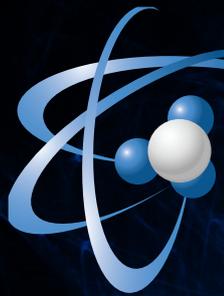


ANNO XCVI N° 2 - MARZO/APRILE 2014



La **Chimica e l'Industria**



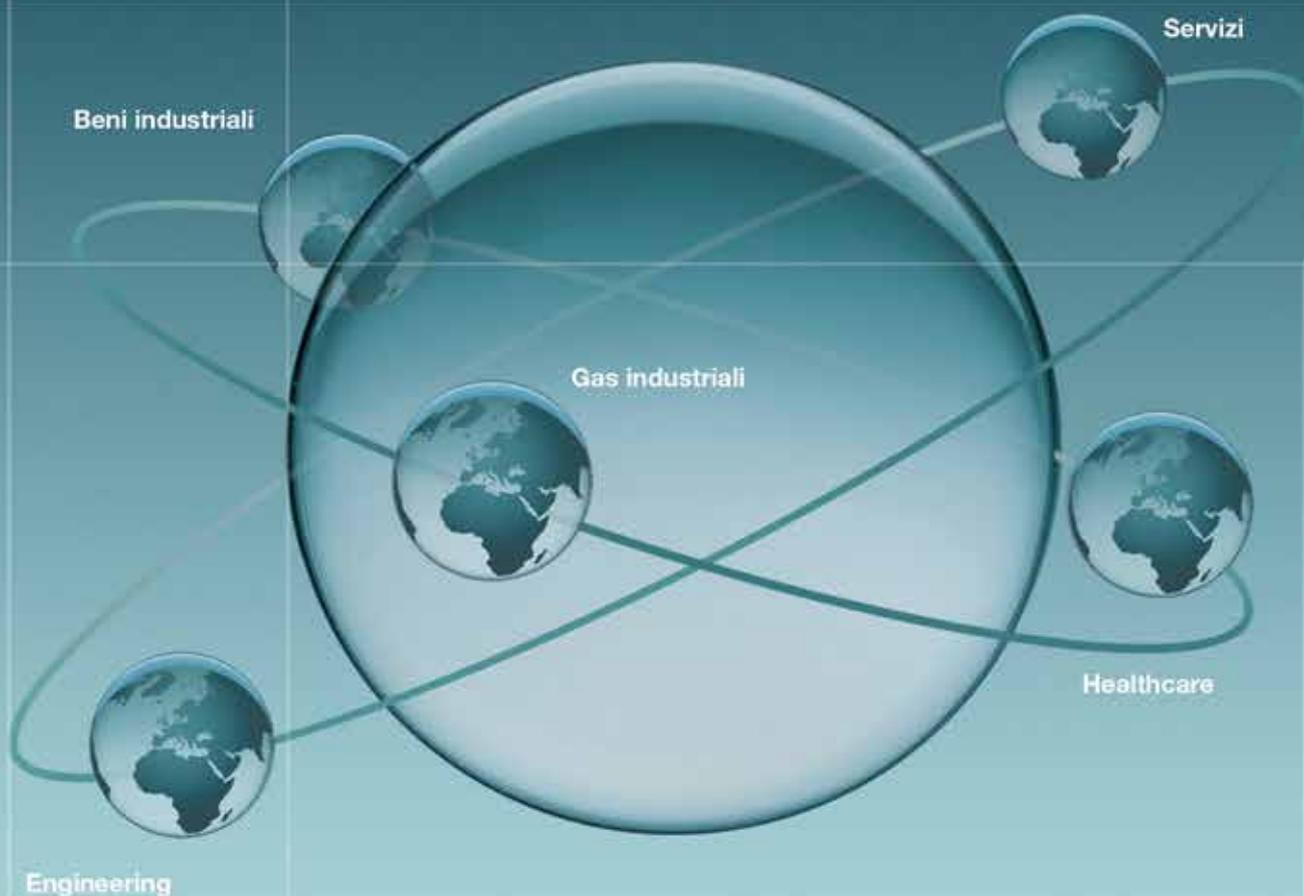
Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana



TUTTA
L'ENERGIA
DELLA
MATERIA

LE NUOVE FRONTIERE
DELL'ELETTROCHIMICA
IN CAMPO AMBIENTALE,
ALIMENTARE E CLINICO





Il Gruppo SIAD

SIAD è un Gruppo internazionale ed uno dei più importanti nel settore dei gas industriali. Fondato a Bergamo nel 1927, è presente in Europa e nel mondo con siti produttivi, filiali commerciali e centri di assistenza.

Il Gruppo SIAD è attivo nel business dei gas industriali da oltre 85 anni ed è inoltre presente nei settori engineering, healthcare, servizi e beni industriali.

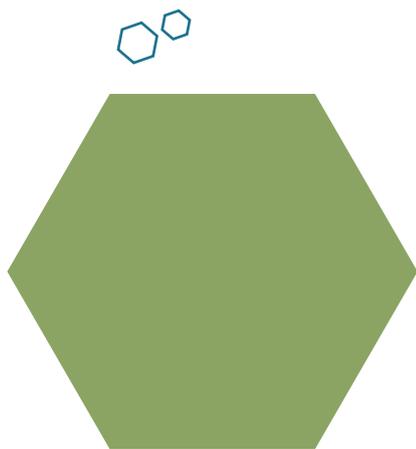
Per maggiori informazioni:

www.siad.com

Gruppo SIAD.
Gas industriali, Engineering, Healthcare,
Beni industriali e Servizi.

www.siad.com

 **SIAD**



LA SFIDA DELLA CHIMICA NEL REALIZZARE IMPIANTI GIGANTI

Nel settore chimico sono numerosi gli impianti giganti - ossia impianti con capacità > 2.000 t/d - già esistenti, tuttavia ne è prevista una loro ulteriore espansione, soprattutto nella produzione di fertilizzanti e di combustibili.

Nel caso specifico dei fertilizzanti la necessità di realizzare impianti giganti nasce dall'aumento della popolazione e dalla necessità di produrre con bassi costi di produzione per riuscire a sfamare tutti, sfruttando l'economia di scala. L'aumento di popolazione mondiale è previsto fino a 7 miliardi nel 2050 e questo comporterà un elevato incremento della produzione dei fertilizzanti azotati, il cui fabbisogno è di 1 kg ogni 12 kg di cereali o altre sostanze naturali prodotte.

Gli impianti giganti richiedono un cambiamento del catalizzatore e delle apparecchiature e, in futuro, anche delle materie prime; quindi è prevista una correzione dell'intero processo a seguito di una continua ricerca. Le esigenze di ricerca nel campo dei catalizzatori sono di aumentarne la vita, accorciarne il tempo di attivazione (un giorno di anticipo della partenza è un grande guadagno), aumentarne la stabilità termica e meccanica, diminuirne l'avvelenamento ed aumentarne rese e selettività. Per gli impianti le necessità sono quelle di diminuire le fermate per manutenzione, diminuire i costi energetici, le emissioni nell'ambiente, il volume ed i costi di tutte le apparecchiature. La diminuzione della pressione di 2 atm o un aumento di rese nel prodotto dell'1%, che in campo accademico sono considerati errori sperimentali, in un impianto gigante sono un fattore di successo, perché abbassano i costi energetici e incentivano la produzione, così come l'aumento di un giorno della produzione. In impianti pic-

coli le emissioni gassose possono essere tollerabili, in impianti giganti creano notevoli problemi ambientali e rappresentano uno spreco di materie prime. Un esempio è la realizzazione dei reattori radiali, ideali per reattori giganti, che diminuiscono le cadute di pressione e consentono l'uso di catalizzatori con dimensioni ridotte e quindi la realizzazione di reattori più piccoli.

La sintesi di ammoniaca a partire da metano coinvolge più reazioni catalitiche; tutti gli impianti a monte della produzione di ammoniaca hanno dimensioni giganti, così come quelli a valle, per esempio come la sintesi di acido nitrico e di urea.

Le proprietà di un catalizzatore industriale che devono essere ottimizzate, oltre all'aumento della resa e della selettività e il poter lavorare a più bassa temperatura e pressione (proprietà studiate anche a livello accademico), sono stabilità termica, forma e dimensione, resistenza meccanica, porosità ottimale e cambiamento di proprietà durante attivazione e vita. Nelle apparecchiature deve essere promosso l'utilizzo di nuovi materiali che resistano agli choc termici e alla corrosione allo scopo di diminuire le fermate per manutenzione e l'emissione di sostanze tossiche, aumentare la sicurezza e ridurre lo spessore dei tubi per incrementare la portata dei gas nelle apparecchiature.

Nella reazione di trasformazione $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ l'innovazione è stata la riduzione della formazione di metanolo come sottoprodot-



to, che prima veniva emesso nell'atmosfera, evento non più accettabile in un impianto gigante.

Nella sintesi dell'ammoniaca l'innovazione è stata la messa a punto di nuovi catalizzatori che hanno diminuito di 10 ore e fino a un giorno il tempo di attivazione, allungato il loro tempo di vita a più di dieci anni e ridotto temperatura e pressione di esercizio.

Nell'ossidazione dell'ammoniaca a NO sono stati messi a punto nuovi catalizzatori che contengono meno Pt, ne sublimano meno e quindi ne diminuiscono le perdite, e introdotto un catalizzatore a valle del primo reattore che decompone N_2O , evitandone le emissioni.

Nella sintesi di urea sono stati messi a punto reattori alti 40 metri che consentono un elevato tempo di contatto, facilitando la trasformazione dell'intermedio in urea, e speciali piatti forati collocati all'interno del reattore, per favorire il trasferimento di massa in fase liquida di NH_3 e CO_2 .

Per un ulteriore approfondimento riguardo le recenti innovazioni sul gas di sintesi e sulla produzione di fertilizzanti azotati rimando alla sezione online della rivista (www.soc.chim.it).



Scintille?



Possiamo trovarle ed eliminarle in ogni contesto industriale



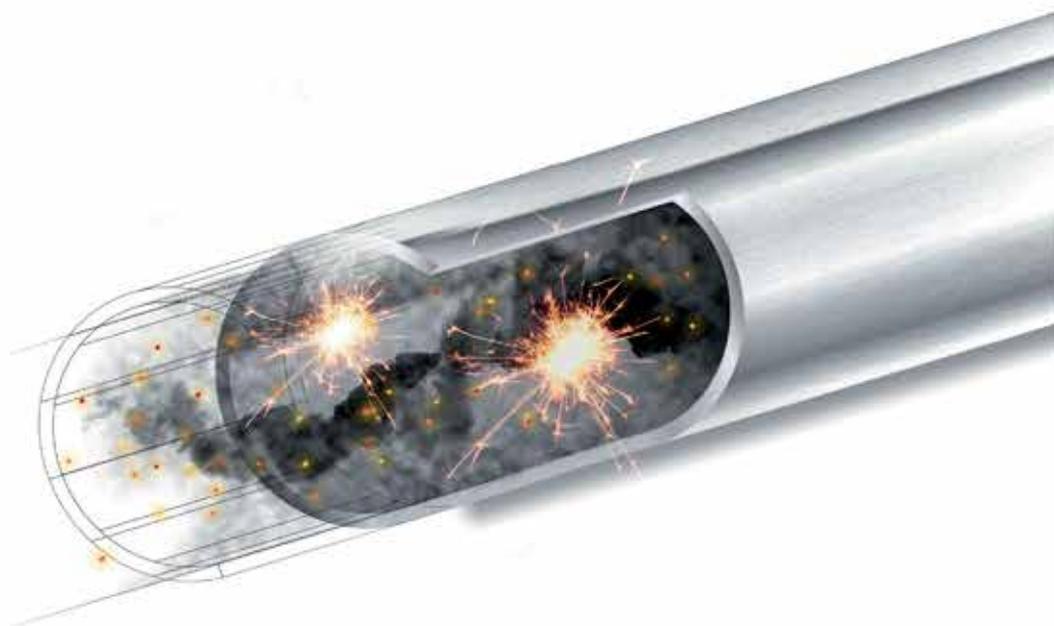
valvola **I-FLEx**



Detector **Irex**



valvola **ValvEx**



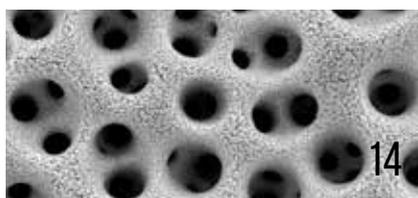
Fike Italia:
Viale Restelli, 29
20124 Milano
Tel +39-02-29524166
Fax +39-02-29514414
webmaster@fike.it
www.fike.it

Your safety, our passion...

Fike[®]

FIKE ITALIA

SOMMARIO



1. EDITORIALE

LA SFIDA DELLA CHIMICA NEL REALIZZARE IMPIANTI GIGANTI
Ferruccio Trifirò

4. CHIMICA &...

RICERCA

LE PIÙ RECENTI SINTESI ORGANICHE CON NOME DI UN ITALIANO
Ferruccio Trifirò

7. ELETTROCHIMICA

PRINCIPI ED APPLICAZIONI DEI SENSORI ELETTROCHIMICI
Ornella Abollino - Agnese Giacomino
Mery Malandrino - Carmela La Gioia
Rosanna Toniolo

14. NUOVI MATERIALI ELETTRODICI PER APPLICAZIONI AMBIENTALI

Sandro Cattarin - Nicola Comisso
Luca Mattarozzi - Marco Musiani
Lourdes Vázquez-Gómez - Enrico Verlato

20. ENERGIA

CHI HA PAURA DELLA GASSIFICAZIONE DELLE BIOMASSE?
Massimiliano Livi

28. L'IMPATTO DELLO SHALE GAS NEL MERCATO ENERGETICO GLOBALE

Michele Ciotti

38. SALUTE

SIGARETTE ELETTRONICHE: VALUTAZIONE DEL RISCHIO ASSOCIATO ALL'ESPOSIZIONE ATTIVA A NICOTINA E A BENZENE
Leonello Attias
Paola Di Prospero Fanghella
Domenico Spagnolo - Rosa Draisci

43. MATERIALI

LA MATERIA IN CONDIZIONI ESTREME UNA CHIMICA DELL'ALTRO MONDO
Vincenzo Schettino

51. NANOWIRE DI SILICIO. PROMOTORI PER LDI-MS

Nicola Cioffi - Rosaria Anna Picca
Cosima Damiana Calvano
Maria Chiara Sportelli - Cristiano D'Andrea
Maria José Lo Faro - Barbara Fazio
Alessia Irrera

56. PAGINE DI STORIA

IL SIMBOLISMO DI BERZELIUS. UN CAOS DI ATOMI?
Marco Taddia

58. TECNOLOGIE INNOVATIVE

TECNOLOGIE INNOVATIVE
Pierfausto Seneci

59. LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

SE VEDI QUALCOSA, DI' QUALCOSA (E FA' QUALCOSA)
Claudio Della Voipe

61. RECENSIONI

RICERCA SCIENTIFICA E TECNOLOGICA. L'INCERTA ALLEANZA
Ferruccio Trifirò

63. THE ROLE OF CATALYSIS FOR THE SUSTAINABLE PRODUCTION OF BIO-FUELS AND BIO-CHEMICALS

Marco Piumetti

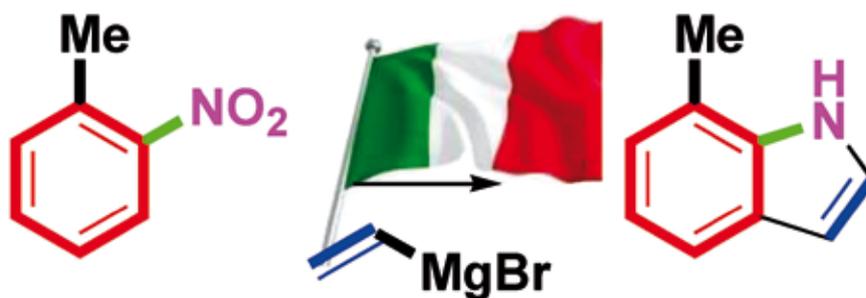
64. LIQUID PHASE OXIDATION VIA HETEROGENEOUS CATALYSIS: ORGANIC SYNTHESIS AND INDUSTRIAL APPLICATIONS

Matteo Guidotti

LE PIÙ RECENTI SINTESI ORGANICHE CON NOME DI UN ITALIANO



IN QUESTA NOTA SONO RICORDATE LE ULTIME QUATTRO SINTESI ORGANICHE IN ORDINE DI TEMPO CHE PORTANO IL NOME DI UN ITALIANO: LE REAZIONI DI BARTOLI, CACCHI, PRATO E CATELLANI.



Sulla rivista *Molecules* del 2013¹ è stata pubblicata una review dedicata a Natta nel 50° anniversario del premio Nobel dal titolo “An Italian Chemists’ Contributions to Named Reactions in Organic Synthesis: An Historical Perspective”, con un elenco delle reazioni di sintesi organiche che portano il nome di un italiano. Sono 37 le reazioni che portano il nome di un italiano: la polimerizzazione stereospecifica delle α -olefine con i catalizzatori Ziegler-Natta è la ventunesima reazione. Accanto al titolo dell’articolo è riportata l’immagine della “reazione di Bartoli” con una bandiera italiana sopra la freccia, immagine che ho ripreso in questa nota. La “reazione di Bartoli” è la quart’ultima del lungo elenco che parte da più di 150 anni fa. Vengono qui riportate quattro reazioni con bandiera italiana, le più recenti in ordine di tempo di scoperta.

La reazione di Bartoli

Nel 1989 è stata scoperta la reazione degli alogenuri di vinilmagnesio con nitrareni

o-sostituiti per produrre gli indoli da parte di Giuseppe Bartoli, professore di Chimica organica alla Facoltà di Chimica Industriale di Bologna. Questa reazione è ufficialmente chiamata “reazione di Bartoli” o “sintesi di indoli di Bartoli”. Attualmente questa è la via più breve per produrre indoli 7-sostituiti, eterociclici utilizzati nella produzione di erbicidi, fitofarmaci, prodotti naturali, sensori per l’elettronica di natura biologica e farmaceutici. Il 50% della letteratura scientifica nel settore organico riguarda lo studio di sistemi eterociclici ed il 70% di tutti i prodotti di interesse farmaceutico possiede, quale unità strutturale di base, un sistema eterociclico. Tra questi riveste un ruolo fondamentale il nucleo indolico, considerando che a tutt’oggi sono stati identificati oltre 10 mila indoli biologicamente attivi. L’utilità della “reazione di Bartoli” è dimostrata dal forte interesse manifestato dall’industria farmaceutica, perché si tratta di una reazione efficiente, semplice da riprodurre, versatile e a basso costo. Fra i molti esempi presenti in letteratura ricordo

l’articolo di ricercatori inglesi pubblicato nel 2012 su *Org. Biomol. Chem.* che porta il titolo “Synthesis of Amino-Substituted Indoles Using the Bartoli Reaction”².

La reazione di Cacchi

Questa reazione (Fig. 1), ossia la sintesi di indoli 2,3-disostituiti a partire da *o*-alchiniltrifluoracetanilidi ed elettrofili di varia natura utilizzando dei catalizzatori a base di palladio, è stata scoperta da Sandro Cacchi, professore di Chimica organica dell’Università di Roma, nel 1992. Questa reazione è stata molto apprezzata dalla comunità scientifica che si occupa della sintesi di sistemi indolici complessi perché permette la costruzione del nucleo pirrolico funzionalizzato in un solo passaggio; infatti molte sintesi di sostanze complesse biologicamente attive, che hanno come unità strutturale di base il nucleo indolico, partono dall’elaborazione chimica di funzionalità presenti nella posizione 3. La reazione è molto flessibile in quanto possono essere utilizzati, come agenti elettrofili, aril,





eteroaril e vinil alogenuri o triflati, esteri allilici, alchil alogenuri e alchini bromuri. La reazione può essere utilizzata anche per la sintesi di indoli 3-sostituiti, anche se il suo impiego per la sintesi di indoli 2,3-disostituiti è quello più comune. A titolo di esempio ricordo che su "Organic Chemistry Portal" ricercatori americani nel 2006 hanno riportato un articolo dal titolo "A Practical Mild, One-Pot, Regiospecific Synthesis of 2,3-Disubstituted Indoles via Consecutive Sonogashira and Cacchi Reactions"³.

La reazione di Prato

La reazione (Fig. 2), ossia la sintesi di anelli pirrolidinici sulla superficie di fullereni (C₆₀) per cicloaddizione 1,3-dipolare a partire da ilidi azometiniche, è stata messa a punto da Maurizio Prato, professore di Chimica organica all'Università di Trieste, insieme a Michele Maggini e Gianfranco Scorrano dell'Università di Padova. La reazione di Prato è molto importante per la funzionalizzazione di fullereni e di nanotubi di carbonio. L'ilide, generata *in situ* per condensazione di un α -amminoacido con un'aldeide in toluene a refluxo, reagisce con i doppi legami del fullerene via cicloaddizione 1,3-dipolare. L'uso di gruppi sostituenti sull' α -amminoacido o sull'aldeide rende possibile la preparazione di anelli pirrolidinici variamente funzionalizzati. Recentemente, la reazione di Prato è stata estesa a fogli di grafene, generati per sonicazione in solventi dipolari aprotici, come, ad esempio, *N*-metilpirrolidone. Sempre come esempio rappresentativo ricordo un articolo pubblicato da ricercatori tedeschi nel 2011 sulla rivista *Diamond and Related Materials* dal titolo "The Prato Reaction on Nanodiamond: Surface Functionalization by Formation of Pyrrolidine Rings"⁴.

La reazione di Catellani

Questa reazione (Fig. 3), ossia la sintesi di vinilareni *o,o*-disostituiti a partire da ioduri di arile e di alchile in presenza di norbornene e di catalizzatori a base di palladio è stata messa a punto da Marta Catellani, docente di Chimica industriale all'Università di Parma, nel 1997. Si tratta di una metodologia di reazione a più stadi che, attraverso complesse interazioni, consente di mettere assieme molecole diverse secondo un ordine ben definito impartendo loro una precisa disposizione spaziale. In questo modo risulta possibile ottenere svariate classi di molecole complesse, tra cui

figurano anche prodotti di notevole interesse farmaceutico, partendo da molecole semplici e largamente disponibili e sfruttando una procedura operativamente semplice (one-pot), in condizioni blande di reazione, con elevata efficienza come resa e selettività, quindi in condizioni economicamente molto vantaggiose. Come esempio ricordo un articolo di ricercatori canadesi pubblicato su *Angewandte Chemie International Edition* nel 2013 che porta il titolo "Total Synthesis of (+)-Linorexepin by Utilizing the Catellani Reaction"⁵.

Per terminare ricordo che la prima reazione riportata nella review, che porta il nome di un italiano, è la reazione di Raffaele Piria, scoperta nel 1846, che consiste nella trasformazione di ammine primarie e/o ammidi nei

corrispondenti alcoli e/o acidi carbossilici con acido nitroso. Comunque è utile ricordare che anche una seconda reazione scoperta nel 1851 è chiamata la reazione di Piria e consiste nella riduzione di un nitrogruppo aromatico per mezzo di un solfito per ottenere una miscela di sali di acido solfamminico ed acido amminosolfonico.

Bibliografia

- 1G. Papeo, M. Pulici, *Molecules*, 2013, **18**(9), 10870.
- 2L. Wylie *et al.*, *Org. Biomol. Chem.*, 2012, **10**, 4441.
- 3B.Z. Lu *et al.*, *Org. Lett.*, 2006, **8**(15), 3271.
- 4D. Lang, A. Krueger, *Diamond and Related Materials*, February 2011, **20**(2), 101.
- 5H. Weinstabl *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 5305.

Fig. 1 - La reazione di Cacchi

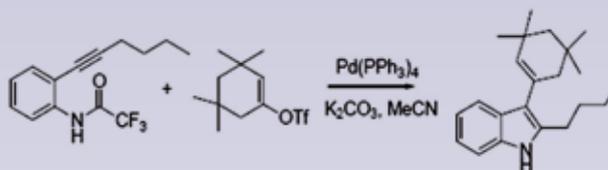


Fig. 2 - La reazione di Prato

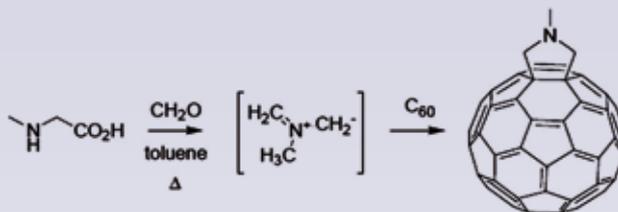
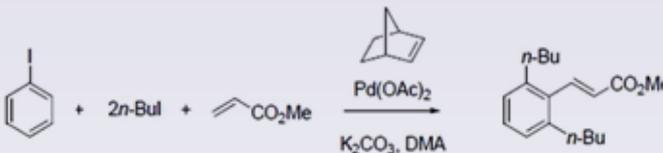


Fig. 3 - La reazione di Catellani





2/4 Ottobre 2014, Modena - Italia

salone della chimica

www.ramspec.eu

Obiettivi

“ramspec salone della chimica” è un evento unico nel suo genere in quanto, per le aziende espositrici con una produzione diversificata in più settori, “ramspec” potrà essere una risposta risolutiva rivolgendosi in un unico evento ai diversi comparti industriali utilizzatori dei prodotti chimici.

“ramspec salone della chimica” organizzerà una serie di convegni nei quali presentare e discutere quanto di nuovo si è ottenuto dalla Ricerca & Sviluppo negli ultimi anni.

Espositori

Sono invitati ad esporre a “ramspec salone della chimica” tutte le aziende che producono o commercializzano i seguenti prodotti:

- Additivi e Ausiliari • Polimeri e Resine Sintetiche • Resine Naturali • Cariche e Riempitivi
- Pigmenti • Coloranti e Tinture Naturali e Sintetiche • Fragranze, Essenze e Aromi
- Oli e Acidi grassi • Sostanze Naturali • Estratti e Prodotti derivati • Prodotti Chimici di Base
- Tessuti e Fibre di Rinforzo • Prodotti Chimici di Processo • Solventi e Diluenti Composti
- Prodotti per il Trattamento delle Acque • Strumenti di Laboratorio
- Impianti e Macchine per i processi di produzione • Altre aziende coinvolte nella filiera



ORGANIZZATO da: Associazione Octima - via Ponte Nuovo 26 - 20128 Milano - octima.it - info@octima.it
SEGRETERIA: CREI Srl - via P. Nuovo 26 - 20128 Milano - Tel. +39 02 26305505 - Fax +39 02 26305621 - creisrl.it - info@creisrl.it



PRINCIPI ED APPLICAZIONI DEI SENSORI ELETTROCHIMICI

SI DESCRIVE IL PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO, LE APPLICAZIONI ED I RECENTI SVILUPPI NEL CAMPO DEI SENSORI POTENZIOMETRICI, VOLTAMMETRICI-AMPEROMETRICI E CONDUTTOMETRICI, CONSIDERANDO SIA I DISPOSITIVI COMMERCIALI SIA QUELLI DISPONIBILI A LIVELLO DI LABORATORIO DI RICERCA

L'attività di ricerca e sviluppo nel campo dei sensori è cresciuta moltissimo negli ultimi decenni e le applicazioni di questi dispositivi nella vita quotidiana, nell'industria e nella ricerca aumentano di anno in anno. I sensori possono essere definiti come l'insieme di uno strato chimicamente sensibile, che modifica le proprie proprietà per interazione con uno o più analiti, e di un trasduttore, che trasforma tale modificazione in un segnale misurabile. Quando lo strato sensibile è un'entità biologica, ad esempio un enzima, un anticorpo o un frammento di DNA, si parla di biosensori. I sensori elettrochimici sono classificabili in potenziometrici, amperometrici-voltammetrici e conduttimetrici, a seconda del segnale fornito dal trasduttore. All'interno di ciascuna classe i sensori differiscono per la natura dello strato sensibile, il modo in cui esso è immobilizzato sul trasduttore, la tipologia di analita determinabile, la struttura globale e la modalità di elaborazione del segnale. Per la determinazione di molti analiti si sfruttano reazioni chimiche note, come la formazione di complessi di ioni metallici o l'ossidazione di una sostanza organica catalizzata da un enzima. Lo strato sensibile può essere immobilizzato con vari meccanismi: formazione di legami chimici con il corpo del trasduttore, elettropolimerizzazione, adsorbimento o deposizione in fase vapore, oppure può essere incorporato all'interno di una membrana.

Dal punto di vista strutturale, i sensori possono essere costituiti da elettrodi convenzionali opportunamente funzionalizzati, o da dispositivi di piccole dimensioni realizzati con

tecniche di *screen printing* o microelettronica; possono essere monouso o riutilizzabili, applicabili in laboratorio, in campo o per misure remote. La risposta analitica può essere qualitativa, semi-quantitativa o quantitativa. L'elaborazione dei dati può essere effettuata con le tecniche statistiche classiche o, nel caso di *arrays* di sensori, con procedure statistiche multivariate. Lo stesso tipo di strato sensibile può essere accoppiato a più trasduttori, così come lo stesso analita può essere rivelato con meccanismi diversi.

In questo articolo descriveremo i principi di funzionamento dei sensori elettrochimici e le loro applicazioni in campo ambientale, alimentare e clinico. Prenderemo in considerazione sia i dispositivi commerciali, sia quelli disponibili per ora solo nei laboratori di ricerca, ma che nel prossimo futuro potrebbero trovare proficuo impiego come validi strumenti di controllo in numerosi settori applicativi. L'argomento è molto vasto e la nostra rassegna non potrà essere

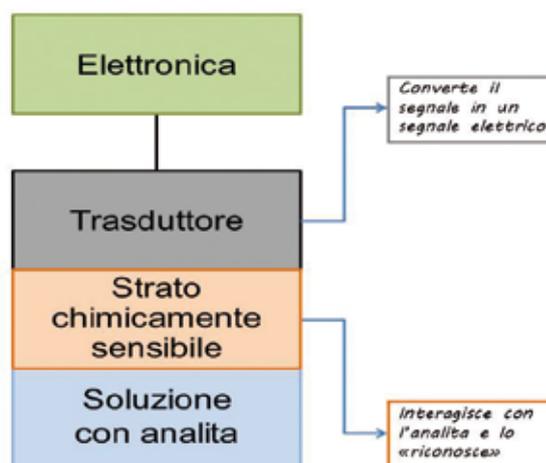
onnicomprensiva: per questo abbiamo citato nella bibliografia molte *reviews* utili per l'approfondimento.

Il sensore ideale non esiste, ma...

Il sensore ideale dovrebbe avere le caratteristiche tipiche di qualunque metodo di analisi strumentale affidabile:

- elevata selettività, cioè capacità di rispondere solamente alla concentrazione dell'analita senza risentire di interferenze da parte degli altri componenti presenti nei campioni o, più realisticamente, risentendone in modo limitato e controllabile;
- segnale proporzionale alla concentrazione di analita nel campione;
- elevata sensibilità e bassi limiti di rivelabilità;
- rapidi tempi di risposta;
- assenza di effetti memoria, o presenza di effetti memoria facilmente rimovibili e possibilità di riutilizzo.

Inoltre un sensore dovrebbe essere piccolo e semplice da utilizzare.





Non sempre i sensori reali hanno queste caratteristiche, anzi spesso soffrono di effetti matrice, oppure non offrono una risposta quantitativa: tuttavia in numerose circostanze si sono trovate le condizioni per il loro utilizzo anche in assenza di uno o più dei requisiti sopra elencati, come si vedrà negli esempi sotto riportati.

Sensori potenziometrici

La risposta del trasduttore nei sensori potenziometrici (Fig. 1) è una differenza di potenziale dipendente dalla concentrazione di analita. Il sensore potenziometrico più noto ed utilizzato è l'elettrodo ionoselettivo (ISE) per la misura del pH, in cui lo strato sensibile è una membrana a base di silicati in grado di legarsi allo ione idrogeno. Esistono inoltre ISE dedicati alla determinazione di anioni (fluoruri, cloruri, nitrati, solfuri...), cationi (sodio, calcio, piombo, argento...), gas (CO₂, NH₃, rivelati da variazioni di pH) e sostanze organiche (urea, glucosio, acetilcolina...), rilevate da variazioni di pH o della concentrazione di altri ioni con l'ausilio di enzimi). Negli ISE convenzionali la membrana separa una soluzione interna, a concentrazione nota e costante di analita, dalla soluzione del campione; il segnale analitico dipende dalla separazione di carica generata dalla presenza di diverse quantità di ioni dell'analita (o di una specie ad esso correlata) legate, mediante scambio ionico, complessazione o altri meccanismi, ai due lati della membrana stessa. Le case produttrici offrono ISE adatti alla determinazione di alcune decine di analiti, applicabili all'analisi di acque naturali e di scarico, estratti di suolo, alimenti e bevande, prodotti farmaceutici; in campo clinico, gli ISE sono utilizzati per determinare gli ioni Na⁺ e K⁺ nel sangue. Inoltre sono in vendita kit per l'autocostruzione di membrane ed il loro inserimento in un elettrodo; molti laboratori di ricerca sviluppano ISE per la determinazione di vari analiti^{1,2}.

La tendenza attuale è di eliminare l'elettrolita interno e ottenere sensori allo stato solido. I primi tentativi risalgono agli anni Settanta con i *Coated Wire Electrodes*, nei quali una membrana viene depositata su un filo o su un disco di materiale conduttore (platino, argento, grafite...). Tuttavia questi dispositivi si sono rivelati instabili, probabilmente a causa dell'interfacciamento diretto di un conduttore ionico (la membrana) con un conduttore elettronico. Per questo negli ultimi decenni

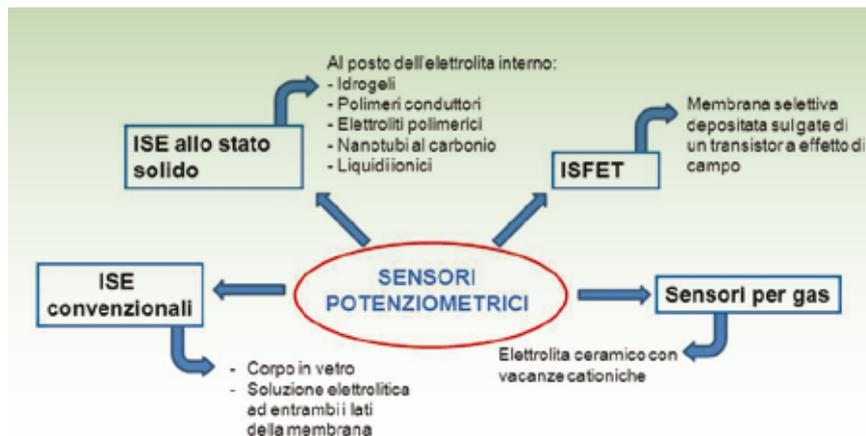


Fig. 1

sono stati sviluppati sensori contenenti uno strato di materiale in grado di agire da tramite tra i due conduttori³. I materiali più utilizzati sono i geli (nei quali il liquido non è eliminato, ma intrappolato nella matrice del gelo), i nanotubi di carbonio ed i polimeri conduttori. Questi ultimi sono polimeri (per esempio polipirrolo, politiofene, poliparafenilene, polianilina) che contengono legami π coniugati e, in seguito a ossidazione o riduzione, acquistano un'elevata conducibilità⁴.

Altri composti utilizzati come trasduttori sono i liquidi ionici, costituiti da composti interamente ionici, liquidi a temperature minori di 100 °C. I cationi più comuni nei liquidi ionici sono imidazolio, piridinio, fosfonio, tetraalchilammonio, che si possono combinare con anioni come tetrafluoroborato, esafluorofosfato, tiocianato. Il loro utilizzo in campo elettrochimico sta aumentando grazie alle loro proprietà: elevata conducibilità, buona capacità di solvatazione, bassa volatilità, bassa tossicità, ampio intervallo di potenziale utile e buona stabilità elettrochimica.

A nostra conoscenza, esistono ISE allo stato solido commerciali contenenti gel o elettroliti, mentre sensori basati su altri materiali sono stati sviluppati a livello di laboratorio di ricerca⁵.

Citiamo alcuni esempi: sensori allo stato solido contenenti uno strato di poli-(3,4-etilendioossitiofene) (PEDOT) sono stati utilizzati per la determinazione di Pb in acque naturali, mentre il poli-3-ottitiofene (POT) è stato applicato come modificatore per determinare Pb²⁺ nel suolo³. Strati di nanotubi

di carbonio sono stati usati come contatto solido per la determinazione di Ca²⁺, K⁺, idrocarburi aromatici, biomolecole³.

Nel settore degli ionofori (specie immobilizzate nello strato sensibile in grado di reagire con gli analiti) si ricercano composti selettivi e applicabili alla determinazione di nuovi analiti. Ricordiamo qui i polimeri a stampo molecolare (*Molecular Imprinted Polymers*, MIP), preparati in presenza di uno stampo (*template*) identico all'analita di interesse. Dopo la rimozione del *template*, i MIP hanno cavità superficiali complementari nella forma all'analita e sono in grado di legarlo in modo selettivo. Essi possono essere dispersi nella matrice polimerica della membrana sotto forma di particelle, oppure costituire direttamente la membrana. Ionofori di tipo MIP sono stati applicati alla determinazione di atrazina e di composti di interesse farmaceutico, come l'acido ascorbico⁶. Numerosi ISE monouso sono stati ottenuti con la tecnica *screen printing*⁷, ma a nostra conoscenza non sono commercializzati. È stato addirittura creato un sensore *screen printed* applicabile sulla pelle come un tatuaggio per la determinazione dell'ammonio nel sudore⁸.

Un altro approccio alla determinazione potenziometrica di specie in soluzione è rappresentato dagli elettrodi ionoselettivi a effetto di campo (ISFET), nei quali lo strato di materiale sensibile è depositato sul *gate* di un transistor MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*). In questi dispositivi si sfrutta il fatto che la corrente tra emettitore (*source*) e collettore



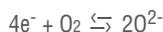


(*drain*) è modulata dal potenziale della base (*gate*), il quale a sua volta dipende dalla concentrazione dell'analita legato al materiale sensibile. Questi dispositivi sono disponibili in commercio e vengono applicati soprattutto alla determinazione del pH in alimenti liquidi, come il latte, perché non contengono parti in vetro che potrebbero costituire un problema per la sicurezza.

