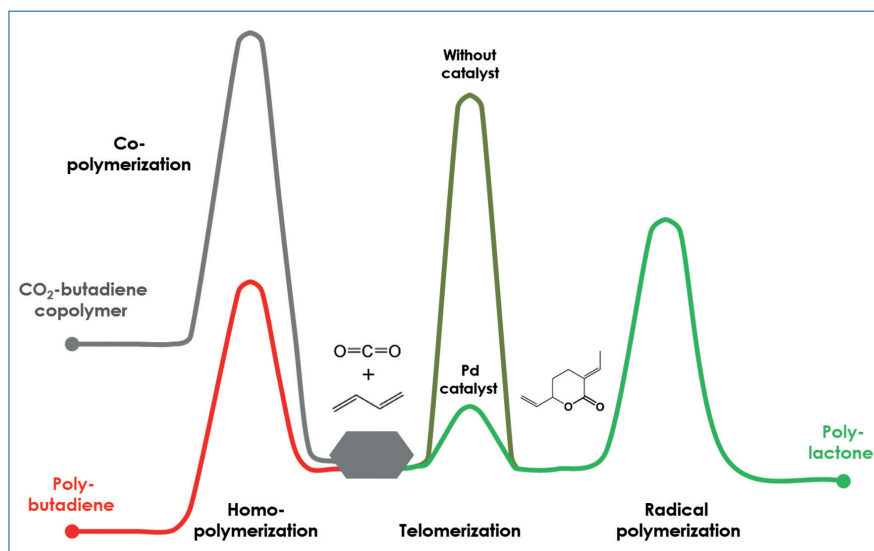


Fig. 3 - Qualitative energy barriers of CO₂/butadiene reactions, adapted by permission from [22]. Copyright 2014 Springer Nature

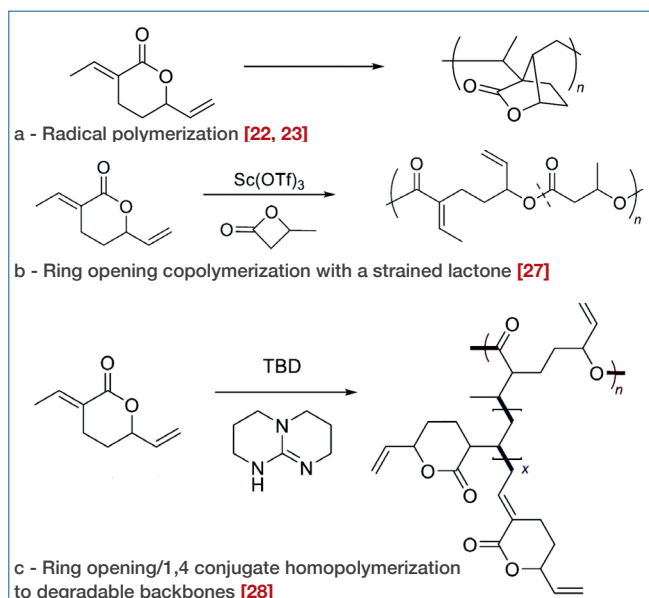
obtained with 96% selectivity to δ -lactone [20]. A new catalyst based on ultrasmall Pd nanoparticles has been evaluated for this reaction with quite good results: yield= 86% with 96% selectivity, and TON=1271 [21].

CO₂ to polymers via δ -lactone

According to K. Nozaki *et al.* [22] the major obstacle for CO₂ copolymerization with olefins is that the propagation step involving CO₂ is endothermic; typically, attempted reactions between CO₂ and an olefin preferentially yield olefin homo-polymerization. This is true also for butadiene. Nozaki *et al.* suggested a strategy to circumvent these thermodynamic and kinetic barriers by using a metastable lactone intermediate, as simplified in Fig. 3.

δ -lactone undergoes radical polymerization with [1,1'-azo-bis(cyclohexane-1-carbonitrile), V-40] as initiator. Conversion was 17% with M_n of 5.7 kDa and a narrow M_w/M_n ~1.3. A Lewis acid additive, ZnCl₂, and an additional solvent, ethylene carbonate, accelerated the reaction rate, improved the overall yield (48%) and M_n values (62-85 kDa) [22]. The polylactone so obtained contains 29%wt of CO₂ (Scheme 1a).

More recently M. Liu *et al.* [23] reported that radical polymerization can be vitalized simply heating in the presence of O₂. This catalyst-free polymerization did not need additives or solvents. Besides,



Scheme 1 - Polymerization of δ -lactone. Reproduced with kind permission from [28]. Copyright 2021 American Chemical Society

it was characterized by abundant preserved olefins and up to full monomer conversion, providing a convenient and scalable way to obtain CO_2 -derived polymers, potentially tailorable via the modifiable olefins. Conversion of the lactone up to 100% were reported yielding a polylactone with a $M_n=78.6$ -239 kDa. Fig. 4 reports the polylactone formula, with the potentially modifiable double bonds. Also the ester groups in the polylactone are reactive for further derivatization. Nozaki *et al.* [25, 26] reported its post polymerization functionalization by hydrolysis, yielding a polymer possessing *trans*-cyclopentan-1,2-diyl moiety in the chain (see Scheme 2). The reaction is reversible and the dehydrative lactonization took place upon simple heating.

Other δ -Lactone polymerizations

The first successful ring opening polymerization (ROP) of δ -lactone has been reported by S. Yue *et*

al. [27]. The δ -lactone is copolymerized with β -butyrolactone using scandium triflate [$\text{Sc}(\text{OTf})_3$] as catalyst. The so obtained polyester has an average $M_w = 4.1$ kg/mol, in which the δ -lactone content is 38 mol%. This polyester has abundant unsaturated groups on the side chain for modification and it is of great potential to be a precursor for adhesive or surface-coating materials (Scheme 1b). A ring opening homopolymerization of δ -lactone was obtained by the bifunctional organocatalyst 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD). A hydrolytically degradable polymer is obtained. According to L.D. Garcia Espinosa *et al.* [28] the polymer arises from a combined vinylogous 1,4-conjugate addition/ring-opening polymerization reaction (Scheme 1c).

CO_2 avoided in CO_2 polymers

As previously discussed, it is of fundamental importance to assess how much CO_2 is fixed into the polymers and how much is the CO_2 avoided, considering the CO_2 mass balance of the overall production process.

The polylactones reported in the above discussed research papers, contain up to 29%wt of CO_2 .

As the polylactone is in practice a copolymer of butadiene and CO_2 , in order to assess the mass

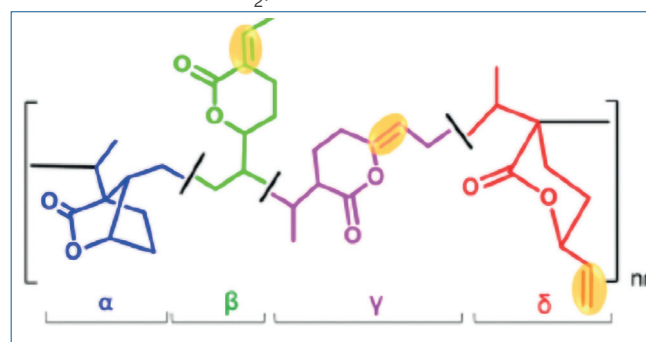
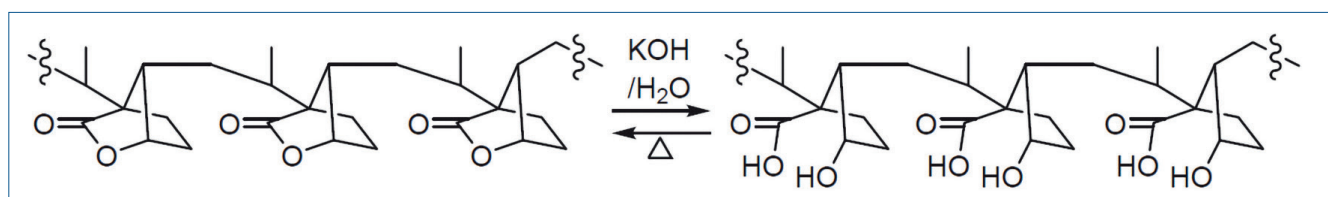


Fig. 4 - The polylactone with four different repeating units (α , β , γ , and δ). Reproduced with kind permission from [23]. Copyright 2017 American Chemical Society [24]



Scheme 2 - Post polymerization-functionalization of the polylactone, by hydrolysis. Reproduced with kind permission from [26]. Copyright 2021 Japan Chemical Society

Butadiene production route	Ethanol from	kg CO ₂ per 0.71 kg butadiene	CO ₂ balance*
Petroleum naphtha cracking		+0.92	+0.63
Ethanol	Corn grain	+1.38	+1.09
Ethanol	Sugarcane	-0.46	-0.75
Ethanol	Corn stover	-0.37	-0.66

*CO₂ related to energy and chemicals consumed during polymerization is not considered

Tab. 3 - CO₂ balance for the production of 1 kg of polylactone (29%wt CO₂)

balance of the process it is necessary to consider the CO₂ involved in the butadiene production.

Today, practically all the butadiene produced in the world comes from petrochemical streams (e.g. C4-cracking fractions or butane dehydrogenation). Butadiene can also be produced from ethanol dimerization. Ethanol in turn can be derived by fermentation of sugars coming from waste biomass saccharification.

Alexis T. Bell *et al.* have reported a new catalyst based on metal promoted Mg-silicate for the production of butadiene from ethanol [29]. The paper also compares the CO₂ emissions to produce 1 kg of petroleum-derived butadiene (1.3 kg CO₂) with that of 1 kg of butadiene produced from ethanol, which in turn is derived from corn grain (1.95 kg CO₂), sugarcane (-0.65 kg CO₂) and corn stover (-0.52 kg CO₂). Tab. 3 reports the CO₂ balance for the production of 1 kg of polylactone (29% wt CO₂) starting from butadiene produced either from petroleum naphtha or ethanol.

Ethanol from sugarcane or from lignocellulosic waste (e.g. corn stover) presents negative CO₂ balance and therefore the polylactone produced from it is potentially beneficial.

Starting from petroleum naphtha or corn does not present any advantage unless the polylactone will be used instead of conventional polymers with large emission factors.

As already evidenced previously, a carefully Life Cycle Analysis must be performed also considering which kind of polymers or products the new polylactone will replace.

Conclusion

CO₂ utilization routes may give an important contribution for reducing GHG emissions, if they fulfill some important criteria prove to be “carbon negative” (on LCA basis).

The use of CO₂ as a co-monomer in the production of polymers has the purpose of permanently fixing carbon dioxide in products of interest, limiting the use of fossil sources and toxic/dangerous reagents.

As already stated by other authors [30, 31], the possibility of obtaining CO₂/diene copolymers with a high CO₂ content (up to 29 wt%) via δ -lactone intermediate, is a significant step forward towards the preparation of more sustainable plastics and could potentially lead to a bulk utilization of CO₂ as a chemical feedstock.

This amount may be significant if bio-butadiene (*i.e.* butadiene from renewables feedstocks) is utilized. In fact, by petroleum derived butadiene the amount of CO₂ fixed is negligible respect to that emitted to produce the monomers.

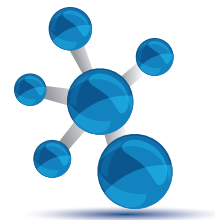
Additional research is needed to optimize the polymer production and to tailor its characteristics to new applications.

Acknowledgements

Dr. Roberto Millini from Eni SpA is acknowledged for several helpful discussions.

References

- [1] C. Perego, “Sintesi di esteri, δ e γ lattoni per telomerizzazione catalitica di butadiene e CO₂ con complessi del Pd(0) e fosfine terziarie”, Università degli Studi di Milano, Anno Accademico 1977-1978, relatore Paolo Chini, correlatore Alfredo Musco.
- [2] International Energy Agency, “Net Zero by 2050. A Roadmap for the Global Energy Sector”, May 2021.
- [3] International Energy Agency, “Putting CO₂ to Use: Creating Value from Emissions”, September 2019.
- [4] R. Chauvy, G. De Weireld, *Energy Technol.*, 2020, **8**(2000), 627.
- [5] K. Armstrong, P. Styring, *Front. Energy Res.*, 2015, **3**(8), 1.



- [6] P. Styring, D. Jansen, "Carbon Capture and Utilisation in the green economy, Centre for Low Carbon Futures", Report 501, July 2011, p. 24.
- [7] J. Langanke, A. Wolf, M. Peters, Polymers from CO₂ - An Industrial Perspective, in P. Styring, E.A. Quadrelli, K. Armstrong (Eds.), Carbon Dioxide Utilisation: Closing the Carbon Cycle, Elsevier B.V., Amsterdam, 2015.
- [8] A. Gulzar, A. Gulzar *et al.*, *Chemical Engineering Journal Advances*, 2020, **3**, 100013.
- [9] K. Huang, C.-L. Sun, Z.-J. Shi, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 2435.
- [10] M. Sharif, R. Jackstell *et al.*, *ChemCatChem*, 2017, **9**, 542.
- [11] A. Behr, G. Henze, *Green Chem.*, 2011, **13**, 25.
- [12] Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, 605.
- [13] Y. Inoue, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1978, **51**, 2375.
- [14] A. Musco, C. Perego, V. Tartari, *Inorg. Chim. Acta*, 1978, **28**, L147.
- [15] A. Musco, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1980, 693.
- [16] A. Musco, R. Santi, G.P. Chiusoli, *US Patent* 4,167,513, 1979.
- [17] A. Behr, P. Bahke, M. Becker, *Chem. Ing. Tech.*, 2004, **76**, 1828; A. Behr, M. Becker, *Dalton Trans.*, 2006, 4607.
- [18] A. Behr, K.D. Juszak, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **255**, 263.
- [19] S. Dastgir, B. Al-Shihi *et al.*, *US Patent* 10,844,033 B2, 2020.
- [20] J.M. Balbino, J. Dupont, J.C. Bayòn, *ChemCatChem*, 2017, **9**, 1.
- [21] J. Wang, X. Feng *et al.*, *ChemistrySelect*, 2020, **5**, 9404.
- [22] R. Nakano, S. Ito, K. Nozaki, *Nat. Chem.*, 2014, **6**, 325.
- [23] M. Liu, Y. Sun *et al.*, *ACS Macro Lett.*, 2017, **6**(12), 1373; further permissions related to the material excerpted should be directed to the American Chemical Society.
- [24] Further permissions related to the material excerpted should be directed to the American Chemical Society.
- [25] S. Moon, K. Masada, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 10938.
- [26] K. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2021, **94**, 984.
- [27] S. Yue, T. Bai *et al.*, *ACS Macro Lett.*, 2021, **10**, 1055.
- [28] L.D. Garcia Espinosa, K. Williams-Pavliantou *et al.*, *ACS Macro Lett.*, 2021, **10**, 1254.
- [29] S. Shylesh, A.A. Gokhale *et al.*, *ChemSusChem*, 2016, **9**, 1462.
- [30] G. Fiorani, A.W. Kleij, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 7402.
- [31] N. Mulchandani, V. Katiyar, Polymers from Carbon Dioxide - A Route Towards a Sustainable Future, in V. Katiyar, A. Kumar, N. Mulchandani (Eds.), *Advances in Sustainable Polymers. Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials*. Springer, Singapore, 2020.

Utilizzo della CO₂: da rifiuto a risorsa

Questo articolo tratta un particolare aspetto dell'utilizzo della CO₂, relativo alla sua trasformazione chimica, per generare prodotti utili. Per contribuire positivamente agli obiettivi climatici, le tecnologie che usano CO₂ devono impiegare energia rinnovabile o comunque a bassa emissione carbonica e fornire prodotti durevoli, come per esempio plastica e materiali da costruzione, in modo da fissare il carbonio il più a lungo possibile. La CO₂ può essere un elemento costitutivo di molti prodotti di consumo, inclusi vettori energetici, fertilizzanti, polimeri, intermedi chimici e carbonati inorganici. Tra le diverse possibili valorizzazioni della CO₂, numerosi gruppi di ricerca hanno recentemente focalizzato l'attenzione sulla sua reazione con il butadiene, attraverso la telomerizzazione catalitica. In questo articolo si fa una revisione dei recenti avanzamenti su questa reazione e sugli sviluppi collegati, in considerazione del fatto che la stessa è stata oggetto di ricerche pionieristiche sin dal 1977 [1], sotto la supervisione del Prof. Paolo Chini, a cui è l'articolo è dedicato.



VECCHIE SINTESI, NUOVI MATERIALI

Una particolare applicazione della sintesi meccanochimica a bassa energia ha portato alla generazione di una nuova classe di catalizzatori eterogenei a base di palladio e ossido di cerio, caratterizzati da una particolare morfologia con superficie amorfa e da elevate attività e stabilità per l'attivazione del metano a basse temperature.

Introduzione

Grazie alla sua versatilità d'impiego il gas naturale è largamente utilizzato in una varietà di applicazioni, a partire dal riscaldamento domestico ed industriale fino alla produzione di energia elettrica, come sostituto del carbone. La ricerca di fonti energetiche sempre più pulite e sostenibili ha portato ad estendere il suo impiego anche nel settore dei trasporti, grazie alla rete di distribuzione già ben sviluppata e alla modalità di combustione molto simile alla benzina e al gas di petrolio liquefatto (GPL). Tuttavia, complice la crescente attenzione nei confronti dell'inquinamento atmosferico, anche i veicoli alimentati a gas naturale (NGVs) richiedono l'utilizzo di un catalizzatore catalitico allo scarico per eliminare i residui incombusti [1], schematizzato in Fig. 1. In particolare, la rimozione del metano incombusto, componente principale del gas naturale, risulta essere la reazione più critica a causa dell'elevata stabilità della molecola, le basse temperature di funzionamento e la presenza di grandi quantità di vapore acqueo che avvelena pesantemente il convertitore catalitico [2].

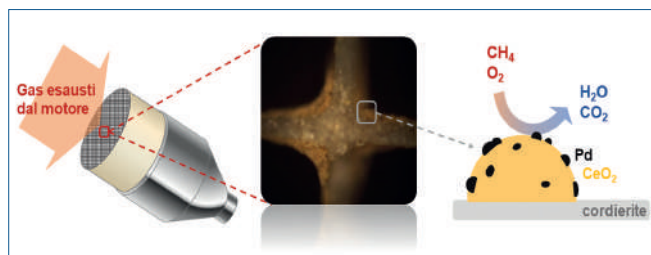


Fig. 1 - Schema del catalizzatore e suo funzionamento

La rimozione di CH_4 incombusto allo scarico è inderogabile: nonostante non si tratti di una molecola considerata inquinante, a differenza di idrocarburi volatili, CO , NO_x e particolato, il metano è un forte gas serra, il cui potenziale di riscaldamento globale (GWP) equivale a circa 25 volte quello della CO_2 . Di conseguenza, è necessario ridurre al minimo le quantità di metano immesse in atmosfera. Per farlo, da precedenti studi di letteratura è noto che i materiali più attivi siano composti da palladio, come fase attiva, e ossido di cerio, come supporto e promotore. L'interazione tra Pd e CeO_2 comporta un effetto sinergico per l'ossidazione del CH_4 , tramite la formazione di siti difettivi con minore energia di attivazione per la rottura del primo legame $\text{CH}_3\text{-H}$ e la stabilizzazione della fase ossidata del Pd (come PdO o PdO_x) da parte dell'ossigeno ad alta mobilità del reticolo cristallino dell'ossido di cerio.

Obiettivi

Un esempio di tale interazione sinergica tra Pd e CeO_2 è stato osservato nel nostro gruppo su un catalizzatore preparato tramite *Solution Combustion Synthesis* (SCS), dove l'energia rilasciata durante la combustione porta alla formazione di una superstruttura ordinata Pd-O-Ce con elevata attività e stabilità nei confronti dell'ossidazione del CH_4 [3]. In parallelo, ulteriori studi effettuati su materiali a base di CeO_2 e carbone per lo studio della rimozione del particolato dai gas di scarico dei veicoli a motore hanno evidenziato le potenzialità della

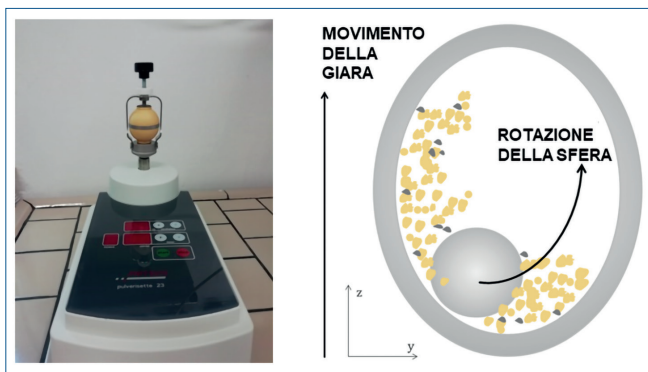


Fig. 2 - Foto del mulino a sfere utilizzato (Fritsch Pulverisette 23 mill) e relativo schema del movimento del sistema sfera-giara

sintesi meccanochimica nella formazione di particolari interazioni su scala nanometrica tra reagenti in fase solida [4].

Ciò ha condotto alla ricerca in oggetto, in cui è stato valutato l'impiego della sintesi meccanica per la produzione di catalizzatori eterogenei a base di Pd/CeO₂ per l'abbattimento catalitico del metano nei gas esausti di veicoli alimentati a gas naturale. *In primis*, l'efficacia della tecnica di macinazione a secco (M) è stata analizzata utilizzando un mulino a sfere, schematizzato in Fig. 2, in confronto al tradizionale metodo commerciale di impregnazione a bagnabilità incipiente (IW); successivamente, i materiali preparati per macinazione sono stati caratterizzati nel dettaglio, studiando le loro proprietà morfologiche, strutturali e redox, e gli effetti dei parametri di macinazione e dei sali precursori. Utilizzando anche studi *in situ* con luce di sincrotrone, l'evoluzione delle specie di Pd è stata seguita in diverse condizioni di reazione (CH₄+O₂, CH₄ puro, CH₄+CO₂) per valutare la reattività intrinseca nei confronti di ciascuna molecola e riuscire, quindi, ad identificare la fase attiva, quesito che rimane in gran parte insoluto nonostante la mole di ricerca effettuata negli ultimi anni a causa delle enormi differenze nei materiali studiati, condizioni sperimentali e complessità del sistema metallo-supporto [5].

Performance del sistema Pd/CeO₂ M

La valutazione dell'efficacia della sintesi meccanica per la preparazione di catalizzatori a base di Pd/CeO₂, ovvero per la dispersione della fase metallica sull'ossido di supporto, ha portato a dei risultati inaspettati: solitamente, energie di macinazione

molto elevate sono necessarie per attivare la reazione tra reagenti solidi (alte velocità di rotazione e/o elevata numerosità e peso delle sfere di macinazione rispetto al materiale di partenza), mentre in questo caso si è osservato che per la preparazione di metalli supportati l'interazione superficiale è favorita ad intensità minori e risulta rovinata da energie troppo elevate [6].

Un chiaro confronto è illustrato in Fig. 3A, dove le prestazioni catalitiche dei materiali preparati per macinazione, in termini di temperatura di accensione (T₁₀) e velocità di reazione, sono riportate in funzione dell'incremento dell'energia di macinazione (L: contatto leggero, G: miscelazione a mortaio, M: macinazione in mulino, HM: macinazione in mulino ad alta intensità). Dall'andamento della T₁₀ si vede chiaramente come l'interazione ottimale si ottenga per intensità e tempi di macinazione di media intensità (15 Hz, 1 sfera, 10 minuti). Inoltre, confrontando le performance di questi materiali con quelli ottenuti tramite sintesi convenzionale a umido (IW) (Fig. 3B), si può chiaramente osservare un netto miglioramento in termini di attività in tutto il range di temperatura interessato dal funzionamento dei catalizzatori per autoveicoli (dai 100 °C ai 900 °C) [7].

Confronto con i catalizzatori commerciali

La resistenza ad alta temperatura è uno dei requisiti necessari per l'applicazione reale dei catalizzatori allo scarico degli autoveicoli, dove possono avvenire sbalzi termici ad alte temperature (>700

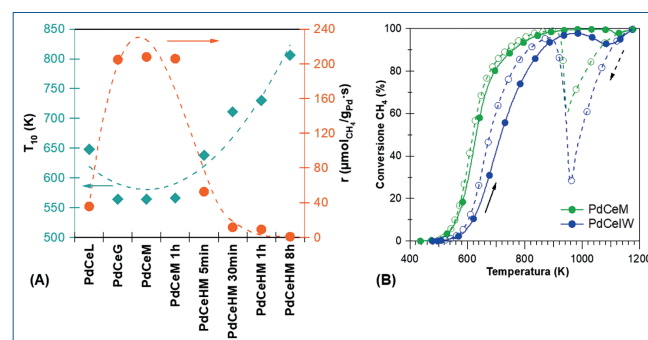


Fig. 3 - A) Temperatura corrispondente al 10% di conversione di CH₄ e relativa velocità di reazione misurata su catalizzatori Pd/CeO₂ preparati tramite macinazione a diversa energia; B) curve di accensione del campione PdCeM rispetto alla controparte allo stato dell'arte PdCeIW. Linea continua: riscaldamento; linea tratteggiata: raffreddamento [6, 7]

°C) e contenere avvelenanti quali H_2O e SO_2 [2]. Per una valutazione quanto più rappresentativa possibile della resistenza dei catalizzatori ottenuti per macinazione, appositi studi sono stati svolti in collaborazione con il Centro Ricerche di Ford Motor Company, a Detroit (MI, USA). Aumentando il carico di Pd fino a quelli utilizzati a livello commerciale (4 wt%), i catalizzatori 4PdCeM sono stati utilizzati per rivestire dei monoliti di cordierite (Fig. 1), sottoposti a procedure di invecchiamento e testati per valutarne la resistenza rispetto ai catalizzatori commerciali di riferimento. Dal confronto è emerso che, seppur necessitando di ulteriore ottimizzazione, i materiali preparati per macinazione risultano competitivi rispetto a quelli commerciali [8]. Inoltre, considerando la maggiore sostenibilità della macinazione a secco rispetto alle tecniche a umido utilizzate allo stato dell'arte [9], il metodo di sintesi mecanochimica può rappresentare un'interessante alternativa per la preparazione di materiali catalitici a livello industriale.

Struttura del sistema Pd/CeO₂ M

A livello più fondamentale, l'incremento di performance dimostrato dal sistema Pd/CeO₂ M è risultato essere strettamente correlato alla peculiare struttura morfologica generata dal processo di macinazione ed osservata grazie a studi di microscopia a trasmissione elettronica ad alta risoluzione (HRTEM) compiuti in collaborazione con il Prof. Jordi Llorca dell'Universitat Politècnica de Catalunya. Le immagini HRTEM hanno rivelato l'esistenza di una particolare struttura amorfa intorno alle particelle di CeO₂, come si vede in Fig. 4A [7]. Tramite analisi EDX si evince che al suo interno

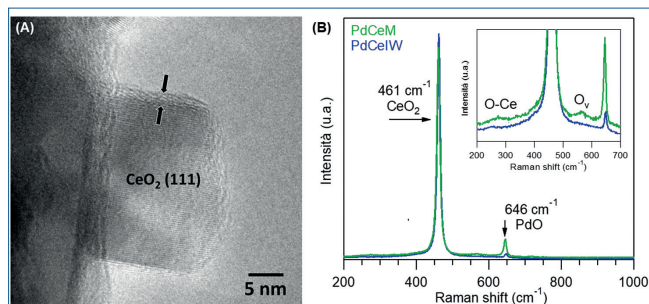


Fig. 4 - A) Immagine HRTEM di un campione Pd/CeO₂ ottenuto per macinazione a secco (PdCeM); B) Spettri Raman acquisiti su PdCeM e PdCeIW

sono presenti sia atomi di Pd sia di Ce, suggerendo un'interazione molto stretta tra i due metalli. In parallelo, l'analisi dei segnali Raman acquisiti sui campioni freschi (Fig. 4B) ha rivelato la presenza di un maggior numero di ossigeni liberi e vacanze (O_v) sulla superficie del materiale PdCeM, in linea con le evidenze di una struttura superficiale molto disordinata.

Integrando i risultati sperimentali con i meccanismi suggeriti in letteratura per l'alligazione meccanica [10] possiamo ipotizzare che durante la macinazione a bassa energia gli stress meccanici sviluppati dal movimento sfera-polvere-giara promuovano la formazione di difetti superficiali su CeO₂, al cui interno si ancorano gli atomi di Pd derivanti dalle particelle iniziali [11]. L'accumulo di difetti porta alla struttura amorfa osservata nelle immagini HRTEM, all'interno della quale è promossa una forte interazione Pd-(O)-Ce correlata all'elevata attività catalitica osservata per l'attivazione del CH₄ [12, 13].

Prospettive future

Una simile struttura non era mai stata riportata prima in letteratura ed apre nuovi orizzonti sulle potenzialità della sintesi mecanochimica per la preparazione di catalizzatori eterogenei con metalli supportati su ossidi ceramici. A partire dal sistema Pd/CeO₂, la sintesi meccanica è stata valutata anche per sistemi bimetallici Pd-Pt per incrementarne la resistenza alla disattivazione da H₂O, sviluppando anche in questo caso una morfologia particolare insieme ad un miglioramento delle performance catalitiche [14].

Altri risultati ottenuti valutando l'effetto di ossidi e metalli diversi hanno evidenziato che la presenza di un ossido di supporto con proprietà redox è fondamentale per avere un'interazione ottimale tra metallo e supporto promossa dalla macinazione [12, 13], dove le proprietà intrinseche del metallo possono essere orientate per migliorare l'attività o la stabilità a seconda della reazione di interesse. Purtroppo, la mancanza di un solido background teorico per le interazioni meccaniche generate su scala micro e nanometrica durante la macinazione impedisce un approccio modellistico ad eventuali nuovi sistemi, che rimangono basati sull'approccio classico *trial-and-error*.



BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Chen, J. He, X. Zhong, *J. Energy Inst.*, 2019, **92**, 1123.
- [2] K.G. Rappé, C. DiMaggio *et al.*, *Emiss. Control Sci. Technol.*, 2019, **5**, 183.
- [3] S. Colussi, A. Gayen *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 8481.
- [4] E. Aneggi, V. Rico-Perez *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 14040.
- [5] S. Colussi, P. Fornasiero, A. Trovarelli, *Chin. J. Catal.*, 2020, **41**, 938.
- [6] M. Danielis, S. Colussi *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2019, **9**, 4232.
- [7] M. Danielis, S. Colussi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 10212.
- [8] M. Danielis, S. Colussi *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2021, **60**, 6435.
- [9] K.J. Ardila-Fierro, J.G. Hernández, *ChemSusChem*, 2021, **14**, 2145.
- [10] M.H. Enayati, F.A. Mohamed, *Int. Mater. Rev.*, 2014, **59**, 394.
- [11] T.P. Senftle, A.C.T. van Duin, M.J. Janik, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 6187.
- [12] M. Danielis, S. Colussi *et al.*, *Catal. Commun.*, 2020, **135**, 105899.
- [13] M. Danielis, L.E. Betancourt *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2021, **282**, 119567.
- [14] A. Mussio, M. Danielis *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 31614.

Collegamenti esterni:

Brevetto depositato sul materiale e relativa preparazione: <https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/060020546/publication/WO2018235032A1?q=pn%3DWO2018235032A1>
Informazioni e statistiche sui veicoli a gas naturale su scala globale: <https://www.iangv.org/>

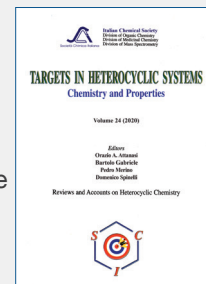
Old Syntheses, New Materials

A special application of a low energy mechanochemical synthesis has brought upon the generation of a novel class of palladium and ceria-based heterogeneous catalysts, characterized by a peculiar amorphous surface morphology and by enhanced activity and stability in the low temperature activation of methane.

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



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), 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



Tommaso Tabanelli

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"
Università degli Studi di Bologna
tommaso.tabanelli@unibo.it

UTILIZZO DI ALCOLI A CATENA CORTA IN PROCESSI INNOVATIVI IN FASE VAPORE

Gli alcoli a catena corta rappresentano i reagenti ideali per promuovere sia le reazioni di alchilazione di substrati selezionati, sia come agenti riducenti alternativi all'idrogeno molecolare, in processi operanti in continuo, in fase vapore. Accumunate dagli stessi reagenti, alchilazioni e riduzioni trovano diversi punti di contatto che devono essere presi in considerazione al fine di migliorare la sostenibilità di entrambi gli approcci.

Introduzione

Gli alcoli a catena corta, principalmente metanolo (MeOH) ed etanolo (EtOH), sono impiegati in una vasta gamma di processi chimici. Grazie a questa versatilità di utilizzi la loro importanza è in continua crescita. Inoltre, nonostante questi alcoli fossero tradizionalmente prodotti a partire da fonti fossili, quali syngas ed etilene, attualmente stanno prendendo piede strategie sintetiche alternative a partire da biomasse lignocellulosiche (per ottenere EtOH) o da anidride carbonica (idrogenazione a MeOH) [1-4].

Tra i processi catalitici che coinvolgono l'utilizzo di alcoli leggeri, quelli operanti in continuo, in fase vapore, utilizzando sistemi catalitici eterogenei hanno dimostrato di poter giocare un ruolo chiave nel favorire lo sviluppo di una bioraffineria integrata ed efficiente. Questi processi permettono di lavorare a pressione atmosferica in un ampio intervallo di temperature, con produttività spesso più elevate ed una più facile implementazione a livello industriale in fase di *scale-up*. In questa categoria di processi annoveriamo l'alchilazione di substrati (ad esempio aromatici) e la *Catalytic Transfer Hydrogenation* (CTH) per la riduzione di molecole piattforma selezionate (come furfurale o acido levulinico).

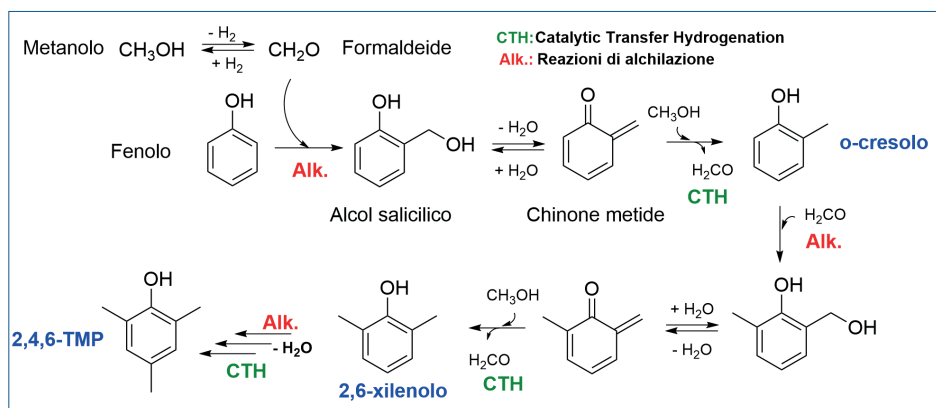
Lo sviluppo dei processi di alchilazione

I processi di alchilazione sono stati ampiamente studiati sin dalla scoperta della reazione di Frie-

del-Crafts nel 1877. Da allora molti sforzi sono stati incentrati alla sostituzione sia degli agenti alchilanti tradizionali (es. alogenuri alchilici) che della catalisi omogenea (es. acidi di Lewis) allo scopo di evitare la produzione di quantità stechiometriche di rifiuti inorganici da smaltire. In questo contesto, gli alcoli vengono considerati gli agenti alchilanti ideali, portando alla formazione di acqua come coprodotto [5]. Per quanto riguarda le reazioni di alchilazione effettuate in fase vapore, lo stato dell'arte è rappresentato dalla metilazione del fenolo con MeOH. Questa reazione consente di ottenere cresoli (mono-metilati), xilenoli (di-metilati) e tri-metilfenoli (TMP), prodotti ad elevato valore aggiunto con applicazioni in campo agrochimico, polimerico o farmaceutico. Questo processo, portato su scala industriale da General Electric e Asahi Kasei, è stato il primo esempio virtuoso di sostituzione elettrofila aromatica utilizzando un alcol.

Nonostante il meccanismo generalmente accettato per questo tipo di reazioni preveda l'attivazione del metanolo (sottoforma di CH_3^+) da parte del protone acido del fenolo, è stato recentemente dimostrato il ruolo chiave della formaldeide (FA), prodotta *in situ* a partire da MeOH, nell'alchilazione di substrati attivati in presenza di catalizzatori basici e/o con proprietà redox. È proprio la FA il vero agente alchilante per il fenolo, utilizzando i cataliz-

A Tommaso Tabanelli è stato conferito il Premio "Robert K. Grasselli" 2021 dal Gruppo Interdivisionale di Catalisi della SCI.



Schema 1 - Meccanismo di metilazione del fenolo con metanolo su sistemi catalitici eterogenei basici e/o redox

zatori impiegati industrialmente a base di ossido di magnesio (oppure ossidi misti di Mg, Fe, Cr, Mn, Cu) e di vanadati (es. FeVO_4) [6]. La reazione procede mediante l'attacco nucleofilo da parte delle posizioni attivate dell'anello aromatico sul carbonio carbonilico della FA, portando alla formazione di alcol salicilico, il quale va rapidamente incontro ad una serie di reazioni consecutive, tra cui disidratazione e riduzione del doppio legame tramite H-transfer da parte dello stesso MeOH con conseguente formazione di cresoli, i quali possono ricominciare il ciclo catalitico e portare alla formazione dei prodotti poli-metilati (Schema 1) [7].

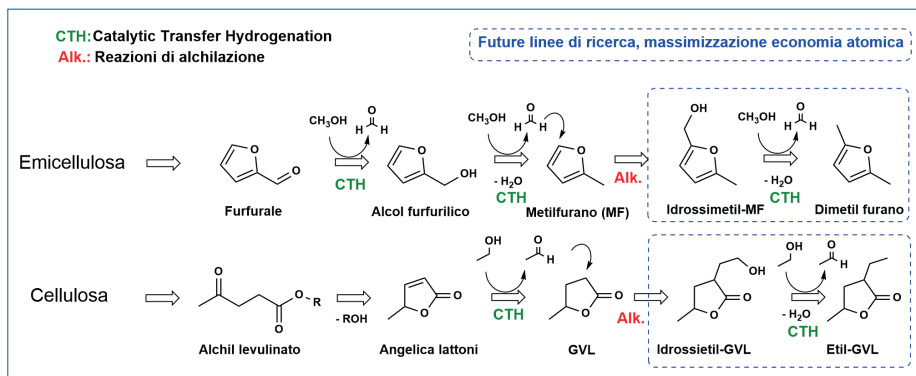
Un altro materiale che ha dimostrato di possedere una peculiare attività catalitica nella deidrogenazione degli alcoli in fase vapore è l'ossido di gallio (Ga_2O_3) [8]. Purtroppo il Ga è considerato un elemento con delle criticità, a causa della sua produzione limitata e delle sue molteplici applicazioni in prodotti high-tech [9]. Tuttavia l'inclusione di piccole quantità di Ga nel reticolo dell'ossido di magnesio (ottenendo, quindi, un ossido misto Mg/Ga/O), si è dimostrata sufficiente per promuovere fortemente la deidrogenazione del MeOH a formaldeide, portando ad un notevole aumento delle rese in TMP rispetto a MgO [10].