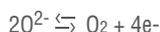
Altri sensori, non potenziometrici, basati su transistor, presentano un film di semiconduttore organico, ad esempio pentacene, polianilina, poli(3-esiltiofene), che collega *source* e *drain* (*Organic semiconductor Field Effect Transistors*, OFET)⁹. La corrente tra *source* e *drain* dipende dal potenziale del *gate* e dalle caratteristiche del semiconduttore, che variano in seguito all'adsorbimento di analiti, ed è quindi proporzionale alla concentrazione di questi ultimi. Questi tipi di sensore sono stati utilizzati per rivelare sostanze molto diverse tra loro: composti organici volatili, ossidi di azoto, pH, anioni e cationi inorganici¹⁰. Funzionalizzando il semiconduttore organico con un'opportuna entità biologica sono stati realizzati biosensori per la determinazione di glucosio, DNA, cisteina. Questi dispositivi sono considerati molto promettenti per misure *Point-of-Care* (POC), cioè per analisi cliniche rapide e semplici effettuate negli studi medici, nelle farmacie o nel domicilio dei pazienti stessi. I semiconduttori organici funzionalizzati sono anche alla base dei sensori basati sui transistor organici elettrochimici (*Organic ElectroChemical Transistor*, OECT), nei quali lo strato di dielettrico presente nei FET è sostituito con un elettrolita contenente l'analita; la risposta analitica è data dalla corrente tra *source* e *drain* oppure dal potenziale del *gate*¹¹.

Diversi sono i sensori potenziometrici con elettroliti ceramici, nei quali si sfrutta il fatto che gli ossidi di alcuni metalli (es. ZrO₂), drogati con ossidi di elementi a numero di ossidazione minore, contengono vacanze cationiche, attraverso le quali possono spostarsi anioni come O²⁻. Il sensore di questo tipo più noto è la sonda lambda, utilizzata in numerose automobili¹². È costituita da due elettrodi in platino separati da uno strato di ZrO₂ drogato con MgO: uno è in contatto con l'ossigeno atmosferico, preso come riferimento, l'altro è in contatto con i gas di scarico. Il sistema si comporta come una cella a concentrazione. Sul lato in

contatto con l'ossigeno atmosferico avviene la reazione:



Lo ione O²⁻ migra attraverso l'elettrolita solido e si scarica all'altro elettrodo:



Tra i due elettrodi si instaura una differenza di potenziale che dipende dal rapporto tra le pressioni parziali di O₂ nei due scomparti, quindi in definitiva dal tenore in ossigeno nel gas di scarico. Un aspetto interessante di questo sensore, dal quale dipende la sua applicabilità commerciale, è che non è utilizzato per misurare l'esatta concentrazione di ossigeno, ma solo per rilevarne l'allontanamento dal valore corrispondente al rapporto stechiometrico aria/combustibile, per il quale λ vale 1 ($\lambda = [A/F]_{inst}/[A/F]_{stech}$, dove A = aria, F = combustibile, inst = istantaneo, stech = stechiometrico). L'erogazione di carburante è regolata, sulla base del segnale del sensore, in modo da operare in corrispondenza di $\lambda=1$.

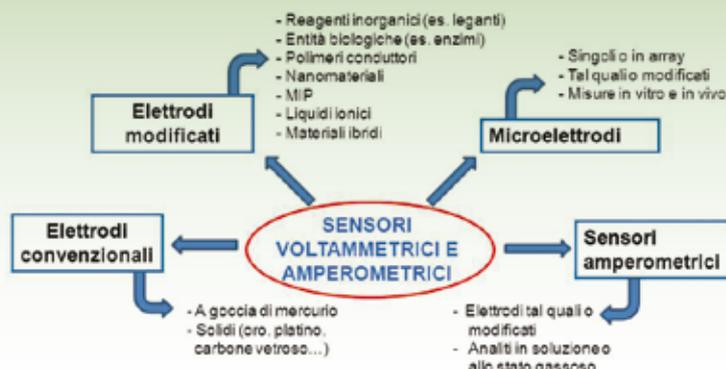
Sensori voltammetrici-amperometrici

In questo tipo di sensori viene applicata una differenza di potenziale tra un elettrodo di lavoro ed un elettrodo di riferimento e si misura una corrente, generata in seguito ad una reazione di ossidoriduzione che coinvolge (direttamente o indirettamente) l'analita. La differenza di potenziale può essere variabile (voltammetria) o fissa (amperometria) (Fig. 2). Anche gli elettrodi convenzionali per

voltammetria, sia solidi sia a goccia statica di mercurio, sono classificabili come sensori voltammetrici. La superficie elettrodica può essere modificata con un modificatore per rendere il sensore più selettivo e/o più sensibile, oppure per sostituire gli elettrodi a mercurio (vista la tossicità dell'elemento), o per realizzare un'elettrocatalisi. I modificatori possono essere:

- singoli reagenti, ad esempio leganti per la preconcentrazione di metalli, ed enzimi o altre entità biologiche per la determinazione di sostanze organiche naturali o di sintesi^{13,14}. Quando il modificatore è un anticorpo, si parla di immunosensori^{15,16}. Alcuni modificatori si dispongono sulla superficie elettrodica in modo ordinato a formare i cosiddetti *self assembled monolayers* (SAM): ad esempio i tioli formano SAM sugli elettrodi in oro, permettendo la preconcentrazione di ioni metallici¹⁷. I SAM possono essere ulteriormente modificati con opportuni gruppi funzionali¹⁸;
- polimeri conduttori, che impediscono la contaminazione (*fouling*) dell'elettrodo e/o esercitano un'azione elettrocatalitica (i sovrapotenziali per composti con trasferimento di carica poco reversibile sono abbassati ed i picchi sono più netti)^{19,20};
- polimeri a scambio ionico, come il Nafion, uno scambiatore cationico ampiamente utilizzato nei sensori per la preconcentrazione di specie cationiche e per ridurre l'adsorbimento di potenziali interferenti²¹;
- altri ricoprimenti polimerici permselectivi, come acetato di cellulosa o poli-*o*-amminofenolo, per discriminare potenziali

Fig. 2



- interferenti di grandi dimensioni, ad esempio proteine²²;
- materiali nanostrutturati, come nanoparticelle in oro per la determinazione di mercurio, arsenico e sostanze organiche^{23,24}, nanotubi di carbonio e grafene^{25,26,27};
- film di bismuto, il cui uso in sostituzione dei film di mercurio, per la voltammetria di stripping anodico è in aumento²⁸;
- MIP per la determinazione di sostanze organiche, come atrazine e acido cianurico²⁹;
- materiali ibridi, costituiti da due o più componenti, ad esempio nanotubi di carbonio e polimeri conduttori³⁰ o nanoparticelle metalliche, grafite e liquidi ionici^{31,32}. Il sensore può avere i vantaggi dei singoli componenti, oppure avere proprietà diverse, derivanti dalla sinergia tra i componenti stessi.

Il substrato degli elettrodi modificati è usualmente carbonio, sotto forma di carbone vetroso oppure di polvere di grafite miscelata con un liquido organico non conduttore come il Nujol o un liquido ionico (*graphite paste*). Sempre più spesso la modifica è effettuata su elettrodi *screen printed*, che hanno il vantaggio del basso costo, della relativa facilità di preparazione e della possibilità di utilizzo come sistemi monouso. Essi sono applicati per la determinazione di analiti sia inorganici, come Cu, Ag e Hg, sia organici, come epinefrina, benzochinone, benzidina e DNA^{33,34,35}. A differenza degli ISE, i sensori *screen printed* per voltammetria sono disponibili in commercio. In Fig. 3 sono mostrate tre "generazioni" di sensori: a goccia di mercurio, solidi e *screen printed*.

In generale, i sensori voltammetrici modificati sono stati applicati all'analisi di molte tipologie di campione: acque, suoli, particolato atmosferico, piante, animali, alimenti, bevande, farmaci, fluidi biologici.

Un'altra tipologia di sensori voltammetrici sono i microelettrodi che, grazie alle piccole dimensioni (tipicamente inferiori a 25 µm), hanno proprietà elettrochimiche diverse da quelle degli elettrodi convenzionali: corrente non dipendente dal tempo, anche in assenza di agitazione; migliore rapporto segnale/rumore; possibilità di utilizzo con sistemi a due elettrodi o in assenza di elettrolita di supporto. I microelettrodi sono disponibili in commercio, ma molti utilizzatori li preparano direttamente a partire da filamenti di platino o oro. In alcune applicazioni questi sensori sono

ricoperti da un film di mercurio³⁶, che rimane un ottimo materiale elettrodico, soprattutto per la determinazione di metalli. Sono stati anche sviluppati microelettrodi modificati con i materiali sopra elencati, ad esempio enzimi e polimeri conduttori³⁷. Tra le applicazioni dei microelettrodi, ricordiamo la determinazione di elementi in traccia (As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn) in acque naturali, in vini e bevande alcoliche, ed il monitoraggio di sostanze di interesse biologico (es. dopamina, acido ascorbico ma anche ossigeno) in singole cellule o in tessuti e liquidi animali, *in vitro* ed *in vivo*. Poiché le correnti in gioco sono molto basse, spesso si utilizzano *arrays* di microelettrodi collegati in parallelo, in modo che la corrente risultante sia la somma delle singole correnti³⁸. Ad esempio, un *array* di microelettrodi di iridio ricoperti di mercurio è stato installato in una sonda per la determinazione a distanza di metalli nelle acque di mare³⁹.

Negli ultimi anni hanno fatto la comparsa anche *arrays* di nanoelettrodi, tal quali o ricoperti di modificatore. Un esempio di applicazione di questi dispositivi è la determinazione di arsenico in acque di mare⁴⁰.

Esistono inoltre sensori amperometrici per la determinazione di singoli analiti o di classi di sostanze. Uno dei più utilizzati è la cella di Clark per la determinazione dell'ossigeno disciolto nelle acque. Essa è costituita da una membrana semipermeabile, attraverso la quale l'ossigeno raggiunge una cella contenente KCl con KOH e si riduce ad un elettrodo in platino secondo la reazione:



All'anodo in argento avviene la reazione:



La cella di Clark è installata in molte sonde multiparametriche per la determinazione delle caratteristiche generali delle acque (temperatura, pH, conducibilità, ossigeno disciolto, clorofilla). Esistono sonde commerciali per altri gas ossidabili (CO, H₂S, NO, SO₂, etc.) o riducibili (come Cl₂, O₃). Queste sonde non sono molto selettive, anche se è possibile ridurre le interferenze di altri gas applicando opportuni filtri. La scarsa selettività non ne preclude l'utilizzo in particolari condizioni, ad esempio in ambienti di lavoro in cui si utilizzi una singola sostanza, oppure in

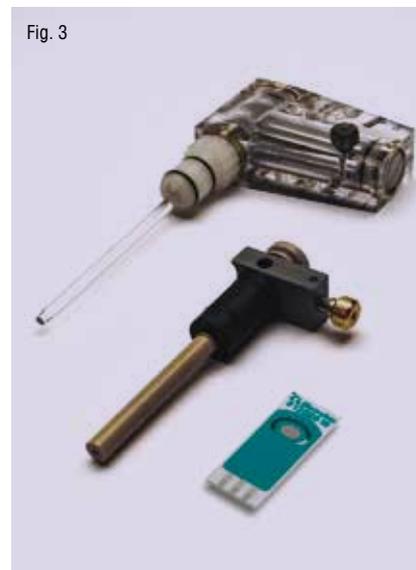
rivelatori per gas tossici od infiammabili, in cui il compito del sensore è semplicemente quello di segnalare la presenza di tali sostanze oltre una certa soglia, indipendentemente dalla loro natura.

La ricerca di nuovi sensori per gas è rivolta in molte direzioni. Riportiamo alcuni esempi: l'utilizzo di liquidi ionici in sistemi senza membrana per la determinazione di O₂, NO_x, tioli e fenoli^{41,42,43} e lo sviluppo di materiali nanocompositi basati su Pt o Au per la determinazione di Cl₂, H₂S, NO₂, SO₂⁴⁴.

Un sensore amperometrico di vasta diffusione è il misuratore personale di glucosio nel sangue, mostrato in Fig. 4. Esso si basa su un meccanismo elettrocatalitico. Una goccia di sangue è depositata su una striscia contenente elettrodi *screen printed* monouso, uno dei quali è ricoperto con enzima glucosio ossidasi ed un mediatore (es. ferrocene). L'enzima catalizza l'ossidazione del glucosio; la forma ridotta dell'enzima viene ossidata dal mediatore, che a sua volta si ri ossida all'elettrodo producendo una corrente proporzionale alla concentrazione di glucosio. Un altro sensore amperometrico di interesse clinico, meno diffuso del precedente, permette la determinazione del tempo di coagulazione del sangue. Inoltre esistono in commercio dispositivi per misure POC abbinati a cartucce contenenti sensori potenziometrici ed amperometrici per la determinazione di parametri clinici nel sangue (es. pH, O₂, CO₂, Ca²⁺, tempo di coagulazione).

L'ossidazione dell'etanolo ad acido acetico su un elettrodo di platino viene sfruttata in

Fig. 3





un sensore amperometrico per la misura dell'alcol nel respiro. Questo tipo di sensore, pur essendo disponibile in commercio, è meno diffuso degli etilometri conduttimetrici, trattati più avanti.

Infine ricordiamo i biosensori a inibizione, nei quali l'analita, in genere una sostanza tossica, inibisce l'azione di un enzima e di conseguenza influenza la concentrazione di una sostanza elettroattiva prodotta dall'enzima stesso e rivelata per via amperometrica. Questi dispositivi sono utilizzati per determinare pesticidi ed altre neurotossine, metalli pesanti ed alcaloidi, in alimenti e campioni di interesse ambientale, come acque ed estratti di suolo⁴⁵.

Sensori conduttimetrici

Nei sensori conduttimetrici (Fig. 5) si sfrutta la variazione di resistenza di un materiale quando viene in contatto con l'analita.

I sensori ad ossidi metallici, o sensori a semiconduttori, sono basati su ossidi semiconduttori, come SnO_2 , ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 . Essi vengono portati ad alta temperatura e l'adsorbimento di un gas ossidabile o riducibile causa un aumento, o una diminuzione, degli elettroni presenti nella banda di conduzione, con conseguente variazione della conducibilità del materiale. In particolare per i gas riducenti si ipotizza un meccanismo a due stadi: adsorbimento di ossigeno per esposizione all'aria, con sottrazione di elettroni dal semiconduttore e formazione di O^- ; reazione del gas riducente con l'ossigeno adsorbito, con rilascio di elettroni ed aumento della conducibilità del materiale. Questi sensori hanno una bassa selettività perché rispondono a molti tipi di gas elettrondonatori (es. H_2 , CH_4 , CO , H_2S) o elettronaccettori (es. O_2 , O_3 , NO_2), ma questo non impedisce che siano ampiamente utilizzati per il monitoraggio di gas e la rilevazione di fughe in campo domestico e industriale. Anche i modelli di etilometro più diffusi sono basati sul medesimo principio, e mostrano un aumento di conducibilità in presenza di vapori di etanolo (Fig. 6).

Altri sensori conduttimetrici si basano sullo stesso principio, ma sono costituiti da materiali di tipo diverso ed operano a temperatura ambiente. Polimeri conduttori come polianiline, polipirroli, politiofeni sono utilizzati per il monitoraggio di molecole organiche polari come etanolo, metanolo e componenti degli aromi. Sono spesso utilizzati nei nasi elettronici, trattati più avanti.



Fig. 4

La ricerca sui sensori conduttimetrici si sta indirizzando verso l'utilizzo di nanomateriali, come nanofilamenti di ossidi metallici o forme nanostrutturate di carbonio, per la rivelazione di gas di varia natura, quali CO , NO , NO_2 , NH_3 , benzene, *persistent organic pollutants* (POPs)^{46,47}.

Nasi e lingue elettronici

Spesso si incontra l'esigenza di analizzare matrici complesse che richiedono la determinazione di molteplici componenti per poter pervenire ad una loro identificazione. Per rispondere a questa necessità, è in aumento l'utilizzo di *arrays* di sensori che rispondono a un'ampia varietà di sostanze accoppiati ad un sistema di elaborazione chemiometrica del segnale associato ad un *database* dei segnali di singole sostanze. Questi dispositivi sono utilizzati sia per identificare miscele di sostanze organiche volatili *in toto*, senza distinguere i singoli componenti ma registrando una "impronta digitale" della miscela stessa, sia per determinare la concentrazione di singole specie volatili. I meccanismi di riconoscimento sfruttati sono di vario tipo: conduttimetrico (con polimeri conduttori od ossidi metallici semiconduttori), amperometrico, piezoelettrico, ottico (le due ultime tipologie esulano dall'argomento di questo articolo)^{48,49}. L'elaborazione multivariata dei segnali dei singoli sensori è effettuata spesso con tecniche di *pattern recognition*, come l'analisi dei componenti principali, o con reti neurali. Con questo approccio si riesce ad ovviare alla selettività spesso scarsa di ciascun sensore.

I nasi elettronici trovano applicazione

principalmente in campo ambientale, per la rilevazione di sostanze pericolose, ed alimentare, per valutare la freschezza o la qualità di un alimento. Alcuni modelli sono disponibili in commercio.

Le lingue elettroniche funzionano con un analogo principio, ma sono finalizzate alla determinazione di analiti in soluzione⁵⁰. I sensori utilizzati sono di tipo potenziometrico, voltammetrico e conduttimetrico. Esse sono meno diffuse rispetto ai nasi elettronici e sono soprattutto allo stadio di ricerca. Ad esempio, è stata sviluppata una lingua elettronica per l'analisi voltammetrica di vini mediante elettrodi modificati con polimeri conduttori⁵¹.

Futuri sviluppi

Questa panoramica sui sensori elettrochimici mostra come essi sfruttino un'ampia varietà di reazioni chimiche, di meccanismi di riconoscimento, di materiali e soluzioni costruttive. La ricerca sta proseguendo in tutti questi settori, e nei prossimi anni si attendono significativi avanzamenti nelle strategie di preparazione, rivelazione e calcolo. Una sfida importante sarà modificare una parte dei sensori sviluppati nei laboratori di ricerca, efficienti ma spesso troppo sofisticati per essere utilizzabili anche da operatori non esperti, per venire incontro alle esigenze del mercato, che richiede dispositivi robusti, riproducibili su vasta scala, semplici da preparare e da utilizzare e poco costosi.

In conclusione, ci attendiamo che nel futuro i sensori abbiano un ruolo sempre maggiore nella tutela dell'ambiente, della salute e, in generale, nella vita di tutti noi.



Fig. 5

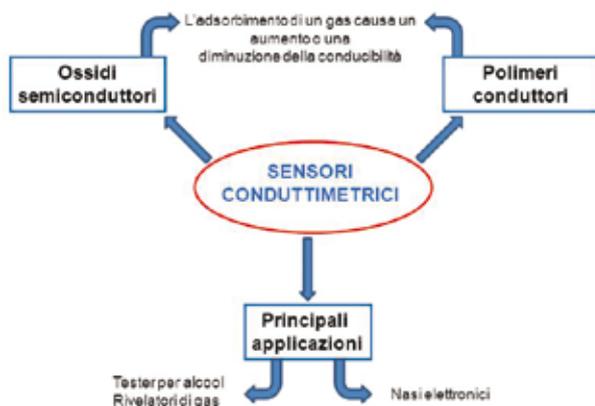


Fig. 6



Principles and Applications of Electrochemical Sensors

This work deals with functioning principles, applications and recent developments in the field of potentiometric, voltammetric-amperometric and conductimetric sensors, taking into account both commercial products and devices available at the research laboratory level.

Bibliografia

¹M. Guzinski *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 2013, **791**, 1.
²Y.R. Bazel', *J. Anal. Chem.*, 2002, **57**, 1066.
³A. Michalska, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 1253.
⁴U. Lange *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 2008, **614**, 1.
⁵D. Wei, A. Ivaska, *Anal. Chim. Acta*, 2008, **607**, 126.
⁶Tonelli *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 7149.
⁷C. Zuliani, D. Diamond, *Electrochim. Acta*, 2012, **84**, 29.
⁸T. Guinovart *et al.*, *Analyst*, 2013, **138**, 7031.
⁹M.D. Angione *et al.*, *Mat. Today*, 2011, **14**, 424.
¹⁰F. Marinelli *et al.*, *Sensors Actuat. B*, 2009, **140**, 445.
¹¹P. Lin *et al.*, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 34.
¹²N. Docquier *et al.*, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2002, **28**, 107.
¹³E.H. Asl *et al.*, *Talanta*, 2013, **115**, 74.
¹⁴C. Baldoli *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, **585**, 197.
¹⁵F. Ricci *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2012, **84**, 74.
¹⁶M. Tomassetti *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 842.
¹⁷D. Mundev *et al.*, *Electroanalysis*, 1996, **8**, 207.

¹⁸M. Giannetto *et al.*, *Sensors Actuat. B*, 2011, **159**, 185.
¹⁹R. Seeber *et al.*, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, **15**, 1523.
²⁰C. Zanardi *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2013, **405**, 509.
²¹E. Desimoni *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 1481.
²²A. Guerrieri *et al.*, *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, **24**, 1550.
²³O. Abollino *et al.*, *Electroanalysis*, 2008, **20**, 75.
²⁴A. Curulli *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 897.
²⁵K.R. Ratinac *et al.*, *Electroanalysis*, 2011, **23**, 803.
²⁶A. Radoi *et al.*, *Bioelectrochemistry*, 2009, **76**, 126.
²⁷D. Merli *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 2012, **683**, 103.
²⁸F. Arduini *et al.*, *Trends Anal. Chem.*, 2010, **29**, 1295.
²⁹M. Pesavento *et al.*, *Electroanalysis*, 2009, **21**, 604.
³⁰V. Pifferi *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2013, **98**, 199.
³¹J.A. Muhammad *et al.*, *Biosens Bioel.*, 2011, **26**, 1775.
³²R. Toniolo *et al.*, *Electroanalysis*, 2007, **19**, 2141.
³³D. Voccia *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 882.
³⁴F. Arduini *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 743.
³⁵L. Falciola *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 767.
³⁶S. Daniele *et al.*, *Current Anal. Chem.*, 2008, **4**, 215.
³⁷L. Pigani *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 1340.
³⁸O. Ordeig *et al.*, *Electroanalysis*, 2007, **19**, 1973.
³⁹J.A. Howell *et al.*, *Trends Anal. Chem.*, 2003, **22**, 828.
⁴⁰A. Mardegan *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 798.
⁴¹R. Toniolo *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 2012, **670**, 23.
⁴²R. Toniolo *et al.*, *Electroanalysis*, 2012, **24**, 865.
⁴³R. Toniolo *et al.*, *Lab on a Chip*, 2012, **12**, 153.
⁴⁴A. Baranov *et al.*, *Diam. Relat. Mater.*, 2007, **16**, 1365.
⁴⁵L. Campanella *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 2007, **587**, 22.
⁴⁶E. Comini *et al.*, *Sensors Actuat. B*, 2013, **179**, 3.
⁴⁷E. Llobet *et al.*, *Sensors Actuat. B*, 2013, **179**, 32.
⁴⁸S. Sankaran *et al.*, *Sensors Actuat. B*, 2012, **171-172**, 1.
⁴⁹P. Pasini *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2004, **378**, 76.
⁵⁰M. del Valle, *Electroanalysis*, 2010, **22**, 1539.
⁵¹L. Pigani *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 2008, **614**, 213.

ORNELLA ABOLLINO^a, AGNESE GIACOMINO^b,
 MERY MALANDRINO^a, CARMELA LA GIOIA^a,
 ROSANNA TONIOLO^c

^aDIPARTIMENTO DI CHIMICA
 UNIVERSITÀ DI TORINO

^bDIPARTIMENTO DI SCIENZA E TECNOLOGIA
 DEL FARMACO, UNIVERSITÀ DI TORINO

^cDIPARTIMENTO DI SCIENZE DEGLI ALIMENTI,
 UNIVERSITÀ DI UDINE

ORNELLA.ABOLLINO@UNITO.IT



17-19 Settembre 2014, FERRARAFIERE

Orario di apertura: 9.00 - 18.30



REMTECH 2014

REMEDIATION TECHNOLOGIES

8° Salone sulle Bonifiche dei Siti Contaminati e sulla Riqualficazione del Territorio



PATROCINI RICHIESTI

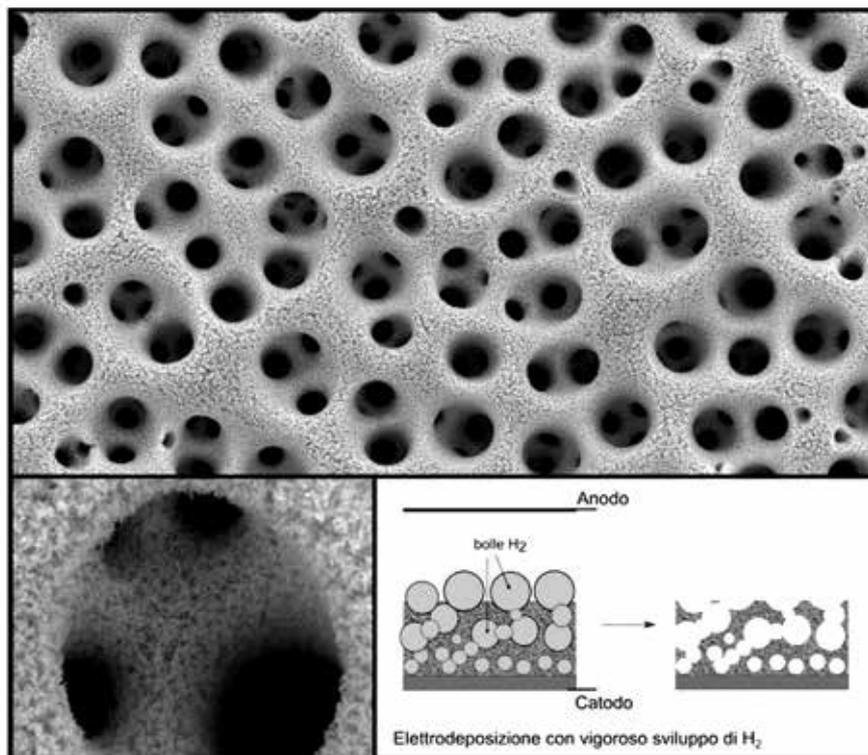


www.remtechexpo.com | info@remtechexpo.com |



NUOVI MATERIALI ELETTRODICI PER APPLICAZIONI AMBIENTALI

SI DESCRIVONO VARI METODI DI PREPARAZIONE DI MATERIALI ELETTRODICI PER LA RIDUZIONE DEGLI IONI NITRATO, INQUINANTI DELLE ACQUE DI SUPERFICIE. MEDIANTE ELETTRODEPOSIZIONE SI OTTENGONO LEGHE COMPATTE O POROSE CON PROPRIETÀ SUPERIORI A QUELLE DEI METALLI COMPONENTI. TRAMITE DEPOSIZIONE SPONTANEA DI METALLI NOBILI SU SCHIUME METALLICHE SI PRODUCONO ELETTROCATALIZZATORI COMPOSITI TRIDIMENSIONALI



L'elettrochimica ambientale comprende numerosi settori di ricerca, fra cui: lo sviluppo e l'applicazione di sensori per il monitoraggio dell'ambiente, le tecnologie verdi per la produzione e lo stoccaggio di energia, la rimozione di inquinanti da acque reflue e suoli inquinati, il trattamento delle acque potabili. L'agricoltura e numerose attività industriali, quali l'industria estrattiva, la produzione della carta e l'industria tessile, producono scarichi che contengono inquinanti inorganici e/o organici la cui rimozione è un'esigenza largamente riconosciuta ed imposta da specifiche normative sempre più stringenti, particolarmente nell'Unione Europea. Le tecnologie di rimozione comprendono metodi chimici, elettrochimici, biologici ecc.

Il vantaggio intrinseco dei metodi elettrochimici è che essi non richiedono l'impiego di ulteriori prodotti chimici o di microorganismi, ma solo l'utilizzo di energia elettrica. L'efficienza dei processi di disinquinamento elettrochimico è strettamente legata alla disponibilità di materiali elettrodici, preferibilmente di basso costo, con adeguata attività catalitica, selettività e stabilità. I meccanismi delle reazioni di ossidazione o riduzione degli inquinanti sono spesso complessi, per cui l'uso di elettrocatalizzatori bimetallici o composti può offrire significativi vantaggi quando diversi siti presenti alla superficie dell'elettrodo possano catalizzare diversi stadi di reazione o agire in modo sinergico. È anche necessario che i materiali elettrodici abbiano una grande area elettrochimicamente

attiva, al fine di massimizzare la velocità di conversione degli inquinanti, riducendo così al minimo gli svantaggi associati alla natura eterogenea delle reazioni elettrochimiche rispetto ai processi chimici in volume.

Quando i processi ossido-riduttivi avvengono sotto controllo diffusivo, anche solo parzialmente, l'afflusso degli inquinanti alla superficie elettrodica può essere accelerato forzando il movimento del liquido verso ed attraverso l'elettrodo. Ciò si realizza in modo efficace utilizzando elettrodi tridimensionali porosi, con dimensione di pori tale da consentire un veloce flusso di elettrolita con modeste sovrappressioni.

È dunque necessario ottimizzare composizione, morfologia e struttura degli elettrodi.





Riduzione di ioni nitrato (e nitrito)

In questo articolo viene descritto come queste finalità sono state perseguite in alcune recenti attività di ricerca del nostro gruppo^{1,2,3,4}, orientate a produrre nuovi materiali elettrodici per la riduzione di ioni nitrato (e nitrito), reazione scelta come esempio di processo di recupero ambientale. Quantunque nitriti e nitrati non siano agenti cancerogeni, l'Organizzazione Mondiale della Sanità raccomanda una concentrazione massima nell'acqua potabile di 3 e 50 mgx^{dm}-³, rispettivamente, in considerazione del rischio che questi ioni portino alla formazione di *N*-nitroso composti. La riduzione elettrochimica del nitrato accoppia interesse fondamentale, per il numero di possibili prodotti e la complessità dei meccanismi di reazione ed elettrocatalisi, ed interesse pratico in relazione alla bonifica ambientale, al trattamento di reflui industriali e alle metodiche elettroanalitiche^{5,6}.

Leghe Cu-Rh e Cu-Ni

Studi sistematici condotti su metalli nobili e metalli da conio hanno portato a stabilire che, quando impiegati come catodi per la riduzione elettrochimica degli ioni nitrato, essi hanno le seguenti scale di attività⁷: Rh>Ru>Ir>Pt=Pd e Cu>Ag>Au. I metalli più attivi di ciascun gruppo, Rh e Cu, si sono dimostrati individualmente inattivi come catalizzatori della riduzione chimica dei nitrati con idrogeno molecolare, al contrario delle leghe Cu-Rh che hanno mostrato buona attività, superiore a quella di leghe Cu-Pt e Cu-Pd⁸. È dunque interessante studiare le leghe Cu-Rh come catodi per la riduzione elettrochimica di nitrati. Leghe Cu_xRh_{1-x} preparate con metodi metallurgici convenzionali formano soluzioni solide solo per x<0,1 ed x>0,8, ma presentano una lacuna di solubilità per 0,1<x<0,8. È noto che, in alcuni casi, fasi metastabili possono essere prodotte per elettrodeposizione.

Il nostro gruppo ha studiato l'elettrodeposizione di leghe Cu-Rh, mai descritta in precedenza nella letteratura scientifica. Utilizzando soluzioni di CuSO₄ e Rh₂(SO₄)₃, variando il rapporto [Cu²⁺]/[Rh³⁺] ed il potenziale di deposizione, si sono preparati depositi con frazioni atomiche di Cu comprese fra 0,2 e 0,8, che cadono all'interno della lacuna di solubilità¹. Mediante diffrazione di raggi X, si è potuto dimostrare la formazione di soluzioni solide (metastabili) per tutte le composizioni. Ad esempio, la Fig. 1 mostra il diffrattogramma di una lega Cu_{0,25}Rh_{0,75}, nella quale tutti i riflessi si trovano ad angoli

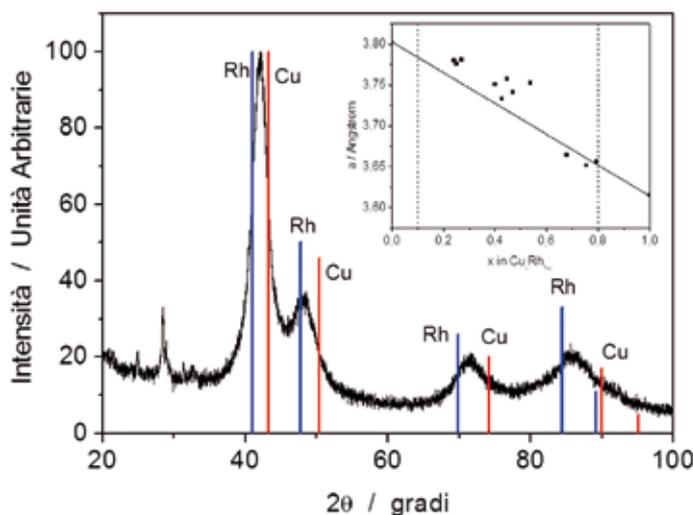


Fig. 1
Diffrattogramma ai raggi X di un elettro-deposito con composizione Cu_{0,25}Rh_{0,75}. Il diagramma sperimentale è confrontato con le riflessioni attese per Cu e Rh. Nell'inserto è mostrata la dipendenza del parametro reticolare dalla composizione, confrontata con la dipendenza lineare prevista dalla legge di Vegard

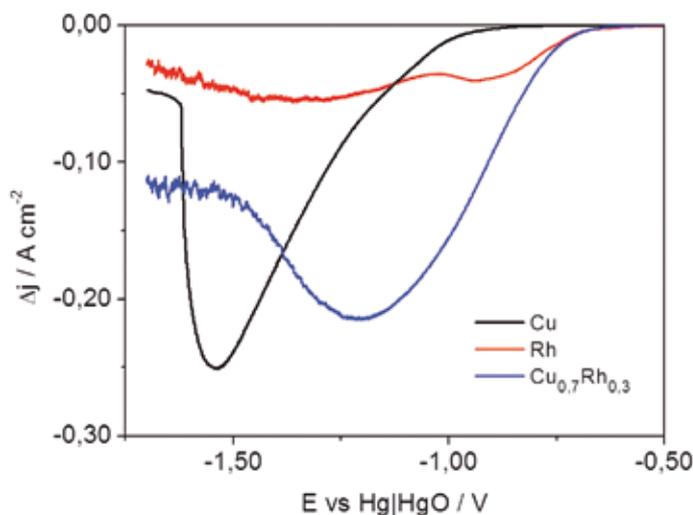


Fig. 2 - Curve voltammetriche registrate con elettrodi rotanti di Cu, Rh e lega Cu_{0,70}Rh_{0,30} in soluzione di NaOH 1,0 M + NaNO₃ 0,1 M. Velocità angolare dell'elettrodo 1.000 girixmin⁻¹; velocità di scansione del potenziale 10 mVxs⁻¹. La corrente netta di riduzione del nitrato è calcolata sottraendo dalla corrente totale la corrente misurata in assenza di nitrato (dovuta ad evoluzione di idrogeno)

intermedi fra quelli tipici dei singoli metalli, Cu e Rh. La dipendenza del parametro reticolare dalla composizione dei depositi mostra deviazioni positive rispetto alla legge di Vegard, come già trovato per leghe Cu-Rh metastabili preparate per rapido raffreddamento di leghe fuse. Usate come catodi per la riduzione di ioni nitrato, in ambiente basico, le leghe Cu-Rh presentano significativi vantaggi rispetto ai singoli metalli. La Fig. 2 mostra che la reazione di riduzione inizia su Cu_{0,70}Rh_{0,30} allo stesso potenziale del Rh, ma la corrente di picco è 4 volte superiore sulla lega. Il Cu permette di ottenere una corrente di picco ancora superiore (di circa 20%), ma a spese di un potenziale 240 mV più negativo. I valori di corrente e potenziale di picco per i metalli puri e per leghe di diversa

composizione mostrano che l'attività catalitica è massima per la composizione Cu_{0,70}Rh_{0,30}. Il Rh è un elemento raro, di costo confrontabile con quello del Pt. Dunque il suo uso come materiale elettrodico, quantunque come componente minoritario di una lega, può essere problematico nella pratica industriale. Leghe Cu-Ni non sono soggette allo stesso problema. Per questo il nostro gruppo ha intrapreso uno studio sistematico di questi materiali, elettrodepositando in un primo tempo leghe compatte e, più recentemente, leghe altamente porose. Leghe Cu-Ni con percentuali atomiche di Cu variabili fra 30 e 95% sono state ottenute da un singolo bagno di deposizione (NiSO₄ 0,7 M, CuSO₄ 0,02 M e sodio citrato 0,26 M, pH



Fig. 3

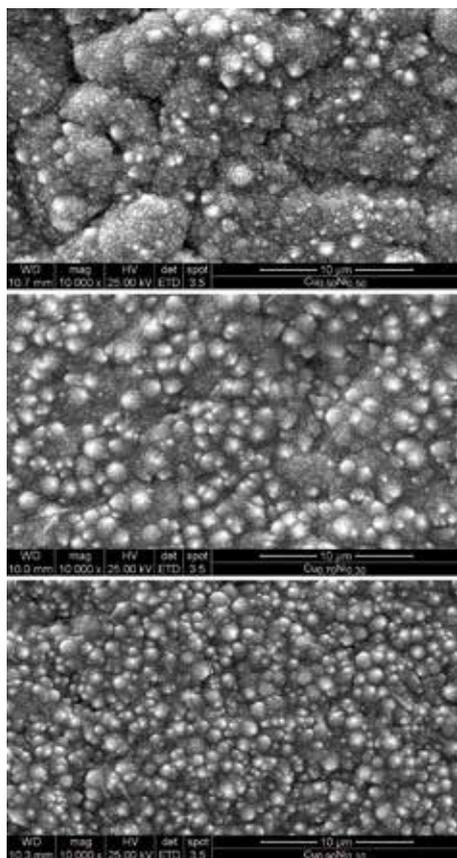


Fig. 4

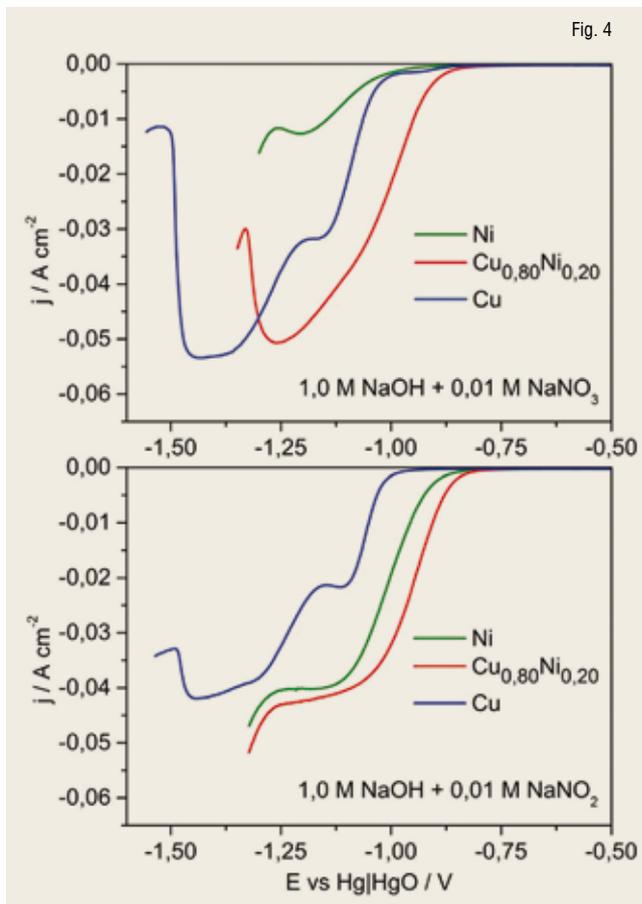


Fig. 3 - Immagini SEM di depositi $\text{Cu}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}$, $\text{Cu}_{0,70}\text{Ni}_{0,30}$ e $\text{Cu}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}$, dall'alto in basso

Fig. 4 - Curve voltammetriche registrate con elettrodi rotanti di Cu, Ni e lega $\text{Cu}_{0,80}\text{Ni}_{0,20}$ in soluzione di NaOH 1,0 M + NaNO_3 0,01 M (sopra) o NaOH 1,0 M + NaNO_2 0,01 M (sotto). Velocità angolare dell'elettrodo 900 girixmin^{-1} ; velocità di scansione del potenziale 20 mVxs^{-1}

6,0) semplicemente variando il potenziale del catodo². La Fig. 3 mostra che leghe Cu-Ni consistono di aggregati compatti di noduli la cui dimensione tende a decrescere all'aumentare del contenuto di rame.