La Catalytic Transfer Hydrogenation (CTH) come strategia di valorizzazione di molecole piattaforma di origine rinnovabile

Negli ultimi dieci anni, la reazione di CTH con alcoli si è dimostrata essere un'interessante strategia per la riduzione di substrati di origine rinnovabile,

alternativa rispetto alle idrogenazioni effettuate operando ad elevate pressioni di idrogeno e in presenza di catalizzatori contenenti metalli nobili. Al contrario, la reazione di CTH viene favorita da catalizzatori eterogenei relativamente economici, come ossidi metallici, purché caratterizzati dalla presenza di coppie acido-base di Lewis di opportuna forza. La reazione avviene, infatti, tramite

un meccanismo concertato in cui l'alcol (agente riducente o "H-donor") ed il substrato contenente un gruppo carbonilico riducibile vengono adsorbiti entrambi sul catalizzatore, creando un complesso a sei termini che facilita lo scambio di idruri, portando quindi alla riduzione del composto carbonilico e alla contemporanea ossidazione dell'alcol alla corrispondente aldeide (o chetone) [11, 12]. Tuttavia, il vero potenziale di questo approccio è stato per lunghi anni sottovalutato, principalmente per via di due aspetti. In primo luogo, viene utilizzato soprattutto isopropanolo (*i*-PrOH), attualmente ottenuto principalmente dall'idratazione del propilene, come H-donor [13]. Ciò è dovuto alla maggiore reattività degli alcoli secondari per la reazione in esame, per via della più efficiente stabilizzazione dell'intermedio carbocationico formatosi durante il processo [14]. Il secondo e principale svantaggio risiede nel metodo di conduzione delle reazioni di CTH: la maggioranza dei lavori presenti in letteratura propone l'utilizzo di reattori batch (autoclavi) operanti in fase liquida. Tuttavia, alle temperature richieste per la reazione di CTH (generalmente $T > 180^\circ\text{C}$), è necessario lavorare ad elevate pressioni al fine di mantenere gli alcoli in fase liquida. Per tutti questi motivi, un drastico cambio di strategia è cruciale per migliorare la sostenibilità dei processi di CTH, in particolare: (i) trovando catalizzatori in grado di attivare efficacemente alcoli a corta catena, come EtOH e MeOH e (ii) sviluppando processi in continuo in grado di aumentare la produttività, lavorando in fase vapore e a pressione atmosferica.



Schema 2 - Reazioni di CTH di furfurale con MeOH per ottenere metil e dimetil furano (in alto), reazione di CTH di esteri dell'acido levulinico con etanolo per ottenere GVL

Pochissimi lavori riportati in letteratura seguono queste linee guida. Ad esempio, il furfurale è stato selettivamente ridotto a 2-metilfurano (75% di resa) utilizzando MeOH come H-donor e FeVO_4 come catalizzatore [15]. D'altra parte, gli esteri dell'acido levulinico, ottenibili direttamente dalla cellulosa mediante alcolisi [16], sono stati ridotti con successo con EtOH (e bio-EtOH) in fase vapore, portando a rese in γ -valerolattone (GVL) di circa il 60%, utilizzando ossido di zirconio come catalizzatore (Schema 2) [17].

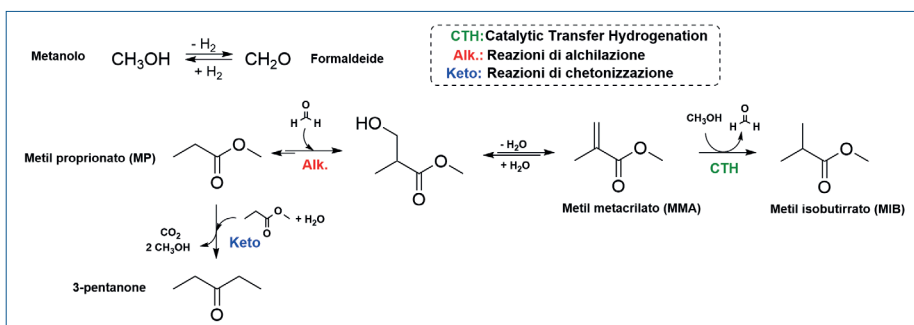
Reazioni di alchilazione e CTH: punti di contatto e sviluppi futuri

In molte delle reazioni precedentemente citate, alchilazioni e CTH si verificano contemporaneamente nello stesso reattore susseguendosi in uno schema di reazione spesso molto complesso. Infatti, entrambe le reazioni condividono non solo gli stessi reagenti, gli alcoli, ma anche le corrispondenti aldeidi, queste ultime, però, con ruoli diversi. Nelle reazioni di alchilazione, l'alcol deve prima andare incontro a deidrogenazione per ottenere l'aldeide, vero agente alchilante reattivo; al contrario, nel caso delle CTH, l'aldeide è il co-prodotto della reazione di riduzione del substrato per mezzo del trasferimento di idruo da parte dell'alcol. In altre parole, il processo che andrà a prevalere dipende dall'attenta progettazione delle proprietà del catalizzatore e dal controllo delle tempistiche dei fenomeni coinvolti. In alcuni casi è necessario che si verifichino entrambe le rea-

zioni, come nell'esempio della metilazione del fenolo, in cui la reazione di CTH è cruciale per ottenere i gruppi metilici sull'anello aromatico a seguito dell'attacco della FA. In altri, queste due reazioni possono entrare in competizione tra loro, come nel caso dei processi di alchilazione di substrati riducibili. Il metil metacrilato (MMA), ad esempio, può essere prodotto tramite reazione di idrossialchilazione di metilpropionato e FA, prodotta *in situ* mediante deidrogenazione di MeOH, su sistemi catalitici eterogenei contenenti Ga. Tuttavia, a differenza della metilazione del fenolo, in questo caso il doppio legame ottenuto in seguito alla disidratazione deve essere preservato. Questo aspetto è complicato proprio dalle reazioni di CTH che portano alla formazione di metil isobutirrato come uno dei principali sottoprodotti (Schema 3) [18]. In futuro CTH e alchilazioni potranno essere coordinate ed ottimizzate al fine di ottenere un effetto sinergico, promuovendo la completa incorporazione dell'alcol nel prodotto finale, aumentando l'economia atomica, la sostenibilità e l'integrazione di entrambi i processi (come nel caso della sintesi di etil-GVL, un potenziale bio-carburante, Schema 2).

Ringraziamenti

L'Autore ringrazia sentitamente il Gruppo Interdivisionale di Catalisi (GIC) della Società Chimica Italiana per avergli attribuito il premio in memoria del prof. Robert Karl Grasselli (edizione 2021) per i risultati conseguiti nel settore della catalisi eterogenea in fase gas.



Schema 3 - Sintesi di MMA a partire da MP e MeOH



BIBLIOGRAFIA

- [1] M.P. Naghshbandi, M. Tabatabaei *et al.*, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2019, **115**, 109353.
- [2] A. Fasolini, R. Cucciniello *et al.*, *Catalysts*, 2019, **9**, 1.
- [3] P. Borisut, A. Nuchitprasittichai, *Front. Energy Res.*, 2019, **7**, 1.
- [4] G. Leonzio, E. Zondervan, P.U. Foscolo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, **44**, 7915.
- [5] S. Barman, N.C. Pradhan, J.K. Basu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 7313.
- [6] R. Häggblad, J.B. Wagner *et al.*, *J. Catal.*, 2008, **258**, 345.
- [7] T. Tabanelli, S. Passeri *et al.*, *J. Catal.*, 2019, **370**, 447.
- [8] L. Izzo, T. Tabanelli *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2020, **10**, 3433.
- [9] M. Frenzel, M.P. Ketris *et al.*, *Resour. Policy*, 2016, **47**, 38.
- [10] T. Tabanelli, S. Cocchi *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, 2018, **552**, 86.
- [11] M.S. Gyngazova, L. Grazia *et al.*, *J. Catal.*, 2019, **372**, 61.
- [12] B. Garcia, J. Moreno *et al.*, *Top Catal.*, 2019, **62**, 570.
- [13] D.B. Kaymak, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, **58**, 1957.
- [14] M.J. Gilkey, B. Xu, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 1420.
- [15] L. Grazia, D. Bonincontro *et al.*, *Green Chem.*, 2017, **19**, 4412.
- [16] L. Zhou, D. Gao *et al.*, *Cellulose*, 2020, **27**, 1451.
- [17] T. Tabanelli, E. Paone *et al.*, *ACS Sust. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 9937.
- [18] J. De Maron, M. Eberle *et al.*, *ACS Sust. Chem. Eng.*, 2021, **9**, 1790.

Short-chain Alcohols in Innovative Gas-Phase Processes

The goal of increasing the sustainability of the chemical processes is an imperative driving force in both academic and industrial research. In this context, biobased alcohols are both the ideal and most environmentally sustainable alkylating agents for activated substrates and the most promising reducing agents in alternative to molecular hydrogen.

ISTRUZIONI PER GLI AUTORI

La *Chimica e l'Industria* è una rivista di scienza e tecnologia e di informazione per i chimici.

Nella rubrica "Attualità" ospita articoli o comunicati brevi su argomenti di interesse rilevante per tutti coloro che operano nella chimica, richiesti dalla redazione o ricevuti come lettere al direttore.

Nella sezione "Science and Technology" pubblica in inglese monografie scientifiche di chimica, ingegneria chimica e tecnologie farmaceutiche, concordate o richieste dal comitato scientifico o dalla redazione.

Nella sezione "Chimica e..." ospita articoli in italiano o in inglese di carattere applicativo, tecnologico e informativo per tutti i settori rilevanti della chimica.

Tutti gli articoli saranno sottoposti al giudizio di almeno un referee.

TESTI

I testi possono essere trasmessi via e-mail, completi di tabelle e figure, con chiara indicazione dei nomi degli autori, scrivendo per esteso anche il nome di battesimo, gli Istituti o Enti presso i quali svolgono la loro attività e relativo indirizzo. Va allegato inoltre un breve riassunto del testo sia in italiano sia in inglese (max 300 battute).

I testi dovranno essere contenuti in non più di 30.000 battute per quanto riguarda la sezione "Science and Technology", e non più di 20.000 battute per quanto riguarda la sezione "Chimica e...". Il numero complessivo di tabelle e figure non dovrebbe essere superiore a 10 per la sezione "Science..." e a 5 per la sezione "Chimica e...". Tutti gli articoli dovranno essere corredati di un'immagine esplicativa dell'argomento da poter utilizzare come foto di apertura.

Il titolo non dovrà essere lungo più di 30 battute.

Immagine, schemi, figure vanno inviate in formato jpg, tiff o gif in file separati. Si raccomanda di uniformare la lingua delle immagini a quella del testo;

I richiami bibliografici (non più di 30-35), da citare all'interno del testo, devono essere numerati progressivamente, con numeri arabi tra parentesi quadre. La bibliografia va riportata in fondo al testo secondo gli esempi:

[1] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, J. Wiley, New York, 1974, 320.

[2] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, 1976, **32**, 751.

[3] U.S. Pat. 4.410.501, 1983.

[4] Chemical Marketing Reporter, Schnell Publ. Co. Inc. (Ed.), June 15, 1992.

[5] G. Perego *et al.*, *Proceedings of 7th Int. Conf. on Zeolites*, Tokyo, 1986, Tonk Kodansha, Elsevier, Amsterdam, 129.

La redazione invita inoltre gli Autori ad inviare in allegato (fuori testo) con gli articoli anche fotografie o illustrazioni relative al contenuto, sia di tipo simbolico sia descrittivo, per migliorare l'aspetto redazionale e comunicativo (la direzione se ne riserva comunque la pubblicazione).

Tutto il materiale deve essere inviato per e-mail a: dott. Anna Simonini, anna.simonini@soc.chim.it



Andrea Fasolini

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"
Università degli Studi di Bologna
andrea.fasolini2@unibo.it

MEMBRANE E PRODUZIONE DI H₂

Nell'ambito dell'economia dell'idrogeno stanno sorgendo nuovi processi per la sua produzione da fonti rinnovabili. In questo frangente il reforming del metano, che ad oggi usa fonti fossili, può essere rinnovato includendo il bio-metano e il bio-etanolo. Questi processi possono essere integrati con membrane che purificano l'H₂ e permettono di diminuire le dimensioni dell'impianto, aumentano la resa di idrogeno a bassa temperatura e la selettività.

Introduzione

L'economia dell'idrogeno e la conseguente sua produzione su larga scala per diverse applicazioni sono auspicate da diverse organizzazioni e associazioni nazionali e internazionali. Il metodo attualmente più utilizzato per la produzione di H₂ è il processo di steam reforming del metano. Questa reazione avviene tra CH₄ e H₂O per dare syngas, una miscela di H₂ e CO. Lo steam reforming è una reazione endotermica, che produce un aumento nel numero di moli da reagenti a prodotti e, per questo motivo, è favorita a alte temperature:



Questo processo viene utilizzato per produrre H₂ da gas naturale, una fonte fossile, e usarlo in processi produttivi, come la produzione di NH₃ o la raffinazione del petrolio. Ciononostante, questa reazione può anche essere utilizzata per produrre H₂ da fonti rinnovabili, ad esempio impiegando come reagente bio-metano ottenuto dalla decomposizione di biomasse o effettuando lo steam reforming dell'etanolo derivante per fermentazione. In questo frangente, le membrane per la separazione di H₂ possono essere usate per migliorare l'efficienza del processo e diminuirne il costo operativo. Queste sono sistemi, solitamente tubolari, composti da un materiale attraverso il quale l'idrogeno è in grado di permeare, a differenza degli altri gas che compongono la miscela ottenuta tramite

reforming. Tra queste, le membrane a base di Pd sono quelle più studiate, vista la loro alta selettività e permeabilità all'idrogeno.

Reattori a membrana

L'efficienza del processo di reforming può essere aumentata unendo il processo di produzione e quello di separazione dell'idrogeno, conducendo la reazione all'interno della membrana, in quello che viene chiamato reattore a membrana. L'utilizzo di reattori a membrana richiede però un'accurata selezione della temperatura di reazione. Il reforming del metano è, infatti, solitamente condotto a temperature superiori agli 800 °C mentre le membrane al Pd sono stabili solo fino ai 600 °C. Per questo motivo la temperatura del processo deve essere abbassata, con un conseguente effetto negativo sulla resa di H₂ all'equilibrio, che diminuisce notevolmente (Fig. 1).

Ciononostante, nella configurazione del reattore a membrana, l'H₂ prodotto è subito separato dall'ambiente di reazione, apportando due vantaggi: l'ottenimento di H₂ puro in un'unica reazione e l'aumento della resa di H₂, grazie alla rimozione di uno dei prodotti di reazione, ovvero l'H₂ stesso. In questo modo è possibile ottenere alte rese anche a temperature relativamente basse (400-500 °C). In alternativa, lo steam reforming dell'etanolo è termodinamicamente favorito a temperature minori rispetto a quello del metano e risulta, quindi, ancora più compatibile con le membrane al Pd.

Ad Andrea Fasolini è stato conferito il Premio "Mauro Graziani" 2021 dal Gruppo Interdivisionale di Catalisi della SCI.

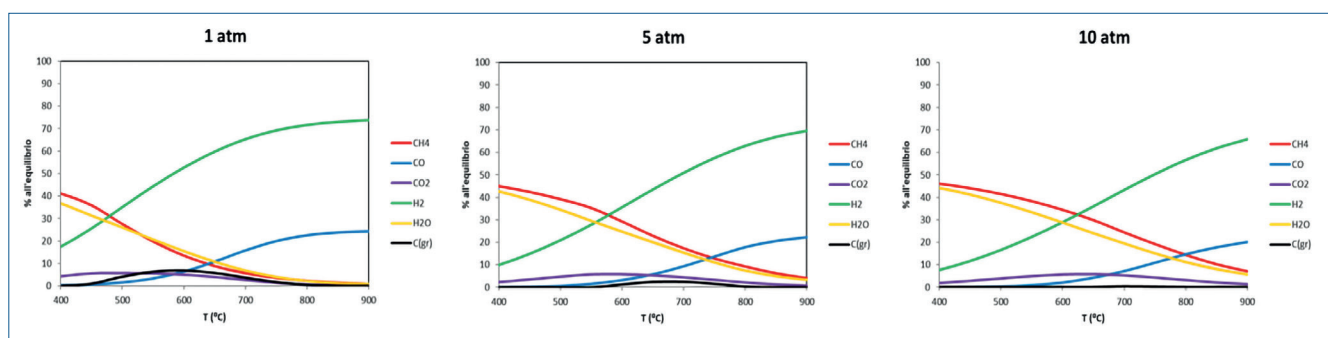


Fig. 1 - Composizione all'equilibrio di steam reforming in funzione di temperatura e pressione

Un altro parametro che influenza l'efficienza dei reattori a membrana è la pressione di idrogeno al loro interno, che dipende dalla quantità di idrogeno prodotto e dalla pressione totale. La prima viene ottimizzata selezionando catalizzatori attivi anche a basse temperature. Per quanto riguarda la pressione totale, essa, ha due effetti opposti: all'aumentare della pressione viene sfavorita termodinamicamente la reazione di reforming, ma allo stesso tempo viene favorita la permeazione dell' H_2 attraverso la membrana. Questa è infatti regolata dall'equazione di Sievert-Fick:

$$J_{H_2} = Pe_{H_2} (p_{H_2,ret}^n - p_{H_2,perm}^n) / \delta$$

dove J_{H_2} è il flusso di H_2 permeato per cm^2 , Pe_{H_2} è la permeabilità di H_2 , $p_{H_2,ret}^n$ and $p_{H_2,perm}^n$ sono le pressioni parziali di H_2 , rispettivamente al lato dove avviene la reazione (retentato) e quello dove l'idrogeno viene separato (permeato) e δ è lo spessore dello strato di Pd. L'esponente n è variabile e può essere calcolato sperimentalmente. La permeabilità (Pe_{H_2}) dipende dal materiale (ed è elevata per il Pd) e dalla temperatura secondo la formula:

$$Pe_{H_2} = Pe_{H_2}^0 \exp(-Ea/RT)$$

dove $Pe_{H_2}^0$ è un fattore pre-esponenziale, Ea è l'energia di attivazione, T è la temperatura e R la costante dei gas. Queste due equazioni sono solitamente utilizzate per descrivere il comportamento delle membrane al Pd. Quindi la permeazione di H_2 è favorita ad alte pressioni parziali al retentato, basse al permeato, per membrane da spessori ridotti e a temperature elevate. La temperatura non può però superare i 500-600 °C in quanto ciò porterebbe a un veloce deterioramento della membrana.