Utilizzate nella riduzione di ioni nitrato e nitrito, Fig. 4, le leghe Cu-Ni hanno, rispetto ai metalli puri, un comportamento analogo alle leghe Cu-Rh. Le reazioni di riduzione iniziano a potenziali meno negativi sulle leghe che sui metalli puri, con differenze più vistose nel caso dei nitriti. La corrente di picco di riduzione dei nitrati è circa 4 volte superiore su $\text{Cu}_{0,80}\text{Ni}_{0,20}$ rispetto al Ni, e marginalmente più alta su Cu rispetto a $\text{Cu}_{0,80}\text{Ni}_{0,20}$. Il Cu richiede tuttavia un potenziale circa 200 mV più negativo, al picco. Nella riduzione dei nitriti, i tre materiali mostrano *plateaux* di diffusione confrontabili, con un evidente vantaggio per la lega in termini di potenziale. L'attività massima nelle reazioni di riduzione si riscontra per leghe con contenuto di Cu fra l'80 e il 90%.

Leghe porose Cu-Ni

In anni recenti si è verificato un notevole progresso nella preparazione di elettrodepositi con speciali geometrie, ottenuti mediante l'uso

di templati di varia natura. Quando questi materiali sono destinati all'uso come elettrodi, in elettrolizzatori o in sensori, si punta ad ottenere un alto fattore di rugosità superficiale (f_p , definito come rapporto fra l'area vera e l'area geometrica dell'elettrodo). Il template più semplice è costituito da bolle di gas generate elettrochimicamente in una reazione parallela alla deposizione catodica di un metallo o lega. In questo processo, inizialmente descritto per la deposizione di Cu^9 e recentemente esteso ad alcune leghe^{10,11}, l'elettrodeposizione è condotta a potenziali fortemente negativi ai quali la riduzione di ioni metallici e quella di ioni H^+ , a dare H_2 , avvengono simultaneamente. Se la corrente è sufficientemente alta, la concentrazione di H_2 supera la sua solubilità e l'elettrodo si ricopre di bolle. Quando il loro tempo di permanenza sulla superficie e la velocità di crescita del deposito metallico sono entrambi elevati, il metallo cresce attorno alle bolle, assumendo una struttura altamente porosa. Inoltre, il rilascio delle bolle produce una forte agitazione locale della soluzione, che tende ad annullare il gradiente di concentrazione degli ioni metallici fra la soluzione e la superficie del metallo. In questo modo la crescita di fragili

dendriti di grandi dimensioni, tipica dei processi di deposizione controllati dalla diffusione, viene interrotta a favore della formazione di strutture porose dotate di buona resistenza meccanica. Al termine della deposizione non è necessario rimuovere il template, a differenza di quanto accade in processi che impiegano templati solidi o polimerici.

La Fig. 5 mostra la morfologia di depositi porosi di lega Cu-Ni, ottenuti elettrolizzando con una densità di corrente di $-3,0 \text{ Axcm}^{-2}$ soluzioni contenenti sodio citrato, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CuSO_4 e NiSO_4 , con pH compreso fra 4,1 e 4,5³. È evidente la presenza di *macropori*, con diametro di alcune decine di micrometri, e di dendriti e pori molto più piccoli, dell'ordine delle centinaia di nanometri. In queste soluzioni, che hanno consentito di ottenere depositi con contenuto di Cu compreso fra il 30 e l'85%, la presenza di ioni citrato è necessaria per avvicinare fra loro i potenziali di deposizione di Cu e Ni, mentre la presenza di ioni ammonio è essenziale per ottenere la morfologia desiderata. L'effetto tampone dello ione ammonio, prevenendo un forte aumento del pH locale, evita anche la coprecipitazione di ossidi. La diffrazione di raggi X ha mostrato che tutte le leghe prodotte



Fig. 5

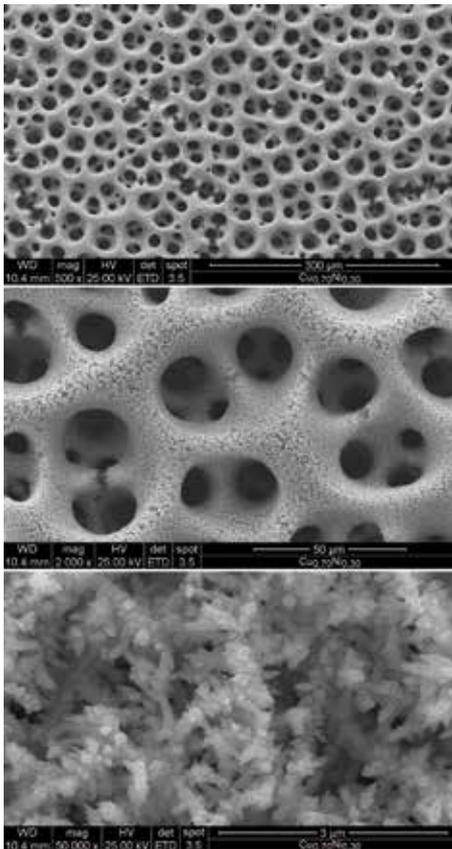


Fig. 6a

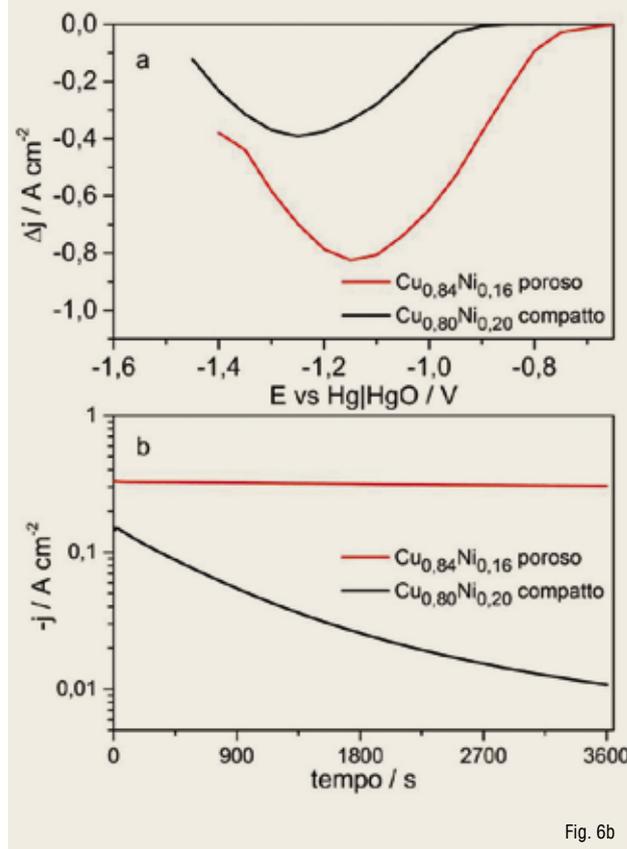


Fig. 6b

Fig. 5 - Immagini SEM di una lega porosa Cu_{0,70}Ni_{0,30}

Fig. 6 - a) Curve voltammetriche registrate con leghe Cu-Ni con composizione simile e diversa morfologia in una soluzione di NaNO₃ 0,1 M + NaOH 1 M. Velocità angolare dell'elettrodo 900 girixmin⁻¹; velocità di scansione del potenziale 20 mVxs⁻¹; il potenziale è corretto per la caduta Ohmica; b) curve cronoamperometriche registrate a -1,2 V, nelle stesse condizioni

costituiscono soluzioni solide, al pari di leghe compatte di composizione paragonabile. Misure di impedenza hanno permesso di stimare valori di f_r dell'ordine di 300.

La particolare morfologia mostrata in Fig. 5, determina un inusuale comportamento degli elettrodi porosi di Cu-Ni in processi controllati dalla diffusione. Ad esempio, la corrente di riduzione dello ione $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ misurata ad un elettrodo a disco rotante (RDE) di Cu-Ni poroso cresce con la velocità angolare dell'elettrodo (ω) più velocemente di $\omega^{1/2}$, ossia più velocemente di quanto avviene ad elettrodi piani. Ciò è attribuito alla combinazione di due fenomeni: a) l'area elettrochimicamente attiva dell'elettrodo aumenta con ω , quando lo spessore dello strato di diffusione diventa confrontabile col diametro dei *macropori*; b) il flusso laminare dell'elettrolita può essere perturbato, dando luogo a più efficaci meccanismi di trasporto. A parità di area geometrica dell'elettrodo, le leghe porose di Cu-Ni sono notevolmente più attive delle corrispondenti leghe compatte nella riduzione degli ioni nitrato, come mostrato dalle curve voltammetriche di Fig. 6a e, in modo ancora più vistoso, dalle curve cronoamperometriche di Fig. 6b. Queste mettono anche in evidenza

la superiore resistenza delle leghe porose rispetto all'avvelenamento. Infatti, il moderato declino della corrente è principalmente dovuto alla progressiva riduzione della concentrazione degli ioni nitrato nella soluzione.

Schiume metalliche modificate

L'impiego di metalli nobili di costo elevato può essere giustificato in applicazioni industriali quando le quantità coinvolte siano sufficientemente piccole da non avere un forte impatto sui costi. Nel campo della catalisi eterogenea, inclusa l'elettrocatalisi, è possibile conseguire un ragionevole compromesso fra alte prestazioni e basso consumo di materiali rari e costosi attraverso l'impiego di nanoparticelle. Gli esempi di elettrocatalizzatori a base di nanoparticelle e di metodi per la loro preparazione sono molteplici e non possono essere riassunti in questo articolo. Ci limiteremo a descrivere un approccio che, attraverso un semplice processo di scambio galvanico, consente di ancorare stabilmente nanoparticelle di metalli nobili su schiume metalliche commerciali dotate di numerose proprietà interessanti, quali: solidità meccanica, buona resistenza

alla corrosione ed all'ossidazione, alta conducibilità elettrica e termica, alta frazione di vuoto, tale da permettere un efficiente trasporto di fluidi (liquidi o gas). Con questo approccio sono stati preparati catalizzatori per l'ossidazione anodica di alcoli¹², l'evoluzione di idrogeno¹³, l'ossidazione parziale di metano e miscele metano/idrogeno¹⁴ e l'ossidazione catalitica di metano e CO¹⁵. Viene qui descritto l'uso di schiume di Ni modificate con Rh nella riduzione di ioni nitrato⁴.

Per semplice immersione di schiume di Ni, con area specifica di 285 cm²·cm⁻³, in soluzioni di ioni Rh(III) si osserva una reazione spontanea di scambio galvanico che porta alla deposizione di Rh metallico ed alla dissoluzione di Ni. Considerando il solo ione RhCl_6^{3-} , fra i diversi complessi presenti in soluzione, la reazione può essere scritta:



Agendo su concentrazioni degli ioni Rh(III) e durata della reazione si è controllato il carico di metallo nobile, nel campo 0,5-8 mg·cm⁻³ (riferito al volume di schiuma), corrispondente a 1,7-26 μg·cm⁻² (riferito all'area di Ni). Si è



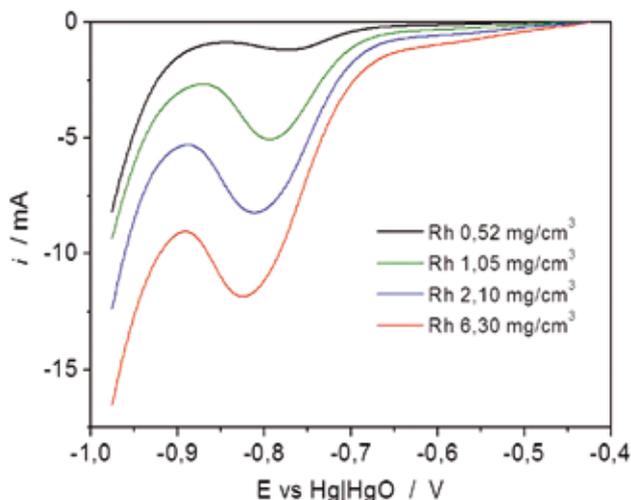


Fig. 7 - Curve voltammetriche registrate con schiame di Ni modificate con Rh (il carico è indicato sulla figura) in NaOH 1 M + NaNO₃ 0,1 M. Volume degli elettrodi 0,0425 cm³. Velocità di scansione del potenziale 10 mVxs⁻¹

poi determinata, mediante voltammetria ciclica, l'area dei depositi di Rh, misurando la carica di adsorbimento/desorbimento dell'idrogeno, ottenendo valori compresi fra 30 e 60 m²xg⁻¹, crescenti al decrescere del carico di Rh.

La Fig. 7 mostra che la riduzione degli ioni nitrato avviene con efficacia crescente al crescere del carico di Rh. Al potenziale di picco, la corrente riferita alla massa di Rh è superiore a 100 A_g⁻¹, per un carico di 1 mgxcm⁻³ e scende a 50 A_g⁻¹ quando il carico eccede 5 mgxcm⁻³. Essendo la riduzione dei nitrati un processo parzialmente controllato dalla diffusione, è stato possibile aumentare la corrente di riduzione forzando un flusso di elettrolita attraverso le schiame modificate.

Elettrolisi prolungate ed analisi dei prodotti mediante cromatografia ionica hanno mostrato che il principale prodotto della riduzione degli ioni nitrato è l'ammoniaca, non il più desiderabile N₂. L'evoluzione della composizione della soluzione con il progredire dell'elettrolisi è mostrato in Fig. 8a. Chiaramente, la concentrazione degli ioni nitrito si mantiene molto bassa perché, come mostrato nell'inserto, la riduzione di nitriti è più efficiente di quella dei nitrati. Miscele di prodotti dello stesso genere sono ottenuti anche impiegando come catodi le leghe Cu-Ni, compatte o porose, descritte in precedenza, come mostrato in Fig. 8b. È noto che NH₃ può essere convertita ad azoto molecolare con metodi elettrochimici^{16,17} o foto elettrochimici¹⁸.

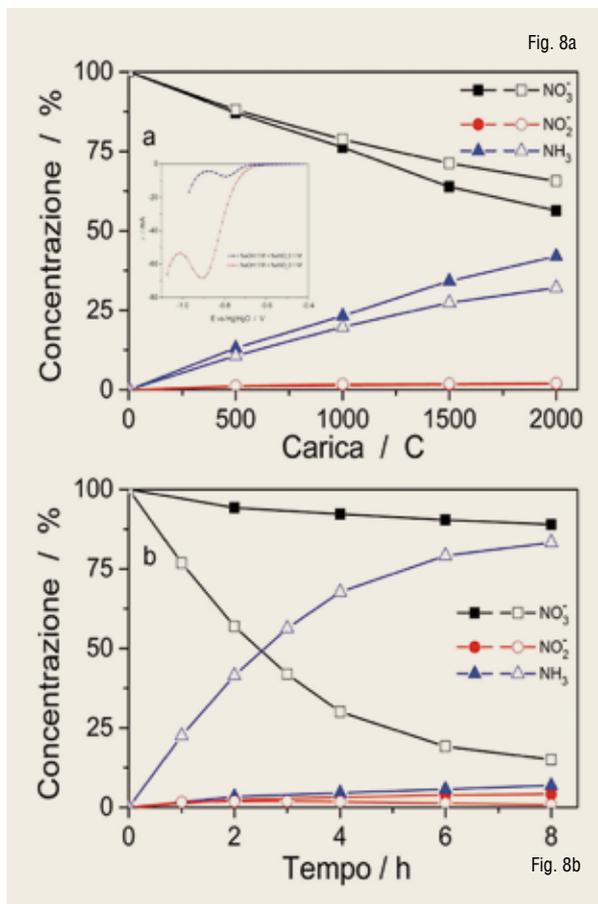


Fig. 8 - a) Dipendenza della concentrazione di nitrato, nitrito ed ammoniaca (riferite al nitrato iniziale) dalla carica di riduzione. Elettrolisi condotte a -1,20 V (Hg/HgO) in NaOH 1 M + NaNO₃ 0,1 M. I simboli vuoti e pieni si riferiscono a schiame con carico di Rh di 0,52 e 2,1 mgxcm⁻³, rispettivamente; b) dipendenza della concentrazione di nitrato, nitrito ed ammoniaca (riferite al nitrato iniziale) dalla durata delle elettrolisi, condotte a -1,20 V (Hg/HgO) in NaOH 1 M + NaNO₃ 0,1 M. I simboli vuoti e pieni si riferiscono a leghe Cu-Ni porose e compatte, rispettivamente

New Electrode Materials for Environmental Applications

Several methods are described for the preparation of electrode materials for the reduction of nitrate ions, pollutants of surface waters. Compact and porous alloys with better properties than their metal constituents are obtained by electrodeposition. 3D composite electrocatalysts are produced by spontaneous deposition of noble metals onto non-noble metal foams.

Bibliografia

- ¹N. Comisso *et al.*, *Electrochem. Comm.* 2012, **25**, 91.
- ²L. Mattarozzi *et al.*, *Electrochim. Acta.* 2013, **89**, 488.
- ³L. Mattarozzi *et al.*, *ECS Electrochemistry Letters*, 2013, **2**, D58.
- ⁴E. Verlato *et al.*, *Electrocatalysis*, 2013, **4**, 203.
- ⁵C. Milhano, D. Pletcher, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 45, Springer, Dordrecht, 2009, 1.
- ⁶V. Rosca *et al.*, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 2209.

⁷G.E. Dima, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **554-555**, 15.

⁸O.S.G.P. Soares *et al.*, *Catalysis Letters*, 2008, **126**, 253.

⁹N.D. Nikolić, K.I. Popov, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 48, Springer, New York, 2010, 1.

¹⁰H.-C. Shin, M. Liu, *Adv. Funct. Mat.*, 2005, **15**, 582.

¹¹S. Cherevko *et al.*, *Langmuir*, 2012, **28**, 3306.

¹²E. Verlato *et al.*, *Electrocatalysis*, 2012, **3**, 48.

¹³S. Fiameni *et al.*, *Int. J. Hydrogen En.*, 2012, **37**, 10507.

¹⁴S. Cimino *et al.*, *Int. J. Hydrogen En.*, 2012, **37**, 17040.

¹⁵S. Cimino *et al.*, *Chem. Eng. J.*, 2013, **230**, 422.

¹⁶D. Reyter *et al.*, *J. Hazard. Mat.*, 2011, **192**, 507.

¹⁷M. Li *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2009, **54**, 4600.

¹⁸M. Kaneko *et al.*, *Electrochem. Comm.* 2006, **8**, 336.

SANDRO GATTARIN, NICOLA COMISSO,
LUCA MATTAROZZI, MARCO MUSIANI,
LOURDES VÁZQUEZ-GÓMEZ, ENRICO VERLATO
ISTITUTO PER L'ENERGETICA E LE INTERFASI
CNR - PADOVA

M.MUSIANI@IENI.CNR.IT

WELCOME TO THE NANOTECH WORLD



X EDIZIONE

nanoforum

MICRO, NANO & ADVANCED TECHNOLOGIES: WHERE RESEARCH MEETS BUSINESS

ROMA, 22 > 25 SETTEMBRE 2014

SAPIENZA UNIVERSITÀ DI ROMA - FACOLTÀ DI INGEGNERIA CIVILE E INDUSTRIALE

WWW.NANOFORUM.IT

Grazie all'esperienza maturata dal 2005, nanoforum giunge alla decima edizione confermandosi come evento d'eccellenza dedicato alle micro e nanotecnologie. Non un semplice convegno scientifico ma una concreta occasione per favorire il trasferimento tecnologico dal mondo della ricerca (pubblica e privata) a quello produttivo e imprenditoriale, aggiornarsi sulle più recenti applicazioni, entrare in contatto con esperti italiani e stranieri e sviluppare relazioni con potenziali partner commerciali.

CHI HA PAURA DELLA GASSIFICAZIONE DELLE BIOMASSE?

LE **ENERGIE RINNOVABILI** SONO SPESSO AL CENTRO DI DISCUSSIONI, POLEMICHE E CONTESTAZIONI, SPESSO PERCHÉ NON SI RIESCE A VALUTARE LE REALI DIMENSIONI DEI PICCOLI IMPIANTI CHE POTREBBERO ESSERE REALIZZATI, LE VERE RICADUTE ECONOMICHE, SOCIALI, AMBIENTALI E DI SALUTE PUBBLICA. INFINE, TROPPO SPESSO SONO UTILIZZATI COME STRUMENTI DI SCONTRO POLITICO. IN PARTICOLARE LE **BIOMASSE** SONO LA FONTE DI ENERGIA RINNOVABILE PIÙ TORMENTATA, SPECIE PER L'ASPETTO LEGATO ALLE **EMISSIONI DI POLVERI SOTTILI**. IN QUESTO ARTICOLO VALUTEREMO QUALI SONO LE **EFFETTIVE EMISSIONI DEGLI IMPIANTI A BIOMASSA LEGNOSA** CHE SORGONO E SORGERANNO UN PO' OVUNQUE

L'Italia è percorsa da un agitarsi di convegni e incontri a tema energetico, pro e, soprattutto, contro le rinnovabili: chi non vuole le pale eoliche, chi non vuole la turbina nel ruscello e chi non vuole le biomasse.

Quando si affronta un argomento così vasto ed articolato come la produzione di energia, non si deve focalizzare l'attenzione solo su un particolare legato ad un singolo progetto, ma si deve guardare il tema "energia" nel suo complesso, osservando il contesto globale nel quale tutti noi siamo inseriti ed individuando tra i pro ed i contro i punti che possono diventare una forza per quella comunità nella quale il progetto o impianto rinnovabile viene inserito. Per decenni si è accettato che i combustibili fossili inquinassero ogni dove, ed adesso che esiste la possibilità, e l'obbligo di legge, di produrre energia da fonte rinnovabile in modo più funzionale e quindi più distribuito e meno legato alle potenti lobby delle fonti fossili, si vuole rinunciare perché questa rivoluzione verde si avvicina troppo alle nostre case o modifica vecchie abitudini e mentalità.

In uno studio della Clean Edge, un'azienda americana che compie ricerche per il settore delle energie verdi, pubblicato nel 2012, emerge che la corsa verso le energie verdi vede protagonisti la Cina e gli Stati Uniti, dove comunque si sta verificando un aspro confronto con le grandi aziende multinazionali del settore del carbone e del petrolio che cercano di mantenere il loro



spazio. Allora, quali sono le ragioni vere per colpire le energie rinnovabili? Quali interessi ci sono dietro? Quale camaleontico personaggio decanta le rinnovabili, ma poi pretende che siano lontane da casa, dal paesaggio o dal proprio bacino elettorale? Perché continuare a sponsorizzare una fonte fossile come il metano

o il GPL anziché una risorsa rinnovabile come la filiera bosco-energia?

Greenpeace Italia ha pubblicizzato una ricerca dell'Università Bocconi nella quale vengono calcolati i benefici netti delle fonti rinnovabili, tra il 2012 ed il 2030, che ammontano a 79 miliardi di euro sotto forma di maggiore



occupazione (130 mila occupati), esportazioni nette dell'industria, riduzione del prezzo di picco dell'energia, che sarà sempre meno legata al prezzo del petrolio, e quindi decisa riduzione dell'importazione di combustibili fossili. Per quest'ultimo punto, la "fattura energetica", cioè quanto spendiamo in un anno come Paese per l'approvvigionamento di energia dall'estero (al netto delle esportazioni di prodotti energetici), per il 2013 è stimata sui 56 miliardi di euro, con una flessione, dovuta in parte anche alla crisi economica, di circa 8,8 miliardi rispetto all'anno precedente (-13,5%); una cifra pari al 3,6% del Pil.

Non possiamo disegnare il futuro che vogliamo, senza combustibili fossili, se non teniamo presente i limiti e le risorse della nostra nazione. I problemi che la nostra società deve necessariamente affrontare sono i seguenti:

- come ridurre la dipendenza dalle energie fossili (petrolio, gas e carbone);
- rispettare gli impegni del protocollo di Kyoto (diminuire produzioni di gas serra);
- individuare le energie verdi che possono essere prodotte localmente in base alle specifiche del proprio territorio;
- scegliere una tecnologia affidabile e di buon compromesso in base all'ambiente circostante.

Tra le molte rinnovabili le biomasse sono quelle

più bersagliate perché il modo di sfruttarle, secondo i detrattori, assomiglia agli inceneritori, ma dobbiamo fare i dovuti distinguo, visto che con le nuove tecnologie non c'è alcun incenerimento delle biomasse usate.

Inoltre, in riferimento alle biomasse legnose, i vantaggi derivanti dal loro utilizzo per la produzione di energia sono molteplici e sono i seguenti:

- la legna è neutrale nei riguardi delle emissioni di anidride carbonica (i boschi non sono coltivati con fertilizzanti o fitosanitari come i campi di cereali o di girasole);
- il legno è una materia prima rinnovabile e l'abbattimento selezionato degli alberi deve essere comunque effettuato per la manutenzione del territorio;
- se prendiamo in considerazione l'intero ciclo di produzione del petrolio, dal pozzo alla pompa di benzina, o del gas naturale, dall'estrazione al fornello di cucina, l'utilizzo delle biomasse rispetto ai combustibili fossili ha un minore impatto sull'ambiente e sulla salute delle persone;
- la legna può costituire un vantaggio addizionale per l'agricoltura legata alla manutenzione del bosco o dei fiumi ed uno sgravio economico per la pubblica amministrazione, che attualmente è obbligata ad effettuare pulizia di boschi e fiumi senza alcun beneficio economico;
- la legna, a differenza delle altre rinnovabili, ha una produzione di energia costante nel tempo a prescindere dalle condizioni meteorologiche;
- la manutenzione del territorio boscato previene il degrado dei suoli ed i sempre più frequenti disastri idrogeologici. L'Italia è al quarto posto nel mondo per il numero di vittime annue causate da frane e alluvioni, con danni quantificati nell'ordine di 2 miliardi di euro annui. Secondo le "Linee guida per la valutazione del dissesto idrogeologico e la sua mitigazione attraverso misure e interventi in campo agricolo e forestale", rilasciate dal Ministero dell'Ambiente, in Italia circa 4 milioni di ettari di terreno agricolo e forestale (il 13% del territorio nazionale) è a rischio di erosione e frane; servirebbero, pertanto, almeno 40 miliardi di euro per la messa in sicurezza del territorio. Denaro che potrebbe, in parte, provenire proprio dalla creazione della filiera foresta-energia;
- la creazione di impianti è una straordinaria opportunità di sviluppo per i territori rurali dal punto di vista economico, sociale ed

ambientale: consente, infatti, di mantenerli vitali, creando la filiera legata alle rinnovabili che può rappresentare una risorsa per l'intera comunità, invertendo fenomeni di spopolamento, e contribuendo a un generale miglioramento della qualità della vita degli abitanti e del bilancio delle amministrazioni locali;

- in alcuni casi gli impianti a biomassa hanno prodotto ricchezza anche turistica tramite il "turismo delle rinnovabili", con scuole, professionisti, investitori, ecc. che visitano gli impianti più avanzati; in altri casi la costruzione di un impianto a legna ha promosso la nascita di altre aziende (mobilifici, allevamenti, serre ecc.).

L'installazione di un impianto a fonte rinnovabile porta ad una maggiore consapevolezza nella popolazione locale della necessità del controllo e della cura del territorio. Troppo spesso però la raccolta delle informazioni da parte dei cittadini con il fai da te, specie attraverso il web, anziché attraverso università e centri di ricerca, non aiuta alla corretta presa di coscienza.

L'insufficiente divulgazione di dati scientifici insieme ad una tendenziosa disinformazione porta la popolazione ad un'opposizione ottusa motivata da ignoranza e da interessi privati. Così facendo, tornano in letargo i propositi sociali e tecnologici di un futuro con meno energie fossili e si rimandando i problemi alle generazioni che seguiranno.

Lasciamo ai politici consapevoli il risveglio delle coscienze e torniamo ad analizzare scientificamente l'argomento in questione.

Tra i processi più innovativi per l'utilizzo della biomassa legnosa, la gassificazione della legna è quella più promettente, visto che ha una maggiore resa ed un minor impatto ambientale rispetto alla combustione diretta. Tecnicamente la gassificazione è un trattamento di legna a $T > 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ in difetto di ossigeno per ottenere un gas combustibile costituito da CO , H_2 , CH_4 , CO_2 e un co-prodotto solido (carbonella vegetale); esistono in commercio differenti tipi di reattori di gassificazione, che permettono produzioni elettriche da 200 kWe a 150 MWe.

Le biomasse utilizzate possono essere residui forestali, legno dall'industria della carta, scarti di segheria o coltivazioni energetiche realizzate su terreni non coltivati per produrre alimenti per l'uomo o per gli animali, come le golene, i bacini di espansione nei pressi dei fiumi.

Nel gassificatore per piccole produzioni di energia elettrica la legna entra dall'alto e



l'ossigeno o l'aria entra dal centro, mentre il syngas prodotto esce dal basso assieme alla carbonella che viene estratta dal fondo del reattore con sistemi automatizzati.

Il vantaggio della gassificazione, rispetto alla combustione, sono il maggior controllo e la più facile pulizia delle emissioni inquinanti, il maggior sfruttamento dell'energia presente nella biomassa e l'utilizzo di una temperatura più elevata nella successiva combustione del syngas per produrre energia con motori endotermici (rendimento in energia elettrica 35%) o turbine (rendimento in energia elettrica 15%). La produzione di energia o di calore mediante gassificazione avviene in più stadi: lo spezzettamento della biomassa in piccole scaglie (cippato), la loro deumidificazione fino ad un contenuto di umidità <15%, la gassificazione in difetto di ossigeno nel reattore di gassificazione.

Per la pulizia del syngas, a valle del gassificatore possono essere introdotti cicloni, filtri a maniche o elettrofiltri per abbattere le polveri (smaltite opportunamente) o lavaggi ad acqua per eliminare dal syngas residui acidi o basici ed anche le polveri. L'acqua contenuta nella legna viene raccolta in un ciclo chiuso e smaltita in un sistema di trattamento acque come quello dei depuratori delle acque cittadine. A seguito della vera combustione del syngas nell'impianto di cogenerazione, che produce elettricità e calore, vengono inseriti impianti di abbattimento di NO_x, CO ed ulteriori filtri per abbattere le eventuali polveri presenti prima di immetterlo nell'ambiente.

La combustione del syngas, in questo modo, produce emissioni di polveri che sono paragonabili a quelle di un motore a GPL o gas naturale. Utilizzando le opportune tecnologie, nel suo complesso, la gassificazione delle biomasse legnose vergini è senz'altro una tecnologia pulita per produrre energia elettrica e calore. Al contrario, la combustione diretta della legna ha una resa in energia elettrica inferiore (rendimento finale del 12-15% contro il 25-30% della gassificazione) ed una maggiore produzione di inquinanti.

I timori sugli impianti a biomassa

Di seguito verranno analizzate le maggiori accuse che vengono mosse nei confronti degli impianti a biomasse:

- quantità e provenienza;
- traffico indotto;
- incentivi economici;

- IPA e diossine;
- polveri sottili;
- metalli pesanti;
- altri inquinanti.

Quantità e provenienza

Nonostante negli ultimi cinquant'anni la superficie occupata da boschi sia praticamente raddoppiata, passando dai circa 5,5 milioni di ettari censiti nel 1959 ai quasi 11 milioni del 2010, e che quindi le foreste occupino una quota importante del nostro territorio (il 36%), il prelievo di legno dell'ultimo decennio ha registrato una media vicina agli 8 milioni di m³ annui (dati ISTAT), che equivale a poco meno del 25% dell'incremento annuo di biomassa prodotta, contro il 65% della media europea. Esistono quindi ampi margini di utilizzo della materia prima attraverso la creazione della filiera nazionale del legno-energia.

Il timore che la legna possa essere importata trova una naturale smentita nel fatto che, a differenza dell'olio di palma, la legna ha una bassa densità energetica (2.100-2.400 kcal/kg ai 9.000 kcal/kg dell'olio) e quindi i suoi costi di trasporto incidono considerevolmente. Per questo semplice motivo la conversione della legna è conveniente se questa viene raccolta in un raggio limitato fra 50-80 km¹; mentre per l'olio vegetale la distanza è molto meno importante.

Traffico indotto

Un altro punto che viene utilizzato per demonizzare impianti come questi, solitamente da 1 MWe, è la produzione di traffico veicolare, che di solito si traduce in 400-450 mezzi nell'arco di 1 anno, ovvero un traffico pari a 9 mezzi alla settimana, che percorrono le strade comunali in pochi minuti. Se ipotizziamo un camion che percorre 20 km all'interno di un Comune (tra andata e ritorno), con una velocità media di 50 km/h, questi vengono percorsi in circa 20 minuti. Numeri e tempi che per qualunque strada comunale o provinciale sono molto facilmente assorbibili e non incidono sui numeri del traffico già presente. Anche l'inquinamento indotto annualmente con questi mezzi non ha praticamente alcuna incidenza rispetto al traffico già presente nelle strade.

Incentivi economici

Alle volte si è giustamente indotti a pensare che senza incentivi questi impianti non potrebbero mai nascere ed in parte è proprio così. Bisogna

ricordare che gli incentivi per il fotovoltaico, rinnovati per 4 anni, hanno permesso di creare una filiera che in Italia non esisteva; così facendo però il fotovoltaico oggi si sostiene senza alcun incentivo. Il problema dell'elevato costo delle bollette energetiche che pagano famiglie ed aziende, è dovuta al fatto che l'Italia dipende per più dell'80% dai combustibili fossili che sono aumentati di prezzo tra il 2000 e il 2012 in modo considerevole: il petrolio è aumentato di oltre il 200% (triplicato), quello del carbone del 160% e quello del gas sul mercato europeo di circa il 300%. A parità di consumi e al netto dell'inflazione, la fattura pagata dall'Italia per l'import dei fossili è passata da metà degli anni Novanta a oggi da 20 a 65 miliardi di euro.

Per quanto riguarda i costi diretti, gli incentivi alle rinnovabili del settore elettrico hanno raggiunto nel 2012 circa 10 miliardi di euro, il 16-17% della bolletta elettrica nazionale. Ma questi costi hanno inciso sull'aumento del prezzo del kWh elettrico degli ultimi anni solo per il 33%, mentre per il 57% dall'aumento dei prezzi dei fossili. Sul piano dei costi e dei benefici indiretti il saldo economico è senz'altro positivo per le rinnovabili; biomasse comprese. Tra i benefici da ascrivere alle rinnovabili c'è infatti la riduzione del prezzo medio orario dell'energia elettrica e la creazione di ricchezza e occupazione nazionale (su 1.000 euro spesi sulle biomasse, eolico, geotermia ed idroelettrico ne rimangono in Italia 700-900, mentre su 1.000 euro investiti sulla produzione elettrica da gas ne restano sul territorio nazionale 200, il resto va alle economie straniere)².

Ma i prezzi dei prodotti energetici non dicono tutto circa i costi che tutti devono pagare per soddisfare il proprio fabbisogno energetico. Un'analisi dei veri costi dell'energia vedrebbe includere le cosiddette "esternalità", ovvero i costi reali che non incidono direttamente sul prezzo, ma che comunque vengono pagati: quali costi ambientali, sanitari e sociali che vengono pagati sia nei Paesi da dove provengono le fonti di energia, sottoforma di inquinamento, sfruttamento dell'ambiente, guerre, sia nei Paesi dove vengono utilizzati. In Italia ammontano a quasi 50 miliardi di euro all'anno i danni ambientali e sanitari delle attività di imprese e famiglie pari al 3,1% del Pil; questo è quanto emerge da uno studio realizzato dalla società di ricerca e consulenza economica ECBA Project³. I danni ambientali e sanitari sono, in ordine di importanza, a carico:

1. dei veicoli di trasporto delle famiglie (7,8





- miliardi);
- 2. degli impianti di riscaldamento residenziale (7,2 miliardi);
- 3. dell'industria manifatturiera (7,1 miliardi);
- 4. dei servizi di trasporto e logistica (3,9 miliardi);
- 5. del settore dell'energia elettrica e del gas (3,7 miliardi);
- 6. del commercio (3,1 miliardi).

Il fattore di emissione più impattante è il particolato fine (PM_{2,5}) con 17,1 miliardi di euro di costi esterni (35% del totale), interamente ascrivibili ad effetti sanitari (per malattie respiratorie e mortalità a lungo termine), seguito dalla CO₂, principale responsabile dei cambiamenti climatici di origine antropogenica, con 11,2 miliardi di costi esterni (23%), e agli NO_x con 8,3 miliardi (17%). Nello stesso anno, il 2012, l'allora Ministro dell'Ambiente Clini e l'Enea, riprendendo un report della IEA⁴ aggiungevano alle esternalità sopra riportate che: *"fossili contro fonti rinnovabili 6 a 1: sul fronte degli incentivi. Alle fonti fossili sono andati, a livello mondiale, incentivi per 400 miliardi di dollari nel 2010 contro i 66 miliardi di dollari di incentivi per le fonti rinnovabili"*. Senza contare che, il mancato raggiungimento degli obiettivi che ci siamo imposti con il protocollo di Kyoto farebbe scattare delle penali che peserebbero sulla nostra bolletta ben più del doppio degli incentivi dati con le bollette elettriche alle fonti rinnovabili.