Reattori a membrana per lo steam reforming di metano ed etanolo

Per le motivazioni esposte finora, applicazioni a temperature tra i 350 e i 550 °C risultano essere le più interessanti, anche se la resa di idrogeno all'equilibrio di un processo classico risulta bassa in queste condizioni. Al fine di dimostrare ciò e che i reattori a membrana possono portare ad elevate rese di H_2 anche a bassa temperatura, grazie alla rimozione dell' H_2 stesso, Basile *et al.* hanno condotto studi sullo steam reforming di metano ed etanolo in reattori a membrana [1]. Nel loro lavoro hanno usato un reattore composto da una membrana Pd-Ag con uno spessore di 50 μm , e un catalizzatore commerciale $Ni-Al_2O_3$. A 450 °C e 3 bar gli autori hanno raggiunto una conversione di CH_4 del 50%, molto superiore a quella all'equilibrio termodinamico di un classico letto fisso (6%), e un recupero di idrogeno puro del 70% (Fig. 2).

Successivamente, hanno cercato di migliorare la produzione di idrogeno utilizzando un catalizzatore più attivo a base di $Ni-ZrO_2$ [3]. In questo caso hanno registrato una conversione del 65% e un recupero di H_2 puro pari all'80% operando a 450 °C e con una differenza di pressione di 4 bar tra retentato e permeato.

In generale, le prestazioni dei reattori a membrana possono essere ulteriormente aumentate incrementando la temperatura. Infatti, una conversione dell'86% con un recupero del 70% è stato ottenuto da Lin *et al.* conducendo la reazione a 550 °C [3]. Un'alternativa verde al reforming del metano è il reforming del bio-etanolo, che, inoltre, è favorito a temperature minori con elevate conversioni che si ottengono a partire dai 650 °C:



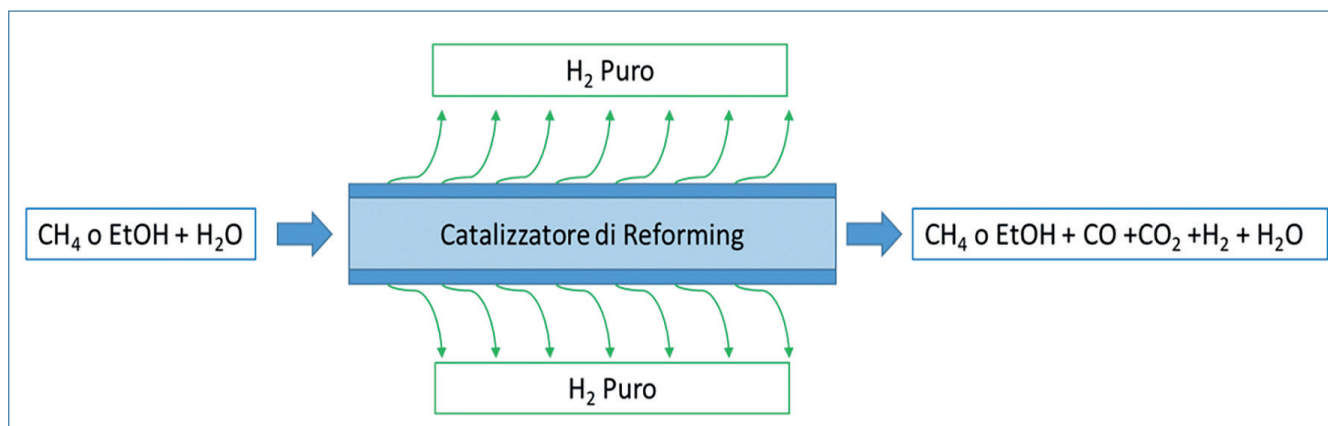


Fig. 2 - Reattore a membrana

L'etanolo è però una molecola più complessa del metano e questo comporta la presenza di un maggior numero di percorsi di reazione coinvolti, alcuni dei quali non portano alla formazione di H_2 . Quindi la selettività a H_2 può essere un problema che si riscontra nel reforming di etanolo. Da questo punto di vista l'uso di un reattore a membrana, non solo aumenta la conversione e permette la produzione di idrogeno puro, ma consente anche di favorire la selettività a H_2 . In questo frangente, Mironova *et al.* hanno utilizzato una membrana a base di Pd-Ru e catalizzatori bimetallici a base di Pt-Ni e Pt-Ru, per ottenere conversioni di etanolo del 99% a 450 °C, mostrando come, si riesca a ottenere un consumo del reagente pressoché totale anche a basse temperature [4]. Lo *scale-up* del processo è stato studiato da Ma *et al.*, che hanno analizzato le prestazioni di un reattore a membrana su larga scala, con un catalizzatore commerciale a base di Ni e una membrana Pd/Au/Pd/Au [5]. In questo caso sono stati ottenuti una conversione di etanolo del 100% e un recupero di H_2 puro del 99,9% utilizzando la membrana per 300 h.

Conclusioni

In conclusione l'utilizzo di reattori a membrana permette di integrare gli stadi di produzione e purificazione dell'idrogeno portando diversi vantaggi in termini di resa e selettività. Ciononostante, alcuni problemi devono ancora essere affrontati dalla ricerca al fine di diffondere questa tecnologia e riguardano, principalmente, il costo e la stabilità delle membrane. Studi futuri dovrebbero concentrarsi

sull'utilizzo di materiali più economici e approfondire il tema della stabilità delle membrane.

Ringraziamenti

L'Autore ringrazia sentitamente il Gruppo Interdivisionale di Catalisi (GIC) della Società Chimica Italiana per avergli attribuito il premio in memoria di Mauro Graziani (edizione 2021) per i risultati conseguiti nel settore della catalisi per l'ambiente e l'energia.

BIBLIOGRAFIA

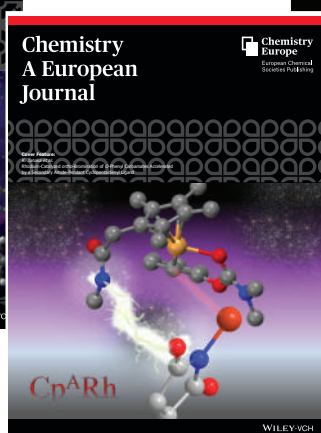
- [1] A. Iulianelli *et al.*, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2010, **35**, 11514.
- [2] A. Basile *et al.*, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2011, **36**, 1531.
- [3] Y. Lin *et al.*, *Catal. Today*, 2003, **82**, 127.
- [4] E. Mironova *et al.*, *Catal. Today*, 2014, **236**, 64.
- [5] R. Ma *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2016, **303**, 302.

Membranes and H_2 Production

In the frame of hydrogen economy new processes for its production from renewables are emerging. In this scenario, methane reforming, which today uses fossil fuels, can be renewed including bio-methane and bio-ethanol. These processes can be integrated with membranes for H_2 purification that allow to reduce the plant dimension, increase the hydrogen yield at low temperature and the selectivity.

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

Batteries & Supercaps

ChemBioChem

ChemCatChem

ChemElectroChem

ChemistryOpen

Chemistry-Methods

ChemistrySelect

ChemMedChem

ChemPhotoChem

ChemPhysChem

ChemPlusChem

ChemSusChem

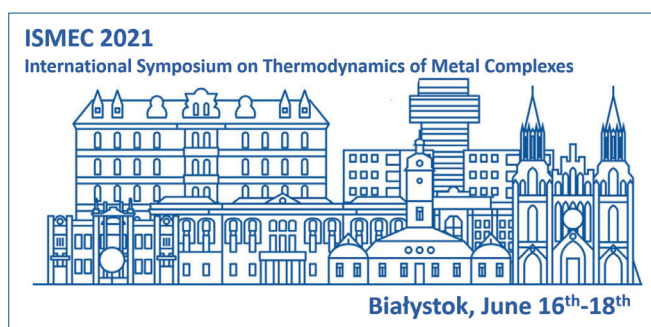
ChemSystemsChem



Demetrio Milea
President of ISMEC Group
Sofia Gama
Chair of the Organizing Committee of ISMEC 2021

ISMEC 2021 AND THE 14TH EDITION OF THE FERNANDO PULIDORI PRIZE

Despite pandemics, the University of Białystok (PL) organized the 47th Edition of the International Symposium on Thermodynamics of Metal Complexes, ISMEC 2021. For the first time the meeting was held online, on June 16th-18th, 2021. During ISMEC 2021, Marianna Tosato (UniPd, IT) and János P. Mészáros (U-Szeged, HU) were awarded, ex-aequo, with the Fernando Pulidori Prize.



COVID-19 undoubtedly affected our lives from all points of view. However, despite the obvious restrictions caused by pandemics, the International Group for the Thermodynamics of Metal Complexes, the ISMEC Group, and its members did their best to go on with usual activities. And it was thanks to these efforts that the annual congress of the Group, The International Symposium on Thermodynamics of Metal Complexes, ISMEC 2021, was regularly held, though in an online form, organized by the University of Białystok (Poland), from June 16th to 18th, 2021. During ISMEC 2021, the Fernando Pulidori Prize, at its 14th edition, was awarded.

ISMECs are the annual congresses of the International Group for the Thermodynamics of Complexes, the ISMEC Group, an open group in which researchers freely meet to share info and ideas in the

field of the Thermodynamics of Complexes. The main scope of ISMEC group is to create initiatives and organize events and activities to promote research, best practices, training and culture in that field. No subscriptions and/or official documents are needed to join our community: people interested in can simply subscribe through the group website (www.ismecgroup.org).

The history of ISMEC Group dates back to 1972, when a consistent number of Italian researchers from different areas of chemistry, but brought together by the common interest in chemical thermodynamics, spontaneously joined and constituted the Italian “Gruppo di Termodinamica dei Complessi”. The researchers belonging to that Group established a plan to coordinate research covering the thermodynamics of metal complexes and to promote activities addressed to the dissemination of the knowledge in this field. They held their first constitutive meeting in Parma (Italy) in 1973 and the first congress was organized in Florence in 1974. In 1989, with the inclusion of Spanish participants to the Group, the annual meetings evolved into the Italian-Spanish Meeting of Thermodynamics of Metal Complexes “ISMEC”, with annual congress sites alternating between Italy and Spain (ISMEC or SIMEC). In 2010, in the occasion of ISMEC 2010 Congress held in Bilbao, participation





was widened again, changing the name to “International Symposium on Thermodynamics of Metal Complexes”.

Over the years, the scientific quality of contributions attracted the interest of researchers from all over the world, and now a consistent number of scientists attends this meeting every year, with focus on different aspects of the study and application of the thermodynamics of complexes in the fields of analytical, environmental, inorganic, medicinal, nuclear and physical chemistry, providing a valuable discussion forum on recent advances on the above mentioned areas and a unique opportunity for exchanging knowledge on leading-edge developments in these and related fields. ISMEC Congresses revealed to be a useful and valuable meeting for scientists from all over the world and have facilitated the creation of many collaborative projects, such as the successful COST Action CA18202 - NECTAR (Network for Equilibria and Chemical Thermodynamics Advanced Research), ideated by many ISMEC Group members and involving, at present time, researchers from 32 European Countries.

ISMEC 2021 was attended by about 150 researchers from 15 different countries and 3 continents, who enjoyed the scientific program consisting of 3 Plenary and 6 Keynote Lectures, 24 Oral and 61 Poster Communications, whose abstracts were published online as the Vol. 10 of the book series “Acta of the International Symposia on the Thermodynamics of Metal Complexes”, the “ISMEC ACTA” (ISSN 2239-2459, <https://www.ismecgroup.org/ismec-acta/>).

During ISMEC 2021, a session of the program was dedicated to the 14th edition of the Pulidori Prize, an award dedicated to the memory of Prof. Fernando Pulidori from the University of Ferrara (Italy), one of the founders and former President of the Italian Gruppo di Termodinamica dei Complessi, who dedicated his scientific life to the development of this research field and to the training of young researchers in

chemical thermodynamics and solution equilibria. Since 2007, each year, in the occasion of the ISMEC Congress, the Fernando Pulidori Prize is awarded to a young researcher (no more than 30 years old), preferably an expert in thermodynamics and/or kinetics of complexation phenomena in solution, author of an original paper published in the last three years or accepted for publication at the deadline of application.

Submitted applications are evaluated by the Scientific Committee of the annual ISMEC Congress, on the basis of the scientific impact of the paper, its originality and innovative character in the field of thermodynamics and/or kinetics of complexes in solution, the curriculum of the applicant and his/her contribution to the research.

The winner(s) attends the annual ISMEC Congress free of charge, and he/she is awarded a prize of 250 € and has the chance to give an oral presentation on the results of the work submitted for the Prize and submit an extended abstract of her/his scientific activity to **La Chimica e l'Industria**.

On the 14th Pulidori Prize Edition there were two ex-aequo winners: Marianna Tosato from the University of Padova, Italy, and János P. Mészáros from the University of Szeged, Hungary (Fig. 1). During the ceremony, the two winners (virtually received the plaque of the award, previously sent to their home institutions) and the money prize from the President of the Evaluation Committee, Prof. Maurizio Remelli, and they presented the work reported on the publication submitted for the application to the prize. The extended abstracts of Marianna's and János's works are reported in the following pages of this journal.

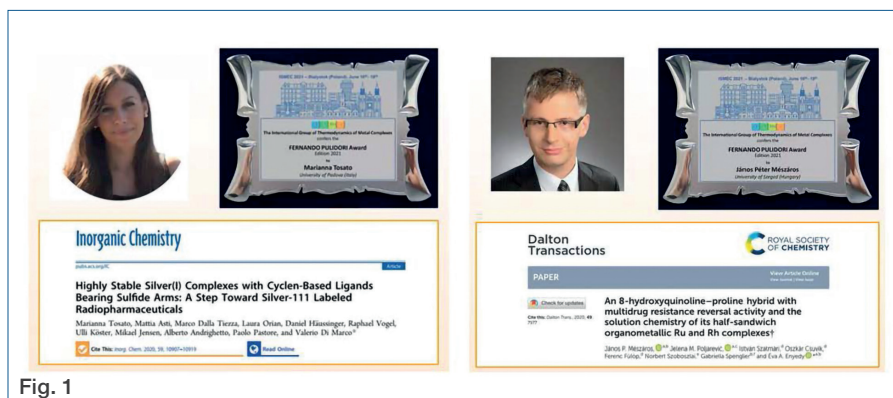


Fig. 1



János P. Mészáros

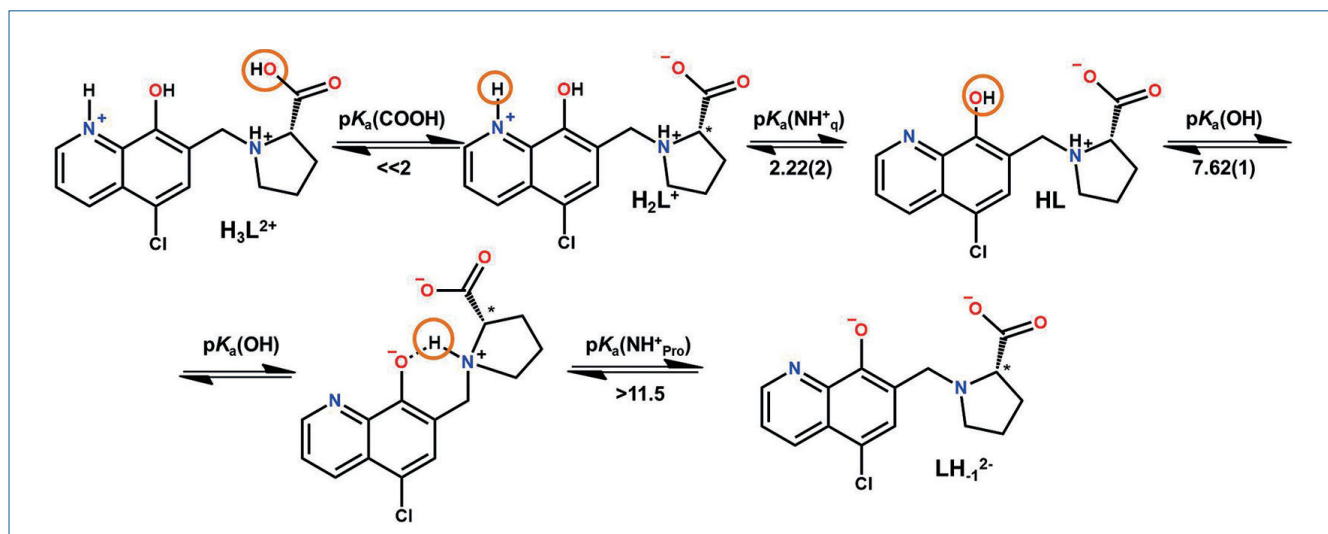
 Department of Inorganic and Analytical Chemistry
 University of Szeged (Hungary)
 meszaros.janos@chem.u-szeged.hu

AN ANTICANCER 8-QUINOLINOL-PROLINE HYBRID AND ITS HALF- SANDWICH COMPLEXES

Herein, the synthesis of an 8-hydroxyquinoline (HQ) derivative and its half-sandwich complexes is reported. Hybridization of HQ with L-proline improved water solubility. Our results revealed high complex stability. The ligand and its Rh complex show selective toxicity for resistant cancer cells.

Cancer is one of the most abundant diseases worldwide. One of the major problems is the multidrug resistance (MDR) of the cancer cells, which develops during treatment [1]. Resistance is connected to the increased amount of efflux pumps [1]. Potent pump inhibitors were explored, however, the use of them at the needed concentrations resulted in serious side effects [1]. Szakács *et al.* found that 8-hydroxyquinolines functionalized at position 7 have higher cytotoxicity in MDR cancer cells than in non-resistant

ones [2]. The combination of HQ-type ligands with half-sandwich Ru(η^6 -arene) moiety increased the anticancer effect [3-5]. While halogenation of the bidentate HQ ligand improved cytotoxicity, the water solubility of these compounds is rather low [4]. We designed and synthesized a novel HQ-amino acid hybrid, namely (S)-5-chloro-7-((proline-1-yl)methyl)8-hydroxyquinoline (HQCl-Pro) combining the abovementioned properties (Scheme 1): halogen substitution, $-\text{CH}_2\text{-N-}$ subunit in position 7 and a zwitterionic substituent to increase



Scheme 1 - Proton dissociation equilibria of the ligand HQCl-Pro ($I = 0.2 \text{ M KNO}_3$)

The Fernando Pulidori Prize (14th Edition) was awarded to János P. Mészáros during the 2021 edition of the International Symposium on Metal Complexes (ISMEC 2021) held online, from from 16th to 18th June 2021.

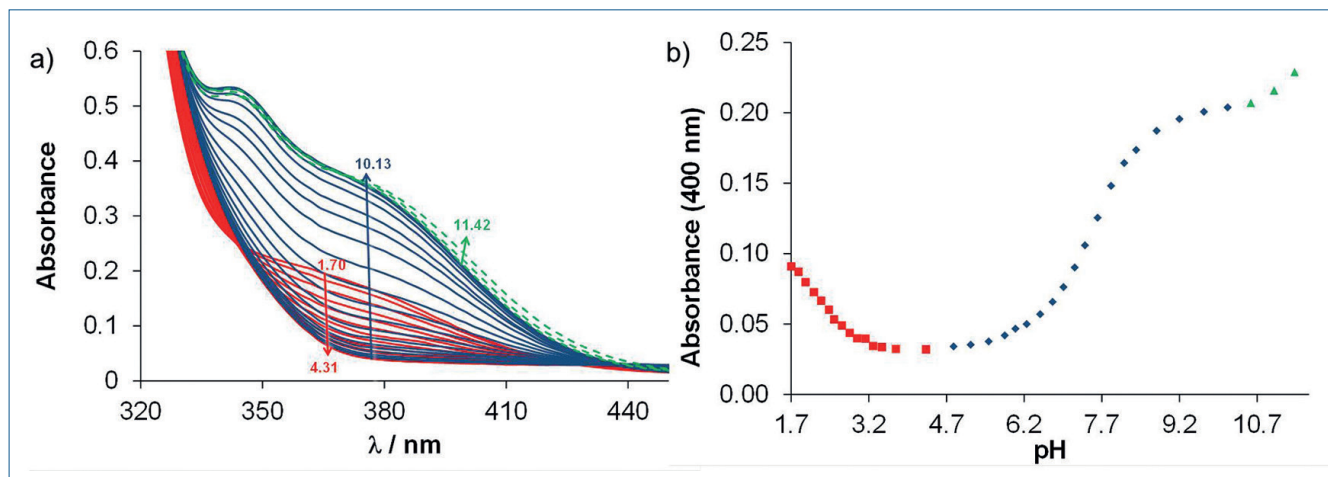


Fig. 1 - a) UV-Vis absorption spectra of HQCI-Pro at pH = 1.7-11.4; b) absorbance values at 400 nm as a function of pH (■, ◆, ▲), {c(HQCI-Pro) = 130 μM; I = 0.20 M (KNO₃); T=25.0 °C; ℓ = 1 cm}

water solubility. Synthesis of the ligand was performed via a modified Mannich reaction between 5-chloro-8-hydroxyquinoline and *L*-proline (yield = 62%). pH-potentiometry, ¹H NMR and UV-visible (UV-vis) spectrophotometry were used to reveal the proton dissociation processes of HQCI-Pro ligand in aqueous solution and showed in Scheme 1. Fig. 1 shows the changing absorption spectra of HQCI-Pro at different pH values.

HQCI-Pro has four deprotonation steps. Deprotonation of the carboxyl group occurs at acidic pH (pH < 2), while the deprotonation of proline-amino group starts at pH > 11.5. The pK_a value of the latter process is high which can be explained with the formation of an H-bond between the hydroxylate group and the protonated amino group (Scheme 1, L⁻).

Complex formation of HQCI-Pro with the half-sandwich [Ru(η⁶-*p*-cymene)(H₂O)₃]²⁺, [Ru(η⁶-toluene)(H₂O)₃]²⁺ and [Rh(η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)(H₂O)₃]²⁺ (abbreviated as [Ru(η⁶-*p*-cym)(H₂O)₃]²⁺, [Ru(η⁶-tol)(H₂O)₃]²⁺ and [Rh(η⁵-C₅Me₅)(H₂O)₃]²⁺) was followed by UV-vis spectrophotometry. [Rh(η⁵-C₅Me₅)(H₂O)₃]²⁺ forms a complex very fast, while with [Ru(arene)(H₂O)₃]²⁺ cations reacted much slower. Only mono complex formation occurs in water with the suggested structural formula [M(arene)(L)(H₂O)]⁺, where L⁻ is (L⁻ = HQCI-ProH₁) (Fig. 2). The synthesis of these complexes in the chlorinated form [M(arene)(L)Cl] was achieved with the simple mixing of the ligand and the organometallic precursors ([M(arene)Cl₂]₂) in methanol (yield = 84-90%).

In the case of [Ru(arene)(L)(H₂O)]⁺, the excess of HQCI-Pro causes an intense colour change. A wide band above 500 nm suggests oxidation of the Ru center and the loss of half-sandwich structure and formation of the tris complex ([Ru(III)(L)₃]), as it was published for [Ru(HQH⁻)₃] [6]. Oxidation of the Ru(II) centre was also proved by EPR spectroscopic method [7]. The loss of arene ligand was also induced upon the interaction with the (N,N) donor 1,10-phenanthroline (phen) and the binding of 1 equiv. of phen is followed by the ox-

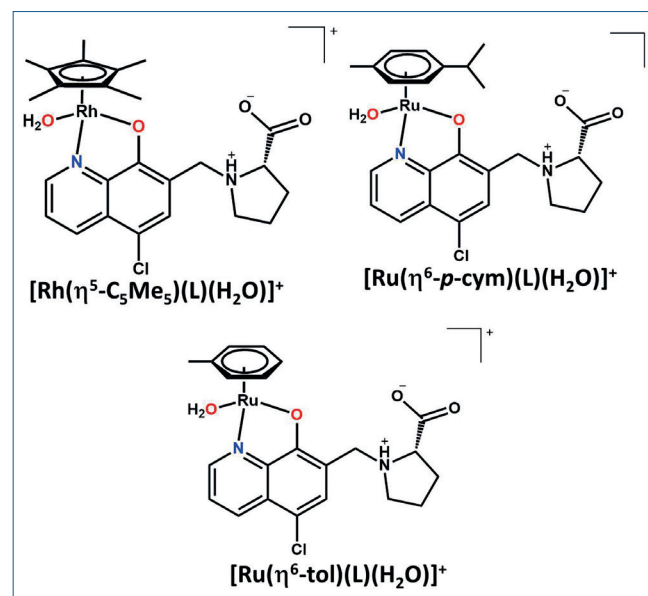


Fig. 2 - The proposed structures of the mono complexes [M(arene)(L)(H₂O)]⁺ formed with HQCI-Pro and the various organometallic cations

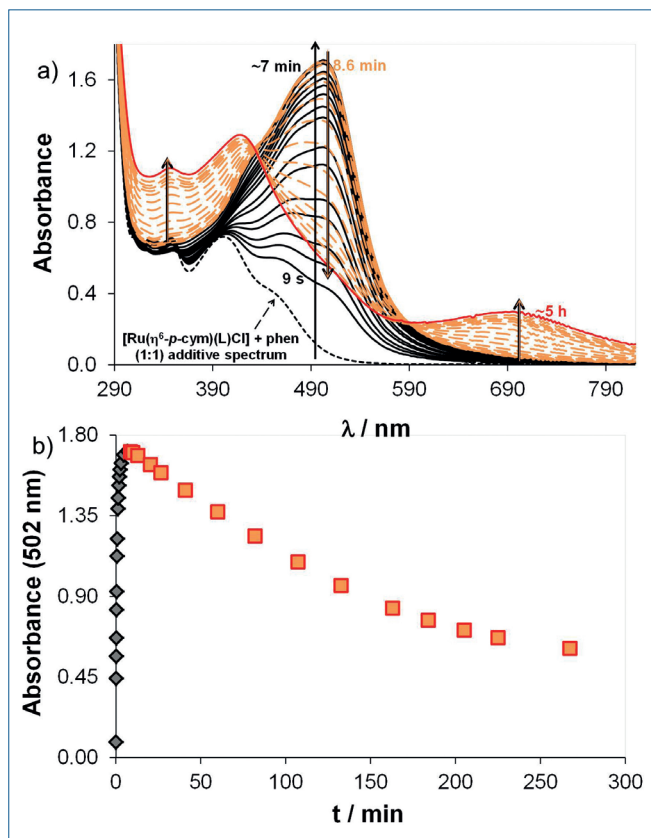


Fig. 3 - a) Time-dependent UV-Vis absorption spectra of the $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cym})(\text{HQCl-ProH}_2)^+ \text{- phen (1:1)}]$ system at $\text{pH}=7.40$ under aerobic conditions. Dashed curve shows the additive spectrum of the reactants; b) absorbance values at 502 nm in the function of time. $\{c([\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cym})(\text{HQCl-ProH}_2)^+]) = 200 \mu\text{M}; c(\text{phen}) = 200 \mu\text{M}; \text{pH}=7.40$ (20 mM phosphate); $c(\text{KCl}) = 0.10 \text{ M}; T=25.0 \text{ }^\circ\text{C}; \ell = 1 \text{ cm}\}$

idation of the Ru center ($\lambda_{\text{max}} = 694 \text{ nm}$) (Fig. 3). However, the aqueous solutions of the mono complexes (metal-to-ligand ratio: 1:1) were stable during a week based on ^1H NMR spectra. Three main reactions occur in the solution of this type of complexes [7, 8]: i) complex formation, ii) deprotonation of the coordinated water molecule and iii) substitution of the coordinated H_2O to Cl^- (Tab. 1). These complexes show high thermodynamic stability, neither the free ligand nor the unbound organometallic cations are observed at $\text{pH}=2$. Ligand competition experiments were performed to determine the stability constants of $[\text{M}(\text{arene})(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^+$ complexes in chloride-free medium ($l = 0.2 \text{ M}$ (KNO_3)) using 2-picolyamine (pin) as competitor ligand. Arene loss occurred in the case of the Ru-complexes. Using ^1H NMR spectroscopy (Fig.

4) and the stability constant of $[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{pin})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ [8], the stability of the Rh complex could be determined (Tab. 1).

Increase of the pH in the solution of mono complexes causes a sigmoidal shift of peaks in the ^1H NMR spectra. From this change $\text{p}K_a$ $[\text{M}(\text{arene})(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^+$ values could be calculated (Tab. 1). At physiological pH, less than 10% of the complexes are found in their deprotonated form. The biofluids contain Cl^- in different concentrations (blood plasma: 100 mM, cytoplasm: 24 mM; nucleus: 4 mM [9]) affecting the actual ratio of the chlorinated and the aquated complexes, which has an important role in the bioactivity. Spectral change is detected when KCl solution was added to the solution of the complexes (20 mM phosphate, $\text{pH} \sim 5.5$). The water-chloride exchange constants ($\log K' (\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^-)$) were determined by the deconvolution of UV-vis spectra (Tab. 1). Both the $\text{p}K_a$ $[\text{M}(\text{arene})(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^+$ and the $\log K' (\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^-)$ values show the same tendency: $\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5) \gg \text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cym}) > \text{Ru}(\eta^6\text{-tol})$. More than 50% of the complexes are in chlorinated form at $c(\text{Cl}^-) = 100 \text{ mM}$ (Fig. 4), which drops to $\sim 10\%$ at $c(\text{Cl}^-) = 4 \text{ mM}$. The change in the ratio of the chlorinated and aqua complexes has influence on the charge and the lipophilicity.

The aim of the development of HQCl-Pro ligand was to obtain a compound which shows selectivity to resistant cells. Therefore, cytotoxicity of HQCl-Pro and its complexes was measured in doxorubicin-resistant Colo320 and in the parental Colo205 cell lines. The results are expressed as the IC_{50} values, which are the concentrations that reduce by 50% the number of the cancer cells.

	$\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cym})$	$\text{Ru}(\eta^6\text{-tol})$	$\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$
$\log K$ $[\text{M}(\text{arene})(\text{L})]$	-	-	13.41 ± 0.02^a
$\text{p}K_a$ $[\text{M}(\text{arene})(\text{L})]^b$	8.62 ± 0.04	8.45 ± 0.03	9.62 ± 0.04
$\log K' (\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^-)^c$	1.21 ± 0.01	1.09 ± 0.01	1.57 ± 0.01

^aDetermined by ligand displacement studies followed by ^1H NMR spectroscopy

^bDetermined by UV-Vis spectrophotometric titration, $\text{pH}=2.0\text{-}11.5$

^cDetermined by UV-Vis spectrophotometry at $\text{pH} = 5.5$, $(\text{KCl})=0\text{-}0.2 \text{ M}$

Tab. 1 - Stability (K $[\text{M}(\text{arene})(\text{L})]$), proton dissociation (K_a $[\text{M}(\text{arene})(\text{L})]^+$) and water-chloride exchange constants ($K' (\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^-)$) of complexes of HQCl-Pro $\{T=25.0 \text{ }^\circ\text{C}; l = 0.20 \text{ M} (\text{KNO}_3)\}$

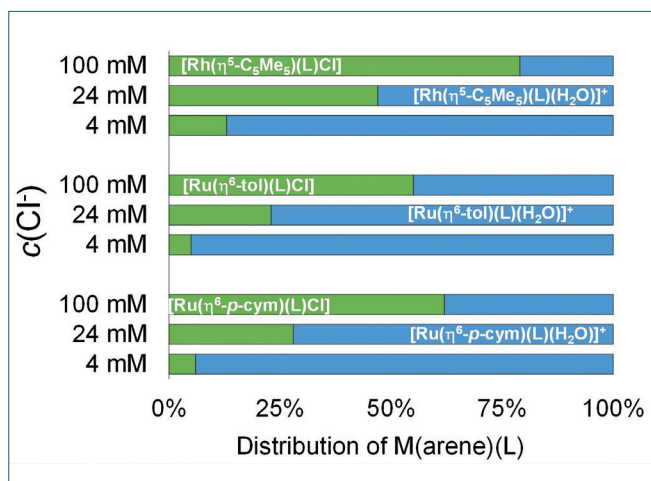


Fig. 4 - The calculated ratio of aquated ($[M(\text{arene})(L)(\text{H}_2\text{O})]^+$) (blue) and chlorinated ($[M(\text{arene})(L)\text{Cl}]$) (green) forms of the HQCl-Pro complexes at different Cl^- concentrations, $\{c(M(\text{arene})(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}) = c(\text{HQCl-Pro}) = 100 \mu\text{M}; c(\text{Cl}^-) = 4, 24$ and $100 \text{ mM}; T=25.0 \text{ }^\circ\text{C}\}$

	Colo205	Colo320
HQCl-Pro	42.5±7.4	17.4±2.5
$[\text{Ru}(\eta^6\text{-tol})(L)(\text{H}_2\text{O})]^+$	72.6±4.8	60.9±8.2
$[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cym})(L)(\text{H}_2\text{O})]^+$	>100	>100
$[\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(L)(\text{H}_2\text{O})]^+$	81.5±3.3	24.1±3.7
doxorubicin	1.56±0.03	6.45±0.19

Tab. 2 - *In vitro* cytotoxic effects (24 h) (IC_{50} values in μM) of HQCl-Pro and its complexes in Colo205 and in Colo320 (doxorubicin-resistant) human colonic adenocarcinoma cell lines

HQCl-Pro and its Rh-complex showed promising results after one day incubation time (Tab. 2). The accumulation of Rh and Ru in Colo205 cells was measured by total-reflection X-ray fluorescence (TXRF). After one day, more Rh was detected in the cells (Rh: 510 ± 64 ng vs Ru: 222 ± 9 ng in 1 million cells). All in all, the Ru-complexes have decreased toxicity which can be explained with the decomposition process and the less ability to enter into the cells.

Conclusions

In this work the newly synthesized HQCl-Pro ligand and its half-sandwich Ru and Rh complexes were investigated thoroughly. The developed ligand showed the designed properties, namely it has an increased water-solubility compared to HQ, its complexes have high stability and it has a high-

er activity in doxorubicin-resistant cancer cell line compared with the parental one. Ru complexes showed loss of activity and selectivity in resistant cells, while the ligand itself and the Rh complex showed promising results.

Acknowledgements

This work would not be here without my supervisor, Dr. Éva Anna Enyedy. Thanks to the partners for the nice collaboration: Dr. Jelena Poljarević, Dr. István Szatmári and Dr. Ferenc Fülöp (synthesis), Dr. Gabriella Spengler (biological measurements) and Dr. Norbert Szoboszlai (TXRF). Thanks the support of the ÚNKP-21-4 National Excellence Program of the Ministry for Innovation and Technology.

REFERENCES

- [1] R. Callaghan, F. Luk, M. Bebawy, *Drug Metab. Dispos.*, 2014, **42**, 623.
- [2] A. Füredi, S. Tóth *et al.*, *Mol. Cancer Ther.*, 2017, **16**, 45.
- [3] V. Oliveri, G. Vecchio, *Eur. J. Med. Chem.*, 2016, **120**, 252.
- [4] M. Kubanik, H. Holtkamp *et al.*, *Organometallics*, 2015, **34**, 5658.
- [5] M.C. Ruiz, J. Kljun *et al.*, *Metallomics*, 2019, **11**, 666.
- [6] J.G. Malecki, M. Jaworska *et al.*, *Polyhedron*, 2005, **24**, 3012.
- [7] O. Dömötör, V.F.S. Pape *et al.*, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 4382.
- [8] J.P. Mészáros, O. Dömötör *et al.*, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 11174.
- [9] A.M. Pizarro, A. Habtemariam, P.J. Sadler, *Top. Organomet. Chem.*, 2010, **32**, 21.

Un ibrido anticancro dell'8-idrossichinolina e dei suoi complessi a semi-sandwich

Il presente lavoro descrive la sintesi di un derivato dell'8-idrossichinolina (HQ) e dei suoi complessi a semi-sandwich. L'ibridazione di HQ con L-prolina ha migliorato la solubilità in acqua. I risultati ottenuti hanno rivelato un'elevata stabilità dei complessi formati. Il legante e il suo complesso con rodio mostrano una tossicità selettiva per cellule tumorali resistenti.



Marianna Tosato
Dipartimento di Scienze Chimiche
Università degli Studi di Padova
marianna.tosato@phd.unipd.it

EXPLORING THE CHELATION OF THERANOSTIC RADIOMETALS WITH SULFUR-BEARING POLYAZAMACROCYCLES

When properly harnessed, the radiation emitted by a metallic radioisotope can be employed to diagnose, monitor and treat cancer. To securely deliver the radiation to the disease site, the stable coordination of the radiometal to a bifunctional chelator, covalently coupled to a disease targeting molecule, is imperative. Herein we describe our effort to develop a class of sulfur bearing macrocycles as potential platforms for the chelation of non-standard theranostic borderline/soft radiometals.

Introduction

Radiometals have provided a breakthrough in cancer imaging and treatment due to their variety of emission profiles and half-life. Short-range and highly cytotoxic α , β^- and Meitner-Auger electrons emitters can be properly harnessed to destroy small or diffuse tumours. Exploiting either γ rays or annihilation photons, produced by β^+ -emitters, the therapeutic efficacy and the disease progression can be

monitored using imaging techniques such as single photon emission tomography (SPECT) and positron emission tomography (PET) [1].

A pillar component of radiometal-based radiopharmaceuticals is a bifunctional chelator (BFC) covalently appended to a tumor-targeting biomolecule that selectively accumulates into specific disease sites (Fig. 1) [1, 2]. The BFC is used to securely bind the radiometal and ensures proper delivery of the emitted radiation solely to the area of interest. The *in vivo* released radionuclide would be rapidly taken up the non-target organs (e.g., kidney, liver) resulting in an unwanted radiation burden to healthy sites [1, 2]. Hence, it is imperative that the BFCs form thermodynamically stable and kinetically inert complexes with the radioisotope of interest to prevent *in vivo* dissociation and/or competition reactions (transmetallation and/or transchelation) [1-3]. BFCs not only coordinate the metal radionuclide, but they offer an anchoring point for the incorporation of the disease-targeting moiety. Moreover, they can be exploited to modulate the pharmacokinetic profile

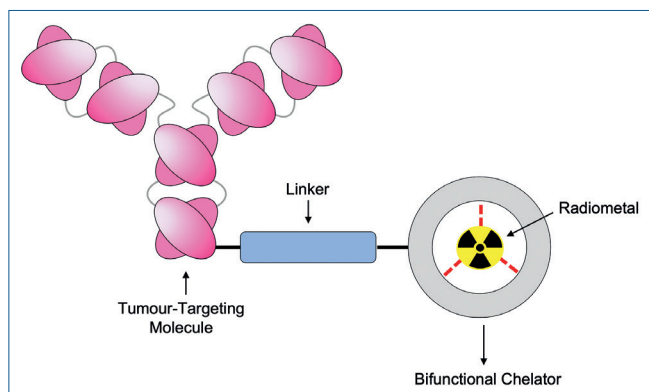


Fig. 1 - Depiction of radiometal-based radiopharmaceutical

The Fernando Pulidori Prize (14th Edition) was awarded to Marianna Tosato during the 2021 edition of the International Symposium on Metal Complexes (ISMEC 2021) held online, from from 16th to 18th June 2021.