IPA e diossine

Spesso gli impianti a legna vengono associati con la produzione di IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) e diossine. Anche in questo caso ci sono da fare numerosi distinguo tra combustione e gassificazione.

Partiamo da uno studio dell'Istituto Superiore di Sanità⁵, realizzato insieme ad altri 6 istituti di Paesi europei, nel quale si dimostra come l'assunzione media di IPA avvenga attraverso l'ingestione degli alimenti cucinati o affumicati con carbonella o legna. Per l'ISS l'ingestione contribuisce al raggiungimento della dose complessiva per circa il 90%. In particolare, l'assunzione di benzo[a]pirene (BaP) (il composto più studiato e generalmente usato come indicatore della qualità dell'ambiente) che per un adulto risulta compresa tra 0,05 e 0,29 µg/giorno. Valori superiori sono stati individuati in Italia meridionale, con una dose di 0,32 µg/giorno. L'assunzione per ingestione giornaliera da parte di bambini e ragazzi è

circa 2,4 volte superiore a quella degli adulti. L'assunzione globale media di BaP risulta essere approssimativamente intorno a 0,2 µg/persona al giorno. L'ingestione di acqua influisce per meno dell'1%, risultando dunque una via di esposizione relativamente trascurabile. Il restante 9% è dunque attribuibile all'inalazione di aria.

Il contributo dovuto all'aria inalata è stato calcolato sulla base di una concentrazione di BaP pari a 1 ng/m³, che è la concentrazione media tipicamente misurata nell'aria urbana; una concentrazione sicuramente inferiore si può trovare nelle zone rurali dove però possono contribuire alla presenza di IPA sia gli incendi di sterpaglie, sia il maggiore utilizzo della legna per cucinare e riscaldarsi. D'altronde la concentrazione di 1 ng/m³ viene comunemente misurata a livello stradale, in prossimità delle emissioni veicolari (generalmente, la principale sorgente di IPA in ambito urbano) quindi è ragionevole stimare che l'effettiva esposizione personale sia decisamente inferiore, almeno per la maggior parte della popolazione. Dunque, il contributo della dieta è sicuramente superiore al 90% sopra calcolato.

Lo studio prosegue determinando le concentrazioni dei singoli IPA, che variano generalmente da meno di 1 µg/kg ad alcuni µg/kg e occasionalmente fino a valori dell'ordine delle decine, e talvolta delle centinaia, di µg/kg. I livelli più alti vengono riscontrati negli alimenti grigliati (soprattutto carni e prodotti carnei grigliati ad alte temperature e per tempi prolungati), fino a 13,2 µg/kg quando la carne è grigliata "fortemente" per un tempo prolungato⁶; questo perché gli IPA sono per la maggior parte contenuti e trasportati da particelle carboniose (fuliggine) emesse dalle stesse fonti che li hanno originati e che si depositano sul cibo. Dobbiamo ricordare che il syngas depurato non contiene particelle carboniose in quanto queste rimangono o nella carbonella vegetale oppure vengono eliminate dai sistemi di purificazione a valle del gassificatore.

Tornando allo studio dell'ISS, l'assunzione media giornaliera di BaP attraverso la dieta risulta stimabile in un intervallo approssimativamente compreso tra 50 e 300 ng/persona, valore corrispondente circa al 90% dell'assunzione globale media. Per i fumatori di sigarette, i contributi provenienti dall'ingestione di alimenti e dal fumo possono essere ben superiori visto che, in alcuni casi, una singola sigaretta può produrre 1,2 µg di IPA⁷, ben 4 volte la maggiore

dose giornaliera data dall'alimentazione. Lo studio aggiunge che il diverso significato tossicologico dell'esposizione inalatoria e orale ad IPA non implica in alcun modo un rischio cancerogeno confrontabile, vista la presenza nel fumo di sigarette di molteplici sostanze cancerogene oltre gli stessi IPA.

Lo studio si conclude con l'affermazione che l'ingestione di IPA con gli alimenti possa essere associata ad un rischio aggiuntivo di circa 10-100 casi di tumore per milione di persone, ben inferiore al rischio di tumore polmonare nei fumatori, stimato in circa 1 caso su 10 fumatori. In un altro studio⁸ condotto tra il 1998 e il 2002 in Inghilterra, Repubblica Ceca, Ungheria, Polonia, Romania, Russia e Slovacchia, veniva identificato "l'odds ratio" (OR) in base all'utilizzo di biomasse e carbone per riscaldamento, cottura dei cibi o entrambe. L'odds ratio è uno degli indici utilizzati per definire il rapporto di causa-effetto tra due fattori. Il calcolo dell'odds ratio prevede il confronto tra le frequenze di comparsa dell'evento (ad esempio, malattia) rispettivamente nei soggetti esposti e in quelli non esposti al fattore di rischio in studio. Se il valore dell'OR è maggiore di 1, il fattore di rischio è o può essere implicato nella comparsa della malattia.

Attraverso il coinvolgimento di 2.861 casi e 3.118 controlli in 4 anni, lo studio ha verificato che l'uso domestico di carbone e legna per la preparazione dei pasti comportava un aumento del rischio di contrarre tumore polmonare in quanto le emissioni all'interno di ambienti chiusi portano a livelli di polveri tali da produrre, nel tempo, un lieve aumento delle probabilità, anche se il campione utilizzato per questa analisi era ridotto a 58 persone (OR 1,37). Con un numero maggiore di persone coinvolte (divisi in nazione, educazione, fumatori/non fumatori, occupazione, ecc.) le conclusioni dei 15 scienziati coinvolti (appartenenti a Paesi diversi: Polonia, Italia, Russia, Regno Unito, Romania, Rep. Ceca, Slovacchia, Ungheria e Nuova Zelanda) evidenziavano la mancanza di significative differenze; tanto che in alcuni casi, con l'aumento dell'utilizzo di questi combustibili l'OR diminuiva anziché aumentare, come ci si sarebbe aspettato.

Relativamente alla produzione di diossine si evince che l'ambiente nel quale avviene la gassificazione è estremamente avverso alla formazione delle stesse. Le diossine si formano come combinazione tra componenti organici, con anelli benzenici, e cloro a temperature



comprese tra i 250 ed i 600 °C. Nella zona di gassificazione la temperatura è superiore agli 800 °C, l'ambiente è povero di ossigeno e ricco di idrogeno (H₂) con il quale il cloro reagisce dando origine ad acido cloridrico gassoso (HCl) che viene abbattuto all'uscita del reattore attraverso un sistema di lavaggio che utilizza una soluzione acquosa (insieme ad altre sostanze come H₂S, NH₃, ecc.).

Bisogna poi considerare che il cloro, nel legno, è solitamente molto basso (circa 0,01% in peso) e durante la gassificazione reagisce con l'idrogeno e con tutti gli altri metalli alcalini presenti in quantità decisamente maggiori, tra lo 0,1 e lo 0,3% (Ca, Na, K, Mg, ecc.), formando sali clorurati che andranno ad accumularsi principalmente nella carbonella vegetale in uscita dal reattore (costituendo i solidi totali della carbonella) ed in misura minore nella condensa prodotta all'uscita dal reattore⁹.

A dimostrazione che la gassificazione impedisce la formazione di diossine, in alcuni esperimenti scientifici, come la gassificazione di rifiuti contenenti cloro o gassificando direttamente polivinilcloruro, una plastica che contiene circa il 50% in peso di cloro, immettendone nel reattore 70 kg/h si produce un gas contenente solamente 0,01 ng-TEQ*/Nm³ (*=Toxic Equivalent Quantity; che indica la somma di quantità "equivalenti" dal punto di vista del potenziale tossico rispetto alla "diossina di Seveso")¹⁰. Il limite nelle emissioni della normativa europea per i composti organoclorurati attualmente in vigore è 0,1 ng-TEQ/Nm³ (Direttiva 200/76 CE).

Polveri sottili

Per quanto riguarda le polveri sottili, anche su questo tema molto spesso si scatenano le maggiori critiche contro gli impianti a biomassa legnosa ed anche in questi casi bisogna fare corrette e puntuali analisi.

Ci sono alcune pubblicazioni che vengono citate in modo parziale e i cui dati vengono utilizzati ed estrapolati, con evidente sciattezza, per commentare allo stesso modo tecnologie differenti (combustione diretta, pirolisi, gassificazione, ecc.).

Negli studi effettuati dal 2009 al 2012 dal Politecnico di Milano¹¹, si fa riferimento alla combustione diretta e si misura il numero di nano-particelle o polveri ultrafini (diametro <0,1 µm) in uscita da impianti termici per uso domestico (potenza 100-150 kW) alimentati con diversi combustibili e nell'aria ambiente in cui questi impianti emettono. Nello studio si fa presente come «le particelle di dimensioni nanometriche (0,1-0,001 µm) sono presenti sulla terra da milioni di anni ed il genere umano è da sempre esposto ad un "fondo" di particelle ultrafini e nano-particelle generate da processi "naturali". Su tale fondo si è innestato, col tempo, il contributo delle attività antropiche. Tra le fonti, certamente figurano gli impianti di combustione fissi (caldaie, centrali) e mobili (automobili, aerei, etc.)». In Fig. 1 vengono riportate le concentrazioni in uscita dai camini delle attività industriali dove c'è una combustione diretta; mentre tra le attività umane gli autori ne riportano alcune con elevata produzione di polveri sottili, tra le quali la panificazione che può produrre oltre 640 mila particelle a cm³, la saldatura che può produrre tra 54 mila e 3.500.000 a cm³ ed, infine, anche nelle nostre cucine vi sono particelle con una concentrazione di 130 mila a cm³.

Anche gli autori di questi studi, lamentano come a «differenza di tutti gli altri Paesi, in cui il dibattito è motivo di approfondimento di ricerca, in Italia alcune componenti dell'ambientalismo hanno postulato una connessione diretta tra combustione e presunti effetti sulla salute del particolato ultrafine; senza andare a considerare tutte le altre fonti che possono compromettere

la salute e prescindendo dai complessi meccanismi che presiedono la generazione, l'emissione e la diffusione degli inquinanti, nonché l'esposizione alla loro azione».

Tra gli impianti esaminati, le concentrazioni di particelle (in numero) maggiori si riscontrano per:

- caldaie a legna e gasolio;
- caminetti;
- motori diesel senza filtro antiparticolato;
- motori a benzina a iniezione diretta.

Dal loro studio emerge come le concentrazioni (in numero) maggiori si rilevano per caldaie oltre che per motori Diesel (come riportato in Fig. 2).

Senza dimenticare che una candela di 15 grammi (una semplice tea-light, oggi molto in voga nel nostro mercato) accesa in una stanza di 20 m², è in grado di produrre particolato e polveri sottili pari a un valore 200 volte maggiore dei limiti di sicurezza ambientali applicati ad esempio in una città, come Milano, quando viene bloccata la circolazione dei veicoli, per l'allarme inquinamento.

Tutto questo per sottolineare come sia eccessivo e poco funzionale scagliarsi contro un singolo impianto, specie se di piccole dimensioni, se non si riducono fortemente anche le altre fonti emissive cui la popolazione è maggiormente ed inconsapevolmente esposta. È vero che un impianto di piccole dimensioni può contribuire negativamente alle emissioni complessive, ma da solo non influenza in modo significativo la situazione generale nel quale andrà ad inserirsi; specialmente se questa non è già compromessa da altre attività. Non è un caso che la Regione Emilia-Romagna abbia imposto dei limiti per l'installazione di impianti a biomassa solo nelle aree di superamento e nelle aree a rischio di superamento, individuate in base ad alcune criticità emerse negli anni, senza imporre limiti di distanza o altro rispetto ai nuclei abitati. In

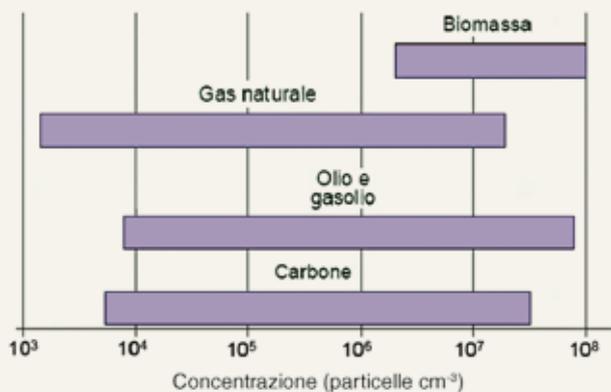


Fig. 1 - Concentrazioni delle particelle in uscita dai camini

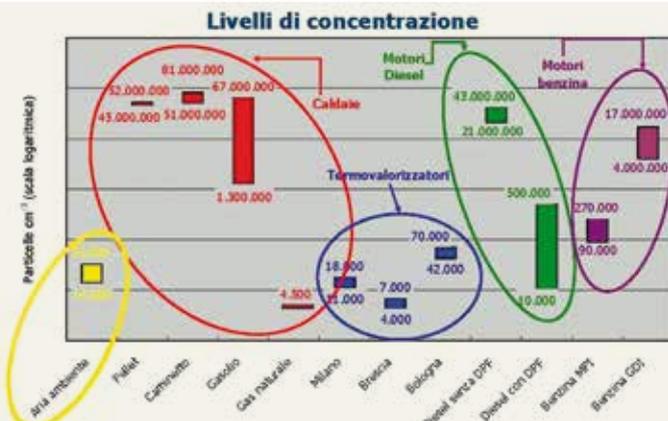


Fig. 2 - Livelli di concentrazioni delle particelle in uscita dai camini



queste aree è comunque possibile realizzare gli impianti a biomasse a condizione che si sostituiscano sorgenti emissive esistenti e che sia assicurato un saldo complessivo pari almeno a zero delle emissioni in atmosfera di PM10 e NO₂¹². La Regione Lombardia¹³, data la grave situazione ambientale, ha invece imposto limitazioni all'uso di legna da ardere per il riscaldamento domestico degli edifici in camini e stufe di vecchio tipo - nel caso siano presenti altri impianti per riscaldamento a metano, gasolio, GPL o altri combustibili ammessi - dal 1° novembre al 31 marzo nei Comuni delle zone critiche e in quelli con altitudine uguale o inferiore a 300 m. In particolare, non sarà consentito l'utilizzo delle biomasse legnose in questi impianti: camini aperti; camini chiusi, stufe e qualunque altro tipo di apparecchio che non garantisca un rendimento energetico adeguato (>=63%) e basse emissioni di carbonio (<=0,5).

Negli studi del Politecnico infine, si fa riferimento al fatto che, a differenza delle emissioni domestiche, quelle degli impianti industriali di combustione fissi sono fortemente influenzate dalla presenza di sistemi di depurazione, con i filtri a tessuto e i depolveratori elettrostatici che possono garantire efficienze di rimozione superiori al 99% e concentrazioni di polveri inferiori a 1 mg/m³.

A proposito dei sistemi di abbattimento delle polveri ci sono numerose pubblicazioni che dimostrano come per gli impianti a combustione diretta, le prestazioni migliori sono attribuite ai filtri a manica, con efficienze di abbattimento di particelle, con dimensioni tra 0,05 e 1 µm, superiori al 99,5% ed in grado di trattenere anche metalli pesanti e diossine¹⁴.

A questo punto cerchiamo di quantificare le polveri emesse da impianti domestici e da impianti industriali alimentati a legna, in modo da verificare l'influenza di un ipotetico impianto a gassificazione o a combustione diretta rispetto a ciò che viene prodotto dai sistemi domestici. Una ricerca pubblicata nel 2011¹⁵ riporta le concentrazioni di polveri nei fumi di ventotto impianti di teleriscaldamento di piccola e media potenza, alimentati con diversi tipi di biomasse legnose e con diversi trattamenti fumi: ciclone, multi ciclone, filtro elettrostatico. Le più basse concentrazioni di polveri totali nei fumi di un impianto a combustione da 6 MW_{termici} sono state registrate con i filtri elettrostatici (15,8 mg/m³), mentre per un impianto a gassificazione da 17,5 MW_{termici} e 1,38 MW_{elettrici}, sempre con

filtri elettrostatici, i valori sono ancora più bassi (2,5 mg/m³).

Se andiamo ad analizzare altre pubblicazioni nelle quali sono stati determinate le quantità di polveri prodotte per MJ di energia presente nella materia prima utilizzata, otteniamo dati molto significativi e funzionali per fare degli utili confronti.

L'Associazione Italiana Energie Agroforestali (AIEL) ha pubblicato alcuni dati molto interessanti. I dati sui camini aperti sono molto rari e con questi apparecchi il fattore d'emissione risulta molto variabile, con una media di circa 250 mg/MJ (per convertire questo valore in mg/Nm³ può essere utilizzato il fattore approssimativo 1,5, ottenendo 375 mg/Nm³). Nei camini a inserto chiuso (come definiti dalla EN 13229:2001), il risultato tipico varia tra 47 e 83 mg/MJ (70-125 mg/Nm³) e quello migliore varia in un intervallo tra 14 e 26 mg/MJ (21-40 mg/Nm³); mentre nel peggiore dei casi raggiunge 204 mg/MJ (306 mg/Nm³)¹⁶. In una conferenza organizzata dalle Agenzie Regionali di Protezione dell'Ambiente (ARPA) delle regioni del nord Italia del 2011, vengono pubblicati altri dati^{17,18}, che sono peggiorativi rispetto a quelli determinati dall'AIEL e dalla Task 32 dell'Agenzia Internazionale dell'Energia (AIE), che ha inventariato i valori del fattore d'emissione di particolato sia degli apparecchi domestici che delle caldaie centralizzate, rilevati da 17 istituti di ricerca in sette Paesi europei (Svizzera, Austria, Germania, Danimarca, Norvegia, Svezia e Olanda)¹⁹ (Tab. 1).

Da tutti gli studi emerge come gli apparecchi manuali siano caratterizzati da un ampio intervallo del fattore di emissione e la non corretta gestione dell'apparecchio può causare un aumento del fattore di emissione di circa 10 volte rispetto ad un apparecchio in buono stato. Nonostante questa variabilità, possiamo utilizzare i dati pubblicati per determinare quantomeno un intervallo di emissioni di ogni singolo apparecchio preso in esame; partendo da due dati uguali per tutti:

1. un consumo annuale di circa 100 quintali di legna da ardere;
2. un potere calorifero pari a 10,132 MJ/kg (17,5 MJ/kg per il pellet).

Gli apparecchi a pellet e le caldaie a legna con tiraggio forzato raggiungono valori medi più bassi rispetto ai camini aperti o chiusi, specie rispetto a quelli che si trovano in condizioni di non ottimale gestione (cattivo stato). I camini possono emettere in atmosfera da 16

a 92 kg di polveri sottili ogni anno; con valori più probabili intorno ai 50 kg/anno di polveri sottili; praticamente circa lo 0,5% in peso rispetto alla biomassa entrante. Se invece andiamo a verificare le emissioni di un piccolo impianto a gassificazione da 1 MWe, dotato di un cogeneratore, nel quale il syngas viene valorizzato, previa purificazione, per ottenere energia elettrica e termica potremo avere una emissione di polveri inferiori ai 20 mg/Nm³²⁰, ma che può scendere oltre fino a 1 mg/Nm³ se vi è la presenza di un ulteriore filtro a maniche o filtro elettrostatico dopo il sistema di abbattimento catalitico degli inquinanti (tipicamente un SCR), che permette, come visto, un abbattimento del 99,5%. Non è un caso che anche il legislatore con il decreto sulle energie rinnovabili non fotovoltaiche²¹ abbia inserito dei limiti sulle polveri che si collocano a metà di quanto sopra riportato, con una emissione al camino di 10 mg/m³ per impianti da 0 a 20 MW_{termici}. Considerando poi che per chi volesse installare un sistema di monitoraggio in continuo delle emissioni, il limite autoimposto sarà certamente del 50% inferiore al limite di legge per essere sicuri di rispettare i limiti e quindi per usufruire dell'ulteriore incentivo per la produzione di energia.

Ipotizzando a questo punto di avere un piccolo impianto a gassificazione, inferiore ad 1 MW_{elettrico} e circa 3 MW_{termici}, che produce energia attraverso uno o più cogeneratori e

| | mg/MJ | kg/anno | mg/Nm ³ |
|---------------------------------|-------|---------|--------------------|
| Rif. [16] | | | |
| Camini aperti | 250 | 25 | 375 |
| Stufe pallets | 30 | 5 | 45 |
| Stufe legna | 150 | 15 | 225 |
| Stufe cippato | 60 | 6 | 90 |
| Rif. [17,18] | | | |
| Camino aperto ¹ | 500 | 51 | 750 |
| Camino aperto ² | 860 | 87 | 1.290 |
| Camino chiuso ¹ | 250 | 25 | 375 |
| Camino chiuso ² | 450 | 46 | 675 |
| Stufa tradizionale ¹ | 250 | 25 | 375 |
| Stufa tradizional ^{e2} | 810 | 82 | 1.215 |
| Rif. [19] | | | |
| Camino aperto ¹ | 160 | 16 | 240 |
| Camino aperto ² | 910 | 92 | 1.365 |
| Camino chiuso ¹ | 80 | 8 | 120 |
| Camino chiuso ² | 240 | 24 | 360 |

Tab. 1
Valori emissivi di sistemi tradizionali:
1 = buono stato di manutenzione;
2 = cattivo stato di manutenzione

| | N° di emissioni equivalenti |
|---------------------------------|-----------------------------|
| Rif. [16] | |
| Camini aperti | 12 |
| Stufe pallets | 57 |
| Stufe legna | 20 |
| Stufe cippato | 49 |
| Rif. [17,18] | |
| Camino aperto ¹ | 6 |
| Camino aperto ² | 3 |
| Camino chiuso ¹ | 12 |
| Camino chiuso ² | 7 |
| Stufa tradizionale ¹ | 12 |
| Stufa tradizionale ² | 4 |
| Rif. [19] | |
| Camino aperto ¹ | 19 |
| Camino aperto ² | 3 |
| Camino chiuso ¹ | 37 |
| Camino chiuso ² | 12 |

Tab. 2
Rapporto tra emissioni impianto ed emissioni dei sistemi tradizionali:
1 = buono stato di manutenzione;
2 = cattivo stato di manutenzione

| | Ossidi di azoto (NO _x) | Monossido di carbonio (CO) | Polveri | Idrocarburi incombusti (HC) |
|-------|---|----------------------------|---------|-----------------------------|
| g/kWh | Motore diesel Euro V | | | |
| | 2,00 | 1,50 | 0,02 | 0,46 |
| g/kWh | Limite di legge per impianto a biomasse | | | |
| 1MW | 2,00 | 2,00 | 0,10 | 0,32 |
| g/kWh | Emissioni previste impianto a biomasse | | | |
| 1MWe | 1,60 | 1,60 | 0,06 | 0,19 |

Tab. 3
Limiti di emissione per motori diesel Euro V e per l'impianto a biomasse

quindi con portate comprese tra gli 8.000 e i 12.000 m³/h, intervallo dovuto al numero dei cogeneratori, alla tipologia di motore, ecc. potremmo ipotizzare un intervallo di emissioni di polveri sottili emesse da questa tecnologia.

Se i dati di partenza saranno i seguenti:

- potenza installata inferiore ad 1 MW_{elettrico} e circa 3 MW_{termici}.
- consumo di 12.000 t/anno di legna sotto forma di cippato di legna al 40-45% di umidità,
- 7.500 ore di funzionamento all'anno,
- 10.000 m³/h di portata dei gas di scarico,
- sistema catalitico SCR seguito da un filtro a maniche, con una emissione che oscilla tra 1 e 10 mg/m³, ma che è più probabile sia tra i 2 e i 4 mg/m³, come riportato in precedenza, avremo un'emissione di particolato che oscilla tra 78 e 780 kg/anno, più verosimilmente c'è da attendersi una emissione di polveri di 200-300 kg/anno.

A questo punto si possono fare i dovuti paragoni tra le attività domestiche e quelle dell'impianto sopradescritto, determinando il numero di camini domestici corrispondenti rispetto ai dati sopra riportati (Tab. 2).

Come si può quindi rapidamente vedere, l'impianto a gassificazione di legna, che utilizza 12 mila tonnellate anno di cippato, ha un'emissione di polveri compresa da 3 a qualche decina di camini aperti o stufe tradizionali, che utilizzano complessivamente da 60 a 400 volte meno legna dell'impianto in questione.

Risultati simili li ha ottenuti anche ARPA Umbria, che, su un impianto analogo a quello in oggetto, posto in un'area già parzialmente compromessa dove esistono altri impianti

industriali, ha dichiarato che:

- "per quanto riguarda i valori delle concentrazioni al suolo massime giornaliere, sia comparabile con gli altri impianti presenti nell'area industriale";
- "l'effetto delle emissioni diminuisce a poche centinaia di metri dall'impianto";
- "confrontando l'impianto con attività produttive sia analoghe che di diversa natura i valori realmente emessi sono generalmente più bassi dei valori massimi autorizzati dal legislatore";
- "un impianto come questo emette come 20-21 camini domestici".

Metalli pesanti

Anche su questo tema, spesso c'è una cattiva informazione, perché se è vero che la combustione diretta può dare luogo all'emissione di metalli contenuti nella legna di partenza, per quanto riguarda la gassificazione vi sono numerosi articoli che dimostrano come questo problema praticamente non sussiste.

In un articolo del 2006, viene riportato come la gassificazione, in un impianto pilota, di salici utilizzati per il disinquinamento di siti contaminati per la rimozione di cadmio, cromo, rame, nichel, piombo e zinco, i metalli pesanti si concentrano e si trovano solamente nelle differenti frazioni solide (carbonella, fly ash, ecc.), nessun metallo pesante finisce nel syngas, quindi nei cogeneratori e di conseguenza nei fumi di scarico²².

Da una ricerca effettuata più di recente con un gassificatore di laboratorio nessun metallo pesante viene rilevato nel syngas e l'unico metallo pesante intercettato è lo zinco (superando però i 1.000°C)²³. Infine, la gassificazione di sostanze organiche contenenti elementi radioattivi ha mostrato una ritenzione sostanzialmente completa dei radionuclidi sulla carbonella. La trattenuta dei metalli radionuclidi è pari al 100%, considerando anche il fatto che la condensa trattiene le poche tracce di metalli che possono passare nel gas. Il risultato finale del processo di trattamento è la distruzione del

biologico e la riduzione dei residui radioattivi in un piccolo volume di carbonella²⁴.

Altri inquinanti

Gli altri inquinanti emessi da un impianto che utilizza la cogenerazione sono NO_x, CO, SO_x e idrocarburi incombusti (HC). Con un buon sistema catalitico, tipicamente un SCR, questi composti possono essere abbattuti fino a raggiungere valori inferiori o paragonabili a quelli delle emissioni degli autoveicoli che circolano nelle strade di tutta Italia. D'altra parte, le emissioni di ossidi di zolfo sono praticamente assenti perché l'H₂S che si forma durante la gassificazione, similmente all'HCl, reagisce con i metalli alcalini o viene abbattuto dal sistema ad umido non raggiungendo il cogeneratore.

Se confrontiamo i limiti di legge imposti dalla normativa sugli scarichi degli automezzi Euro V, i limiti imposti dal decreto sulle rinnovabili non fotovoltaiche del 6 luglio 2012 ed un'ipotetica emissione prevista per l'impianto in oggetto, pari al 60% dei limiti del suddetto decreto, possiamo ottenere una tabella come la Tab. 3. In pratica l'impianto a gassificazione di legna ha le stesse emissioni orarie di 4 SUV di 4.0 cc di cilindrata, o di 7 furgoni 3.0 cc di cilindrata oppure se preferite di 12 FIAT Punto 1.4 multijet; autoveicoli che circolano a centinaia nelle strade di tutta Italia.

Per questi motivi etichettare, come viene spesso mosso dai detrattori, questi piccoli impianti, come industria insalubre di prima classe sia spropositato in quanto le emissioni sono minime e paragonabili a qualche camino a legna o a veicoli che percorrono giornalmente le nostre strade. Inoltre, nel 1934, anno di pubblicazione del decreto riportante l'elenco delle industrie insalubri (parzialmente rivisto nel 1994), questi impianti non sono presenti, mentre lo sono distributori di benzina, aziende per la produzione di formaggi, macellerie, salumifici con macellazione, scuderie, maneggi e tipografie con rotative, che, nel 1934, potevano essere considerate effettivamente insalubri, ma oggi?



Conclusioni

L'utilizzo della legna come combustibile ha un costo ambientale direttamente legato alle tecnologie di combustione ed è tanto maggiore quanto più le stufe e i camini utilizzati sono tecnicamente arretrati. Numerosi studi nazionali indicano come i sistemi tradizionali, da soli, rappresentino più del 70% dei sistemi utilizzati per la combustione di legna e che questi siano tra le principali fonti di inquinamento da polveri sottili visto che in Italia vengono bruciate in questi sistemi buona parte dei 19 milioni di tonnellate di legna da ardere all'anno²⁵. Consumo che è chiaramente concentrato nelle località montane seguite dalle zone di collina e prevalentemente nei piccoli centri abitati, con meno di 30 mila abitanti, e, nonostante l'elevato consumo, la legna rappresenta comunque un consumo complementare al sistema di riscaldamento principale in quanto più del 70% delle famiglie utilizzatrici fa uso comunque di combustibili fossili come metano, GPL, gasolio, carbone e altro²⁵.

Incentivi e scelte tecnologiche meno impattanti della combustione diretta delle biomasse lignocellulosiche, quali la gassificazione o la pirolisi, oltre alla fermentazione, per la produzione di syngas, biolio, biometano, etanolo, ecc., grazie a tecnologie che stanno uscendo dalle fasi sperimentali^{1,26}, sono la risposta più corretta che la scienza e la tecnica possono darci per rispondere alle sfide che il futuro ci presenta per la produzione di energia da fonti rinnovabili.

Le paure, immotivate, devono essere superate innanzitutto rivolgendosi ad imparziali fonti del sapere (università, centri ricerca ecc.) che conoscono tecnologie e le ricadute, poi finanziando la ricerca scientifica ed infine attraverso la divulgazione di dati scientifici che possono dimostrare come queste tecnologie, una volta presenti solo nei grandi impianti di cokeria dei petrolchimici, oggi sono diventati installazioni industrializzate e commercializzate, ormai alla portata di aziende, della collettività e non sono impattanti come lo erano un tempo.

Concludendo, queste tecnologie sono la risposta corretta, dal punto di vista energetico, ambientale e sanitario, per ridurre la nostra dipendenza dalle fonti fossili, per utilizzare al meglio il nostro territorio e quindi inserire a pieno titolo le biomasse tra le fonti d'energia rinnovabile a basso impatto ambientale, a favore dell'intera umanità e dell'ambiente²⁷.

Ringraziamenti

Si ringrazia la EnCor Srl di Correggio per la gentile concessione delle immagini.

Bibliografia

- ¹C.M. Van der Meijden, H.J. Veringa, L.P.L.M. Rabou, *Biomass and Bioenergy*, 2010, **34**(3) 302.
- ²E. Ronchi, A. Barbabella, L. Refrigeri, I costi dell'energia in Italia, Fondazione per lo sviluppo sostenibile, 2013.
- ³*Nuova Energia*, 2013, **5**.
- ⁴International Energy Agency World Energy Outlook 2012.
- ⁵B. Bocca, R. Crebelli, E. Menichini. Presenza degli idrocarburi policiclici aromatici negli alimenti, Istituto Superiore di Sanità, 2003.
- ⁶P. Mottier, V. Parisod, R.J. Turesky, *J. Agric. Food Chem.*, 2000, **48**, 1160.
- ⁷E. Marchei *et al.*, Composizione chimica del fumo principale di sigaretta, Istituto Superiore di Sanità, 2010.
- ⁸J. Lissowska *et al.*, *Am. J. Epidemiol.*, 2005, **162**(4), 326.
- ⁹H.K. Chagger *et al.*, *Applied Energy*, 1998, **60**, 101.
- ¹⁰T. Yamamoto *et al.*, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 2004, **6**, 6.
- ¹¹S. Cernuschi, M. Giugliano, S. Consonni, Emissioni di polveri fini e ultrafini da impianti di combustione; www.gecos.polimi.it/wets09/Stefano%20Consonni-FederNano.pdf; www.mater.polimi.it/mater/it/publicazioni/rapporti-mater; www.mater.polimi.it/mater/it/.
- ¹²Delibera della giunta regionale Emilia Romagna del 26 marzo 2012 n° 362.
- ¹³Delibera Regione Lombardia n. 3398 del 27/10/2006.
- ¹⁴O. Sippula *et al.*, *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(32), 4855.
- ¹⁵S. Ghafghazi *et al.*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, **15**, 3019.
- ¹⁶V. Francescato, E. Antonini, La combustione del legno: fattori di emissione e quadro normativo, Aiel (Associazione Italiana Energie Agroforestali).
- ¹⁷Progetto APAT - ARPA Lombardia stima dei consumi di legna da ardere per riscaldamento ed uso domestico in Italia, 2008.
- ¹⁸C. Pastorello *et al.*, *Atmospheric Environment*, 2011, **45**, 2869.
- ¹⁹T. Nussbaumer *et al.*, Particulate Emissions from Biomass Combustion in IEA Countries. Survey on Measurements and Emission Factors. On behalf of International Energy Agency (IEA) Bioenergy Task 32, Swiss Federal

Office of Energy (SFOE), 2008; ISBN 3-908705-18-5; www.ieabcc.nl or www.verenum.ch

²⁰J. Brandin *et al.*, Swedish Energy Agency Report. Small Scale Gasification: Gas Engine CHP for Biofuels, 2011.

²¹Decreto 6 luglio 2012.

²²P. Vervaeke *et al.*, *Biomass and Bioenergy*, 2006, **30**, 58.

²³D. Porbatzki *et al.*, *Biomass and Bioenergy*, 2011, **35**, S79.

²⁴R. Scott Martin, S.E. Manahan, *Chemosphere*, 1998, **37**(3), 531.

²⁵S. Caserini *et al.*, Stima dei consumi di legna da ardere per riscaldamento ed uso domestico in Italia, 2008, Progetto APAT e ARPA Lombardia.

²⁶A. Demirbas, *Energy Conversion and Management*, 2009, **50**(11), 2782.

²⁷W. Fleuren *et al.*, Opportunities for a 1,000 MWe biomass-fired power plant in the Netherlands, 2005, Greenpeace Netherlands and E.ON Benelux.

Who is Afraid of Biomass Gasification?

That renewable energy sources solicit heated discussions, controversies and even protests is often due to the inability to quantify the real economic, social and environmental impact as well as its impact on public health. It is also caused by the incapacity to measure the real dimension of efficient plants that could be constructed. And last but not the least, it is frequently unjustly used as an instrument in political warfare.

The font of renewable energy that is particularly often under attack is biomass, especially the aspect related to the emission of particulate matter (PM) during energy production. In this article, we will evaluate the actual emissions of wood biomass plants that are sprouting and will continue to sprout everywhere.

MASSIMILIANO LIVI, PH.D.
DIP. DI CHIMICA INDUSTRIALE "TOSO MONTANARI"
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

MASSIMILIANO.LIVI2@UNIBO.IT



L'IMPATTO DELLO SHALE GAS NEL MERCATO ENERGETICO GLOBALE

LO SHALE GAS È UN GAS NATURALE INTRAPPOLATO NELLE MICROPOROSITÀ DI ROCCE A BASSA POROSITÀ, COMPATTE A BASSA PERMEABILITÀ. IL GAS NATURALE È PRODOTTO NEL NORD AMERICA PER IL 27%, NELLA EX UNIONE SOVIETICA PER IL 25% E NELL'AREA MEDIO ORIENTALE E NORD AFRICA PER IL 22%. L'EUROPA È ALL'8,4%. GLI USA HANNO RIDOTTO IL GRADO DI DIPENDENZA ENERGETICA; LE IMPORTAZIONI NETTE SI SONO RIDOTTE IN SEI ANNI DI 11 PUNTI PERCENTUALI. LO SHALE GAS STA RIMESCOLANDO IL POTENZIALE ESTRATTIVO, LE POLITICHE, LA LOCALIZZAZIONE E GLI INVESTIMENTI.

Lo shale gas

Con il termine shale gas viene comunemente indicato un gas naturale estratto da rocce per lo più argillose. Lo shale gas è intrappolato nelle microporosità di rocce a bassa porosità, compatte a bassa permeabilità; questo comporta per il suo recupero l'applicazione di tecnologie estrattive non convenzionali.

Per questo motivo, i giacimenti di shale gas vengono definiti come "giacimenti non convenzionali", distinguendoli dai pozzi da cui vengono estratte risorse petrolifere con l'utilizzo di tecniche "convenzionali" grazie alle proprietà fisiche del fluido (petrolio o gas) che consentono allo stesso di fluire spontaneamente verso il pozzo di estrazione.

Nei giacimenti "non convenzionali" occorre andare a prendere il gas (o olio) prima fratturando la roccia, per creare collegamenti fra le fessure, e poi iniettare acqua con composti chimici per trasportarli fuori.

Una delle caratteristiche fondamentali dello shale gas (chiamato anche gas da argille) è che si trova disperso in formazioni estese per centinaia di chilometri, che non devono essere cercate e non esiste alcuna incertezza sia sul contenuto in gas che di carattere geologico. I giacimenti tradizionali, invece, devono essere cercati e possono essere molto complessi e difficili da studiare (v. articolo presidente di



Nomisma pubblicato sul sito www.enea.it).

Lo shale gas è sostanzialmente gas metano proveniente dalla parziale decomposizione anaerobica (diagenesi) di materia organica contenuta nelle argille. Quando resti di animali o piante vengono sotterrati durante la sedimentazione, le molecole dei costituenti organici (lipidi, carboidrati, proteine, lignina, etc.) si separano a causa dell'aumento della temperatura e della pressione.

Questa trasformazione avviene nelle prime centinaia di metri di seppellimento ed ha come risultato la creazione di prodotti primari

che, successivamente, formano giacimenti di idrocarburi attraverso un processo chimico dovuto essenzialmente alla temperatura.

La scarsa permeabilità dell'argilla non permette tuttavia la messa in produzione di questi giacimenti attraverso i soliti metodi spontanei "convenzionali".