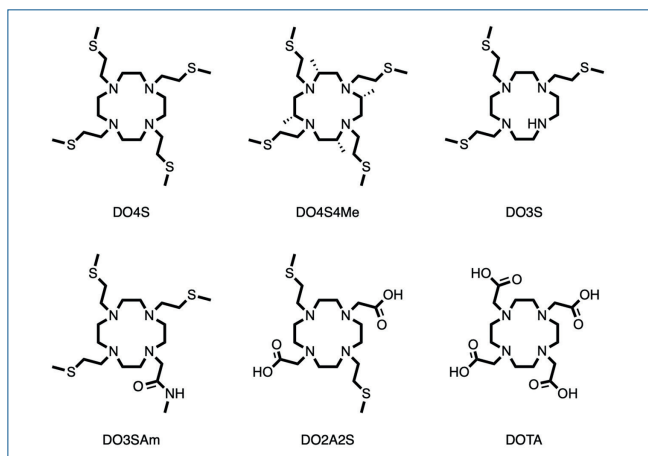


Fig. 2 - Chemical structures of the ligands investigated in this work: 1,4,7,10-tetrakis(2-(methylsulfanyl)ethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (DO4S), (2S,5S,8S,11S)-2,5,8,11-tetramethyl-1,4,7,10-tetrakis(2-(methylsulfanyl)ethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (DO4S4Me), 1,4,7-tris(2-(methylsulfanyl)ethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (DO3S), 1,4,7-tris(2-(methylsulfanyl)ethyl)-10-acetamido-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (DO3SAm), and 1,7-bis(2-(methylsulfanyl)ethyl)-4,10-diacetic acid-1,4,7,10-tetraazacyclododecane (DO2A2S) and 1,4,7,10-tetraazacyclododecane 1,4,7,10-tetracetic acid (DOTA)

of the resulting molecule, especially when the latter possess low molecular weight.

Silver Complexes in Nuclear Medicine

Among the non-conventional metallic radioisotopes, ^{111}Ag ($t_{1/2}$ 7.47 days) is a promising candidate for targeted cancer therapy as well as for associated SPECT imaging due to its co-emission of medium-energy β^- particles and γ rays [4]. The β^- -emitters ^{103}Ag ($t_{1/2}$ 65.7 min) or ^{104}Ag ($t_{1/2}$ 69.2 min) could be used as PET imaging analogues [3]. The theranostic approach of using $^{103/104}\text{Ag}$ and ^{111}Ag could bring a step towards

personalized medicine, where low dose scouting scans to obtain dosimetry information, followed by higher dose therapy in the same patient, could be performed.

Despite its inherent potential, no previous research has investigated $^{103/104/111}\text{Ag}$ for targeted radionuclide therapy or nuclear imaging: to boost its clinical applications, suitable ligands that can act as BFCs forming sufficiently stable Ag^+ complexes under *in vivo* conditions have still to be developed [3].

Ligand	Equilibrium reaction ^a			$\text{pAg}^{+\text{b}}$
	$\text{Ag}^+ + \text{L} \rightleftharpoons \text{AgL}^+$	$\text{Ag}^+ + \text{H}^+ + \text{L} \rightleftharpoons \text{AgHL}^{2+}$	$\text{Ag}^+ + 2\text{H}^+ + \text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{AgH}_2\text{L}^+$	
DO4S	16.51 ± 0.03 16.9 ± 0.1^c	21.03 ± 0.04	-	15.3
DO4S4Me	18.00 ± 0.07 17.9 ± 0.2^c	20.76 ± 0.01	-	14.5
DO3S	16.12 ± 0.01 15.81 ± 0.09^c	22.09 ± 0.04	-	13.3
DO3SAm	15.48 ± 0.05	20.16 ± 0.05	-	12.9
DO2A2S	13.71 ± 0.06	19.63 ± 0.06 19.6 ± 0.06^c	22.82 ± 0.09 23.2 ± 0.5^c	11.2
DOTA	9.1 ± 0.2	16.6 ± 0.2	-	6.9
Cyclen	6.60 ± 0.02	-	-	6

^aL denotes the ligand in its totally deprotonated form

^bCalculated at $C_{\text{Ag}} = 10^{-6}$ mol/L and $C_{\text{L}} = 10^{-5}$ mol/L, pH 7.4

^cObtained by UV-Vis spectrophotometric titrations

The reported uncertainty was obtained by the fitting procedure and represents one standard deviation unit

Tab. 1 - Equilibrium constants ($\log\beta$) for the Ag^+ -complexes with the investigated ligands at $T = 25^\circ\text{C}$ and $I = 0.15$ M NaNO_3 . Unless otherwise state, $\log\beta$ values were obtained by potentiometry

For this purpose, we have designed and developed a series of *N*-functionalized 1,4,7,10-tetraazacyclododecane (cyclen) derivatives bearing soft sulfur donor arms, inserted to fulfil the binding preference dictated by the chemical softness of Ag^+ (Fig. 2) [3, 5].

To evaluate the potential of the proposed ligands as BFCs for silver-based radiopharmaceuticals, we have explored the thermodynamic and the structural properties of their Ag^+ complexes. The bare macrocycle, cyclen, and DOTA, a commonly employed chelator in nuclear medicine applications, were also considered in our study for comparison purposes.

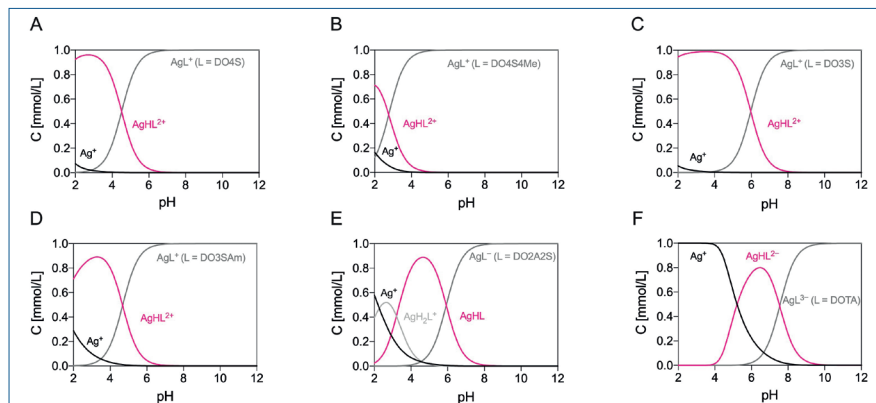


Fig. 3 - Distribution diagrams of the Ag^+ complexes formed by (A) DO4S, (B) DO4S4Me, (C) DO3S, (D) DO3SAm, (E) DO2A2S and (F) DOTA ($C_{\text{Ag}} = C_{\text{ligand}} = 1 \cdot 10^{-3}$ M)

Combined pH- and pAg-potentiometric and UV-Vis spectrophotometric experiments demonstrated that these ligands form highly stable 1:1 metal-to-ligand complex, AgL (L denotes the completely deprotonated ligand), at physiological pH [3]. The complex stability was remarkably high also in acidic solutions where protonated species (e.g., AgHL and/or AgH₂L) predominate [3]. The determined equilibrium constants are summarized in Tab. 1 while the distribution diagrams are shown in Fig. 3.

As already discussed, the formation of highly stable complexes with the radionuclide of interest is of utmost importance for medical application. In order to compare the Ag⁺ complex stability of the examined ligands, our thermodynamic data were used to compute the pAg⁺ values (pAg⁺ = -log[Ag⁺]) as this parameter takes into account the influence of ligand basicity (not described herein; the interested reader is referred to [5]) and metal-ion hydrolysis: the higher the pAg⁺, the stronger the complex (Tab. 1).

Ligands bearing four sulfide arms, DO4S and DO4S4Me, demonstrated to form the most stable complexes. A relatively small pAg⁺ difference was observed between DO4S and DO3S/DO3SAm: this could be explained by structural factors as only two among the four sulfur atoms can simultaneously coordinate Ag⁺ in DO4S. The highest stability displayed by the compounds bearing four sulfide arms can thus be attributed to statistical effects taking place in the presence of the fourth thioether chain which promotes the complexation. The molecule with only two sulfanyl arms (DO2A2S) forms Ag⁺ complexes which are less stable than those bearing three arms, but its pAg⁺ values at physiological pH are still higher than those of DOTA and cyclen, pointing out the utmost impact of S on Ag⁺ stabilization [3].

NMR measurements and Density Functional Theory (DFT) calculations gave structural insight into the Ag⁺ complexes structure (the interested reader is referred to [3]).

The ability of the ligands forming the most stable complexes with Ag⁺ (DO4S and DO4S4Me) to label [¹¹¹Ag]Ag⁺ was assessed. Both showed high specificity for the radiometal, gave quantitative incorporation at mild reaction conditions and

the resulting radio-complexes possessed high stability and inertness as well [3].

The obtained results indicate that the proposed series of ligands are promising candidates for the chelation of silver radioisotopes: these premises could open the way toward preclinical application of silver as a theranostic radionuclide when bound to biological vectors.

Copper in Nuclear Medicine

Copper is another element that has attracted great interest in recent years, because of its several radioisotopes with half-life and emission properties suitable for diagnostic and therapeutic applications [6, 7]. ⁶⁴Cu (t_{1/2} 12.7 h) is suitable for both PET imaging and cancer therapy due to its unique decay profile, which combines β⁺, β⁻ and electron capture emissions. Furthermore, ⁶⁴Cu can provide a matched PET imaging pair with the pure β⁻ emitter ⁶⁷Cu (t_{1/2} 61.9 h) [4]. However, the inertness of ^{64/67}Cu²⁺-complexes *in vivo* can be thwarted by the biologically triggered redox switching between Cu²⁺ and Cu⁺ that may bring to demetallation processes [4].

As the ligands proposed herein incorporate both N and S donors, they can potentially stabilize the two oxidation states of copper, thus preventing the reductive-induced demetallation pathway. To assess this strategy, we have investigated the kinetic, thermodynamic and structural properties of the Cu²⁺ and Cu⁺ complexes of the ligands shown in Fig. 2. The slow equilibration at acidic pH combined with the high stability of the Cu²⁺ complexes hampered the determination of the equilibrium constants by conventional pH-potentiometry. Therefore, UV-Vis

Ligand	Cu ²⁺			Cu ⁺		
	Equilibrium reaction ^a	logβ	pCu ^{2+/d}	Equilibrium reaction ^a	logβ	pCu ^{+/d}
DO4S	Cu ²⁺ + L = CuL ²⁺	19.8±0.1 ^b 19.6±0.4 ^c	17.7	Cu ⁺ + L = CuL ⁺	19.8±0.2	17.2
DO3S	Cu ²⁺ + L = CuL ²⁺	20.34±0.06 ^b 20.10±0.08 ^c	17.5	Cu ⁺ + L = CuL ⁺	17.2±0.2	14.5
DO3SAm	Cu ²⁺ + L = CuL ²⁺	19.8±0.2 ^b 19.7±0.2 ^c	17.2	-	-	-
DO2A2S	Cu ²⁺ + H ⁺ + L ²⁻ = CuHL ⁺ Cu ²⁺ + L ²⁻ = CuL	24.22±0.09 ^b 22.05±0.3 ^c 21.9±0.2 ^b	19.4	Cu ⁺ + L ²⁻ = CuL ⁻	16.7±0.1	14.1

^aL denotes the ligand in its totally deprotonated form

^bObtained by UV-Vis spectrophotometric titrations

^cObtained by Ag⁺-Cu²⁺ competition (no ionic strength control)

^dCalculated at C_{Cu} = 10⁻⁶ mol/L and C_L = 10⁻⁵ mol/L and pH 7.4

The reported uncertainty was obtained by the fitting procedure and represents one standard deviation unit

Tab. 2 - Overall stability constants (logβ) of the Cu^{2+/+} complexes with the investigated ligands at I = 0.15 mol/L NaCl and T = 25 °C [4]

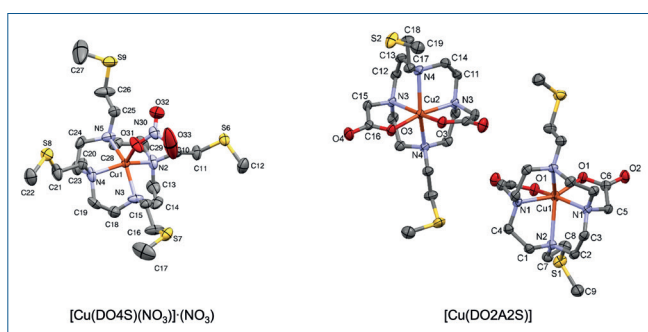


Fig. 4 - X-Ray crystal structure of $[\text{Cu}(\text{DO4S})(\text{NO}_3)] \cdot (\text{NO}_3)$ and $[\text{Cu}(\text{DO2A2S})]$ [4]

spectrophotometric out-of-cell and in-cell titrations, potentiometric measurements (at $\text{pH} > 4$), and spectrophotometric $\text{Ag}^+ - \text{Cu}^{2+}$ competition experiments were performed [4]. According to both spectrophotometric and potentiometric data, the formation of the CuL complexes in the entire pH range was evidenced with the pure sulfur bearing ligands. For $\text{Cu}^{2+} - \text{DO2A2S}$, the formation of this species was also confirmed, but also the monoprotonated complex, CuLH^+ , was detected at pH below 4 [4]. The overall stability constants determined are given in Tab. 2.

To compare the stability of the Cu^{2+} complexes formed by different ligands, the pCu^{2+} ($\text{pCu}^{2+} = -\log[\text{Cu}^{2+}]_{\text{free}}$) at the biologically relevant pH of 7.4 was computed (Tab. 2). The obtained results revealed that the investigated ligands form highly stable Cu^{2+} complexes, with a pCu^{2+} value higher or comparable to those of the well-known $^{64/67}\text{Cu}^{2+}$ chelators NOTA, DOTA, and TETA (e.g., $\text{pCu}^{2+}_{\text{NOTA}} = 18.2$; $\text{pCu}^{2+}_{\text{DOTA}} = 17.7$; $\text{pCu}^{2+}_{\text{TETA}} = 16.2$) [4].

The solution structure of the Cu^{2+} complexes was investigated using a combination of UV-Vis and Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopies and supported by DFT calculations [4]. For $\text{Cu}^{2+} - \text{DO4S}$, $\text{Cu}^{2+} - \text{DO3S}$, $\text{Cu}^{2+} - \text{DO3SAm}$, the copresence of isomers having either no ($[4\text{N}]$) or one coordinated sulfide atom ($[4\text{N}]_{\text{S}_{\text{ax}}}$) was found [4]. With DO4S, a crystal suitable for X-Ray diffraction was obtained. In the solid-state, each Cu^{2+} ion is surrounded by four N of the macrocyclic ring and a nitrate anion in a square pyramidal geometry in a structure that resembles that of the $[4\text{N}]$ isomer detected in solution (Fig. 4) [4]. As for $\text{Cu}^{2+} - \text{DO2A2S}$, the same coordination as for $\text{Cu}^{2+} - \text{DOTA}$ was found at pH values above 4 ($[2\text{N}, 2\text{O}]2\text{N}_{\text{ax}}$) which is maintained in the solid state (Fig. 4). The $\text{Cu}^{2+} - \text{DO2A2S}$ structure changed at acidic pH, when the carboxylic arms are protonated, as one sulfur atom replace all carboxylates in the metal ion binding [4].

To gain insight into the ability of the Cu^{2+} complexes to withstand bioreductive-induced decomplexation *in vivo*, cyclic voltammetry (CV) studies were performed. The CV analyses indicated that no demetallation occurs when Cu^{2+} is reduced to Cu^+ , with all ligands being able to accommodate both copper oxidation states [4]. This study has also allowed to calculate the stability constants of the Cu^+ complexes (Tab. 2). The long-term stability was evaluated by generating *in situ* the Cu^+ complexes by electrolysis. The NMR characterization of the latter, combined with DFT calculations, indicated that all ring nitrogens and one rapidly exchanging sulfur are present in the metal coordination sphere of both $\text{Cu}^+ - \text{DO4S}$ and $\text{Cu}^+ - \text{DO2A2S}$, thus pointing out that for the latter a coordination sphere switching occurred when Cu^{2+} was reduced to Cu^+ [4]. The ability to stabilize cupric as well as cuprous ions makes these chelators a promising scaffold for $^{64}\text{Cu}/^{67}\text{Cu}$ complexation.

REFERENCES

- [1] C. Ramogida, C. Orvig, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 4720.
- [2] E.W. Price, C. Orvig, *Inorg. Chem.*, 2014, **43**, 260.
- [3] M. Tosato, M. Asti *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 10907.
- [4] M. Tosato, M. Dalla Tiezza *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2021, **60**, 11530.
- [5] M. Tosato, M. Verona *et al.*, *New J. Chem.*, 2020, **44**, 8337.
- [6] T.J. Wadas, E.H. Wong *et al.*, *Curr. Pharm. Des.*, 2007, **13**, 3.
- [7] Z. Cai, C.J.J. Anderson, *J. Label. Compd. Radiopharm.*, 2014, **57**, 224.

Esplorando la chelazione di radiometalli teranostici con poliazamacrocicli solforati

Se adeguatamente sfruttate, le radiazioni emesse da un radioisotopo metallico possono essere impiegate per diagnosticare, monitorare e curare il cancro. Per fornire in modo mirato la radiazione al sito della malattia, è necessaria la coordinazione stabile del radiometallo con un chelante bifunzionale, accoppiato covalentemente ad una molecola direzionante. Qui descriviamo il nostro tentativo di sviluppare una classe di macrocicli contenenti zolfo come potenziali sistemi per la chelazione di radiometalli *borderline/soft* non convenzionali.



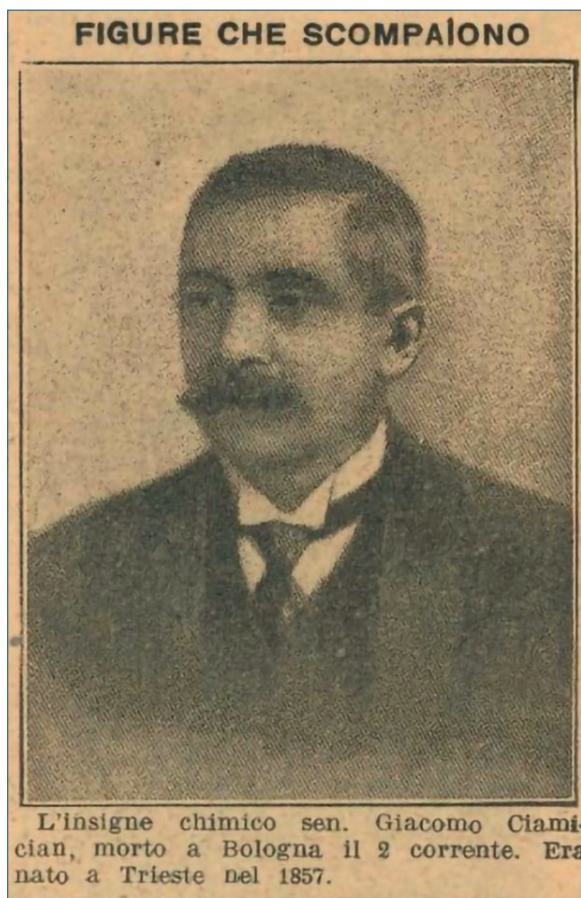
Marco Taddia

Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica

marco.taddia@unibo.it

GIACOMO CIAMICIAN, LA POPOLARITÀ DI UN CHIMICO INSIGNE

Cent'anni fa, ai primi di gennaio, Giacomo Ciamician concludeva la sua vita terrena a Bologna. Era un chimico famoso non solo in Italia ma anche all'estero, tant'è che le più importanti riviste internazionali, a cominciare da Nature, lo commemorarono. Da noi, oltre ai giornali locali, se ne occupò perfino "La Domenica del Corriere", a testimonianza della popolarità di cui godeva anche fuori dalle aule universitarie.