La tecnica per estrarre questo gas si fonda sulla cosiddetta "frantumazione idraulica" e consiste nel perforare il terreno fino a raggiungere le rocce che contengono i giacimenti di gas naturale e successivamente iniettare un getto ad alta pressione di acqua



mista a sabbia e ad altri prodotti chimici per provocare l'emersione in superficie del gas impedendo che le fratture create si richiudano. Questa tecnica di estrazione evidenzia tre punti critici:

- 1) la frantumazione delle rocce potrebbe portare a fenomeni di instabilità;
- 2) la frantumazione idraulica richiede la disponibilità e l'uso di considerevoli quantità di acqua che per alcune aree può essere uno spreco ed un costo ambientale da non trascurare;
- 3) l'utilizzo di sostanze chimiche che potrebbero contaminare le falde acquifere presenti intorno all'area di estrazione.

Proprio per questo, la Commissione Europea ha raccomandato agli Stati Membri, oltre che studiare l'idoneità delle formazioni geologiche, di preparare una valutazione ambientale strategica prima della perforazione, sviluppare regole uniformi per il rilancio dei permessi che prevedano che gli operatori siano tenuti a sviluppare piani di gestione delle acque specifici del progetto, ed utilizzare sostanze chimiche conformi alle norme sull'uso delle sostanze secondo quanto previsto di Regolamento Reach.

La richiesta di energia

L'“Energy Outlook” dell'International Energy Agency (IEA) ha evidenziato come tra il 2010 e il 2040 il consumo energetico a livello mondiale sia stimato crescere del 56% dai 524 quadrilioni di Btu (British thermal unit, 1 W è approssimativamente pari a 3,412 Btu/h) a 820 quadrilioni di Btu nel 2040. L'85% di questa crescita è da attribuirsi ai Paesi non OCSE la cui domanda, alimentata da un sostenuto sviluppo economico, presenterà un incremento del 90% nell'arco del trentennio considerato, a fronte di un aumento stimato del 17% per la domanda proveniente dalle economie sviluppate.

L'analisi IEA ha inoltre evidenziato che anche se le energie rinnovabili e il nucleare presenteranno il più elevato tasso di crescita, nel 2040 è ancora previsto che l'80% del fabbisogno energetico verrà comunque soddisfatto da combustibili fossili. Tra questi è proprio il gas naturale quello atteso a una crescita più elevata con consumi previsti nel 2040 pari a 185 trilioni di metri cubi rispetto ai 113 trilioni di metri cubi del 2010.

A livello mondiale la maggior parte di gas naturale viene prodotta nel Nord America con il 27%, nella ex Unione Sovietica con il 25%

e nell'area Medio Orientale e Nord Africa con il 22%.

L'Europa produce solo l'8,4% del totale.

Nel 2012 i primi Paesi produttori di gas naturale al mondo sono stati gli Stati Uniti con 665 miliardi di metri cubi, la Russia con 642 miliardi di metri cubi, il Qatar con 169 miliardi di metri cubi. Al quinto posto la Norvegia, il primo Paese europeo con 117 miliardi di metri cubi. L'Italia, tra i Paesi europei, si posiziona al settimo posto con 8,4 miliardi di metri cubi.

In molte parti del mondo il gas naturale continuerà ad essere il combustibile preferito, tenendo presente il suo minor potere inquinante in termini di emissioni di CO₂ rispetto al carbone e al petrolio; domanda che sarà ancora maggiore nei Paesi in cui i governi adotteranno politiche di riduzione delle emissioni di gas serra.

Il settore industriale e quello della generazione dell'elettricità contribuiranno per quasi l'80% all'aumento dei consumi di gas naturale.

In questo quadro una parte considerevole della crescente domanda di gas naturale potrebbe venire soddisfatta grazie all'estrazione dello shale gas.

La disponibilità dello shale gas

Le ultime analisi circa l'ammontare dello shale gas tecnicamente estraibile dal sottosuolo, lo stimano a livello mondiale a circa 204.000 miliardi di metri cubi; questo valore supera di poco le riserve accertate di gas naturale equivalenti a circa 193.000 miliardi di metri cubi.

La IEA ha stimato che nel 2040 oltre il 50% della produzione di gas naturale deriverà dall'utilizzo estensivo di questo metodo di estrazione.

L'ARI (Advanced Resources International) per conto della IEA ha svolto un'analisi, evidenziando come lo shale gas costituisca un'opportunità notevole solo per un numero limitato di Paesi per effetto della loro posizione sul globo, infatti 2/3 delle risorse sono in: Stati Uniti, Cina, Argentina, Algeria, Canada e Messico. Opportunità colta negli ultimi due decenni soprattutto dagli Stati Uniti, dove la produzione di shale gas è passata, nel decennio 2000-2010, dall'1% al 30% della produzione di gas naturale del

Paese. Questo aumento della produzione ha avvicinato il Paese all'indipendenza energetica facendo diventare gli USA esportatore e primo produttore al mondo di gas naturale e facendo scendere i prezzi del metano.

L'impatto dello shale gas sui costi dell'energia a livello mondiale

Il sistema economico statunitense, che è stato il primo a sfruttare questa opportunità, ha ricevuto considerevoli effetti positivi dall'estrazione e dall'utilizzo degli idrocarburi non convenzionali, non solo dello shale gas ma anche del “light tight oil”, l'equivalente per il petrolio dello shale gas.

Questa maggiore capacità estrattiva ha portato a una riduzione del grado di dipendenza energetica del Paese: la quota di consumi energetici primari soddisfatta dalle importazioni nette si è ridotta in sei anni di 11 punti percentuali, passando dal 30% del 2005 al 19% nel 2011, anche se questo è in parte dovuto alla riduzione del 3% nei consumi energetici.

Nel 2011 le esportazioni di prodotti petroliferi sono state superiori alle importazioni per la prima volta da oltre sessant'anni.

L'aumento di disponibilità ha avuto un effetto significativo sui prezzi dei prodotti energetici che presentano valori molto più contenuti rispetto a quelli prevalenti sui mercati internazionali.

Questo viene confermato dai diagrammi presentati in Fig. 1 che confrontano i prezzi dell'energia nelle varie aree industriali mondiali estratto dal rapporto “Carbon Leakage Evidence Project Factsheets for selected sectors”, http://ec.europa.eu/clima/policies/ets/cap/leakage/docs/cl_evidence_factsheets_en.pdf, redatto da ECORYS per la Direzione

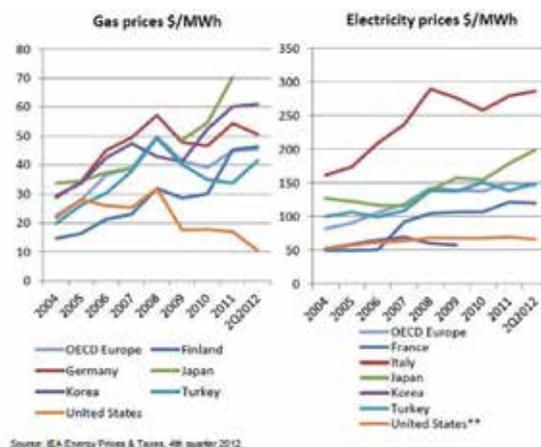


Fig. 1

Generale Clima della Commissione Europea. Questa circostanza garantisce un notevole vantaggio in termini di competitività al settore industriale statunitense, specie nei comparti a elevata intensità energetica, favorendo un afflusso considerevole di capitali in parte verso investimenti produttivi ed in parte diretti allo sviluppo del settore estrattivo.

Opportunità nella riduzione dei costi energetici non colta ancora dall'Europa a causa di una regolamentazione ancora disomogenea e poco sviluppata, la maggiore densità abitativa (che rende più complessa e costosa l'estrazione), la disponibilità di sufficienti quantità d'acqua, l'impegno a sostenere lo sviluppo delle fonti rinnovabili come alternativa a quelle fossili ed i timori di potenziali rischi ambientali legati alla fratturazione delle rocce.

Queste incertezze hanno naturalmente disincentivato le compagnie interessate ad effettuare investimenti in Europa per estrarre shale gas.

E proprio sui costi dell'energia, l'Agenzia Internazionale per l'Europa lancia un allarme: mentre in Europa i prezzi dell'energia salgono e continueranno a salire nei prossimi decenni, negli Stati Uniti scendono e continueranno a scendere. Questo sta avendo ed avrà sempre più conseguenze sulla competitività delle aziende e sulla competizione tra le varie aree geografiche.

Un trend di questo tipo, infatti, danneggerà l'Europa ed interi settori produttivi, dall'acciaio al petrolchimico passando per l'alluminio e a cascata molti altri comparti manifatturieri ne soffriranno, con un impatto occupazionale negativo; sempre a causa del gap dei prezzi dell'energia, l'Europa nelle prossime due decadi perderà un terzo delle quote di esportazioni sul mercato globale, mentre sarà costretta a importare il gas al triplo e l'energia industriale al doppio rispetto agli USA.

Lo shale gas, rilocalizzazione delle produzioni e della geo-politica

È chiaro che lo shale gas sta oggi rimescolando non solo il potenziale estrattivo delle varie aree del mondo ma, e soprattutto, le politiche e la localizzazione delle produzioni e degli investimenti.

Da un punto di vista dell'estrazione, il Medio Oriente e il Nord Africa insieme detengono una quota pari al 46% delle riserve accertate di gas naturale ma hanno solo il 14% dello shale gas estraibile. In condizione analoga sono i Paesi

dell'ex Unione Sovietica che hanno il 32% delle riserve accertate di gas naturale e solo il 6% dello shale gas estraibile.

Situazione opposta la vive il nord America, che presenta un ammontare di riserve di gas naturale accertate pari al 6% del totale ma una riserva di shale gas pari al 24%.

L'Europa ha una presenza di shale gas limitata rispetto alle altre aree del mondo pari al 7%, ma che risulta essere di tre volte superiore alle riserve accertate di gas naturale.

A questo proposito, il 23 settembre 2013 è stato pubblicato il documento "Carbon Leakage Evidence Project" in cui tra le tante analisi richieste si riporta anche quella della rilocalizzazione delle produzioni (spostamento in aree più competitive) di alcuni dei settori industriali più importanti. Questo studio è stato commissionato dalla Direzione Generale Clima della Commissione Europea, a Ecorys che lo ha effettuato in consorzio con Oeko Institute e V. Cambridge Econometric e TNO.

Prendiamo ad esempio la filiera della produzione di sostanze chimiche inorganiche ed organiche; la conclusione dello studio sottolinea come essendo l'economia europea un'economia matura con una crescita della popolazione praticamente nulla ed una limitata crescita economica al contrario di altre parti del mondo dove invece popolazione e sviluppo stanno crescendo molto rapidamente. E sono queste economie emergenti che creano condizioni economicamente vantaggiose per attrarre investimenti e nuova industria.

Ma la situazione è aggravata dal prezzo dell'energia in Europa, che si aggiunge al costo del lavoro, al costo di regolamentazione (le norme ambientali) e alla vicinanza dei mercati. Senza entrare nel merito del costo dell'energia in Italia, notoriamente il più alto, vogliamo evidenziare in particolare come la notevole differenza tra il prezzo del gas tra i principali Paesi industriali europei e gli Stati Uniti stia facendo immaginare una sempre maggior localizzazione di molte nuove produzioni in quell'area e non solo verso i Paesi emergenti, specialmente di quelle cosiddette "energivore" e questo grazie allo sviluppo di shale gas ed ai suoi costi nettamente inferiori.

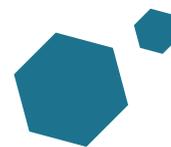
Lo sviluppo dell'estrazione di shale gas in nuove aree geografiche sta cambiando anche la geopolitica ed i rapporti di forza, non solo commerciali, tra le varie nazioni.

Abbiamo prima sottolineato che attraverso lo shale gas gli Stati Uniti sono tornati ad essere

dopo tanti anni un Paese esportatore di risorse energetiche e questo, nella crisi della Crimea può diventare un'arma politica importante.

Infatti, a fronte delle minacce da parte del fornitore russo di annullare le forniture di petrolio all'Ucraina con corrispondente impatto sulle forniture russe da cui ricevono il 30% del gas naturale importato, alcuni Paesi europei hanno richiesto agli Stati Uniti di aumentare le quantità di gas naturale da esportare verso l'Europa.

Questo è un esempio di come una più ampia localizzazione estrattiva non solo garantirebbe una maggior diversificazione del mercato ma anche indebolirebbe la dipendenza energetica di un Paese rispetto ad altri.



The Impact of Shale Gas in the Global Energy Market

The shale gas is a natural gas trapped inside the micropores of rocks at low porosity, low permeability compact. Natural gas is produced in North America for 27%, in the former Soviet Union for 25% and in the Middle East and North Africa 22%. Europe is 8.4%. The U.S. has reduced the degree of energy dependence; net imports were reduced in six years by 11 percentage points. The shale gas is scrambling the potential extractive policies, location and investment.

MICHELE CIOTTI
CONSULENTE DI MARKETING E BUSINESS
DEVELOPMENT

ALLA FIERA DI DUSSELDORF WIRE 2014, **FAINPLAST** PRESENTA TRE NUOVI COMPOSTI

L'HALOGEN FREE AUMENTA SICUREZZA E PRESTAZIONI

Un bilancio molto positivo per Fainplast quello di Wire 2014, la fiera internazionale del cavo e del filo metallico che si è chiusa nel mese scorso a Dusseldorf. L'azienda ascolana del settore granuli di materie plastiche era presente con un suo stand per presentare tre nuovi compound halogen free reticolabili, lavorabili con il metodo Sioplas (XLPO-HFFR). Questi compound, oltre a garantire una maggiore produttività, offrono vantaggi per i clienti grazie ad una più facile lavorazione e prestazioni migliorate.

Si tratta di HFX 525F HFX 519HS e HFX 500P, compound le cui proprietà sono conformi ai più esigenti requisiti di sicurezza e isolamento previsti nel settore dei cavi

HFX 525F

Questo prodotto garantisce una migliore processabilità rispetto ai compound XLPO-HFFR standard

HFX 525F consente un aumento della velocità di estrusione del 25 - 40%.

HFX 519HS

È un composto rivolto a clienti che utilizzano principalmente sistemi di estrusione PVC

HFX 519HS rappresenta un'evoluzione del compound reticolabile, adatto per "estrusioni difficili", permette inoltre di ottenere superfici molto lisce.

HFX 500P

È la versione più evoluta di HFX 500S il bestseller Fainplast, aumentandone la resistenza di isolamento e le proprietà ignifughe.

Per Fainplast quella di Dusseldorf è stata una vetrina importante in un mercato, quello tedesco, dove l'azienda, nell'ultimo anno, ha visto crescere le proprie esportazioni del 40%.



IL GRUPPO RIVOIRA ACQUISISCE MESSER ITALIA

RIVOIRA S.P.A., SOCIETÀ DEL GRUPPO PRAXAIR INC. (NYSE:PX), UNO DEI MAGGIORI FORNITORI DI GAS INDUSTRIALI AL MONDO, HA RAFFORZATO LA PROPRIA POSIZIONE IN ITALIA ATTRAVERSO L'ACQUISIZIONE DI MESSER ITALIA S.P.A., IMPORTANTE SOCIETÀ NEL SETTORE DELLA PRODUZIONE, COMMERCIALIZZAZIONE E DISTRIBUZIONE DI OSSIGENO, AZOTO, ARGON E ALTRI GAS TECNICI INDUSTRIALI E LEADER NEL MERCATO DELL'ANIDRIDE CARBONICA (CO2). I TERMINI FINANZIARI DELLA TRANSAZIONE NON SONO STATI RESI NOTI.

Messer Italia sarà integrata con le attività del gruppo Rivoira già esistenti in Italia e contribuirà a sviluppare ulteriormente la struttura produttiva e la capillarità di distribuzione dei prodotti sul territorio, rafforzando la capacità di Rivoira di servire la propria clientela nei vari settori, tra cui il mercato dell'industria alimentare e delle bevande, con prodotti e servizi competitivi e di elevata qualità.

"Questa acquisizione ci consente di incrementare la nostra presenza produttiva e distributiva in Italia continuando a perseguire il miglioramento della produttività e dell'efficienza. È un mercato importante e l'espansione del business permetterà a Rivoira di soddisfare i crescenti fabbisogni dei clienti" afferma Raoul Giudici, Presidente e Amministratore Delegato di Rivoira.

Rivoira S.p.A., società controllata da Praxair Inc. e presente sul mercato da oltre 80 anni, è stata una delle prime aziende in Italia ad operare nel settore dei gas industriali. Rivoira produce e commercializza gas industriali, speciali e di elevata purezza, medicali e refrigeranti. Maggiori informazioni su Rivoira sono disponibili sul sito www.rivoiragas.com. Praxair Inc., società classificata nel Fortune 250 e con un fatturato annuo nel 2013 di 12 miliardi di dollari, è la più grande società di gas industriali in Nord e Sud America ed una delle più importanti in tutto il mondo. L'azienda produce e distribuisce gas atmosferici, speciali e di processo, rivestimenti ad alta prestazione, nonché tecnologie e servizi ad essi correlati. I prodotti, le tecnologie ed i servizi Praxair rendono il nostro pianeta migliore, portando efficienza e benefici ambientali in una vasta gamma di settori, tra cui aerospaziale, chimico, alimentare, elettronico, dell'energia, della sanità, manifatturiero, dei metalli e molti altri. Maggiori informazioni su Praxair Inc. sono disponibili sul sito www.praxair.com.



In foto / Michele Fino. Photo: Mario Ferrianiello



STAHL HA ACQUISITO LEATHER SERVICES BUSINESS DI CLARIANT E DIVENTA L'AZIENDA LEADER DEL SETTORE DELLE SOSTANZE CHIMICHE PER PRODOTTI IN PELLE E DEI RIVESTIMENTI AD ALTE PRESTAZIONI.

Waalwijk, Paesi Bassi, 1 maggio 2014 – Stahl, azienda con sede nei Paesi Bassi, ha annunciato oggi l'acquisizione di Leather Services Business di Clariant.

- Grazie a questa acquisizione Stahl copre l'intera catena di lavorazione della pelle
- Questo rinnovamento porterà a Stahl un fatturato annuo di oltre 600 milioni di euro
- Innovazione e sostenibilità sono gli elementi di differenziazione chiave per il successo futuro.

Stahl è un'azienda specializzata in prodotti chimici di alta qualità, quali coloranti e vernici per la pelle, nonché in rivestimenti ad alte prestazioni per tutti i tipi di materiali. Stahl ha rilevato tutte le attività di Leather Services Business di Clariant, inclusi i siti produttivi di Germania, Italia e India e i laboratori presenti in diverse altre località. Circa 570 dipendenti di Clariant entrano a far parte dell'organico di Stahl e grazie a questa acquisizione l'azienda copre l'intera catena di lavorazione della pelle. Con più di 1.800 dipendenti in 11 stabilimenti di produzione e 38 laboratori in 23 paesi, Stahl prevede di realizzare un fatturato annuo di oltre 600 milioni di euro. "Grazie all'acquisizione, Stahl è diventato il principale attore nel mercato delle sostanze chimiche per i prodotti in pelle, in termini di know-how, competenze e gamma di soluzioni tecniche", ha dichiarato Huub van Beijeren, CEO di Stahl. "L'espansione del mercato e della copertura dei prodotti consente di aumentare la nostra capacità di innovazione e competenza in termini di sostenibilità e livelli di servizio. In tal modo risponderemo ancora meglio alle esigenze dei nostri clienti." La sostenibilità è un tema chiave nel settore della pelle. Per rafforzare la sua posizione di leadership, nel prossimo periodo Stahl si pone una priorità di "innovazione mirata a garantire un futuro sostenibile". "Ora che abbiamo unito le forze", ha commentato Huub van Beijeren, "siamo in grado di accelerare il processo di sostenibilità dell'intera catena di lavorazione della pelle".

HÖRMANN PRESENTA SOLUZIONI ALL'INSEGNA DELL'EFFICIENZA PER IL SETTORE DELLA LOGISTICA

PER EVITARE DISPERSIONI TERMICHE NEI CAPANNONI E GARANTIRE PROCESSI EFFICIENTI, ANCHE QUEST'ANNO SONO NOTEVOLI GLI INVESTIMENTI INTRAPRESI DA HÖRMANN PER EVOLVERE ULTERIORMENTE LE TECNOLOGIE DI CARICO-SCARICO E I SISTEMI DI CHIUSURA PROPOSTI. L'AZIENDA PRESENTERÀ LE SUE IMPORTANTI INNOVAZIONI DAL 19 AL 23 MAGGIO AD HANNOVER, IN OCCASIONE DELLA MANIFESTAZIONE CEMAT.

Presso l'ampio stand (E20) di 237 m², all'interno del padiglione 13, il leader nei sistemi di chiusura e nelle tecnologie di carico-scarico Hörmann presenterà innanzitutto la nuova linea di portoni industriali con manto da 67 mm. In diverse esecuzioni, i portoni con elementi a taglio termico spessi 67 mm consentono un miglioramento della coibentazione termica fino al 55% in più rispetto ai tradizionali modelli base da 42 mm, proponendo un valore U fino a 0,51 W/m²·K). Grazie a tali performances d'eccezione, queste chiusure divengono la soluzione ideale per molteplici ambiti e, in particolare, per la logistica alimentare e del freddo. Dal punto di vista energetico, tali portoni permettono un'efficienza totale anche nei capannoni logistici e commerciali.

Sinonimo di innovazione e qualità da oltre 80 anni, Hörmann presenterà inoltre durante la kermesse il portone industriale Parcel-Walk. L'elemento inferiore viene sganciato dal portone equipaggiato con una passerella di servizio per il carico-scarico di camion e scarrabili e solo la parte superiore del portone viene aperta. Con la passerella è possibile entrare nel camion o nello scarrabile per effettuare le operazioni di carico-scarico. Per il carico di furgoni invece il portone viene semplicemente aperto completamente, previo eventuale riaccoppiamento elementi della chiusura.



Coerente col claim che sarà protagonista della manifestazione CEMAT 2014 "Smart - Integrated - Efficient", la nota azienda proporrà inoltre le pedane di carico con tecnologia RFID integrata. Con questa tecnologia, la movimentazione dei materiali durante le operazioni di carico e scarico può essere rilevata senza contatto e in modo affidabile, mediante transponder e ricevitori, per essere poi trasmessa automaticamente al sistema di gestione della merce. Grazie a tale tecnologia, la registrazione manuale della merce nel sistema da parte di un operatore diviene superflua. Generalmente i ricevitori RFID vengono installati sottoforma di gate intorno al portone; il ricevitore RFID Hörmann, invece, è posizionato direttamente sotto la pedana di carico e quindi nelle immediate vicinanze del transponder montato sull'europallet. In questo modo è possibile leggere e registrare tutti i dati rilevanti per la bolla di accompagnamento con la massima affidabilità.

In alto a sinistra / Il nuovo programma di portoni industriali Hörmann con manto da 67 mm garantisce un miglioramento della coibentazione termica fino al 55% in più rispetto ai tradizionali modelli base da 42 mm. Questi portoni si adattano particolarmente all'impiego nella logistica alimentare e del freddo, ma risultano efficienti dal punto di vista energetico anche nei capannoni logistici e commerciali.

In basso a sinistra / Il portone industriale divisibile Parcel-Walk di Hörmann consente ai servizi di recapito pacchi di scaricare insieme camion e furgoni in un solo punto di attracco per operazioni di carico-scarico. Per il caricamento del camion, l'elemento inferiore viene sganciato dal portone consentendo l'apertura della sola parte superiore, permettendo di accedere alla passerella di servizio. Per il carico di furgoni invece il portone viene aperto completamente previo eventuale riaccoppiamento elementi della chiusura.

In basso / Durante il carico e lo scarico merci, le pedane di carico Hörmann con tecnica RFID integrata garantiscono non solo una trasmissione dati affidabile per la breve distanza tra lettore e transponder, ma si evitano anche danni di trasporto o danneggiamenti dovuti a urti meccanici, perché il lettore RFID è ben protetto sotto la pedana di carico. Il rilevamento manuale a mezzo operatore degli articoli da trasferire al sistema di gestione merci utilizzato finora non è più necessario.





Foto / G500 - Lenze Smart Motor.

Le soluzioni di azionamento decentrate Lenze, costituite dai riduttori g500 e dallo Smart motor, assicurano maggiore produttività e affidabilità nel material-handling.

PIÙ PRODUTTIVITÀ E AFFIDABILITÀ GRAZIE AI DRIVE PACKAGE **LENZE**

LE NOVITÀ ALLA FIERA DI HANNOVER: SOLUZIONI DI AZIONAMENTO INTEGRATE, APPLICATION SOFTWARE E UN NUOVO CONCETTO OPERATIVO.

Le soluzioni di azionamento tradizionali in impianti di movimentazione orizzontale sono spesso sovradimensionate e quindi utilizzano troppa energia. Lo specialista di Motion Centric Automation ha analizzato attentamente tutti i tipi di applicazione necessari e quali siano le soluzioni migliori. Il risultato è un insieme di pacchetti di azionamento decentrati realizzati su misura per adattarsi con precisione a ogni funzione. Grazie alle impostazioni di velocità liberamente regolabili, il numero di varianti può essere ridotto fino al 70% e di conseguenza non è più necessaria la gestione delle varianti in termini di tempo e la diminuzione dei requisiti di stoccaggio riduce i costi in modo significativo.

Inoltre, Lenze presenta FAST, moduli software standard che consentono ai costruttori di macchine di creare in maniera semplice un software di controllo modulare altamente affidabile. Ultimo ma non meno importante, Lenze lancia il suo nuovo concetto operativo per la visualizzazione del processo multitouch e user friendly. Lo stato dell'arte nella tecnologia hardware, il software innovativo e la progettazione ergonomica rendono semplice il funzionamento e il controllo delle macchine.

I nuovi prodotti e tecnologie sono stati grandi protagonisti dal 7 all'11 aprile alla Fiera di Hannover, padiglione 14, stand H20.

Le soluzioni di azionamento decentrate e integrate di Lenze sono state appositamente progettate per soddisfare le esigenze di movimentazione orizzontale dei materiali. La combinazione di Lenze Smart Motor con il riduttore g500 combina la semplicità di un motore AC con i benefici di un controllo dell'azionamento elettronico. L'elettronica e il software sono integrati nel drive e si collegano con i componenti meccanici per creare un tutto armonico. Il vantaggio è che la velocità del motore viene trasformata in modo intelligente e preciso in coppia. Per evitare sovradimensionamenti, la coppia di spunto è molto più alta. I costruttori di macchine e i gestori di impianti possono in questo modo beneficiare di un concetto operativo semplice, di un basso consumo di energia e della conseguente riduzione dei costi di gestione, oltre a un ridotto bisogno di varianti.

La flessibilità, un time to market più breve e la necessità di mantenere i tempi di progettazione e i costi sotto controllo sono fattori cruciali per il successo nel mondo dell'ingegneria oggi. Con Lenze FAST i programmatori si trovano nella condizione di generare fino all'80% del software di macchina in modo rapido e affidabile grazie a moduli macchina standard. Tramite l'utilizzo e il riutilizzo di moduli tecnologici e di



Foto / Lenze Smart Motor.

funzione pronti e testati si possono ridurre contemporaneamente i costi, diminuire gli errori e guadagnare tempo prezioso per la realizzazione, il test e la messa in funzione di caratteristiche della macchina grazie a cui l'ingegnere meccanico crea vantaggi importanti per i suoi clienti.

Come risultato della crescente individualizzazione dei prodotti, anche le richieste del processo di produzione sono in crescita. I cicli per la creazione di macchine sono sempre più brevi e le richieste degli operatori di macchina in tutto il mondo sempre più esigenti. L'unica risposta giusta a questa situazione è rendere le macchine più semplici possibile da utilizzare. La risposta di Lenze è il suo nuovo concetto operativo per la visualizzazione del processo. Supporta i costruttori di macchine concentrandosi sul sistema operativo ergonomico che ci è familiare grazie a smartphone e tablet. Il pacchetto include un hardware moderno e un software di visualizzazione con soluzioni preconfigurate per una visualizzazione complessa ed ergonomica.

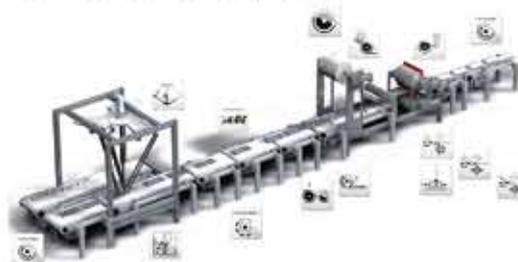


Foto / Lenze Fast.

ENSINGER

NUOVA EFFICIENZA LOGISTICA E DI PRODUZIONE NELLA SEDE DI NUFRINGEN

UN NUOVO MAGAZZINO AUTOMATIZZATO, UNA NUOVA LINEA PRODUTTIVA DEDICATA E SEI CAMERE BIANCHE CERTIFICATE PER UN SERVIZIO ANCORA PIÙ EFFICIENTE.

Velocità e vantaggio competitivo

Diminuire i tempi della logistica, ampliare la gamma prodotti disponibile a magazzino e migliorare il servizio di imballaggio e spedizione, mantenendo prezzi vantaggiosi per i clienti: sono questi i concept che hanno guidato la progettazione e la costruzione della nuova area produttiva nella sede centrale di Ensinger a Nufringen, Germania. Nel nuovo edificio, operativo dalla scorsa estate, un lungo ponte e moderni sistemi di trasporto collegano le varie aree interne con il magazzino automatizzato e con l'area di produzione, rendendo queste infrastrutture ancora più veloci, efficienti e funzionali.

Nuova linea di produzione e camere bianche

Un'ampia parte del nuovo edificio è stata ideata da Ensinger per estendere l'area di produzione, con l'installazione di ulteriori linee di estrusione e la costruzione di sei camere bianche conformi ai principali standard normativi. Quest'area, infatti, è deputata alla produzione di semilavorati speciali per uso nell'industria dei semi-conduttori e nella tecnologia medicale. In questi settori specifici, come anche nel settore alimentare e farmaceutico, l'assenza di contaminazioni di qualsiasi natura è una delle principali priorità. Solo quando un materiale è in grado di soddisfare questi requisiti può essere approvato per l'uso in applicazioni sensibili.

Il confezionamento termoretraibile e l'imballaggio dei semilavorati estrusi già all'interno delle camere bianche garantiscono che eventuali corpi estranei non siano in grado di contaminare il prodotto finale durante le successive fasi di trasporto interno, stoccaggio e spedizione.

Dettagli tecnici sulle camere bianche

Le sei camere bianche sono certificate secondo le norme DIN EN ISO 14644-1 Class 8 e EU GMP Class D. Lavorando secondo un principio a cascata in tre zone, rappresentano l'avanguardia nella tecnologia per le camere bianche, costruite secondo un concetto di progettazione del tutto originale. Non esisteva, infatti, alcun esempio standard che potesse servire come guida per la costruzione di una linea di estrusione con camere bianche. Il responsabile di produzione Ralf Dietrich, di conseguenza, non aveva altra scelta se non quella di sviluppare la propria soluzione, adeguando i principi della tecnologia delle camere bianche alle esigenze di produzione delle materie plastiche.

Il fattore cruciale per la classificazione è il grado di purezza dell'aria nella stanza. Per definire la classe di camera bianca pertinente viene misurata la concentrazione delle particelle disperse nell'atmosfera, per esempio il numero delle particelle di polvere, di germi o di altri fattori contaminanti. Mentre l'industria farmaceutica segue le linee guida della norma EU-GMP, per l'industria dei semiconduttori fa fede lo standard ISO 14644-1.



Requisiti del settore della tecnologia medicale

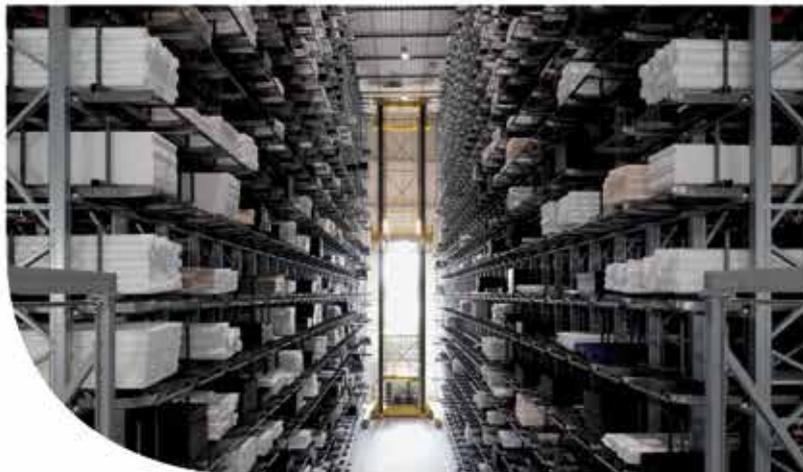
I semilavorati Ensinger per uso medicale sono soggetti a standard di qualità particolarmente stringenti. Lastre, tondi e tubi estrusi in differenti dimensioni vengono tagliati in base agli ordini specifici dei clienti dentro le camere bianche e successivamente puliti. Utilizzando una macchina ai raggi x, cavità, agenti inquinanti e altre inclusioni possono essere rilevati in modo affidabile e tempestivo. Prima di stocarli nel magazzino automatizzato o distribuirli, i prodotti destinati alla tecnologia medicale sono avvolti in una pellicola protettiva e imballati. Questi ultimi due processi saranno in futuro realizzati all'interno delle camere bianche, conformemente allo standard ISO Class 9 / EU-GMP Class D.

Trasporto logistico veloce dalla produzione alla spedizione

Per collegare i processi logistici interni è stato sviluppato un sistema su misura che viene utilizzato per il trasporto e lo stoccaggio completamente automatico di lastre e tondi semilavorati fino a 3 metri di lunghezza. Il magazzino automatizzato, con due corsie e con alte scaffalature, è profondo 50 metri, largo 24 metri e alto 24 metri. Con quattro volte la capacità del magazzino precedente, questa nuova struttura per lo stoccaggio apre ad Ensinger la possibilità di estendere l'esistente portfolio di materiale sempre disponibile a magazzino e di incorporare nuovi prodotti. Il nuovo edificio ha consentito di conseguire miglioramenti concreti nel processo di spedizione della merce: passando ad un sistema di picking degli ordini dinamico e informatizzato, con pianificazione ergonomica del lavoro, Ensinger ha drasticamente tagliato il tempo medio di gestione di un ordine.

Sostenibilità attraverso il risparmio di risorse

Con l'installazione di moderni impianti e tecnologie per l'edilizia l'azienda è inoltre stata in grado di superare i requisiti stabiliti dall'Ordinanza sul Risparmio Energetico (EnEV), grazie anche al nuovo impianto con recupero di calore come elemento chiave del progetto. L'energia in eccesso può così essere utilizzata durante i periodi più freddi per riscaldare le aree della logistica. L'innovazione ha dato i suoi frutti, ed il sistema di gestione dell'energia di Ensinger GmbH è stato certificato DIN EN ISO 50001.



RIDASCREEN® BACITRACIN: UN NUOVO TEST IMMUNOENZIMATICO PER LO SCREENING QUANTITATIVO DI BACITRACINA

LA BACITRACINA È UN ANTIBIOTICO AD AMPIO SPETTRO APPARTENENTE AL GRUPPO DEI POLIPEPTIDI. OLTRE AD UN' APPLICAZIONE VETERINARIA, LA BACITRACINA PUÒ ESSERE UTILIZZATA COME ADDITIVO PROMOTORE DI CRESCITA NELLE PRODUZIONI ZOOTECNICHE.

I residui di farmaci veterinari negli alimenti di origine animale e l'uso improprio di antibiotici per promuoverne la resistenza da parte dei batteri possono rappresentare un rischio sanitario per la popolazione.

Di conseguenza, la bacitracina è stata rimossa con il regolamento 2821/98/EC dall'elenco degli additivi autorizzati per i mangimi (Direttiva 70/524/EEG Appendice B) e sono stati stabiliti dei limiti massimi di residui negli alimenti sia nell'Unione Europea sia nell'Unione doganale Russa.

Per far fronte a questa nuova necessità, R-Biopharm ha sviluppato un nuovo sistema analitico: RIDASCREEN® Bacitracin. Si tratta di un test immunoenzimatico competitivo per lo screening quantitativo di bacitracina in latte, carne, uova, mangimi ed urine. Il kit contiene tutti i reagenti necessari per 96 determinazioni. Dal momento che i limiti massimi dei residui stabiliti dall'Unione Europea e dall'Unione doganale russa sono all'interno dell'intervallo degli standard forniti con il kit ed il limite di rilevabilità è al di sotto di questi valori normativi, il kit garantisce un'analisi semplice, sicura ed affidabile allo stesso tempo. Il test, inoltre, non mostra alcuna cross-reattività significativa con altri antibiotici ed è quindi altamente specifico per la bacitracina. I risultati possono essere interpretati con l'ultima versione del RIDA® SOFT Win/ RIDA® SOFT Win.net (versione numero 1.86), disponibile su richiesta.

Per ricevere il manuale d'uso ed il rapporto di validazione del kit RIDASCREEN® Bacitracin, chiamaci allo 02 9823 3330 oppure scrivici ad info@r-biopharm.it



pompetravaini



BORA SRL

**DIVENTERÀ UNA DIVISIONE DI
POMPETRAVAINI S.P.A.**

Pompetravaini ha concluso un accordo con BORA Srl, Società italiana produttrice di aspiratori, soffiatori e compressori ad aspi rotanti operante a livello internazionale, che porterà la BORA Srl a diventare una divisione della Pompetravaini Spa.

L'accordo è stato firmato dal Presidente della Pompetravaini S.p.A., Carlo Travaini e dal fondatore della BORA Blowers S.r.l., Francesco Verganti. Le due Società collaborano da quasi un decennio nella produzione di gruppi vuoto ad alto contenuto tecnologico.

La BORA Blowers produce Soffiatori, Depressori e Booster vuoto che sono utilizzati in diversi settori industriali.

Questo accordo aumenta la gamma prodotti di Pompetravaini e la sinergia degli stessi per la realizzazione dei Gruppi Vuoto.

La sede produttiva rimane a Modena come anche la direzione generale dell'azienda saldamente nelle mani di Francesco Verganti.

DRÄGER:

DUE TUTE, 1,7 MILIONI DI POSSIBILITÀ

LE NUOVE TUTE DI PROTEZIONE CHIMICA DRÄGER CPS 6800 & 6900

Lubecca - Le tute Dräger CPS 6800 & 6900 proteggono da sostanze rischiose allo stato gassoso, liquido e solido e dagli aerosol. Il design, rielaborato rispettando l'ergonomia, rende le tute più flessibili e indossabili migliorando sensibilmente il comfort per l'utilizzatore.

Il materiale innovativo Umex - con il quale è realizzato sia il modello omologato per un utilizzo con autorespiratore all'esterno (CPS 6800) che quello realizzato per portare l'autorespiratore all'interno dell'indumento (CPS 6900) - offre una protezione dal contatto con sostanze criogeniche, cloro, ammoniaca oltre a rendere le tute idonee per l'impiego in ambienti particolarmente freddi.