Annuncio della morte di Ciamician
(Domenica del Corriere, 3/1922)

Si può dire che, per molti chimici, sia diventato quasi un luogo comune lamentarsi della diffidenza del pubblico nei riguardi della loro disciplina e, talvolta, di chi la pratica. Eppure, rileggendo la storia, emergono delle figure di chimici che, oltre ad essere venerati dagli allievi, erano stimati dei loro concittadini e, addirittura, godevano di notevole popolarità. Uno dei migliori esempi è quello di Giacomo Ciamician (Trieste, 1857 - Bologna, 1922), di cui si è parlato più volte [1, 2], anche a scopo divulgativo (<http://www.scienzagiovane.unibo.it/scienziati/ciamician-4.html>). Ricordiamo che s'impose all'attenzione del mondo scientifico con ricerche originali sul pirrolo e derivati e proseguì con la caratterizzazione di essenze ed estratti vegetali. A partire dai primi del Novecento si occupò dell'azione chimica della luce, intraprendendo ricerche sistematiche nel campo della fotochimica organica e, infine, concluse la sua carriera occupandosi di chimica delle piante. Fu tra i primi a delineare il congedo dall'era del carbone teorizzando, tra l'altro, lo sfruttamento industriale dell'energia solare, oggi d'attualità. Non gli fu risparmiata, specie Oltreatlantico, qualche critica per l'assenza di brevetti, come si legge qui: (<https://www.srainstruments.it/wpcontent/uploads/2018/04/Rivistacombustibili22012.pdf>).

In occasione dell'anniversario della morte, ci soffermiamo sulla sua notorietà, avendo presente che un indice postumo di essa è dato anche dalla partecipazione popolare alle esequie. Da questo punto di vista, Giacomo Ciamician



Fig. 1 - Funerali di Ciamician (Fonte Istituto Parri - Bologna)

cian, almeno tra i chimici italiani del suo tempo, non ebbe molti rivali. Si era spento la sera del 2 gennaio, dopo il rapido peggioramento delle sue precarie condizioni, intervenuto il 31 dicembre. Il funerale (Fig. 1) si celebrò il 4 gennaio accompagnato dalla marcia funebre di Sigfrido, con una partecipazione di cittadini che stupì anche i suoi allievi. Nel discorso commemorativo che Giuseppe Bruni (1873-1946) pronunciò nell'aula magna dell'Archiginnasio bolognese il 2 aprile 1922 [3] lo ricordava così: *“Quando dalla sua scuola lo portammo al luogo del suo eterno riposo, allorché il lungo corteo uscendo dalle strette vie attorno alla vecchia università si affacciò al largo sotto le due torri e si vide la lunga distesa dell'ampia via ripiena di immenso popolo, ben fu chiaro quanto la sua rinomanza fosse diffusa in ogni ordine di cittadini...”*. Anche nel necrologio che affidò al *Giornale di Chimica Industriale ed Applicata*, che lo pubblicò in prima pagina, sentì il bisogno di evidenziare la partecipazione popolare all'evento: *“I suoi funerali*

furono un'apoteosi; poche persone vissute quasi esclusivamente nel campo austero della scienza pura, campo necessariamente poco accessibile al pubblico, raccolsero un così unanime e affettuoso omaggio di ammirazione” [4]. Può darsi che l'attiva partecipazione di Ciamician alla vita di Bologna, non solo come consigliere comunale della minoranza liberale e nazionalista ma anche come frequentatore di circoli culturali e musicali, avesse contribuito alla sua popolarità. Ciamician frequentava infatti gli ambienti dove si riuniva l'*intelligenza* cittadina, in tempi in cui grazie a Giosuè Carducci (1835-1907), ad Augusto Righi (1850-1920) e alla casa editrice Zanichelli, la città di Bologna aveva parecchio da offrire. A proposito di quest'ultima ricordiamo che fu la prima a tradurre in italiano sia Darwin che Einstein e che pubblicava la rivista *Scientia* a cui anche Ciamician contribuiva. Non vi è dubbio, quindi, che Ciamician fosse popolare a



Fig. 2 - Copertina della "Domenica" 3/1922



Fig. 3 - Laureandi Chimica Pura, Bologna 1921 (fonte: Dip. di Chimica "G. Ciamician")

Bologna; ma ci fu un altro fatto che dimostrò la sua popolarità a livello nazionale dove, peraltro, il titolo di Senatore, conferitogli nel 1910, ne accresceva il prestigio. Pochi giorni dopo la sua morte il settimanale *La Domenica del Corriere*, supplemento illustrato del *Corriere della Sera*, giornale popolare per eccellenza pubblicato dal 1899 al 1989, diede anch'esso l'annuncio della sua scomparsa (Fig. in apertura) [5]. Per la cronaca, la copertina di quel numero (Fig. 2) recava una tavola di Achille Beltrame (1871-1945) che raffigurava la tragedia avvenuta sul cacciatorepediniere Leon nel porto del Pireo. Ma chiediamoci ora perché Ciamician godeva di simile notorietà. A parte la dote innata che taluni fortunati possiedono di attirare su di sé la benevolenza del prossimo, forse le cause furono ben più di una. Come ci ricorda ancora Bruni [4]: *"Anche i profani, anche coloro che lo avevano accostato superficialmente, intuivano di esser di fronte ad una natura di eccezione, devoto alla scienza ed alla sua scienza in particolar modo, di fronte alla quale tutte le altre preoccupazioni quasi scomparivano"*. Questo dovevano avvertirlo in modo particolare i suoi studenti (Fig. 3) e, a questo proposito, occorre citare la rivista *L'eloquenza* che, mentre era ancora in vita, pubblicò un articolo di Filippo Bovini [6], laureato in chimica e farmacia all'Alma Mater. Era interamente dedicato all'eloquenza scientifica e prendeva come esempio proprio quella di Giacomo Ciamician. Secondo Bovini, in lui non andavano ricercate le qualità oratorie comunemente

intese perché, oltre a non essere appariscente nella persona, possedeva *"voce modesta, periodare semplice, gesto misurato"*. Tuttavia, dalla sua persona emanava *"la più grande forza di simpatia e di suggestione per virtù degli occhi azzurri e vivi e dolci che restano come la maggiore caratteristica a ricordare negli studenti la cara e buona immagine paterna"*. Molto altro aggiungeva l'Autore in lode di colui che forse aveva avuto come professore, convinto che non vi era altro scienziato capace, al pari di lui, di condurre all'amore ideale per la sua scienza. Scrive Bruni: *"Chi ha udito le sue lezioni così lucide, e piene di calore non le dimenticherà mai; le migliaia non solo di chimici, ma di medici, di ingegneri, di farmacisti che in questo trentennio studiarono a Bologna conserveranno con venerazione la sua memoria. E ciò fu anzitutto perché l'insegnare non gli pesò, anzi il fare lezione fu sempre per lui una gioia"*. La cura di Ciamician per l'insegnamento è rivelata anche dagli appunti dei suoi allievi, di cui si è già scritto (https://www.soc.chim.it/sites/default/files/chimind/pdf/2012_3_118_ca.pdf). Tanti di loro impararono dal loro professore di chimica a *"vedere ogni bellezza nei fecondi risultati e nei maggiori problemi, e perciò ad amare la scienza nelle sue difficoltà e per le soddisfazioni che ne promette e per gli orizzonti vasti che vi si introducono"* [6]. Non resta che seguirne l'esempio.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Taddia, *Sapere*, 2007, **43**(4), 44
- [2] M. Taddia, "Ciamician, un chimico di vario sapere", in "Ciamician, Profeta dell'energia solare", Atti del Convegno storico-scientifico in occasione del 150° anniversario della nascita, a cura di M. Venturi, Bologna, settembre 2007, Fondazione Eni Enrico Mattei, 2009, p. 7.
- [3] G. Bruni, "In memoria di Giacomo Ciamician - Orazione commemorativa pronunciata dal prof. Giuseppe Bruni nella cerimonia solenne celebrata in Bologna", Tip. Neri, Bologna, 1922.
- [4] G. Bruni, *Giornale di Chimica Industriale ed Applicata*, 1922, **4**(1), 1.
- [5] *La Domenica del Corriere*, 1922, **24**(3), 9.
- [6] F. Bovini, *L'Eloquenza*, 1915, **6**(11-12), 447.

**“IL MEZZO GIUSTO
PER RAGGIUNGERE
L’OBIETTIVO”**





a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

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

Metodi non convenzionali per la produzione di ammoniaca

La fissazione dell'azoto e la sua conversione in ammoniaca e ioni ammonio è un processo fondamentale in natura, che permette di fornire azoto a tutti quegli organismi viventi che sono in grado di utilizzarlo solamente come azoto combinato. A livello biologico è un processo che avviene a temperatura e pressione ambiente, ad opera di particolari batteri (i diazotrofi), che utilizzano l'enzima nitrogenasi in condizioni anaerobiche. A livello industriale, la produzione di NH_3 è affidata principalmente al processo Haber-Bosch (HB), che consiste nella reazione tra idrogeno e azoto gassosi ad elevate temperature (fino a 500 °C) e pressioni (fino a 200 bar) in presenza di catalizzatori a base di ferro. Al fine di condurre il processo HB in condizioni più moderate, negli ultimi anni sono state prese in considerazione metodologie sintetiche alternative, che sfruttano, ad esempio, la fotocatalisi, la sintesi elettrochimica e meccanochimica. Un gruppo del Max-Planck-Institut ha sviluppato un sistema meccanochimico che è in grado di produrre ammoniaca a temperatura ambiente sia in *batch* che in continuo fino a concentrazioni dello 0,26 vol.% per oltre 60 ore, a partire dai suoi elementi ed in presenza di una miscela di ferro e cesio metallico (2,2 mol% Cs su 2,0 g di catalizzatore), a valori di pressione compresi tra 20 e 50 bar [F. Schutz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 26385]. La possibilità di condurre questa reazione a temperatura ambiente è sicuramente un risultato molto interessante, sebbene gli stessi autori non escludano la possibilità di un riscaldamento locale durante l'urto delle sfere di collisione. Inoltre, il processo può essere condotto anche a pressione ambiente sebbene con una significativa diminuzione della concentrazione di NH_3 prodotta. Due esperimenti di controllo hanno permesso, infine, di escludere la possibilità che la formazione di NH_3 derivi da eventuali impurezze di azoto presenti nell'apparecchiatura; infatti, la reazione in *batch* usando $^{15}\text{N}_2$ forniva esclusivamente $^{15}\text{NH}_3$, mentre un esperimento in flusso continuo condotto in assenza di N_2 gassoso produceva quantità di NH_3 trascurabili (<10 ppm).

Con l'obiettivo di produrre NH_3 mediante processi più ecosostenibili, alternativamente al processo HB sono state studiate vie sintetiche differenti, come, ad esempio, la riduzione elettrocatalitica di nitrati ad ammoniaca (*electrocatalytic nitrate reduction reaction*, NITRR), usando acqua come fonte di idrogeno. Questo metodo risulta particolarmente interessante a livello ambientale, perché evita l'impiego di H_2 gassoso con elevato grado di purezza, la cui produzione mediante reazione di *reforming* a partire da combustibili fossili produce notevoli quantità di CO_2 nell'atmosfera. Inoltre, il nitrato quale materiale di partenza è un derivato il cui consumo risponde alle problematiche legate a contaminazione e accumulo di nitrati nelle acque. Nonostante le potenzialità sopramenzionate, NITRR presenta ancora forti limitazioni in termini di efficienza e selettività nella formazione di NH_3 , in quanto all'intrinseca difficoltà di ridurre NO_3^- a NH_3 si accompagnano reazioni competitive, come la formazione di H_2 (*hydrogen evolution reaction*, HER). Tra i diversi tentativi di ottimizzare questo processo, è stata sviluppata una classe di elettrocatalizzatori a base di ossidi di niobio in grado di effettuare l'elettroriduzione dei nitrati ad ammoniaca, con un'efficienza di Faraday del 94,5% e una velocità di formazione di NH_3 di 55mg/(h x mg_{cat}) [B. Han, *Green Chem.*, 2022, DOI: [10.1039/d1gc04483d](https://doi.org/10.1039/d1gc04483d)].

Screening virtuale: un esempio di integrazione tra machine learning ed ensemble docking

Il docking è una delle tecniche computazionali utilizzate nel campo del *virtual screening* per identificare molecole capaci di legarsi ad una proteina. Data la struttura del target, un classico *tool* di docking determina sia conformazione o posa del composto all'interno di una tasca di legame, sia il valore dell'interazione con la proteina o *score*, ovvero una stima dell'energia libera di legame. Esistono diverse tipologie di *scoring functions*: quelle classiche utilizzano una relazione, solitamente lineare, tra alcune caratteristiche dell'interazione ligando-proteina, quelle di ultima generazione basate sui metodi di *machine learning*, utilizzano una





relazione non lineare [H. Li, *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2020, DOI: [10.1002/wcms.1465](https://doi.org/10.1002/wcms.1465)].

Per trovare un compromesso tra velocità e accuratezza, spesso nei calcoli di docking la conformazione della proteina è fissa e solo il ligando è libero di muoversi ed adattarsi al sito di legame. La flessibilità della proteina può però essere integrata nel calcolo con diversi metodi, nel caso dell'*ensemble docking* considerando più conformazioni della proteina, ciascuna trattata come un corpo rigido. Di conseguenza, per ogni ligando si ottengono più valori di *scores*, uno per ogni struttura della proteina. Tutti gli *scores* solitamente vengono condensati in un unico valore con opportune tecniche di *consensus*. In questo lavoro [J. Ricci-Lopez, *Chem. Inf. Model.*, 2021, DOI: [10.1021/acs.jcim.1c00511](https://doi.org/10.1021/acs.jcim.1c00511)], gli autori analizzano gli *scores* ottenuti dall'*ensemble docking* con due algoritmi di classificazione binaria di *machine learning* (*logistic regression* e *gradient boosting trees*). I due metodi sono stati allenati utilizzando un *dataset* di molecole attive e *decoys* e il ranking dei composti è stato fatto considerando la probabilità di ciascun composto di essere attivo.

Come *case studies* sono stati selezionati quattro diversi target, aventi siti di legame differenti per forma e caratteristiche chimico-fisiche. Le conformazioni delle proteine sono state estratte dal *Protein Data Bank*, un *database* di strutture sperimentali, mentre i *datasets* di molecole con attività biologica, da tre *databases* di ligandi, DUD, DEKOIS e CSAR. I modelli per il *virtual screening* sono stati generati utilizzando come input la matrice degli *scores* dei calcoli di *ensemble docking*, il cui elemento x_{ij} rappresenta il valore migliore di *score* dell' i -esimo composto nella j -esima conformazione della proteina, e come output la definizione di composto attivo/inattivo (Fig. 1).

Il confronto dei metodi *machine learning* con tre diverse strategie di *consensus* classico, ovvero lo *score* più basso (csMIN), lo *score* medio (csAVG), e lo *score* calcolato con la media geometrica (csGEO), ha evidenziato una prestazione migliore dei metodi di *machine learning*.

Inoltre, aumentando il numero di conformazioni della proteina, contrariamente a quanto osservato per gli altri approcci, si osserva un miglioramento dei risultati.

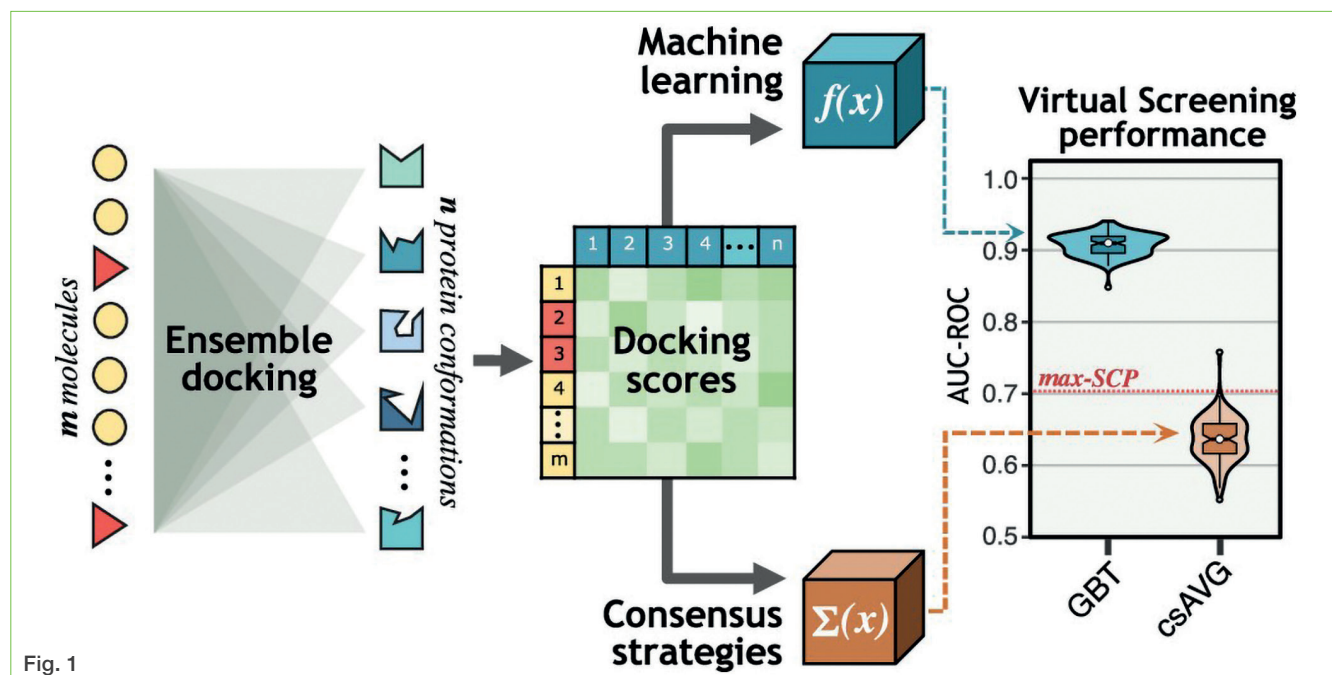


Fig. 1



Claudio Della Volpe
UNITN, SCI, ASPO-ITALIA
claudio.dellavolpe@unitn.it

GREEN CHEMISTRY, GREENWASHING E NOVEL ENTITIES

L'uso intensivo di termini di origine anglosassone è diventato la norma anche nella nostra lingua e, dunque, vorrei giocarmi questo breve articolo sulle ambiguità (ma anche sulle novità) che si generano quando si usano parole nuove, e spesso confuse, in un campo come la chimica, dove, invece, la precisione è fondamentale.

La green chemistry è stata ed è ancora una grande speranza, ossia quella di assoggettare la potenza dei metodi di sintesi e analisi della chimica al controllo attivo di un'umanità cosciente dei limiti ecologici della biosfera. Il termine fu inventato da Paul Anastas a Berkeley nel 1991 con una serie ben precisa di 12 metodi ed obiettivi che non riassumerò qui, ma che si possono trovare **facilmente**.

In effetti l'idea non era del tutto originale perché, almeno in parte, era stata anticipata nel 1934 dalla chemurgia (*chemurgy*), un termine inventato nel 1934 ad Harvard da William Hale, la cui filosofia fu resa famosa dal film "La vita è meravigliosa" di Frank Capra (1946). Capra aveva studiato Ingegneria chimica e mette in bocca a due dei suoi personaggi, Sam e Harry, il contrasto fra la nascente industria petrolchimica e l'uso chemurgico della soia come materiale base della giovane plastica. Non si tratta dell'elemento base del film, ma è allineato con il contrasto fra i "buoni" e i "cattivi" del racconto, che dovette essere efficace se stimolò enormi polemiche che culminarono nelle accuse a Capra di essere un "comunista".

La chemurgia in qualche modo uscì sconfitta da uno scontro che si potrebbe esemplificare come quello fra la filiera della canapa e quella di petrolio e legno (l'olio di canapa entrava in concorrenza con il petrolio come materia prima base, così come la fibra di canapa usata per la carta con

quella tratta, invece, dalla fibra di legno); nel 1937 il Marihuana Tax Act diede il via al proibizionismo nei confronti del commercio, dell'uso e della coltivazione della canapa, esteso in pochi anni a numerosi altri Paesi del mondo.

Né possiamo dimenticare che la chemurgia era la faccia nobile di un altro approccio che trovò spazio anche nel nostro Paese: l'autarchia. Costretta dalle sanzioni a basarsi su risorse materiali interne l'Italia, come la Germania prima di lei, nella prima guerra mondiale, fu stimolata ad un uso approfondito ed intensivo delle risorse nazionali con scoperte e brevetti che segnarono, nel bene e nel male, la chimica di quel periodo.

La green chemistry rappresenta in qualche modo la rivincita della chemurgia, anche se rischio di semplificare un po' troppo.

Il termine *greenwashing* viene fatto risalire all'ambientalista americano Jay Westerveld che lo usò nel 1986 per denunciare le pratiche apparentemente ecologiche di alcune aziende alberghiere; definisce la pratica di mascherare attività aziendali con motivazioni, procedure o meccanismi che sembrano attenti all'ecologia ma nei fatti non cambiano poi

la sostanza o, peggio, mascherano l'effettiva causa o il fine delle scelte aziendali. Nel caso specifico la pubblicità di un hotel delle Fiji invitava a gettare a terra gli asciugamani solo dopo averli effettivamente usati, per ridurre l'uso dei detersivi; ma, di fatto, l'hotel faceva parte di un complesso alberghiero che si stava espandendo fortemente nelle isole Fiji e, in questo modo, stava recando enormi danni a quell'ambiente fino ad allora incontaminato.

Da quel momento si ebbe un termine per indicare l'ipocrisia di chi, per continuare a fare quel che gli serve



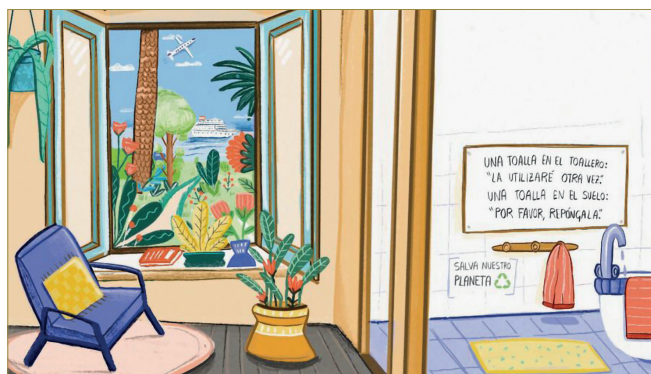


Fig. 2 - <https://tekdeeps.com/the-green-washing-of-image-history-of-greenwashing/a>

o gli rende profitti o semplicemente per non cambiare nulla, si inventa o sottolinea piccoli vantaggi ambientali anche in presenza di enormi problemi lasciati irrisolti.

Non serve arrivare alla moderna ipocrisia della “tassonomia” della presidente von der Leyen che vorrebbe dare via libera a nucleare e gas; già nel 1960 la Westinghouse usò la fotografia di una centrale elettrica nel mezzo di un lago cristallino proclamando: “Stiamo costruendo centrali nucleari per offrirvi più elettricità... le nostre centrali nucleari sono pulite, sicure e ordinate”.

Three Mile Island, Chernobyl e Fukushima non erano ancora avvenute. Nulla di nuovo sotto il sole.

Uno dei problemi è che i grossi inquinanti non sono necessariamente nuove molecole o nuovi materiali prima inesistenti, ma semplicemente grandi quantità che eccedono la capacità di filtrazione e riciclo di molecole che esistono dall’origine del mondo, che è esattamente il caso di CO₂ e metano, fosfati ecc. Non serve essere una delle “terribili 12”, le molecole messe al bando dall’accordo di Stoccolma, per costituire un pericolo devastante per la biosfera del pianeta, basta eccedere le capacità di riciclo dei sistemi della biosfera.

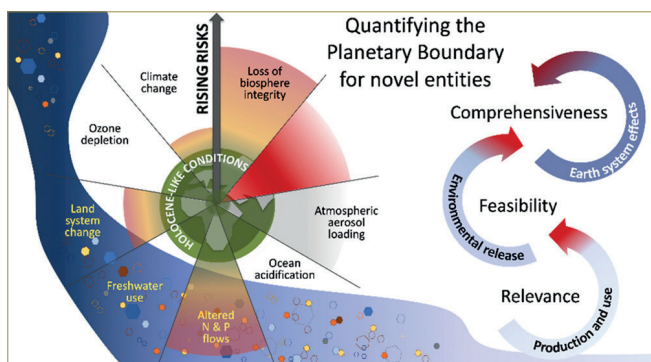


Fig. 3 - <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04158>

Ed ecco che arriviamo alle *novel entities*.

Questo è un termine che non so se avete ancora letto, nobilitato da **un articolo su Science** del 2015. In pratica si tratta di una definizione articolata e precisa della “vecchia” *chemical pollution*, l’inquinamento chimico, che era stato già incluso nella visione delle cosiddette *planetary boundaries* dello Stockholm Resilience Centre. La nuova definizione, *novel entities*, risulta la seguente: “nuove sostanze, nuove forme di sostanze esistenti e forme di vita modificate”, compresi “sostanze chimiche e altri nuovi tipi di materiali ingegnerizzati o organismi precedentemente non noti al sistema terrestre così come elementi naturali (ad esempio metalli pesanti) mobilitati da attività antropiche”.

Sebbene lo Stockholm Resilience Centre non abbia definito con precisione il livello esatto di questo confine, esistono dei livelli parziali per alcune sostanze e molecole. Tuttavia Steffen e i suoi collaboratori sono preoccupati perché a livello globale queste entità mostrano persistenza, mobilità su diverse scale, con conseguente distribuzione e accumulo diffusi negli organismi e nell’ambiente e potenziali impatti negativi sui processi o sottosistemi vitali del Sistema Terra. Ovviamente anche le molecole che citavo prima ci rientrano tranquillamente, ma temo che l’aggettivo *novel* possa aiutare a fare confusione; in effetti penso che non sia possibile semplicemente sospendere qualunque tipo di innovazione chimica (o biologica), ma considerare con attenzione ogni caso specifico, in particolare, tutti i nuovi legami poco presenti nella biosfera e che non possono che accumularsi producendo enormi sconvolgimenti (sto pensando *in primis* al legame C-F che ha invaso alcuni dei nostri ambienti naturali sotto forma di PFAS, per esempio). Ma non ci sono regole semplici e generali, occorre un controllo puntuale e continuo e, in questo senso, il problema è politico, non chimico e necessita di un grande e sostanziale incremento di “democrazia chimica”, ossia di una chimica (e più in generale di una scienza) che sia operata sotto lo stretto controllo scientifico di chimici autonomi dagli interessi del profitto e dunque, *per questo*, culturalmente autorevoli, accorta e partecipe e dotata di strumenti di controllo. Chimica e democrazia. Scienza e democrazia: senza effettiva democrazia la scienza diventa uno strumento di dominio; e senza scienza la democrazia, l’umanità organizzata politicamente, diventa molto più debole.

SCHOOL 2022 - INGEGNERIA DI PRODOTTO PER LA TRANSIZIONE ALIMENTARE, IPTA

Sono 5 i congressi internazionali che Aidic organizzerà il prossimo anno, a partire da maggio fino a ottobre 2022: cinque convegni che spaziano dalle biotecnologie industriali alle biomasse, dalla sicurezza nei processi d'industria al controllo degli odori ambientali, fino alla transizione digitale ed energetica.

Per migliorare la salute umana e quella del pianeta il sistema alimentare deve adeguarsi velocemente agli aspetti di sicurezza, accessibilità, sostenibilità. Garantire che un'alimentazione sana equivalga a un'alimentazione sostenibile richiede la collaborazione di molti *stakeholder* lungo la catena alimentare. Esperti in varie discipline devono interagire per articolare le rilevanti sfide che nascono sia per far progredire le conoscenze tecniche e scientifiche su come produrre e elaborare alimenti sani e sostenibili, sia per mobilitare i consumatori verso scelte alimentari sostenibili.

Green Food Processing (per soddisfare esigenze della futura produzione alimentare), design di alimenti attraenti (per sostenere una dieta sana e sostenibile per i cittadini), promozione dell'economia circolare lungo la catena alimentare, sono i pilastri per lo sviluppo futuro dell'industria alimentare.

In questi tre obiettivi primari trovano spazio i sotto-obiettivi da implementare nei prossimi anni: sviluppo di processi alimentari innovativi e sostenibili, di robotica, automazione e controllo dei processi alimentari, di sensori *online* e *offline* per monitorare processi e indici di qualità dei prodotti, di modellazione e *digital twins* per ottimizzazione della qualità e dei processi, di promozione della sicurezza della filiera alimentare. Come per altri settori manifatturieri, la relazione processo-prodotto-prestazione è imprescindibile anche per l'industria alimentare. Quindi ulteriori sotto-obiettivi riguardano il design di prodotto (struttura/formulazione) per aumentare l'*appeal*, la sostenibilità e la funzionalità degli alimenti, o ancora generazione e caratterizzazione di bioattivi e metaboliti secondari, il progresso della sfida verso proteine alternative a quelle della carne. Non va trascurato che i consumatori vanno educati nella scelta di diete sane e sostenibili e anche le azioni di *open science*, di divulgazione e condi-



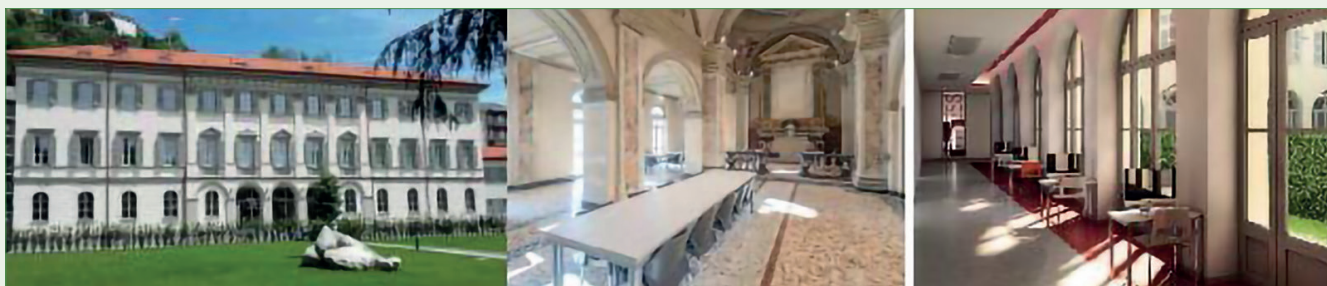
visione del sapere tecnico e scientifico con il grande pubblico diventano quindi importanti traguardi da raggiungere.

Infine c'è l'impegnativo obiettivo di promozione dell'economia circolare, non solo come una questione ambientale, ma come parte integrante delle strategie di occupazione e competitività. Le scelte di circolarità non sono a sé

stanti rispetto a tutto quanto sopra, ma sono "opzioni obbligate" nella gestione del nesso processo-prodotto-prestazione: nei processi dell'industria alimentare occorre ridurre al minimo il consumo di acqua e migliorare l'efficienza energetica; la valorizzazione dei flussi secondari, degli scarti alimentari e dei sottoprodotti è una scelta obbligata se si vuole ridurre l'impatto ambientale del *food waste*; il binomio imballaggi alimentari/tutela degli alimenti e dell'ambiente è troppo chiacchierato e purtroppo al momento poco quantificato. Per la *food value chain* l'implementazione della trasformazione digitale (intelligenza artificiale, Internet of Things, Big Data) è riconosciuta come fondamentale per la prospettiva circolare verso produzioni responsabili per consumi responsabili.

L'ingegneria alimentare sostiene questa nuova cultura dell'industria alimentare per innovare la *value chain*, per promuovere l'uso sostenibile delle risorse, per ottenere miglioramenti nella salute pubblica e nella qualità della vita.

I programmi accademici nell'ambito della ingegneria alimentare sono pronti ad accogliere le sfide adottate dalle industrie alimentari e che sono relative alla sicurezza, alla crescita della popolazione, alla modifica del comportamento alimentare, alla globalizzazione, al cambiamento. Devono, inoltre, recepire il cambiamento fondamentale della competizione economica (accelerazione di innovazione tecnologica, incremento della velocità di scambi di informazioni, rapida evoluzione dei centri di ecc.) nonché le teorie emergenti a riguardo di



Residenza POLIMI "La Presentazione", Como, sede della *summer school*

design e ingegneria di prodotto e di processo. Questo significa che sono necessarie nuove competenze didattiche e che occorre intensificare gli approcci interdisciplinari di insegnamento e *training* per formare nuovi professionisti con nuovi modi di lavorare.

Nella comunità scientifica della *Food Engineering* gli esperti di formazione auspicano modalità di insegnamento innovative tra cui le *summer school*, strumento didattico che consente situazioni di *co-learning*, un modello per il quale la conoscenza può essere creata all'interno di una popolazione in cui i membri interagiscono attivamente condividendo esperienze e assumendo ruoli asimmetrici.

Il Gruppo di Lavoro *Food Engineering* di AIDIC condivide la visione della FAO per un mondo libero dalla fame e dalla malnutrizione, e condivide la convinzione che si debba iniziare a intervenire ora per soddisfare le richieste future di una alimentazione sostenibile, sana e sicura per tutti i 10 miliardi di persone che vivranno su questo pianeta nel 2050.

Il Gruppo di Lavoro propone la prima edizione della *summer school* "Ingegneria di Prodotto per la Transizione Alimentare - IPTA", che si terrà dall'8 al 10 settembre 2022 presso la residenza "La Presentazione" di Como, struttura residenziale del Politecnico di Milano, elegante dimora storica del XIX secolo. *La Presentazione* è sede delle lezioni e degli altri momenti formativi della scuola, offre alloggio ed attività ricreative ai partecipanti. La logistica è gradevole: il lago è raggiungibile a piedi in un quarto d'ora di passeggiata.

La scuola offre una formazione incisiva, diretta alla ingegneria dei prodotti alimentari.

L'approccio multidimensionale fra i pilastri formativi della scuola porterà ad affrontare più rapidamente le sfide della produzione sostenibile di prodotti alimentari e rappresenterà un'opportunità per ricercatori, scienziati, professionisti provenienti dal settore della produzione di alimenti, per condividere gli ultimi sviluppi e creare nuove *partnership*.

Il piano di formazione è strutturato in cinque moduli interconnessi che guideranno la sfida grande della transizione

alimentare nei prossimi anni: Ingegneria dei prodotti alimentari "purpose driven". Nello specifico i temi trattati (in lingua italiana) sono:

- "Delivering functionality": dal design della struttura all'ingegnerizzazione del prodotto alimentare;
- "Safety by design": approcci per la valutazione e la mitigazione del rischio;
- "Gentle and smart food processing": approcci innovativi dell'ingegneria di processo per una migliore sostenibilità dei prodotti alimentari;
- "Digital transition": alimenti "computer aided", modellazione e approcci computazionali;
- "Data science": approcci statistici avanzati per interpretare le tendenze dei consumatori verso nuovi prodotti.

È prevista la partecipazione attiva e consapevole degli allievi della scuola. Un exercise-project assegnato agli allievi verrà proposto sotto forma di un vero e proprio processo su una tematica emergente per il design e sviluppo di prodotto: voci favorevoli e contrarie discuteranno "la causa" davanti a un collegio giudicante, il quale sarà tenuto a esprimere un verdetto di assoluzione o colpevolezza. Un professionista della produzione industriale di alimenti guiderà il "processo".

La scuola IPTA è rivolta agli operatori di settore e agli studenti PhD o postdoc in possesso di laurea magistrale nelle discipline di ingegneria alimentare, ingegneria chimica, ingegneria industriale, scienze e tecnologie alimentari, scienze e tecnologie agrarie o di altre lauree magistrali corredate da comprovata esperienza nell'ambito della produzione alimentare.

I docenti provengono da Università degli Studi Milano, Università Cattolica del Sacro Cuore di Piacenza, Università degli Studi di Salerno, Wageningen University & Research (NL).

Le informazioni sulla scuola sono reperibili sul sito web: <https://www.aidic.it/foodschool/>.

AIDIC-Food Engineering mira a fungere da catalizzatore per la collaborazione tra industria, università e istituzioni governative per affrontare le sfide nel campo dell'alimentazione e della nutrizione.





Società Chimica Italiana

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

La *Società Chimica Italiana* ha lo scopo di promuovere lo studio ed il progresso della Chimica e delle sue applicazioni. Per raggiungere questi scopi, e con esclusione del fine di lucro, la *Società Chimica Italiana* promuove, anche mediante i suoi Organi Periferici (Sezioni, Divisioni, Gruppi Interdivisionali), pubblicazioni, studi, indagini, manifestazioni.

Le Sezioni perseguono a livello regionale gli scopi della Società. Le Divisioni riuniscono Soci che seguono un comune indirizzo scientifico e di ricerca. I Gruppi Interdivisionali raggruppano i Soci interessati a specifiche tematiche interdisciplinari.

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

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

Nuova iscrizione

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

Contatti

Sede Centrale

Viale Liegi 48c - 00198 Roma (Italia)

Tel +39 06 8549691/8553968

Fax +39 06 8548734

Ufficio Soci Sig.ra Paola Fontanarosa

E-mail: ufficiosoci@soc.chim.it

Segreteria Generale Dott.ssa Barbara Spadoni

E-mail: segreteria@soc.chim.it

Amministrazione Rag. Simone Fanfoni

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

Supporto Utenti

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

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

Redazione "La Chimica e l'Industria"

Organo ufficiale della Società Chimica Italiana

Anna Simonini

P.le R. Morandi, 2 - 20121 Milano

Tel. +39 345 0478088

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