Configurabili separatamente

Grazie a una moltitudine di accessori e opzioni di configurazione, le tute sono disponibili in ben 1,7 milioni di versioni!

Ad esempio, i guanti e gli stivali sicurezza sono uniti alla tuta in modo tale da garantire la tenuta stagna ai gas e sono facilmente sostituibili.

In alternativa agli stivali si possono utilizzare anche calzerotti con tenuta stagna ai gas, collegati in modo altrettanto sicuro.

In entrambe le tute la valvola di regolazione PT 120 L può essere integrata nell'indumento consentendo di ventilarlo internamente grazie a una fonte di aria esterna. Tramite le valvole si esalazione, le versioni ventilate della tuta, consentono di abbassare la temperatura corporea dell'utilizzatore, riducendo l'umidità all'interno dell'indumento.

Il visore della versione CPS 6900 può essere abbinato a un ulteriore visore anti-appannamento e antigraffio, riducendo al minimo gli eventuali rischi per l'utilizzatore.

Oltre a una maschera facciale integrata, il modello Dräger CPS 6800 permette anche di disporre di un facciale elastico a tenuta stagna ai gas.



REMECH INTERNATIONAL SCHOOL:

UN NUOVO MULTIPLICATORE DI
BUSINESS NEI PAESI EMERGENTI

Nuove, stimolanti opportunità di business e relazioni commerciali con i Paesi emergenti. È questo il valore aggiunto che, attraverso la "RemTech International School", RemTech Expo 2014 (Fiera di Ferrara, 17-19 Settembre) offre alle proprie aziende espositrici. La School è stata creata a seguito degli accordi recentemente stretti tra i promotori del Salone - l'evento italiano più specializzato nella bonifica dei siti contaminati e nella riqualificazione del territorio - e importanti interlocutori e buyer stranieri (compagnie petrolifere, in particolare). Coordinandosi con le proprie istituzioni governative, questi partner hanno affidato a RemTech il compito di strutturare per loro un percorso formativo qualificato, che ha preso, appunto, il nome di "RemTech International School". Gli ultimi tre giorni della School si svolgeranno in concomitanza con RemTech alla Fiera di Ferrara.

Il percorso formativo prevede lezioni, visite ai cantieri e alle imprese coinvolte, la presentazione delle migliori tecnologie da parte di un nucleo di aziende leader che RemTech sta selezionando ed esclusivi meeting bilaterali. A questo proposito e a testimonianza dello stretto rapporto di collaborazione instauratosi tra RemTech e i suoi partner, vale la pena di sottolineare come proprio le controparti straniere abbiano segnalato agli organizzatori del Salone alcune tecnologie e tipologie di aziende particolarmente interessanti. Le selezioni si chiuderanno a breve e il programma sarà presto online su www.remtechexpo.com.

Prerequisito indispensabile per poter partecipare alla School è quello di figurare tra gli espositori di RemTech 2014.

Giunto all'ottava edizione, RemTech si conferma, dunque, come un vero e proprio "hub" della remediation, capace di moltiplicare le relazioni per le aziende, instaurare e facilitare nuove reti di collaborazione tra grandi player, università, ricerca e sistemi di controllo, promuovere lo scambio di conoscenze, competenze e best practice su un piano ormai sempre più inarrestabilmente internazionale.



SIGARETTE ELETTRONICHE: VALUTAZIONE DEL RISCHIO ASSOCIATO ALL'ESPOSIZIONE ATTIVA A NICOTINA E A BENZENE

IL NOTEVOLE INCREMENTO NELL'USO DELLE SIGARETTE ELETTRONICHE, DIFFUSESI SOPRATTUTTO PERCHÉ RITENUTE UN'ALTERNATIVA SANA RISPETTO ALLA SIGARETTA TRADIZIONALE, RICHIEDE TUTTAVIA ATTENZIONE DA PARTE DELLA **COMUNITÀ SCIENTIFICA INTERNAZIONALE**, ANCHE RELATIVAMENTE ALLA PRESUNTA MANCANZA DI EMISSIONE DI PARTICELLE **INQUINANTI**.



Le sigarette elettroniche e gli equivalenti prodotti, quali sigari, pipe e shisha (narghilè), più correttamente denominate ENDS (Electronic Nicotine Delivery System) sono uno dei fenomeni mondiali, commerciali (tra i 500 milioni ed il miliardo di dollari di profitti calcolati per il 2013) e sociali, più rilevanti degli ultimi anni. Dalla loro immissione sul mercato sono state fortemente pubblicizzate come un'alternativa "sana" e molto più "elegante" al fumo di sigaretta, nonché come ausilio nella cessazione del tabagismo e della dipendenza da nicotina. Queste asserzioni sono tuttora in via di studio da parte della comunità scientifica internazionale^{1,2}. Gli

dispositivi è aumentata dall'ampissima disponibilità di aromi per i liquidi nonché dalla possibilità di stabilire, teoricamente, la concentrazione di nicotina presente negli stessi.

In merito alla regolamentazione d'uso delle sigarette elettroniche in Europa, i riferimenti normativi che possono essere adottati attualmente sono la direttiva 2001/95/CE (*Gazzetta Ufficiale delle Comunità Europee*, 15.1.2002) sulla sicurezza generale dei prodotti (*Decreto legislativo 6 settembre 2005, n. 206 e s.m. Gazzetta Ufficiale n. 235 del 8 ottobre 2005 - S.O. n. 162*) e la direttiva 1999/45/CE (*GU L 200 del 30.7.1999*) e successivo decreto

legislativo di recepimento n. 65/2003 (*GU n. 87 del 14.4.2003 Suppl. Ordinario n. 61*) su classificazione, etichettatura e imballaggio dei preparati pericolosi e infine il regolamento (CE) n. 1272/2008 (CLP) (*Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea L 353/1 del 31.12.2008*) su classificazione, etichettatura e imballaggio di sostanze e miscele pericolose. Inoltre, secondo i criteri del Regolamento Reach (*Regolamento (CE) 1907/2006, Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea L 396 del 30 dicembre 2006*) la nicotina non è soggetta a divieti o limitazioni d'uso e la sigaretta elettronica dovrebbe essere considerata un articolo, mentre le cartucce e i flaconi di ricarica sono contenitori di miscele (preparati) da classificare eventualmente come pericolose in base alla loro composizione e da etichettare di conseguenza.

Gli ENDS, in base alla recente Direttiva 2014/40/EU del Parlamento Europeo e del Consiglio (che abroga la Direttiva 2001/37/CE), pubblicato su *Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea* in data 29.4.2014, sono così regolamentati:

Sintesi punti principali del Titolo III, Articolo 20

Gli ENDS, in base alla recente Direttiva 2014/40/EU del Parlamento Europeo e del Consiglio (che abroga la Direttiva 2001/37/CE), pubblicato su *Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea* in data 29.4.2014, sono così regolamentati:

Sintesi punti principali del Titolo III, Articolo 20

Gli Stati membri dovranno provvedere affinché:

- liquidi contenenti nicotina vengano immessi sul mercato in contenitori di ricarica dedicati aventi un volume non superiore di 10 ml; serbatoi in sigarette elettroniche monouso o in cartucce monouso o ricaricabili non devono superare un volume di 2 ml;
- il liquido contenente nicotina non contenga una concentrazione di nicotina eccedente i 20 mg/ml;
- il liquido contenente nicotina non deve contenere additivi di cui all'articolo 7 (6) (ad esempio vitamine, caffeina o taurina o altri additivi e composti stimolanti che sono





associati con energia e vitalità, additivi aventi proprietà coloranti per le emissioni, additivi che facilitano l'inalazione o l'assorbimento di nicotina).

La normativa andrà recepita entro il 20 maggio 2016.

Prima di questa data, con ordinanza del Ministro della Salute 4 agosto 2011 (G.U. Serie Generale n. 232 del 5 ottobre 2011), è stato disposto il divieto di vendita a soggetti minori di anni 16 di sigarette elettroniche contenenti nicotina. Il 28 settembre 2012 (G.U. Serie Generale, n. 248 del 23 ottobre 2012) è stato prorogato il divieto di fumo per i minori di anni 18 e con l'ordinanza del Ministero della Salute del 2 aprile 2013, efficace sino al 31 ottobre 2013 (G.U. n. 100 del 30.4.2013), le sigarette elettroniche contenenti nicotina sono state soggette al divieto di acquisto da parte dei minori di anni 18, assimilandole alle sigarette convenzionali. Tale divieto è stato confermato e prorogato per mesi 12 dall'ordinanza del 26 giugno 2013 del Ministero della Salute (G.U. Serie Generale n. 176 del 29 luglio 2013).

In virtù dell'emendamento "4.25" al decreto Istruzione (DL 12 settembre 2013, n. 104 "Misure urgenti in materia di istruzione, università e ricerca" (G.U. Serie Generale n. 214 del 12 settembre 2013) è stata stralciata l'ultima parte del comma 10-bis dell'articolo 51 della legge Sirchia (introdotto il DL n. 76/2013 IVA-Lavoro, Gazzetta Ufficiale Serie generale n. 150 del 28 giugno 2013) e quindi di fatto viene reso possibile utilizzare gli ENDS in uffici, ristoranti, cinema, mezzi pubblici e bar mentre permane il divieto d'uso negli edifici scolastici. Attualmente secondo i criteri del Regolamento

Reach (Regolamento (CE) 1907/2006 (Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea L 396 del 30 dicembre 2006), la nicotina non è soggetta a divieti o limitazioni d'uso e la sigaretta elettronica dovrebbe essere considerata un articolo, mentre le cartucce e i flaconi di ricarica sono contenitori di miscele (preparati) da classificare eventualmente come pericolose in base alla loro composizione e da etichettare di conseguenza.

Si fa presente inoltre che sulla base della normativa vigente, quali il decreto legislativo n. 65/2003 sulla classificazione, etichettatura e imballaggio dei preparati pericolosi, il responsabile dell'immissione sul mercato dei preparati pericolosi (fabbricanti/importatore/distributore) è fra l'altro responsabile della corretta classificazione ed etichettatura delle ricariche sia sotto forma di "cartucce", sia come flaconi contenenti la miscela di sostanze sulla base della composizione quali/quantitativa e deve sempre tenere a disposizione delle competenti Autorità di controllo i dati sulla composizione del preparato, intendendo anche i rapporti di prova (certificati di analisi) o altra documentazione dalla quale si evincano i dati impiegati per la classificazione e l'etichettatura del preparato.

Valutazione del pericolo

La nicotina, tal quale è classificata ufficialmente in UE ed è presente nell'allegato VI (tabella 3.1) del regolamento (CE) n.1272/2008 (CLP):

- Acute Tox. 1 H310: letale a contatto con la pelle;
- Acute Tox. 3 H301: tossico se ingerito(*);
- Aquatic Chronic 2 H411: tossico per gli organismi acquatici con effetti di lunga durata.

L'asterisco (*) indica la classificazione minima da applicare in assenza di dati specifici, ma se si dispone di dati che portano ad una classificazione più severa, quest'ultima dovrà essere applicata.

In tabella 3.2 del regolamento CLP è riportata la seguente classificazione secondo i criteri della precedente direttiva 67/548/CEE (G.U.C.E. N.196/1 del 16.8.67) (da utilizzare per definire la classificazione delle miscele contenenti nicotina secondo la direttiva 1999/45/CE):

- T+; R27 (molto tossico a contatto con la pelle), T; R25 (tossico in caso di ingestione);
- N; R51-53 (tossico per gli organismi

acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico).

Di conseguenza le miscele contenenti nicotina si classificano e si etichettano in base alla normativa cogente secondo lo schema seguente:

- concentrazione <0,1%: non classificata come pericolosa;
- 0,1%≤concentrazione<1%: Xn; R21(nocivo a contatto con la pelle);
- 1%≤concentrazione<2,5%: T; R24 (tossico a contatto con la pelle);
- 2,5%≤concentrazione<3%: T; R 24 (tossico a contatto con la pelle); R52-53 (nocivo per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico);
- 3%≤concentrazione<7%: T; R24; (tossico a contatto con la pelle); R22 (nocivo in caso di ingestione); R52-53 (nocivo per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico);
- 7%≤concentrazione<25%: T+; R27 (molto tossico a contatto con la pelle); R22 (nocivo in caso di ingestione); R52-53(nocivo per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico);
- concentrazione ≥25% T+ R27 (molto tossico a contatto con la pelle); T R 25 (tossico in caso di ingestione) N; R51-53: tossico per gli organismi acquatici, può provocare a lungo termine effetti negativi per l'ambiente acquatico.

In relazione alla presenza di sostanze estremamente preoccupanti (SVHC) in liquidi/miscele utilizzate per ricariche di sigarette elettroniche risulta di particolare interesse per la salute dei consumatori, procedere ad una valutazione del rischio connesso alla presenza di benzene (N. CAS 71-43-2; N. CE 200-753-7), sostanza presente in allegato VI del Regolamento CLP, disposizione vigente in materia di classificazione delle sostanze, con la classificazione di pericolo riportata in Tab. 1.

Inoltre il benzene è presente nell'allegato XVII del Regolamento (CE) 1907/2006 (Reach) alle voci 28 e 29 che prevede per le sostanze classificate rispettivamente come cancerogene e/o mutagene di categoria 1A o 1B: "Non sono ammessi l'immissione sul mercato o l'uso: - come sostanze; - come componenti di altre sostanze, o nelle miscele, per la





vendita al pubblico quando la concentrazione singola nella sostanza o nella miscela è pari o superiore al pertinente limite di concentrazione specifico indicato nell'allegato VI, parte 3, del regolamento (CE) n. 1272/2008, o alla pertinente concentrazione specificata nella direttiva 1999/45/CE." Quanto sopra è inoltre riportato alla voce n. 5 dello stesso allegato che riporta per il benzene "Non è ammesso in concentrazione pari o superiore allo 0,1% della massa in sostanze e preparati immessi sul mercato".

Nell'allegato VI del regolamento 1272/2008 (CLP) la classificazione armonizzata fa riferimento al limite generico per la classificazione pari a 0,1%, riportato sia nel decreto legislativo n. 65/2003, sia nel regolamento CLP.

Stima dell'esposizione attiva a nicotina e benzene

Considerando le informazioni disponibili sui prodotti in commercio, è stata eseguita una stima dell'esposizione. Sono stati valutati gli scenari di esposizione relativi alle diverse concentrazioni di nicotina e benzene potenzialmente presenti nel liquido di ricarica e sono stati calcolati i livelli di esposizione per le

| CATEGORIA DI PERICOLO | INDICAZIONI DI PERICOLO |
|-----------------------|-------------------------|
| Flam. Liq. 2 | H225 |
| Carc. 1A | H350 |
| Muta. 1B | H340 |
| STOT RE 1 | H372 |
| Asp. Tox. 1 | H304 |
| Eye Irrit. 2 | H319 |
| Skin Irrit. 2 | H315 |

LEGENDA

H315: provoca irritazione cutanea
 H225: liquido e vapori facilmente infiammabili
 H350: può provocare il cancro <indicare la via di esposizione se è accertato che nessun'altra via di esposizione comporta il medesimo pericolo>
 H340: può provocare alterazioni genetiche <indicare la via di esposizione se è accertato che nessun'altra via di esposizione comporta il medesimo pericolo>
 H372: provoca danni agli organi <o indicare tutti gli organi interessati, se noti>
 in caso di esposizione prolungata o ripetuta <indicare la via di esposizione se è accertato che nessun'altra via di esposizione comporta il medesimo pericolo>
 H304: può essere letale in caso di ingestione e di penetrazione nelle vie respiratorie
 H319: provoca grave irritazione oculare

Tab. 1
Indicazioni di pericolo

diverse tipologie di utilizzatori (moderati, medi e forti), sia nel caso dell'adulto di 60 kg, sia dell'adolescente di 40 kg.

Esposizione attiva a nicotina

Ai fini della stima dell'esposizione sono state quindi considerate le informazioni disponibili sui manuali presenti nella confezione dell'articolo.

Ogni ricarica può contenere fino a 1 grammo di liquido da vaporizzare che può essere utilizzato fino a un numero di 400-500 aspirazioni. Considerando un contenuto di nicotina variabile, sulla base delle informazioni disponibili sui foglietti illustrativi presenti nella confezione dei dispositivi disponibili (Tab. 2), l'esposizione viene calcolata mediante il seguente algoritmo:

$$D = (QI \cdot Fn \cdot 1000 \cdot Fr \cdot Fa \cdot naE \cdot Freq) / (naT \cdot BW)$$

dove:

| | |
|-----------------------------------|---|
| esposizione giornaliera (mg/kg/d) | D |
| quantità di liquido (g) QI | 1 |
| n. aspirazioni tot. naT | 400 |
| frazione nicotina Fn | range 0,0009-0,036 (v. Tab. 2) |
| frazione respirata Fr | 0,5 |
| frazione assorbita Fa | 0,75 |
| aspirazioni per evento naE | 15 |
| eventi al giorno Freq | 5, 10, 20 (fumatori moderati, medi e forti) |
| peso corporeo (kg) BW | 60 (adulto); 40 (adolescente). |

Nella Tab. 2 vengono riportate le dosi calcolate per adulti e adolescenti con differenti livelli di consumo e per differenti concentrazioni di nicotina nel liquido delle sigarette elettroniche.

Esposizione attiva a benzene

Ai fini della valutazione del rischio si effettua la simulazione considerando livelli di concentrazione nei liquidi di ricarica pari a 0,01%, 0,1% e 1% equivalenti a valori inferiori, pari e superiori al limite della restrizione in allegato XVII del Reach.

L'esposizione per il tempo di vita a benzene assunto mediante utilizzo di sigarette elettroniche con le concentrazioni variabili nel range 0,1-1%, considerando una durata dell'esposizione pari a 40 anni, viene calcolata mediante l'utilizzo del seguente algoritmo:



$$D = (QI \cdot Fn \cdot 1000 \cdot Fr \cdot Fa \cdot naE \cdot Freq) / (naT \cdot BW) \cdot x40/70$$

dove, assumendo un'esposizione della durata di 40 anni su 70 anni del tempo di vita:

| | |
|-----------------------------------|--|
| esposizione giornaliera (mg/kg/d) | D |
| quantità di liquido (g) QI | 1 |
| n. aspirazioni Tot. naT | 400 |
| frazione benzene Fn | range 0,0001-0,01 (v. Tab. 3) |
| frazione respirata Fr | 0,5 |
| frazione assorbita Fa | 0,50 |
| aspirazioni per evento naE | 15 |
| eventi al giorno Freq | 5, 10, 20 (fumatori moderati, medi, forti) |
| peso corporeo (kg) BW | 60 (adulto). |

Caratterizzazione del rischio

Per la caratterizzazione del rischio associato all'esposizione a nicotina, si deriva un livello sistemico di non effetto ottenuto per l'uomo e pari a 0,00035 mg/kg/giorno (DNEL - Derived No Effect Level). Tale valore è stato calcolato a partire dal LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level) di 0,0035 mg/kg/giorno derivato dallo studio del Lindgren *et al.*⁷ per via intravenosa sull'uomo con l'applicazione di un fattore di incertezza pari a 10 per le sole differenze intraspecifiche (variabilità nella sensibilità della popolazione generale). Tale studio è stato preso come riferimento dall'EFSA per la determinazione della Dose Accettabile Giornaliera (ADI) per via orale apportando un ulteriore fattore che prende in considerazione la biodisponibilità per via orale⁸.

I valori di esposizione calcolati (v. Tab. 3) risultano sempre superiori al valore di riferimento relativo al DNEL di 0,00035 mg/kg/d.

L'esposizione a benzene è associata all'insorgenza di diverse forme di leucemia (US EPA, 2003⁹) e gli studi epidemiologici disponibili non consentono di stabilire una soglia di effetto per l'insorgenza di leucemia (EU RAR, 2008¹⁰).

Si ritiene necessario, in considerazione della classificazione del benzene come cancerogeno 1A (accertato per l'uomo) e mutageno 1B, effettuare la valutazione del rischio cancerogeno.

L'US EPA riporta per il rischio di cancro associato all'esposizione quantitativa per inalazione di benzene un valore di rischio unitario (*unit risk*) nell'intervallo 2,2x10⁻⁶-7,8x10⁻⁶ per µg/m³ (US EPA, 2003⁹). Per effettuare





l'estrapolazione del rischio in considerazione dell'esposizione sistemica (conversione da rischio per esposizione per inalazione a rischio per dose sistemica, dose interna presente nell'organismo), lo *unit risk* per inalazione viene convertito in unità di dose espressa in mg/kg/d. Considerando i valori standard adottati per la valutazione del rischio in ambito europeo, ovvero un tasso inalatorio standard di 20 m³ al giorno, un peso corporeo standard di 60 kg e un fattore di assorbimento del 50% per inalazione specifico per il benzene (US EPA, 2003⁹), la dose di 1 µg/m³ per un'esposizione giornaliera continua corrisponde a:

$$1 \mu\text{g}/\text{m}^3 \times 20 \text{ m}^3/\text{d} \times 0,5 \times (1/60) \text{ kg} = 0,167 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$$

Il rischio di insorgenza di tumore (leucemia, tumore specifico per esposizione a benzene) associato all'esposizione per il tempo di vita a 1 µg/kg/d di benzene viene calcolato mediante il seguente rapporto:

$$[\text{Rischio per } 1 \mu\text{g}/\text{m}^3] \div [\text{dose sistemica corrispondente in } \mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}] = 2,2 \times 10^{-6} / 0,167 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{d} - 7,8 \times 10^{-6} / 0,167 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{d} = 1,31 \times 10^{-5} - 4,67 \times 10^{-5} \text{ per } \mu\text{g}/\text{kg}/\text{d}$$

ovvero si stima un'insorgenza di 1,31-4,67 casi per 100.000 persone esposte per il tempo vita a benzene a 1 µg/kg/d.

Per tutte le concentrazioni considerate si calcola un valore di rischio cancerogeno incrementale superiore al valore di 1 caso su 1.000.000 (1x10⁻⁶) di persone esposte per il tempo di vita alla sostanza.

Conclusioni

In base ai calcoli sopra riportati si evince che le sigarette elettroniche utilizzate con ricariche contenenti nicotina come nello scenario espositivo descritto, che ha considerato un intervallo di concentrazione 0,09÷3,6%, presentano potenziali livelli di assunzione di nicotina per i quali non si possono escludere effetti dannosi per la salute umana, in particolare per i consumatori in giovane età. Poiché gli effetti osservati consistono principalmente nell'aumento della frequenza cardiaca e della pressione arteriosa si ritiene che le sigarette elettroniche possano costituire un rischio per le persone ipertese o affette da cardiopatie.

Inoltre relativamente ai rischi associati alla potenziale presenza di benzene si considera

come riferimento il decreto legislativo 16 gennaio 2008, n. 4 che apporta "Ulteriori disposizioni correttive ed integrative del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante norme in materia ambientale", considera 1x10⁻⁶ come valore di rischio massimo incrementale "accettabile per la singola sostanza cancerogena".

Pertanto qualora si riscontrino concentrazioni di benzene, anche inferiori al limite previsto

al punto 5 dell'allegato XVII Reach, si ritiene che, in considerazione del tipo di utilizzo che prevede un'assunzione volontaria e della via di esposizione, siano ipotizzabili potenziali rischi per i consumatori.

Bibliografia

- ¹C. Bullen *et al.*, *Lancet*, 2013, **382**(9905), 1629.
- ²C. Bullen *et al.*, *BMC Public Health*, 2013, **13**, 210.
- ³F.C. Fuoco *et al.*, *Environ Pollut.*, 2013, Oct. 27, 523.
- ⁴M. McCarthy, *BMJ*, 2013, **347**, f5543.
- ⁵D.R. Camenga *et al.*, *Addict. Behav.*, 2013, Sep. 17.
- ⁶R.J. Peters Jr *et al.*, *J. Ethn. Subst. Abuse*, 2013, **12**(4), 300.
- ⁷M. Lindgren *et al.*, *Psychopharmacology*, 1999, **145**(3), 342.
- ⁸EFSA, 2009. The EFSA Journal (2009) RN-286, 1-47. EFSA STATEMENT. Potential risks for public health due to the presence of nicotine in wild mushrooms (Question No EFSA-Q-2009-00527). Issued on 07 May 2009.
- ⁹US EPA, 2003. Integrated Risk Information System (IRIS), Benzene
- ¹⁰EU RAR, 2008. European Union Risk Assessment Report, Benzene.

LEONELLO ATTIAS,
PAOLA DI PROSPERO FANGHELLA,
DOMENICO SPAGNOLO,
ROSA DRAISCI
CENTRO NAZIONALE SOSTANZE CHIMICHE
ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ
ROMA

DOMENICO.SPAGNOLO@ISS.IT

Dosi calcolate (mg/kg/d)

| n. eventi giorno | Fumatore Moderato | | Fumatore Medio | | Fumatore Forte | |
|------------------|-------------------|-------------|----------------|-------------|----------------|-------------|
| | 5 | | 10 | | 20 | |
| conc. nicotina | Adulto | Adolescente | Adulto | Adolescente | Adulto | Adolescente |
| 0,09% | 0,0011 | 0,0016 | 0,0021 | 0,0032 | 0,0042 | 0,0063 |
| 0,60% | 0,0070 | 0,0105 | 0,0141 | 0,0211 | 0,0281 | 0,0422 |
| 1,20% | 0,0141 | 0,0211 | 0,0281 | 0,0422 | 0,0563 | 0,0844 |
| 2,40% | 0,0281 | 0,0422 | 0,0563 | 0,0844 | 0,1125 | 0,1688 |
| 3,60% | 0,0422 | 0,0633 | 0,0844 | 0,1266 | 0,1688 | 0,2531 |

Tab. 2
Dosi di assorbimento nicotina calcolate in mg/kg/d

Dosi calcolate (mg/kg/d)

| n. eventi giorno | Fumatore Moderato | | Fumatore Medio | | Fumatore Forte | |
|------------------|-------------------|----------|----------------|----------|----------------|----------|
| | 5 | | 10 | | 20 | |
| conc. benzene | Adulto | Rischio | Adulto | Rischio | Adulto | Rischio |
| 0,01000% | 0,00007813 | 2.08E-06 | 0,000156 | 4.17E-06 | 0,000313 | 8.34E-06 |
| 0,10000% | 0,00078125 | 2.08E-05 | 0,001563 | 4.17E-05 | 0,003125 | 8.34E-05 |
| 1,00000% | 0,00781250 | 2.08E-04 | 0,015625 | 4.17E-04 | 0,031250 | 8.34E-04 |

Tab. 3
Dosi di assorbimento benzene calcolate in mg/kg/d

IL FUTURO E' ORA  SEPARATO DAL PASSATO

Immaginate un laboratorio in cui tutti gli analisti siano in grado di acquisire dati spettrali di massa di alta qualità. Per conto proprio. All'interno dei loro flussi di lavoro già esistenti. Con ogni tipo di campione. Senza formazione. Un laboratorio dove l'incertezza sui propri risultati sia sostituita da una conferma veloce ed efficiente. Dove la confidenza, dovuta all'utilizzo del sistema LC/MS, non era mai stata così elevata prima d'ora. Immaginate ora che tutto ciò accada alla pressione di un pulsante. Tutto ciò va ben oltre le potenzialità di un rivelatore di massa. Tutto ciò è il rivelatore ACQUITY QDa™ di Waters. SEPARAZIONI FUORI DISCUSSIONE. **Visitate waters.com/separate**



Il lancio del nuovo
Rivelatore ACQUITY QDa

Waters

THE SCIENCE OF WHAT'S POSSIBLE.®

Pharmaceutical & Life Sciences | Food | Environmental | Clinical | Chemical Materials

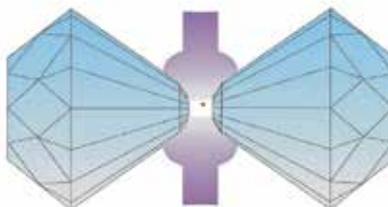


LA MATERIA IN CONDIZIONI ESTREME UNA CHIMICA DELL'ALTRO MONDO

LA **REPULSIONE ELETTRONICA** PRODOTTA DALLA RIDUZIONE DI VOLUME CHE SI VERIFICA AD **ALTISSIME PRESSIONI** PORTA AD UNA RIORGANIZZAZIONE DELLA STRUTTURA ELETTRONICA E DEI LEGAMI CHIMICI. I FENOMENI CHIMICI E FISICI OSSERVATI IN QUESTE CONDIZIONI SONO DI **INTERESSE** IN MOLTI SETTORI DELLA **RICERCA** E DELLA **TECNOLOGIA**



QUESTO ARTICOLO È
LA TRASCRIZIONE
DELLA **LECTIO MAGISTRALIS**
TENUTA DALL'AUTORE
PER L'INAUGURAZIONE
DELL'ANNO ACCADEMICO
2013-2014 DEL **DIPARTIMENTO**
DI CHIMICA DELL'UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI FIRENZE.



Schema della cella a incudine di diamante che permette di ottenere pressioni di centinaia di GPa. Due diamanti sono affacciati dalla parte delle facce piccole attraverso una guarnizione metallica che confina lateralmente il campione

Quando un materiale è sottoposto ad alte pressioni, dell'ordine di 1-100 GPa (10^4 - 10^6 atm), si osserva una chimica sorprendente, molto diversa dalla chimica in condizioni normali. Pressioni di questo ordine possono sembrare esotiche, considerando che sulla terra la vita è regolata intorno alla pressione di 1 atm, e variazioni anche modeste rispetto a questo valore producono effetti importanti. Allargando il nostro orizzonte osserviamo, però, che la pressione, una delle variabili termodinamiche fondamentali, ha nell'universo una variazione di 64 ordini di grandezza, da 10^{-32} atm negli spazi interstellari estremamente rarefatti a 10^{32} atm al centro di una stella a neutroni. Scendendo verso il centro del nostro pianeta la pressione aumenta continuamente fino a raggiungere il valore di 364 GPa al centro. Attualmente in laboratorio è possibile ottenere alte pressioni fino a centinaia di GPa ed è quindi possibile studiare una serie di fenomeni naturali di interesse in vari campi tra cui le scienze planetarie, la scienza dei materiali, la biochimica e la biofisica, la scienza degli alimenti, le scienze farmaceutiche e le conoscenze fondamentali sulla struttura di atomi e molecole. Alcune di queste applicazioni

saranno discusse in questo articolo.

La scienza delle alte pressioni è decollata verso la metà del 1900 ad opera soprattutto di Percy Bridgman¹, premio Nobel per la Fisica nel 1946 *per la sua invenzione di un apparato per produrre pressioni estremamente alte, e per le scoperte che ha fatto quindi nella fisica delle alte pressioni*. Lo sviluppo solo recente di queste ricerche è dovuto a difficoltà tecnologiche (mancanza di materiali capaci di sopportare pressioni così elevate e difficoltà di misurare con precisione piccole variazioni di volume).

Uno sguardo alle origini

Gli effetti della pressione sui fenomeni chimici e fisici è stata codificata con precisione nel 1884 con l'enunciazione del principio di Le Chatelier². Il principio ha carattere generale, ma la sua applicazione si è inizialmente concentrata sulla fase gassosa in cui le variazioni di volume sono più consistenti. Nella usuale presentazione degli stati di aggregazione della materia si dice che liquidi e solidi hanno volume proprio, definizione che sottintende l'incomprimibilità di solidi e liquidi. Una percezione pratica e intuitiva che l'applicazione di una forza e di una pressione possa modificare in maniera sostanziale le proprietà della materia risale alla notte dei tempi e alle prime pratiche della metallurgia³. I primi metalli raccolti e usati dall'uomo sono stati i metalli nativi, come il rame e l'oro. Nel sito di Cayonu Tepesi, in Anatolia centrale, sono stati rinvenuti circa 50 oggetti di rame. La datazione, l'analisi archeometrica e la tessitura del materiale hanno mostrato che questi oggetti, risalenti al VII-VIII millennio a.C., sono di rame nativo e sono stati induriti per martellatura, ed anche soggetti ad una parziale ricottura. L'incrudimento per martellatura raddoppia la durezza del materiale, rendendone possibile l'uso per strumenti di uso domestico o bellico. L'incrudimento, una pratica ancora in uso oggi per mezzo di presse laminatrici, è descritta da Lucrezio nel *De Rerum Natura*⁴: *Allora pensarono che tali metalli... potessero in tutte le forme atteggiarsi e in aspetti più vari: ed ecco ridurli battendoli in foggia di punte taglienti acute e sottili, ecco approntare armi, strumenti...*

Non abbiamo documenti tecnici antichi su queste e altre pratiche, che spesso avevano un carattere iniziatico ed erano tramandate di padre in figlio. Il dio Vulcano, secondo il

mito, era depositario di questi segreti. Mircea Eliade⁵ riporta un detto di una tribù primitiva che dice: *Fabbri e sciamani sono dello stesso nido*. Tuttavia, alcune descrizioni ci illuminano sulle conoscenze degli antichi.

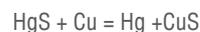
L'impacchettamento, e la possibile comprimibilità dei solidi, è così descritta da Lucrezio⁶: *Anche se si pensa che i corpi siano solidi e pieni... essi sono misti con vuoti... e perciò tra corpi di uguale volume quello più leggero contiene più spazi vuoti mentre il più pesante indica in sé maggior quantità di materia e dentro meno spazi vuoti*.

Secondo le conoscenze attuali la durezza di un materiale è associata con la distribuzione al suo interno di difetti e dislocazioni. In Teofrasto⁶ troviamo la seguente sorprendente descrizione della diversa durezza del ferro e del piombo: *Se confronti ciò che è duro o soffice con ciò che è pesante o leggero c'è anche una differenza nella posizione e distribuzione interna dei vuoti, perciò il ferro è più duro e il piombo più pesante, infatti il ferro ha una composizione irregolare e qua e là ha frequenti ed anche estesi vuoti mentre in altre parti è molto compatto, ma in generale ha più vuoti del piombo. Il piombo, che contiene meno vuoti, ha una composizione uniforme e regolare in tutte le sue parti e per questo è certamente più pesante, ma più soffice del ferro*.

Lo strumento principe per esperimenti ad alte pressioni è oggi la cella ad incudine di

diamante. Ma in passato, ed ancora oggi per esperimenti su volumi grandi, lo strumento più usato è stato il sistema pistone e cilindro. Questo apparato risale al II-III secolo a.C. ed è stato inventato da Ctesibio di Alessandria. La leggenda racconta che Ctesibio, figlio di un barbiere, da bambino, giocando, fece cadere una sfera di piombo in un tubo provocando un suono molto acuto. Da questo Ctesibio capì che l'aria spostata dalla sfera era un mezzo materiale, come l'acqua. Questo fu alla base delle molte scoperte di Ctesibio, tra cui la pompa idraulica, costruita in bronzo con valvole a una via. Ctesibio è stato un ingegnere *ante litteram* e il padre dell'idraulica e della pneumatica. Nella Fig. 1 è mostrata una pompa idraulica risalente al II secolo d.C.

Vitruvio⁷ descrive anche la prima reazione meccano-chimica documentata nella storia: la preparazione dell'argento vivo (il mercurio) dal cinabro in ambiente acido secondo la reazione



È chiaro che l'Arte imita la Natura, e produce sue peculiari sostanze, alcune perché utili, altre solo per la loro apparenza, come i dipinti murali, ed altre per entrambi gli scopi, come l'argento vivo; perché anche questo ha i suoi usi. Viene preparato pestando il cinabro con aceto in un mortaio di rame con un pestello di rame. E forse uno potrebbe trovare molte cose di questo tipo.

L'inizio della scienza delle alte pressioni

All'inizio del XVII secolo, discepoli di Galileo, sotto l'impulso di Leopoldo di Toscana, crearono l'Accademia del Cimento, la prima accademia scientifica europea. Durante la breve esistenza dell'Accademia furono condotti vari esperimenti scientifici, tra cui tre esperimenti per accertare se l'acqua, il prototipo di liquido, fosse comprimibile. In Fig. 2 sono mostrati i tre strumenti usati per gli esperimenti. I risultati portarono alla conclusione che l'acqua non è comprimibile. Però, gli esecutori dell'esperimento avvertivano di non poter escludere che con più raffinati esperimenti, ad esempio con pressioni più elevate delle decine di atmosfere raggiungibili allora, le conclusioni potessero essere diverse. Solo dopo oltre 100 anni, nel 1762, Canton⁸ dimostrò definitivamente che l'acqua è comprimibile, anche se la comprimibilità trovata era significativamente

Fig. 1 - Il reperto di Huelva Valverde: pompa idraulica di Ctesibio del II secolo d.C. (Museo Archeologico di Madrid)





minore di quella reale. Il lavoro di Canton costituisce l'inizio reale dello studio dell'effetto delle alte pressioni sugli stati condensati. Successivamente, la comprimibilità è stata determinata per molti altri liquidi ed anche per soluzioni di composti ionici, cosa questa molto interessante perché attraverso il concetto della elettrostrizione⁹ si è cominciato a stabilire una correlazione tra effetto della pressione e struttura del materiale.

Geochimica e scienza dei materiali

L'esplorazione dell'interno del nostro pianeta ha ispirato la fantasia di molti scrittori. Nel "Viaggio al centro della terra" Jules Verne scrive: *Non c'è da temere che questa pressione sempre crescente diventi penosa per noi?... Era insomma evidente che l'aria, sotto una pressione che poteva raggiungere migliaia di atmosfere, avrebbe finito per passare allo stato solido: e allora, ... avremmo dovuto fermarci contro tutte le teorie del mondo.*

Nella Tab. 1 è mostrata l'evoluzione di temperatura e pressione scendendo verso il centro della terra. Le geoterme della terra e di altri pianeti intersecano le condizioni di pressione e di temperatura ottenibili in laboratorio. Si comprende quindi che i complessi fenomeni geochimici e geofisici che avvengono all'interno del nostro e di altri pianeti possono essere studiati nelle condizioni reali. Prewitt and Downs^{10,11,12} hanno discusso una serie di regole che governano il comportamento di elementi, composti e cristalli in condizioni estreme di pressione. Alcune di queste regole (ad alta pressione i legami diventano più covalenti; ad alta pressione le strutture si riorganizzano in termini di impacchettamento più stretto

degli atomi; ad alta pressione gli elementi si comportano come gli elementi più pesanti dello stesso gruppo) sono di grande rilevanza chimica perché riguardano i cambiamenti ad alta pressione della struttura elettronica e il loro effetto sulla reattività chimica^{11,13}. Le proprietà fondamentali di atomi ed elettroni vengono modificate ad alta pressione.

Agli inizi del secolo scorso è stato scoperto che vari minerali stabili nelle condizioni della superficie della terra si possono formare solo alle pressioni e temperature estreme che si incontrano all'interno del pianeta. Questo ha stimolato un'intensa attività di ricerca per verificare se, ad alte pressioni, era possibile sintetizzare nuovi materiali, recuperabili in condizioni normali, di interesse tecnologico. La più spettacolare realizzazione in questo campo è stata la sintesi di materiali ultraduri ed, in particolare, di diamanti artificiali¹⁴. La sintesi del diamante è la realizzazione del sogno degli alchimisti di trasformare un materiale vile (in questo caso il carbone) nel materiale più prezioso. La sintesi del diamante è una storia molto lunga, durata 150 anni di tentativi infruttuosi finché essa è stata realizzata, quasi simultaneamente, il 16 febbraio 1953 da B. von Platen in Danimarca e l'8 dicembre 1954 da H. Tracy Hall negli Stati Uniti. Le condizioni della sintesi erano: 2.000 K, 10 GPa in solfuro di ferro fuso, che funziona da catalizzatore. Naturalmente l'interesse nella sintesi del diamante deriva dalle straordinarie proprietà di durezza, di inerzia chimica, conducibilità elettrica, trasparenza, conducibilità termica che sono alla base delle innumerevoli applicazioni tecnologiche del diamante.

Biochimica e biofisica

Per un lungo periodo, e fino al 1800, è prevalsa la convinzione che gli organismi viventi non potessero sopravvivere negli oceani al di sotto di una certa profondità, e quindi al di sopra di una certa pressione. Ma a seguito delle grandi esplorazioni oceanografiche la situazione è cambiata. Una delle più famose spedizioni è stata quella della vedetta Challenger che negli anni 1872-1876 percorse 70.000 miglia, raccogliendo un'enorme quantità di campioni dalle profondità marine. La vedetta Challenger era equipaggiata con vari laboratori scientifici, tra cui un

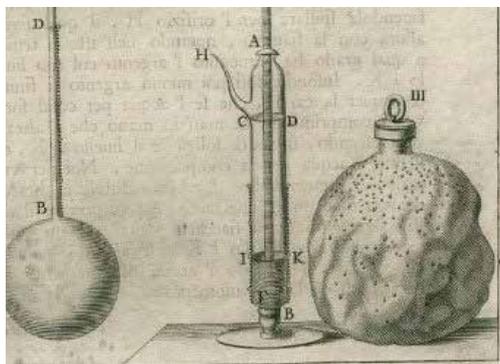
| Profondità (km) | T (K) | P (GPa) |
|-----------------|-------|------------------|
| 0 | 298 | 10 ⁻⁴ |
| 400 | 1.900 | 14 |
| 2.900 | 3.000 | 140 |
| 5.100 | 4.500 | 330 |
| 6.400 | 5.000 | 364 |

Tab. 1
Evoluzione di temperatura e pressione all'interno della terra

laboratorio chimico, e i risultati scientifici della spedizione furono poi raccolti in ben 50 volumi. Le esplorazioni oceanografiche sono state molto importanti per la conoscenza del nostro pianeta perché circa i 3/4 della superficie della terra è superficie sommersa e buona parte di questa corrisponde agli abissi: le esplorazioni oceanografiche sono state il corrispettivo delle esplorazioni spaziali del secolo scorso. I risultati hanno mostrato che organismi viventi possono sopravvivere negli oceani anche a profondità di migliaia di metri; recentemente forme di vita sono state trovate anche nella Fosse delle Marianne a più di 10.000 metri di profondità. La vita nelle acque è stata studiata in dettaglio da Paul Regnard¹⁵, pioniere della biologia marina. In complesso, la capacità di organismi di diversa complessità di sopportare condizioni estreme di pressione è risultata superiore alle aspettative iniziali; esistono addirittura microorganismi (barofili) che si sviluppano meglio in condizioni di alta pressione.

Un importante sviluppo delle conoscenze sulla biologia ad alte pressioni si è avuto con una scoperta del 1915 quando Bridgman¹⁶ ha riportato *Un fatto di possibile interesse biologico* e cioè l'osservazione che: *Se il bianco d'uovo è soggetto a una pressione idrostatica a temperatura ambiente, coagula, presentando un aspetto proprio come un uovo sodo... L'effetto della temperatura, non grande, sembra tale che la facilità di coagulazione aumenta a basse temperature, contrariamente a quello che uno si aspetta.*

Fig. 2 - Gli strumenti usati nelle esperienze della Accademia del Cimento per la determinazione della comprimibilità dell'acqua



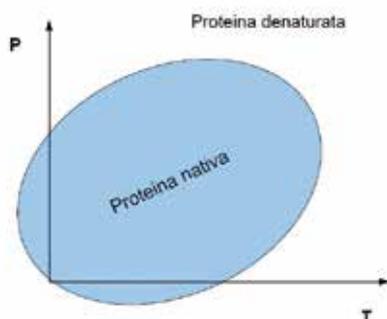


Fig. 3 - Sezione della superficie di energia potenziale di una proteina

Questo fatto si spiega con la peculiare forma della superficie di energia libera di una proteina in funzione della pressione e della temperatura. Da una sezione della superficie, mostrata in Fig. 3, si vede chiaramente che il passaggio da una proteina nativa ad una proteina denaturata può essere provocato dalla temperatura o dalla pressione. Da questi dati si possono comprendere le applicazioni delle alte pressioni nella scienza degli alimenti¹⁷: la distruzione di microorganismi nocivi può essere ottenuta ad alte pressioni invece che con trattamenti termici; questo sperabilmente preserva meglio le qualità organolettiche degli alimenti.

Per i solidi molecolari, caratterizzati da forze intermolecolari deboli, è possibile una molteplicità di diverse strutture cristalline. Il passaggio tra le varie fasi avviene cambiando la temperatura o la pressione. Farmaci comuni, come ad esempio l'aspirina o il paracetamolo, esistono in più strutture cristalline stabili in diverse condizioni di pressione. La processabilità del farmaco e la sua biodisponibilità, cioè la capacità di essere assorbito dall'organismo, dipende in molti casi dalla struttura cristallina. Ci sono, quindi, in farmaceutica, importanti applicazioni delle alte pressioni per stabilizzare la forma cristallina più adatta per l'uso biomedico¹⁸.

Ci sono altri buoni motivi che rendono importanti le nostre conoscenze sull'effetto della pressione in biochimica¹⁹. Delle varie interazioni fondamentali che determinano la struttura e la funzionalità delle biomolecole, alcune (legame a idrogeno, interazioni elettrostatiche, interazioni di stacking) diventano più forti ad alte pressioni mentre altre interazioni (interazioni idrofobiche,

struttura terziaria) si indeboliscono. In questo scenario studi di biomolecole in funzione della pressione costituiscono una sonda fondamentale sulla struttura e funzionalità delle biomolecole in quanto si tratta di studi che avvengono senza variazione delle condizioni chimiche (ad esempio, senza variazione del pH) e senza introdurre sostituenti chimici.

Le conoscenze sulla vita possibile nelle profondità marine hanno portato alla formulazione di nuove ipotesi sull'origine della vita nel nostro pianeta, o almeno sulla formazione di molecole fondamentali che possiamo considerare costituenti delle complesse biomolecole²⁰. Questi mattoni fondamentali delle biomolecole potrebbero essersi formati, invece che nell'atmosfera riducente primordiale della terra per effetto della luce e di catalizzatori, nelle profondità oceaniche nelle condizioni di temperatura di 300-450 °C create da sorgenti idrotermali sottomarine ed a pressioni di 30-35 MPa. In queste condizioni l'acqua si trova nello stato di acqua supercritica ed è quindi un ottimo solvente per molecole apolari. I primi mattoni costitutivi delle biomolecole potrebbero essersi formati per reazioni tra l'acqua e le rocce basaltiche. Un fatto in favore di questa ipotesi è che le condizioni termodinamiche nei fondali marini erano molto più stabili di quelle che possiamo ipotizzare per la atmosfera terrestre primordiale.

Una nuova tavola periodica

L'effetto primario di un aumento della pressione è la riduzione del volume. Una riduzione del volume si verifica anche con una diminuzione delle temperature. La riduzione percentuale del volume ottenibile con un aumento della pressione è tuttavia molto maggiore. L'equazione di stato del metano solido²¹, cioè la variazione del volume in funzione della pressione esercitata, è mostrata in Fig. 4. Si vede che, nel campo delle pressioni disponibili e nel campo di stabilità del materiale, si può realizzare una diminuzione del volume fino ad un terzo del volume iniziale. Con riduzioni così grandi del volume gli elettroni degli atomi e delle molecole vengono ad essere confinati in modo tale che la loro repulsione aumenta enormemente, rendendo il sistema instabile. Per raggiungere un nuovo equilibrio diventa necessaria una riorganizzazione della struttura e della distribuzione dei legami chimici, impensabile in condizioni normali.

Ad alte pressioni è quindi possibile esplorare una regione estremamente più estesa della superficie di energia libera^{11,22}. A causa dello straordinario aumento della energia repulsiva degli elettroni, il comportamento chimico e fisico della materia cambia completamente. È stato affermato da molti che in condizioni estreme di pressione è necessario rivisitare completamente la tavola periodica degli elementi e che, addirittura, sia necessaria una nuova tavola periodica^{14a,23}.

La tavola periodica degli elementi è l'icona fondamentale della chimica, una delle più straordinarie realizzazioni dell'ingegno umano: tutta la complessità della materia che ci circonda è sintetizzata in una tavola sinottica. Ogni elemento è posto all'incrocio tra una riga ed una colonna della tavola e questo fissa in maniera definita le sue proprietà e la sua capacità di combinarsi con altri elementi. La tavola periodica rappresenta anche in modo straordinario il potere dell'immaginazione nella ricerca chimica e nella ricerca scientifica in generale.

La storia (o la leggenda) racconta che Mendeleev, il padre della tavola periodica, nella notte del 16 febbraio 1869 abbia fatto un sogno in cui gli elementi gli sono apparsi ordinati nella tavola periodica; svegliatosi, si sarebbe messo al tavolo per trascrivere il sogno su carta. Secondo un'altra leggenda, Mendeleev aveva predisposto una scheda per ognuno dei 63 elementi noti al suo tempo e, sedutosi alla sua scrivania, si sarebbe messo a giocare con queste schede, come in un solitario con le carte, riuscendo infine ad ordinare le schede secondo la tavola. Del resto, Mendeleev così si esprime sul ruolo della immaginazione nella ricerca scientifica: *Come, nella immaginazione di Dante, l'aria invisibile si affolla di esseri spirituali, così, davanti agli occhi del più attento ricercatore, e specialmente davanti agli occhi di Clerk Maxwell, la massa invisibile dei gas si popola di particelle.*

Se la tavola periodica è così fondamentale nella chimica, che significato può avere dire che a pressioni estreme è necessaria una nuova tavola periodica? Riportiamo alcune osservazioni sperimentali rilevanti. A pressioni normali gli elementi con comportamento metallico si trovano in una regione estesa ma ben delimitata della tavola periodica. A pressioni molto alte è stato osservato che elementi gassosi in condizioni normali, come l'ossigeno²⁴ o gli alogeni (bromo, iodio)^{25,26} o addirittura i gas

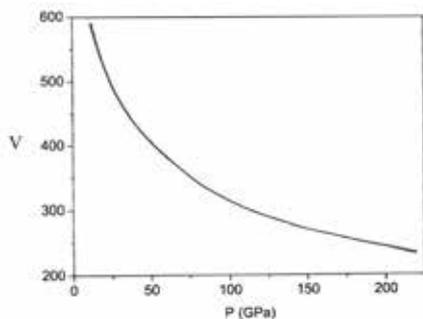


Fig. 4 - Variazione del volume della cella elementare V (in \AA^3) del cristallo di metano in funzione della pressione

rari²⁷ diventano metallici. Questo significa che, oltre ad atomizzarsi, acquistano una struttura elettronica impensabile a pressione normale. L'idrogeno, l'elemento più leggero della tavola, è un elemento gassoso per eccellenza. Nel 1935 è stato previsto²⁸ che ad altissime pressioni anche l'idrogeno dovrebbe trasformarsi in metallo, anche se gli esperimenti in questa direzione non sono stati conclusivi finora. È stato osservato²⁹ che ad alte pressioni il potassio ed il magnesio, elementi dei primi due gruppi della tavola periodica, formano leghe metalliche con il ferro, un metallo di transizione; questo implica che ad alta pressione la struttura elettronica del potassio e del magnesio cambia in maniera significativa, acquistando un parziale carattere *d*, per permettere la formazione di queste leghe metalliche. Un'osservazione straordinaria riguarda il comportamento comparato ad alte pressioni del ferro, il metallo per eccellenza, e dell'argo, un gas raro che in condizioni normali fonde a $-150\text{ }^\circ\text{C}$, mentre il punto di fusione del ferro è di $1.300\text{ }^\circ\text{C}$. È stato trovato^{22,30} che ad altissime pressioni il punto di fusione dell'argo diventa superiore a quello del ferro.

La strana storia di tre molecole semplici

Abbiamo detto che ad alte pressioni gli elementi leggeri tendono a comportarsi come quelli più pesanti dello stesso gruppo. Consideriamo alcuni esempi.

La molecola dell'azoto $\text{N}\equiv\text{N}$, il componente principale dell'atmosfera terrestre, ha il più forte legame chimico conosciuto: per rompere il legame triplo tra i due atomi di azoto sono necessarie 226 kcal/mole ; ma la cosa ancora più notevole è che questa energia è maggiore

di ben tre volte l'energia di un legame semplice N-N (38 kcal/mole). Questo significa che se riuscissimo ad ottenere un materiale costituito da azoto in cui ogni atomo fosse legato con legami semplici ad altri tre atomi di azoto, la sua trasformazione in azoto molecolare libererebbe una quantità enorme di energia, molto superiore a quella liberata dal più potente esplosivo conosciuto. Ottenere un tale materiale sarebbe un modo straordinario di immagazzinare energia, nel modo anche più ecologico possibile in quanto il prodotto finale della reazione sarebbe l'azoto molecolare dell'atmosfera. Previsioni teoriche degli anni 1980³¹ hanno mostrato che l'azoto polimerico, cioè la concatenazione estesa di atomi di azoto attraverso 3 legami semplici, è la forma più stabile dell'azoto ad altissime pressioni. È iniziata quindi un'intensa attività di ricerca per trasformare l'azoto molecolare dell'atmosfera in azoto polimerico, l'archetipo del materiale energetico. Dopo numerosi tentativi, l'impresa è infine riuscita a pressioni di 120 GPa portando il sistema alla temperatura di 1.900 K . Nella Fig. 5 è mostrata la concatenazione degli atomi di azoto nel polimero 3-dimensionale, con ogni atomo legato con legami semplici ad altri tre atomi di azoto, una connettività che si estende a tutto il materiale. La ricerca continua perché ci sono altre due sfide da vincere e cioè trovare condizioni meno drastiche per la formazione dell'azoto polimerico e trovare il metodo per recuperare questo eccezionale materiale energetico in condizioni normali. L'azoto polimerico è risultato anche essere un materiale ultraduro, con una durezza paragonabile a quella del diamante. Un altro fatto straordinario è che la struttura dell'azoto

Fig. 5 - Concatenazione dei legami N-N nell'azoto polimerico

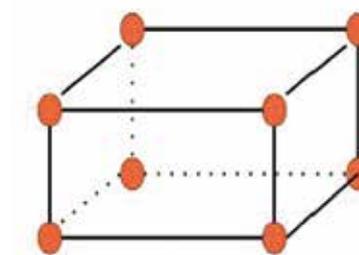
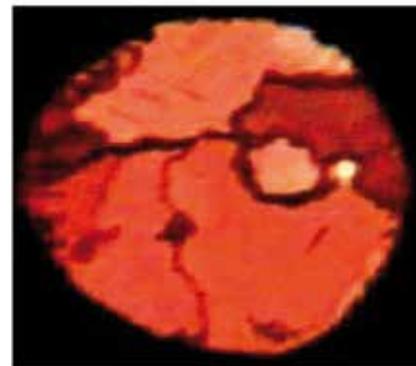
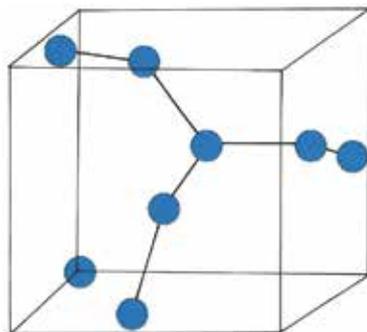


Fig. 6 - Fotografia di un campione di ossigeno rosso nella cella ad incudine di diamante (sopra) e struttura romboedrica delle molecole O_8 con quattro legami più corti degli altri (sotto)

polimerico è simile alla struttura del fosforo solido, cioè dell'elemento più pesante dello stesso gruppo della tavola periodica.

È avvincente anche la storia ad alte pressioni dell'ossigeno, l'elemento della vita, come ci racconta una poesia del poeta inglese Roger Mc Cough: *Sono l'aria stessa\ Che respiri\ Il tuo primo\ E ultimo\ Respiro\ Ti ho dato il benvenuto\ Alla nascita\ Ti darò\ L'addio\ Alla morte\ Sono il bacio della vita\ Il suo flusso e riflusso\ col tuo ultimo rantolo\ Chiamerai il mio nome:\ O O O O O O O.*

Ad alte pressioni l'ossigeno si trasforma, dopo essere solidificato, diventando un cristallo di un rosso intenso³³, come mostrato in Fig. 6. Questa colorazione implica che le molecole biatomiche di ossigeno si sono aggregate per formare molecole più grandi; questa aggregazione spiega anche il fatto che per l'ossigeno rosso diventa attiva nello spettro infrarosso la vibrazione di stretching O-O, inattiva per l'ossigeno molecolare biatomico. La prima ipotesi sull'aggregazione atomica

nell'ossigeno rosso è stata fatta da R. Bini³³ ed altri in seguito ad esperimenti fatti nel LENS (Laboratorio Europeo di Spettroscopie non lineari) di Firenze e la scoperta ha avuto l'onore di una menzione nel prestigioso giornale *New York Times*. Successivamente è stato definitivamente dimostrato³⁴ che nell'ossigeno rosso ci sono molecole O₈ con otto atomi di ossigeno, come mostrato nella Fig. 6. Si può notare che la formula molecolare dell'ossigeno rosso è la stessa di quella dell'elemento successivo più pesante dello stesso gruppo, lo zolfo, anche se le geometrie spaziali di queste due molecole sono molto diverse.

Ancora più straordinario è il comportamento ad alte pressioni della anidride carbonica, che potremmo definire il *Fregoli* delle molecole. L'anidride carbonica è un importante gas atmosferico, responsabile del riscaldamento globale del pianeta. È uno dei prodotti della combustione di tutti i combustibili e materiali a base di carbonio. È una molecola importante in processi biologici: è un prodotto di scarto del metabolismo animale e viene invece assorbito dalle piante e trasformato attraverso la fotosintesi clorofilliana, in nutrienti con un processo che Primo Levi³⁵ definisce meraviglioso: *fantastico di scrivere la saga di un atomo di carbonio, per far capire ai popoli la poesia solenne, nota solo ai chimici, della fotosintesi clorofilliana*.

A pressioni moderate e temperature moderate l'anidride carbonica entra nello stato supercritico, in cui si comporta come eccellente solvente ecologico in sostituzione dei tradizionali solventi organici inquinanti e cancerogeni. L'anidride carbonica solida è un importante refrigerante come ghiaccio secco. La molteplicità di caratteristiche di questa molecola si esalta ulteriormente ad altissime pressioni quando si trasforma in una struttura completamente diversa in cui il carbonio è legato con legami semplici a 4 atomi di ossigeno, in una struttura estesa polimerica tridimensionale simile alla struttura del quarzo, il composto corrispondente del silicio, l'elemento più pesante dello stesso gruppo del carbonio¹¹. L'anidride carbonica solida ad altissime pressioni diventa un materiale ultraduro. Come la silice esiste in varie modificazioni cristalline ed amorfe, così succede anche per l'anidride carbonica ad altissime pressioni^{11,36,37}. Come esiste una silice amorfa, così è stata scoperta una anidride carbonica amorfa ad alte pressioni³⁷.

La stabilità di queste forme polimeriche della anidride carbonica è di potenziale importanza in scienze planetarie in quanto potrebbero essere presenti nel mantello inferiore della crosta terrestre, dove addirittura potrebbero costituire il prototipo del minerale³⁸.

Polimerizzazione e topochimica

Le reazioni di polimerizzazione, con volume di reazione negativo, sono favorite ad alte pressioni, come visto nella precedente sezione. Le proprietà chimico-fisiche di un polimero dipendono dalla stereoregolarità che può essere controllata con l'uso di appropriati catalizzatori. In sostanza, i monomeri si orientano sulla superficie del catalizzatore determinando la geometria dell'addizione. Lo stesso effetto può essere ottenuto ad alte pressioni, senza catalizzatori, in monomeri solidi dove l'addizione avviene secondo il principio topochimico³⁹ che stabilisce che nello stato solido sono favorite le reazioni che richiedono il minimo spostamento atomico.

Nell'acetilene cristallina il contatto intermolecolare C-C più corto si ha lungo la diagonale della faccia cristallografica *bc*. Ad alta pressione il sistema polimerizza topochimicamente lungo questa direzione e l'orientazione delle molecole è quella ottimale per ottenere una *trans*-poliacetilene⁴⁰. Risultati particolarmente interessanti sono stati ottenuti nella polimerizzazione ad alta pressione

dell'etilene e del butadiene. La polimerizzazione dell'etilene avviene lungo la direzione cristallografica a dando luogo ad un polimero perfettamente cristallino come dimostrato dalla diffrazione X e dagli spettri infrarossi e Raman^{41,42}. Nella Fig. 7 il diffrattogramma di un polietilene cristallino ottenuto ad alta pressione è confrontato con quello di un polimero ottenuto cataliticamente; si nota la qualità eccezionale del polimero ad alta pressione. Per il butadiene la polimerizzazione ad alta pressione produce un *trans*-butadiene puro^{43,44}.

La velocità di reazione generalmente, ma non sempre, aumenta con la pressione. Quando la comprimibilità è molto anisotropa il percorso di reazione può cambiare aumentando la pressione^{43,45}. Nelle reazioni di polimerizzazione, e in generale, è stato osservato che l'irraggiamento ad opportune lunghezze d'onda può produrre gli stessi effetti di un aumento della pressione^{11,46,47,48,49,50}. Detto in altri termini, sotto irraggiamento la soglia di pressione per la reazione si abbassa, fatto rilevante per applicazioni tecnologiche della chimica ad alte pressioni. Il motivo di questo comportamento è che il cambiamento della struttura elettronica ad alte pressioni produce una riduzione del gap *homo-lumo* e quindi un popolamento termico dello stato eccitato. Questo effetto, se rilevante per la reattività, è accelerato per irraggiamento.

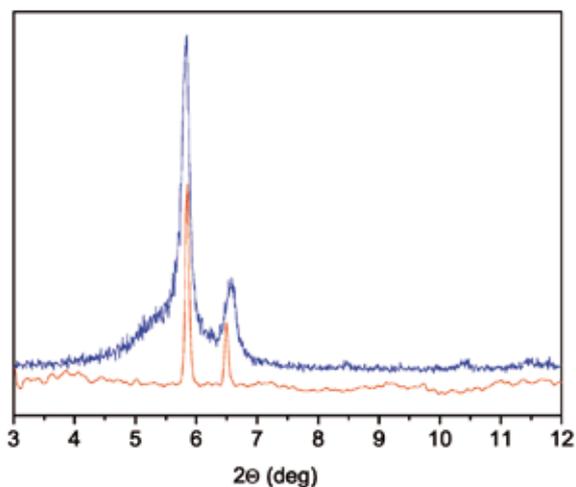


Fig. 7 - Confronto dei diffrattogrammi di campioni di polietilene cristallino ottenuti cataliticamente (blu) e ad alte pressioni (rosso)



Bibliografia

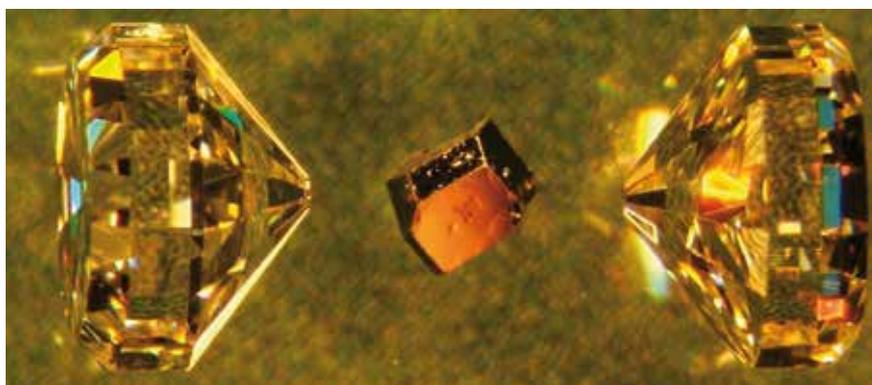
- ¹P. Bridgman, *The Physics of high pressure*, G. Bells and Sons, London 1931.
- ²H. Le Chatelier, *Comptes Rendus*, 1884, **99**, 786.
- ³T. Wertime, *Science*, 1964, **146**, 1257.
- ⁴Lucrezio, *De Rerum Natura*, Sansoni, Firenze, 1969.
- ⁵M. Eliade, *Forgerons et alchimistes*, Flammarion, Paris, 1977.
- ⁶V. Tankha, *Ancient Greek philosophy: Tales to Gorgias*, Dorling Kindersley, Delhi, 2006.
- ⁷A. Mottana, *Rend. Fis. Acc. Lincei*, 2001, **12**, 133.
- ⁸J. Canton, *Trans. Roy. Soc.*, 1762, 640.
- ⁹S.D. Hamann, *Rev. Phys. Chem. Jpn*, 1980, **50**, 147.
- ¹⁰C. Prewitt, R. Downs, in *Ultra-high pressure mineralogy, Physics and chemistry of earth's deep interior*, R.J. Hemley (Ed.), Mineralogical Society of America, *Rev. Mineral.*, 1998, **50**.
- ¹¹R. Bini, V. Schettino, *Material under extreme conditions. Molecular crystals at high pressure*, Imperial College Press, London, 2013.
- ¹²V. Grochala *et al.*, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 362.
- ¹³H.G. Drickamer, C. Frank, *Electronic transitions and high pressure physics and chemistry of solids*, Chapman and Hall, London, 1973.
- ¹⁴a) P. McMillan, *Nature Mat.*, 2002, **1**, 19; b) R. Hazen, *The diamond makers*, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- ¹⁵P. Regnard, *Recherches expérimentales sur les conditions de la vie dans les eaux*, G. Masson, Paris, 1891.
- ¹⁶P. Bridgman, *J. Biol. Chem.*, 1914, **19**, 511.
- ¹⁷C.J. Schaschke, *Developments in high-pressure food processing*, Nova Science Pub., 2011.

- ¹⁸R. Hilficker (Ed.), *Polymorphism in pharmaceutical industry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- ¹⁹C. Banly, in *High pressure research in the biosciences and biotechnology*, K. Heremans (Ed.), Leuven University Press, 1997.
- ²⁰I. Daniel *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, **35**, 858.
- ²¹L. Sun *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 2009, **473**, 72.
- ²²J. Jeanloz, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1989, **40**, 237.
- ²³R.J. Hemley, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 2000, **51**, 763.
- ²⁴Y. Akahama *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **74**, 4690.
- ²⁵A. San Miguel *et al.*, *Eur. Phys. J. B*, 2000, **17**, 227.
- ²⁶N. Sakai *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn*, 1982, **51**, 1811.
- ²⁷K.A. Goettel *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 1989, **62**, 665.
- ²⁸E. Wigner, H.B. Huntington, *J. Chem. Phys.*, 1935, **3**, 764.
- ²⁹a) K.K.M. Lee *et al.*, *Geophys. Res. Lett.*, 2004, **31**, L11603; b) N. Dubrovinskaia *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 245502.
- ³⁰A. Jephcoat, *Nature*, 1998, **393**, 355.
- ³¹C. Mailhot *et al.*, *Phys. Rev. B*, 1992, **46**, 14419.
- ³²a) M.I. Eremets *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **90**, 171904.
- ³³F.A. Gorelli *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 205503.
- ³⁴a) L.F. Lundegaard *et al.*, *Nature*, 2006, **443**, 201; b) H. Fujihisa *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 085503.
- ³⁵P. Levi, *Sistema periodico*, Einaudi, 1988.
- ³⁶M. Santoro *et al.*, *Nature*, 2006, **441**, 857.
- ³⁷M. Santoro *et al.*, *PNAS*, 2012, **109**, 5176.
- ³⁸K.D. Litasov *et al.*, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 2011, **309**, 318.

- ³⁹M.D. Cohen, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 1975, **14**, 386.
- ⁴⁰M. Ceppatelli *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 5991.
- ⁴¹D. Chelazzi *et al.*, *Nat. Mater.*, 2004, **3**, 470.
- ⁴²M. Mugnai *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 2673.
- ⁴³M. Citroni *et al.*, *Science*, 2002, **295**, 2058.
- ⁴⁴M. Citroni *et al.*, *High Press. Res.*, 2002, **22**, 507.
- ⁴⁵D. Chelazzi *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **109**, 21658.
- ⁴⁶L. Ciabini *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 2002, **88**, 085505.
- ⁴⁷L. Ciabini *et al.*, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 39.
- ⁴⁸M. Citroni *et al.*, *PNAS*, 2008, **105**, 7658.
- ⁴⁹M. Ceppatelli *et al.*, *PNAS*, 2009, **106**, 13526.
- ⁵⁰M. Ceppatelli *et al.*, *PCCP*, 2010, **11**, 1.

A Chemistry out of the World. Matter under Extreme Conditions

As the pressure on a chemical system becomes very high interatomic distances decrease to such an extent that electron-electron repulsion increases very much, the system becomes unstable and a new arrangement of the chemical bonds must occur to reach a new equilibrium. At very high pressures novel chemical phenomena and reactions have been observed which are of interest not only for our basic understanding of atomic behavior and properties but also for applications in geochemistry, planetary science, astrophysics, materials science, biophysics and biochemistry. Some of the aspects of very high pressure chemistry are reviewed in this article.



VINCENZO SCETTINO
DIPARTIMENTO DI CHIMICA
UNIVERSITÀ DI FIRENZE

VINCENZO.SCETTINO@UNIFI.IT

Tutti respirano la stessa aria. La nostra.

Da oltre cento anni, ovunque la respirazione umana sia resa difficile, ostacolata o in pericolo, Dräger interviene con i propri dispositivi di protezione individuale e di rilevazione gas... in qualunque angolo del mondo.

Phoenix, Londra, Milano, Vancouver, Roma, Pittsburg, Cagliari, Mosca, Johannesburg, Singapore, San Bernardino, Torino, Sidney, Miami, Annapolis, Siviglia, Cocoa Beach, Amburgo, Copenhagen, Venezia, Melbourne, Città del Capo, Napoli, Osaka, Anchorage, Mumbai, Genova, Baltimora, Rotterdam, Madrid, Francoforte, Firenze, Santa Barbara, Amsterdam, Bari, Dearborn, Ho Chi Min, Vienna, Palermo, Glendale, Atene e molte altre. www.draeger.com

DRAEGER SAFETY ITALIA S.P.A., VIA GALVANI 7, 20094 CORSICO (MI), TEL 02458721, FAX 0248602464

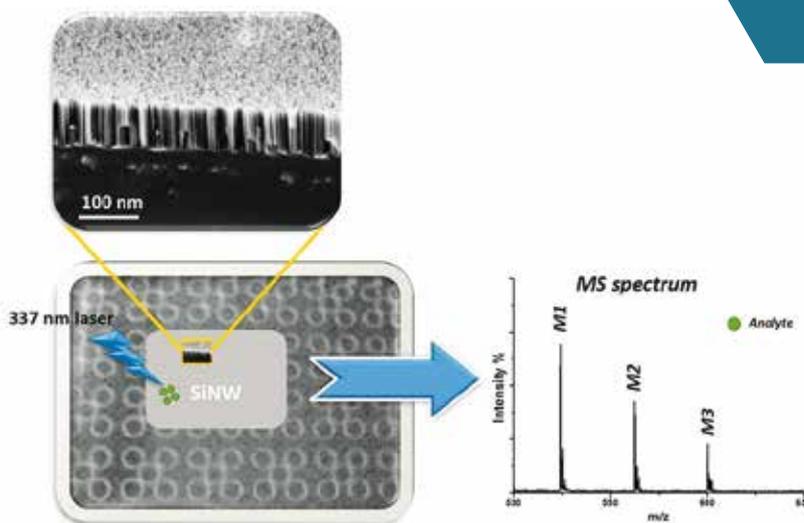
Dräger. Tecnologia per la vita.



NANOWIRE DI SILICIO. PROMOTORI PER LDI-MS

NANOWIRE DI SILICIO SONO STATI OTTENUTI TRAMITE ETCHING CHIMICO ED **ELECTRON BEAM EVAPORATION**, CARATTERIZZATI E SUCCESSIVAMENTE IMPIEGATI COME PROMOTORI DI DESORBIMENTO E IONIZZAZIONE PER L'ANALISI DI COMPOSTI A BASSA MASSA MOLECOLARE MEDIANTE SPETTROMETRIA DI MASSA **LDI**.

Sin dai primi studi ad opera di Karas e Hillenkamp¹, la spettrometria di massa (MS) MALDI (matrix-assisted laser desorption ionization) è stata utilizzata per l'analisi di macromolecole di varia natura. Matrici organiche come l'acido α -ciano-4-idrossi-cinnamico (CHCA) e l'acido 2,5-diidrossibenzoico (DHB) sono tra le più comunemente impiegate in questa tecnica. Esse, però, non sono particolarmente indicate nell'analisi di specie a basso peso molecolare poiché danno origine ad una pletera di segnali interferenti con rapporti $m/z < 1.000$ e presentano a volte problemi di limitata riproducibilità di analisi². In risposta a questo approccio, negli ultimi anni è stata sviluppata una metodologia alternativa basata sull'uso di superfici nanostrutturate capaci di promuovere la ionizzazione - da cui la denominazione "surface assisted laser desorption/ionization" (SALDI) - che presenta alcuni vantaggi, quali la facilità di preparazione del campione ed assenza di interferenze spettrali per bassi valori m/z . Nanostrutture con diversa morfologia (nanoparticelle, *nanorod*, nanotubi, *nanowire*) sono state proposte in letteratura per applicazioni SALDI-MS^{1,2,3,4,5,6,7,8,9,10}. Tra esse, le nanostrutture a base di Au e Si rappresentano ad oggi le più adoperate^{4,5}. Dagli studi sul silicio poroso¹¹ alla successiva introduzione dei *nanowire* di silicio (SiNW) da parte del gruppo di Siuzdak¹², si è osservato



come alcune proprietà fisiche (come l'elevata densità e area superficiale e le proprietà anti-riflettenti) dei SiNW assicurino elevate prestazioni in applicazioni SALDI-MS, sia in termini di minor fluensa del laser necessaria per il processo di desorbimento/ionizzazione che di efficienza analitica^{13,14}. In quest'ottica, il presente lavoro è rivolto all'impiego di substrati a base di SiNW in applicazioni SALDI-MS, senza l'ausilio di matrici convenzionali, per l'analisi di piccole molecole (amminoacidi, peptidi, terpeni). SiNW sono stati preparati mediante *etching* chimico della superficie

di Si cristallino^{15,16}. Tale metodica prevede la deposizione mediante *Electron Beam Evaporation* di un film sottile (qualche nm) di un metallo - Au o Ag - per catalizzare l'*etching* del Si con la conseguente crescita di SiNW. Sulla base dei responsi in LDI-MS, si è constatata una certa influenza del metallo utilizzato durante la sintesi di SiNW nonché della loro lunghezza degli stessi NW (tra 100 e 2.000 nm). In particolare, SiNW di lunghezza inferiore al micrometro sembrano substrati più promettenti. Inoltre, tali superfici sono state caratterizzate sia mediante microscopia



elettronica a scansione (SEM) che spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) per studiarne la composizione elementare e la speciazione chimica di superficie.

Preparazione di SiNW

La crescita di SiNW con elevato *aspect ratio* è realizzata con un approccio relativamente economico e “pulito”. Infatti, la deposizione di film di metallo evita l'utilizzo di sali che potrebbero formare dendriti e causare l'inclusione del metallo nei *nanowire*. Superfici di Si <1 0 0> drogato *p* sono trattate con una soluzione acquosa di HF (5 M) e H₂O₂ (0,44 M). La parte di silicio che è ricoperta dal metallo si ossida localmente per cui viene continuamente erosa da HF formando i SiNW. Tutto il processo avviene a temperatura ambiente e risulta particolarmente semplice, considerando che si possono ottenere NW a diversa lunghezza variando il tempo di *etching*, come apprezzabile nelle immagini SEM in Fig. 1. La densità dei NW è elevata (10¹¹ NW/cm²) ed il loro diametro medio è pari a 10±2 nm.

Caratterizzazione spettroscopica di SiNW e loro impiego in esperimenti SALDI-MS

I *nanowire* di silicio sono stati caratterizzati mediante spettroscopia XPS per valutare la presenza del metallo utilizzato per la crescita nonché l'intorno chimico delle nanostrutture. Tale analisi è stata condotta con uno spettrometro *Theta Probe Thermo VG Scientific* impiegando una sorgente a raggi X monocromatica AlK α con spot di 300 μ m. Oltre allo spettro *wide scan*, sono state acquisite le regioni ad alta risoluzione HR degli elementi identificati. Gli spettri sono stati registrati in modalità *constant analyzer energy* (CAE), con energia di passo di 150 eV per il *wide scan* e di 100 eV per le regioni HR. A titolo di esempio, in Tab. 1 sono riportate le tipiche composizioni chimiche di superficie relative a campioni di SiNW con lunghezza nominale di 100 nm, preparati con Au ed indicati come SiNW-Au-100.

Il carbonio è essenzialmente associato alla contaminazione tipica della camera di analisi. Inoltre, come era facile aspettarsi per uno strato non del tutto compatto di NW di lunghezza contenuta, lo strato di metallo sottostante i *wire* è campionabile. D'altro canto, ciò non accade per NW sensibilmente più lunghi (>1 μ m). Infine, dalla deconvoluzione dei picchi per il segnale principale del silicio, Si2p_{3/2}, si nota la presenza



Fig. 1 - Immagini SEM di SiNW di differente lunghezza

| ELEMENTO | %at |
|----------|----------|
| C | 12,3±0,7 |
| Au | 0,5±0,2 |
| Si | 37,9±0,5 |
| O | 49,3±0,5 |

Tab. 1
Tipica composizione elementare di superficie per campioni SiNW-Au-100

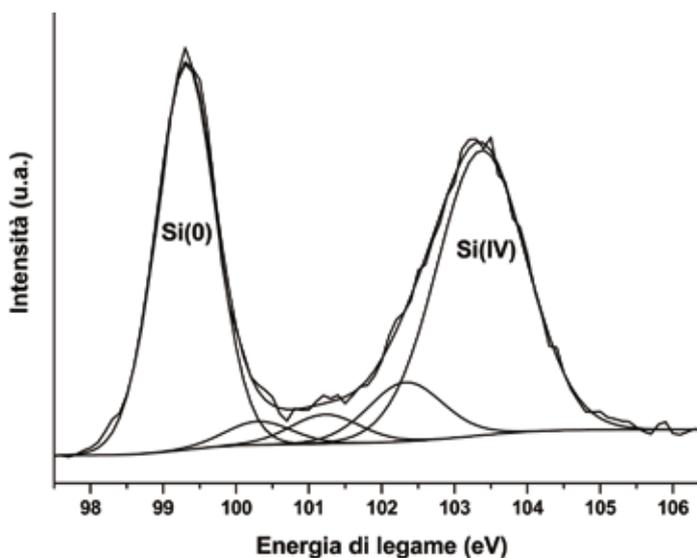


Fig. 2 - Tipico spettro XP del segnale Si2p_{3/2} per SiNW





di diverse componenti in cui prevalgono quelle relative a Si(0) e Si(IV) rispetto agli ossidi sub-stoichiometrici¹⁷ (Fig. 2).

Le superfici con SiNW sono state fissate su target MALDI in acciaio ed utilizzate (senza ulteriori trattamenti) come promotori di desorbimento e ionizzazione in analisi LDI-MS. L'amminoacido L-arginina (Arg) ed il peptide Met-Arg-Phe-Ala (MRFA) sono stati testati come analiti modello su SiNW-Au-100 preparando soluzioni acquose in presenza di KCl 1 mM, scelto come agente cationizzante. Inoltre, data l'affinità dell'argento per i legami insaturi, si è analizzato su SiNW-Ag-275 (NW lunghi 275 nm e preparati con Ag) un campione reale di olio extravergine di oliva, per valutare

la presenza di squalene (un triterpene, SQ) ed eventuali acidi grassi tipicamente presenti nell'olio d'oliva. Il campione reale è stato dapprima pretrattato secondo un protocollo di letteratura¹⁸. In tutti i casi, spot da 1 o 2 μ L (campione di olio) sono stati depositati sul substrato e sottoposti ad analisi. Gli esperimenti LDI-MS sono stati condotti in modalità positiva su uno spettrometro MS a tempo di volo Micromass M@LDI - LR (Waters MS Technologies) utilizzando una sorgente laser UV ad azoto ($\lambda=337$ nm, durata impulso=4 ns, *laser firing rate*=5 Hz) e dotato di ottica *reflectron* (lunghezza tubo=2,3 m). Sono state acquisite e mediate 30 scansioni per ogni spot, operando poi una sottrazione del background con una

funzione polinomiale seguita da *smoothing* del segnale con un algoritmo Savitzky-Golay.

Gli spettri SALDI relativi ad Arg (174,10 m/z) e MRFA (523,23 m/z) sono riportati in Fig. 3a. Arg e MRFA sono rivelati come ioni $[M+H]^+$ a m/z 175,04 e 524,26, rispettivamente. Per MRFA sono osservabili anche i picchi associati agli addotti con K^+ . Inoltre, solo altri due picchi sono osservabili e associabili al substrato (SiNW), come determinato dall'analisi MS del solo substrato. Se si confrontano tali risultati con quelli ottenuti con la matrice convenzionale CHCA, questi dati sono confortanti poiché con i SiNW meno picchi interferenti sono presenti e, a parità di fluensa del laser, si raggiunge un rapporto S/N comparabile (124 vs. 130 per

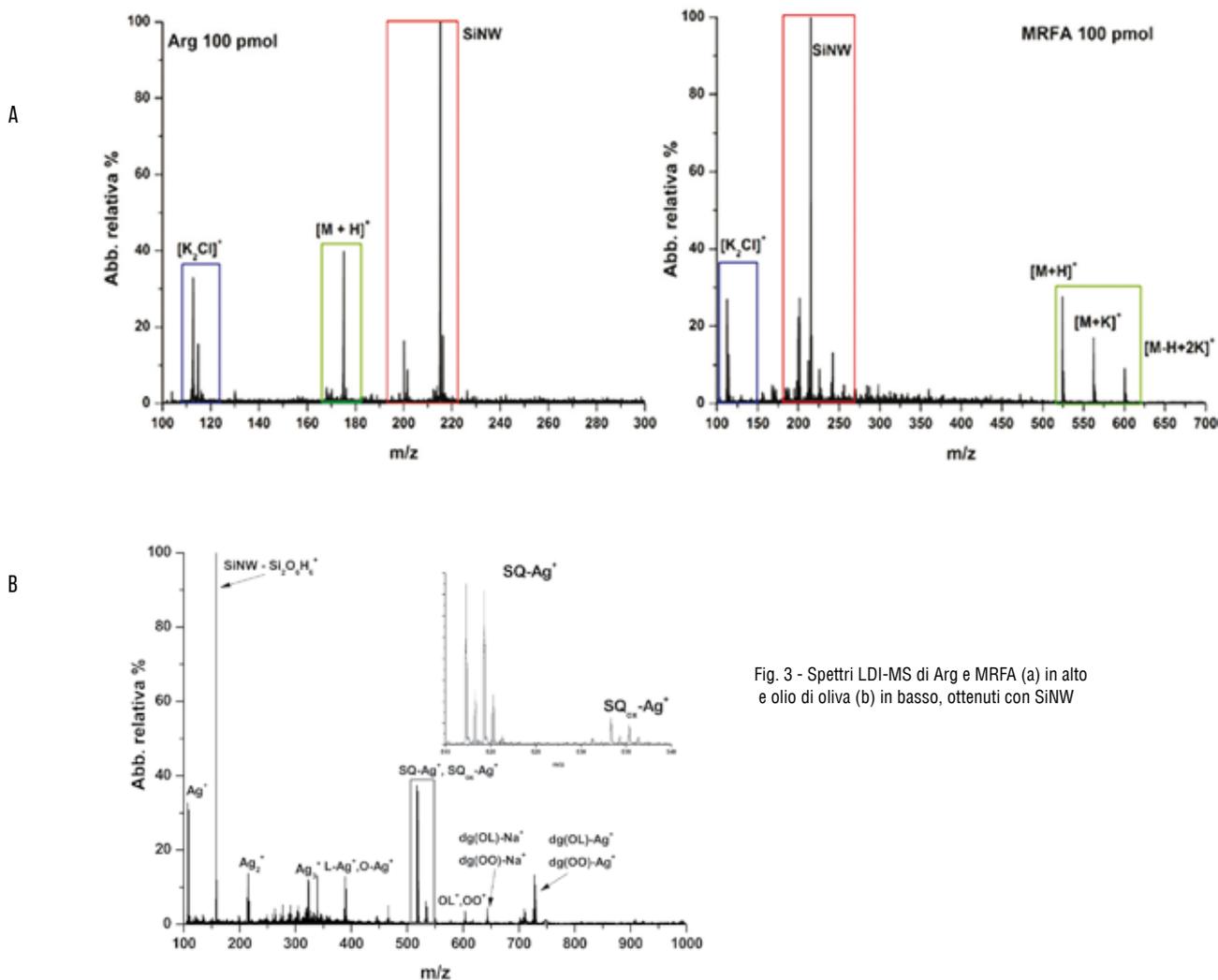


Fig. 3 - Spettri LDI-MS di Arg e MRFA (a) in alto e olio di oliva (b) in basso, ottenuti con SiNW

MRFA) o migliorato (67 vs. 33 per Arg). Quindi, per molecole di bassa massa, impiegando SiNW cresciuti con oro si ottengono prestazioni migliori in termini di un minore limite di rivelabilità e spettri con minor numero di picchi interferenti.

Le analisi condotte con SiNW-Ag-275 (Fig. 3b) mostrano la presenza di addotti con Ag^+ (con associato il suo caratteristico pattern isotopico) dello squalene (517,3 m/z) e della sua frazione ossidata SQ_{ox} (533,3 m/z). Sono osservabili anche *cluster* dell'Ag (Ag^{2+} , Ag^{3+}). Inoltre, altre componenti importanti dell'olio d'oliva sono state identificate come addotti con Ag^+ e/o Na^+ , indicando il contributo sinergico di SiNW e dell'argento. Ad esempio, i segnali a $m/z = 387,1$, $389,1$ sono attribuibili rispettivamente a cluster di acido linoleico (L) ed oleico (O) con Ag^+ , probabilmente originati dalla frammentazione dei triacilgliceroli (TAG) e/o come acidi grassi liberi presenti. Sono anche apprezzabili i segnali relativi ai TAG con perdita di un acido carbossilico a $m/z = 601,6$, $603,6$ ($[\text{OL}]^+$, $[\text{OO}]^+$) ed i corrispondenti diacilgliceroli (dg) in addotto con Na^+ a $m/z = 641,6$, $643,6$ ($[\text{dg}(\text{OL})+\text{Na}]^+$, $[\text{dg}(\text{OO})+\text{Na}]^+$). Infine, a $m/z = 725,5$, $727,5$ sono distinguibili i segnali relativi agli stessi digliceridi ma associati con Ag^+ . Siccome SiNW-Ag di lunghezza $>1 \mu\text{m}$ hanno dato risultati meno apprezzabili, è attualmente in corso una serie di esperimenti volta ad appurare su base quantitativa l'effetto della lunghezza dei SiNW sulle prestazioni LDI-MS.

Conclusioni

Nuove superfici nanostrutturate a base di SiNW sono state impiegate in esperimenti preliminari per l'analisi di molecole a bassa massa molecolare di diverse classi. In particolare, si è notata una certa influenza del metallo impiegato durante la preparazione del materiale (Au o Ag) sulle proprietà di rivelazione in esperimenti LDI-MS. Tale approccio può aprire la strada per la loro applicazione sistematica come piattaforme analitiche alternative alle matrici MALDI di tipo convenzionale.

Ringraziamenti

Si ringrazia il MIUR per il finanziamento del progetto FIRB - FUTURO IN RICERCA 2008 - RBFRO88SW7 "Nanomateriali e Spettrometria di Massa a Ionizzazione Laser: un nuovo approccio Bioanalitico".

Bibliografia

- ¹M. Karas, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.*, 1988, **60**, 2299.
- ²C.-K. Chiang, *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 1269.
- ³Y.E. Silina, D.A. Volmer, *Analyst*, 2013, **138**, 7053.
- ⁴M. Dupré *et al.*, *Anal. Chem.*, 2012, **84**, 10637.
- ⁵R. Pilolli *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2012, **402**, 601.
- ⁶D.S. Peterson, *Mass Spectrom. Rev.*, 2007, **26**, 19.
- ⁷K.P. Law, J. Larkin, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2011, **399**, 2597.
- ⁸R. Arakawa, H. Kawasaki, *Anal. Sci.*, 2010, **26**, 1229.
- ⁹N. Cioffi, *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2009, **394**, 1375.
- ¹⁰R. Pilolli *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2012, **404**, 1703.
- ¹¹J. Wei *et al.*, *Nature*, 1999, **399**, 243.
- ¹²E.P. Go *et al.*, *Anal. Chem.*, 2005, **77**, 1641.
- ¹³G. Luo *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 13381.
- ¹⁴W.Y. Chen *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 2011, **687**, 97.
- ¹⁵A. Irrera *et al.*, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 4879.
- ¹⁶A. Irrera *et al.*, *Nanotechnology*, 2012, **23**, 075204.
- ¹⁷M.L. Green *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**, 2057.
- ¹⁸C.G. Zambonin *et al.*, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2006, **20**, 325.

Silicon Nanowires as Promoters for LDI-MS

Silicon nanowires have been obtained by means of chemical etching and electron beam evaporation, spectroscopically characterized and then used as non-conventional promoters of desorption and ionization phenomena in the LDI-MS analysis of low-molecular weight species.

ROSARIA ANNA PICCA¹,
COSIMA DAMIANA CALVANO¹,
MARIA CHIARA SPORTELLI¹,
CRISTIANO D'ANDREA³,
MARIA JOSÈ LO FARO^{2,3},
BARBARA FAZIO²,
ALESSIA IRRERA²,
NICOLA CIOFFI¹

¹DIPARTIMENTO DI CHIMICA,
UNIVERSITÀ DI BARI "ALDO MORO"

²IPCF-CNR - MESSINA

³MATIS IMM-CNR - CATANIA E DIPARTIMENTO
DI FISICA, UNIVERSITÀ DI CATANIA

ROSARIA.PICCA@UNIBA.IT





Demonstration lab at
Shimadzu Europa GmbH,
Germany

So Smart it almost runs itself!

GCMS-TQ8040 – Smart enough for everyday use in your laboratory

Smart Productivity

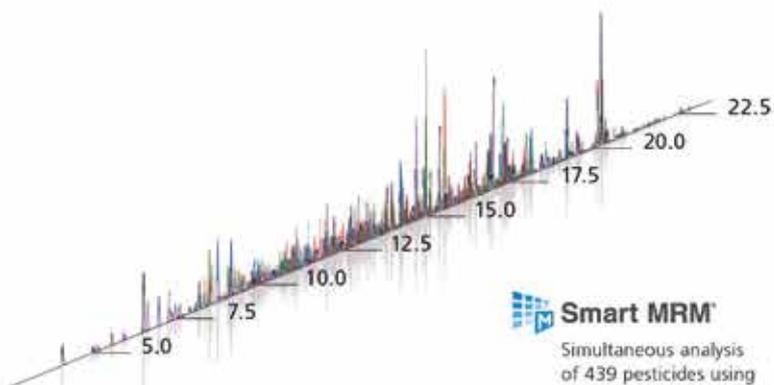
- 400+ compounds in one run
- Automatic method creation

Smart Operation

- MRM Optimization tool
- Smart Database series

Smart Performance

- Scan/MRM acquisition mode
- ... and much more!



Smart MRM

Simultaneous analysis
of 439 pesticides using
Smart MRM



IL SIMBOLISMO DI BERZELIUS UN CAOS DI ATOMI?

SONO TRASCORSI DUE SECOLI DA QUANDO BERZELIUS INTRODUSSE I SIMBOLI E LE FORMULE CHE ESPRIMEVANO, SENZA GIRI DI PAROLE, I RISULTATI DELLE COMBINAZIONI CHIMICHE. LE MODIFICHE SUCCESSIVE LI HANNO RESI PIÙ FUNZIONALI E COERENTI CON LO SVILUPPO DELLA DISCIPLINA. SUL CONTINENTE EUROPEO NON FATICARONO AD IMPORSI MA ALTROVE NON FU COSÌ.

Il giudizio che John Dalton (1766-1844), padre della teoria atomica, esprese sui simboli di Berzelius non faceva presagire nulla di buono in merito all'accoglienza che avrebbero ricevuto Oltremontagna. Nel 1837 così si esprese: "I simboli di Berzelius sono orribili; un giovane studente di chimica acquista familiarità con loro allo stesso modo con cui potrebbe imparare rapidamente l'ebraico. Essi appaiono come un caos di atomi..."¹. Chissà se Jöns Jakob Berzelius (Väfersunde-Sörgåid, 1779-Stoccolma, 1848) venne a conoscenza di questa stroncatura, in ogni caso era abituato alle incomprensioni. Quando lasciò la scuola superiore scrissero: "per lui ci sono poche speranze". Sbagliarono in pieno! Grazie a una vasta produzione scientifica, alla determinazione accurata dei pesi atomici, alla scoperta di nuovi elementi e alla formulazione di teorie originali che influenzarono il pensiero chimico per alcuni decenni, Berzelius riveste un ruolo centrale nella storia della disciplina. Aveva anticipato la sua simbologia in una nota a piè pagina di un articolo del 1813². Nel testo, laddove riportava i risultati dei suoi esperimenti, Berzelius precisava che "per evitare lunghe circonlocuzioni" avrebbe impiegato un metodo semplice e conciso per esprimere determinate combinazioni. Nell'introduzione a un successivo articolo del 1814³, esponeva meglio la sua "filosofia". Per esprimere le proporzioni chimiche occorre specificare "segni". I chimici li avevano sempre utilizzati ma a volte erano di scarsa utilità. Proponeva di facilitare l'espressione delle proporzioni chimiche indicando senza lunghe perifrasi i volumi relativi di ciascun componente presente in un composto. Era necessario usare lettere per comodità di

scrittura e perché non sfigurassero in un libro stampato. Annunciava di aver scelto come simbolo di ogni sostanza elementare l'iniziale del corrispondente nome latino o latinizzato. Dato che molte avevano la stessa iniziale era necessario operare ulteriori distinzioni. Nella classe dei metalli avrebbe impiegato la sola iniziale anche se questa era comune a qualche metallo; in quella dei metalli avrebbe impiegato le prime due lettere del nome, sia che la corrispondenza della lettera iniziale si verificasse con un altro metallo o con un metalloide. Se anche le prime due lettere erano comuni a due metalli diversi aggiungeva all'iniziale la prima consonante che non avevano in comune. Pensò anche di far corrispondere a ciascun simbolo un volume di quella sostanza e di assumere come riferimento l'ossigeno. Fu un'idea geniale: i composti del rame con l'ossigeno, noti come ossidi, diventavano Cu + O oppure Cu + 2O, a seconda del rapporto Cu/O. L'acqua era rappresentabile con la formula 2H + O e così di questo passo.

La riforma di Berzelius fu accettata sul continente abbastanza presto, non appena fu vinta la resistenza all'uso del latino al posto delle lingue locali. Gli inglesi, invece, impiegarono quasi vent'anni benché qualcuno (Turner) si decidesse assai prima. Nel 1834, in una riunione della *British Association for the Advancement of Science* fu creato un apposito comitato e dopo un anno la maggioranza si dichiarò favorevole al nuovo sistema. Nel frattempo, Berzelius ed altri (Daniell) li avevano modificati e fu Liebig (1834) che li



convertì nella forma attuale. Non offuscarono, come temeva Dalton, "la bellezza e semplicità della teoria atomica"¹, anzi il contrario.

Bibliografia

- ¹W.H. Brock, *Ambix*, 1986, **33**(1), 33.
- ²J.J. Berzelius, *Ann. Phil.*, 1813, **2**, 357.
- ³J.J. Berzelius, *Ann. Phil.*, 1814, **3**, 51.

MARCO TADDIA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA "G. CIAMICIAN"
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

MARCO.TADDIA@UNIBO.IT





CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ PER QUESTA RIVISTA

www.agicom.it



TECNOLOGIE INNOVATIVE

Nella mia vita mi è spesso capitato, causa una certa "imbranatura" costituzionale, di far cadere e rompere qualcosa; oppure di chiudere male una lettera e trovarmela semiaperta al momento di spedirla; oppure di incollare male una fotografia nell'album di famiglia, o una figurina dei calciatori Panini (da bimbo, ma non solo...) sull'album. In ognuno di questi casi, usando "rimedi miracolosi" variabili fra il nastro adesivo, la colla oppure l'"attaccatutto", mi sono chiesto quale fosse la natura chimica dei materiali adesivi; oggi, durante la lettura di un recente lavoro, ho trovato una risposta non convenzionale per applicazioni particolari.

Un gruppo di ricercatori francesi (S. Rose *et al.*, *Nature*, 2014, **505**, 382) ha pubblicato l'uso di soluzioni di nanoparticelle (NPs) o nanomateriali come adesivi per materiali biologici e gelatinosi. Lascio a voi l'esame della trattazione fisica, che spiega come NPs possano effettivamente promuovere l'adesione di superfici fra loro non adesive; un numero di esempi in cui superfici gelatinose di poliaccrilammide e polidimetilacrilammide sono fra loro fatte aderire, anche molto fortemente, con l'aiuto essenziale di una sospensione di NPs a base di silice; altri esempi in cui la derivatizzazione di nanomateriali con gruppi funzionali (ad esempio sulfonati su nanocristalli di cellulosa) o composti chimici (ad esempio timina su nanotubi al carbonio) li rende capaci di fungere da adesivi dei nanoggetti altrimenti inerti. La mia attenzione è stata soprattutto catturata dall'adesione fra due "nastri" di fegato di vitello tagliati di fresco (dimensioni: 45mm x 18mm x 3mm) che non interagiscono fra loro in ambiente acquoso a pH 9, ma che aderiscono "semplicemente" spalmando su una delle superfici tagliate 60 μ l di una soluzione di NPs di silice TP-50, e premendo con un dito l'altra superficie su di essa per 30 secondi; il risultato è un materiale adesivo che resiste a varie manipolazioni biologiche.

Restando nello stesso ambito, vi segnalo l'uso di NPs biodegradabili a base di co-polimeri composti da acido lattico e glicolico (**1**, PLGA,

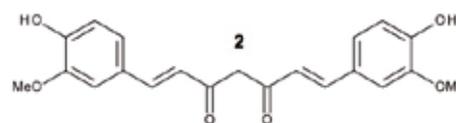
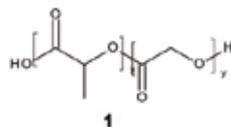


Fig. 1), in cui è incapsulata la curcumina (**2**, Cur). Quest'ultima è un polifenolo naturale dotato di un gran numero di proprietà biologiche interessanti; in particolare, Cur è altamente neuroprotettiva in vari saggi *in vitro* ed *in vivo*, anche se la sua quasi totale insolubilità in acqua e l'incapacità di penetrare attraverso la membrana ematoencefalica (BBB) ne limita il possibile utilizzo terapeutico. Un gruppo di ricercatori indiani (S.K. Tiwari *et al.*, *ACS Nano*, 2014, **8**, 76) hanno sintetizzato delle CurR-PLGA-NPs, che si solubilizzano in acqua monodispersandosi; che riescono a penetrare all'interno di cellule staminali neuronali (*neural stem cells*, NSC); che inducono la loro differenziazione *in vitro* anche a basso dosaggio, mentre non sono citotossiche - a differenza di Cur come tale in soluzione, che non ha effetti differenzianti su NSC a basso dosaggio e mostra citotossicità ad alto dosaggio; che riescono addirittura a penetrare la BBB di ratti, provvedendo poi a biodegradarsi lentamente, fornendo una *sustained release* cerebrale di Cur; che provocano gli stessi effetti *in vivo* di proliferazione di NSC, ma anche aumentano l'espressione di geni coinvolti nella neuro-differenziazione, e causano una serie di fenomeni molecolari che ad essa contribuiscono. Da notare in particolare l'efficacia a basso dosaggio in un modello di morbo di Alzheimer (AD) nel ratto causato da sovra-espressione di peptide amiloide.

Terminiamo con una citazione riguardante biomateriali, e precisamente idrogeli a base di alginato (**3**, Fig. 2) e contenenti percentuali

variabili di genipina (**4**) e chitosano (**5**). Dei ricercatori americani (C.A. McKay *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interf.*, 2014, **6**, 1424) hanno studiato la capacità di tali idrogeli di interagire con gli astrociti, cellule gliali di supporto necessarie per la rigenerazione assonale dopo eventi traumatici; di permettere la riduzione degli elevati, e di per sé neurotossici, livelli di Ca^{2+} causati da tali eventi traumatici in ambienti *in vitro* simulanti il fluido cerebrospinale (CSF); e di facilitare il *drug delivery* di composti chimici ad effetto terapeutico verso gli astrociti. Idrogeli compositi riescono ad ottenere ognuno di questi effetti, sequestrando il Ca^{2+} in eccesso dal mezzo di coltura ed al tempo stesso agendo da impalcatura (*scaffold*) molecolare sulla quale aderiscono gli astrociti, ad iniziare la rigenerazione assonale. Vi consiglio la lettura di questo lavoro, che in maniera molto rigorosa determina una SAR mirata ad identificare le migliori percentuali relative per alginato, chitosano e genipina in idrogeli che mostrino un potenziale terapeutico/rigenerativo importante, senza problemi di tossicità, per malattie traumatiche gravi quali la *spinal cord injury* (SCI).

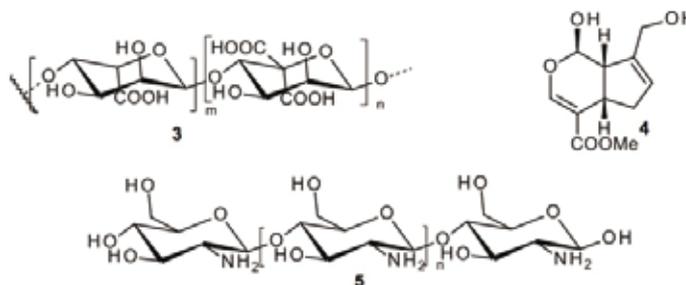


Fig. 2

PIERFAUSTO SENECI
DIPARTIMENTO DI CHIMICA ORGANICA
UNIVERSITÀ DI MILANO
PIERFAUSTO.SENECI@UNIMI.IT



SE VEDI QUALCOSA, DI' QUALCOSA (E FA' QUALCOSA)

Il 2014 sarà ricordato certamente per il V rapporto IPCC che è in corso di pubblicazione e che, saltando gli indugi, ci dice che certamente la responsabilità per il riscaldamento climatico è la nostra, dei gas serra che abbiamo immesso in atmosfera e ci chiede con urgenza di ridurre immediatamente la produzione per evitare di sfiorare quel limite di 2 °C di aumento della temperatura media che è considerato un po' il valore critico per evitare gli effetti più gravi nel futuro. Effetti ce ne saranno certamente. Effetti ce ne sono già. Luca Mercalli ha raccontato in un recente libro (L. Mercalli, A. Gorla, *Clima bene comune*, Bruno Mondadori Editore, 2013) la storia delle Isole Carteret, un atollo di Papua Nuova Guinea, in cui i cambiamenti climatici stanno costringendo la popolazione all'abbandono. Il futuro si prospetta duro da questo punto di vista se non si fa nulla. Per fare questo occorre modificare il nostro stile di vita: per esempio mangiare meno carne (http://www.clrtap-tfrn.org/webfm_send/555) oppure produrre energia in modo sostenibile. A questo riguardo in Italia il governo ha pensato ripetutamente di attingere al nucleare ma è stato sconfitto dal voto popolare, ha, è vero, investito, ma male, nelle rinnovabili tramite il CIP6, andato in gran parte altrove, poi con i provvedimenti di supporto a fotovoltaico ed eolico ha preso una strada più costosa ma decisamente più interessante che ci ha portato ad essere uno dei Paesi con maggiore investimento in rinnovabili. Nonostante questo l'Italia rischia di pagare alcune decine di milioni di euro di multa all'UE perché non è in grado di rispettare le normative del protocollo di Kyoto. Le cose non sono certamente semplici per vari motivi; prima di tutto l'impellenza della crisi economica che fa mettere l'accento sulla necessità di riprendere "il cammino della crescita" del PIL e questo si porterebbe appresso discutibili vantaggi per i disoccupati attuali, ma sicuri peggioramenti della situazione climatica ed ambientale. Non è compito di questa rivista dare ricette di tipo politico, ma certamente è compito di noi chimici fare la nostra parte come scienziati e

tecnici. E cosa dovremmo fare esattamente? I nostri colleghi degli altri settori, gli altri scienziati e tecnici e insegnanti del mondo ci indicano la strada.



Michael Mann

Che potrebbe essere riassunta nella semplice indicazione ripresa recentemente da Michael Mann, un famoso climatologo americano, dalle pagine del quotidiano *New York Times* dello scorso 17 gennaio (trovate la traduzione qui: www.climalteranti.it/2014/02/07/se-vedi-qualcosa-di-qualcosa/#more-3592): "Se vedi qualcosa, di' qualcosa"; si tratta in realtà di uno slogan coniato dal Ministero degli Interni USA per mobilitare i cittadini contro il terrorismo e la malavita. Mann lo riprende sottolineando alcuni aspetti ed adattandolo alla nuova situazione del cambiamento climatico: *Combattere per la verità scientifica e per un dibattito informato non è un atto di cui vergognarsi. Se da scienziati scegliamo di non impegnarci nel dibattito pubblico, lasciamo un vuoto che verrà riempito da chi difende i propri interessi a breve termine. Se non facciamo tutto il possibile per fondare il dibattito politico su una valutazione onesta dei rischi, la società la pagherà cara. Se stiamo zitti davanti ad un pericolo così grave, di fatto ci sottraiamo alla nostra responsabilità verso la società.*

Questa è una frase da incorniciare perché

non è valida, secondo me, solo nel caso specifico (i rischi del cambiamento climatico) ma in genere per tutta la scienza nei suoi rapporti con la società: i rischi geologici per esempio. Abbiamo avuto un esempio nella questione del terremoto de L'Aquila o in quella del terremoto emiliano, dove un recente rapporto (ICHESE, <https://docs.google.com/file/d/0B9BY5fBQaKIkSUtvQ1RCVUJQeWc/preview>) non esclude la responsabilità della ricerca petrolifera e dell'estrazione nell'area del terremoto. Ma gli esempi potrebbero allargarsi a macchia d'olio: le armi chimiche, problema rispetto al quale i chimici hanno dato l'esempio con l'OPCW che si è talmente ben impegnata da meritarsi il premio Nobel per la Pace.

Ma sono certo che chiunque di voi potrà trovare nel suo proprio contesto quotidiano esempi a iosa.

L'importante è che la smettiamo di rimanere chiusi nella nostra torre d'avorio, come si chiamava fino a qualche tempo fa, oppure peggio che ci rifiutiamo di prendere posizione, che ci nascondiamo dietro l'assunto che non è colpa nostra, la chimica è intrinsecamente buona e che poi gli uomini scelgono come usarla. Questo avviene già; i gruppi di interesse nella chimica sono molto potenti, alcune delle maggiori organizzazioni economiche mondiali sono basate sui processi della chimica: energia, concimi, esplosivi, farmaceutica, etc. Quanti problemi sono implicati in questi settori e nell'uso di tecnologie potentissime non per il bene comune ma per il solo interesse economico? e quante volte è successo che questo abbia prevalso sul bene comune?

Se vedete qualcosa, qualcosa di pericoloso, dite qualcosa o meglio fate qualcosa, rendetelo esplicito, con sincerità, non vi chiedo mica di prendere la mia posizione; ma prendetene una.

CLAUDIO DELLA VOLPE
UNITN, SCI, ASPO-ITALIA
CLAUDIO.DELLAVOLPE@UNITN.IT





FLYGT

a xylem brand

Mixer 4530 la nuova dimensione dell'efficienza

Deriva direttamente dai mixer Flygt a basso numero di giri di cui mantiene le caratteristiche di elevatissima efficienza grazie alla innovativa elica initalabile a sezione sottile. Rispetto ad un miscelatore compatto a trasmissione diretta, il risparmio energetico con il Mixer 4530 Flygt può essere superiore al 50%. Include tutte le innovazioni tecnologiche in tema di miscelazione ed offre la massima efficienza in vasche di trattamento di medie dimensioni, nei processi a fanghi attivi, in serbatoi di trattamento dei liquami e nei digestori. Questo nuovo prodotto si aggiunge alla vasta gamma di Mixer Flygt specifici per ogni tipo di miscelazione.

Xylem Water Solutions Italia s.r.l.

20020 Lainate (MI) Via G. Rossini, 1/A Tel. 02.90358.1 Fax 02.9019990
watersolutions.italia@xyleminc.com www.xylemwatersolutions.com/it

xylem
Let's Solve Water



RICERCA SCIENTIFICA E TECNOLOGICA. L'INCERTA ALLEANZA

S. CARRÀ

IL MULINO (COLLANA DELLA FONDAZIONE EDISON)

PAG. 176, BROSSURA, 13 EURO

La tecnologia, nata in modo anonimo nella preistoria, ha accompagnato l'evoluzione umana in un rapporto dialettico con la ricerca scientifica che ha prodotto grandi risultati, pur essendo talora contraddistinta da aspetti incerti e conflittuali. Rapporto che merita un approfondimento poiché spetta alla tecnologia l'incombenza di risolvere i problemi che affliggono oggi l'umanità, includenti la diminuzione delle risorse, le malattie endemiche, il degrado ambientale e i problemi della crisi economica che ha investito i Paesi occidentali.

Attualmente lo sviluppo delle tecnologie procede in sinergia con la ricerca scientifica attraverso un connubio che ha portato, in particolare nel secolo scorso, a risultati straordinari. L'autore del libro riporta la storia dello sviluppo delle tecnologie dal Settecento fino ai nostri giorni e del loro rapporto con la scienza, citando illustri scienziati e premi Nobel. All'inizio cita Vannevar Bush, consulente scientifico del presidente degli Stati Uniti che nel 1943 in un documento dal titolo "Scienza, la frontiera senza confini" affermava che per accelerare lo sviluppo economico fosse necessario investire in ricerca fondamentale, poiché le scoperte scientifiche hanno una grande ricaduta sulle tecnologie e sulla vita delle persone. Pertanto la loro applicazione, grazie alle tecnologie, ha contribuito in modo significativo ad attemperare le necessità umane. Le scoperte scientifiche sono guidate dalla curiosità, ma spesso offrono le informazioni per risolvere problemi applicativi. Pertanto è quanto mai opportuno agevolare le interazioni fra scienziati e tecnologi, malgrado spesso sia difficile individuare le linee e i temi delle ricerche che possano avere un'applicazione tecnologica.

La ricerca scientifica e la tecnologia in gran parte si sono sviluppate in maniera indipendente e in diversi casi la seconda ha preceduto la prima. Le scoperte scientifiche trovano spesso riscontro in modelli innaturali, che hanno dato origine a un dibattito di contenuto filosofico che si è protratto per molto tempo. Questo fatto è stato evidenziato da Richard Feynman, uno dei fondatori della meccanica quantistica, che scrisse: "Credo di potere con sicurezza affermare che nessuno comprende la meccanica quantistica".

Le finalità della tecnologia sono soprattutto volte alla fornitura di prodotti e dispositivi che servano a migliorare il comportamento dell'uomo, e meno alla curiosità, che costituisce il motore della scienza. In realtà il desiderio è quello di sfidare la natura per poter surrogare quanto ci offre.

Per rispondere a queste domande Carrà ripercorre lo sviluppo delle tecnologie ed il loro legame con la scienza, offrendo la storia di una delle più belle ed entusiasmanti avventure dell'uomo.

La tecnologia moderna ha avuto l'esordio con la scoperta della macchina a vapore agli inizi del Settecento grazie all'invenzione da parte del matematico e fisico Daniel Papin del primo motore a vapore funzionante con il moto alternativo di un pistone. Questo motore fu perfezionato da Thomas Newcomen che costruì il primo motore termico, modificato successivamente dall'ingegnere scozzese James Watt nella metà del Settecento con l'aggiunta di una camera di condensazione separata. Il primo concreto contributo scientifico avvenne con Sadi Carnot che nel 1824 scoprì il secondo principio della termodinamica.

I successi seguenti sono noti: in particolare meritano una menzione i due italiani Eugenio Barsanti e Felice Matteucci che brevettarono nel 1853 un motore a combustione interna, e l'ingegnere tedesco Rudolph Diesel che, alla fine dell'Ottocento, brevettò un motore nel quale l'accensione avveniva per aumento della pressione. La scienza ritornò a dare il suo contributo prima con William Thomson (Lord Kelvin) che partendo dagli studi di Carnot tenne a battesimo una nuova scienza, la Termodinamica, e introdusse il concetto di rendimento termico per calcolare l'efficacia di una macchina a vapore, e poi nel 1864 con Rudolf Clausius, professore a Zurigo, che formulò in maniera definitiva il secondo principio della termodinamica, introducendo il concetto di entropia. Lo sviluppo della macchina a vapore è un esempio in cui la tecnologia ha preceduto la scienza. La chimica industriale esordì anch'essa con un taglio tecnologico dovuto a Friedrich Boettger, che ebbe l'incarico dal principe di Sassonia di trasformare dei minerali comuni in oro, ma riuscì a produrre solo dell'ottima porcellana che gli permise di costruire una fiorente industria. Tuttavia il debutto ufficiale della chimica ha le stimmate della scienza poiché risale alla fine del Settecento, quando John Dalton ipotizzò che la materia fosse costituita da particelle microscopiche, chiamate atomi, e dalla loro aggregazione. Successivamente Antoine Lavoisier e Jacob Berzelius posero le basi per la trasformazione della materia, per arrivare a Stanislao Cannizzaro che chiari nel 1865 il rapporto fra atomi e molecole. A valle di questi scienziati ci sono due illustri tecnologi, Justus von Liebig, che mise a punto i primi fertilizzanti, e Fritz Haber che, all'inizio del Novecento,



mise a punto la sintesi dell'ammoniaca. Pertanto lo sviluppo della chimica è articolato su una piena sinergia fra scienza e tecnologia.

La scoperta dell'aviazione moderna nasce all'inizio del Novecento con i fratelli Wright, che misero a punto il primo aereo con motore a combustione interna, mentre i fondamenti della fluidodinamica, che costituiscono la base teorica del volo, si possono fare risalire a Daniel Bernoulli, che nel 1738 formulò la descrizione matematica del moto di un fluido in un condotto. In realtà la formalizzazione della dinamica dei fluidi, che si riconduce alle ipotesi di Archimede, è dovuta ad Eulero, che nel 1755 descrisse con linguaggio matematico il moto di un fluido, ed agli ingegneri Louis Navier, francese, e George Stokes, inglese, che completarono l'equazione di Eulero introducendo gli effetti della resistenza interna, ovvero la viscosità, per arrivare infine al professore tedesco Ludwig Prandtl che nel 1905 introdusse il concetto di strato limite. Nel settore del volo si può dunque dire che tecnologia e scienza che hanno operato in sinergia.

L'inizio dell'elettromagnetismo si può fare risalire agli scienziati, in particolare Michael Faraday, André Marie Ampere e Christian Orsted, che individuarono l'esistenza di un campo elettrico e di un campo magnetico. Spetta a James Clerk Maxwell, professore a Cambridge, il merito di avere espresso in forma matematica tutti i lavori precedenti. La teoria di Maxwell ebbe la conferma sperimentale nel 1886 da parte di Heinrich Hertz, che riuscì a generare in laboratorio onde elettromagnetiche compatibili con la teoria di Maxwell, che possono essere chiamate luce artificiale. Spetta, invece, a Guglielmo Marconi, che era sostanzialmente un dilettante, la prima applicazione tecnologica della teoria dell'elettromagnetismo di Maxwell con la scoperta del telefono senza fili, scoperta per la quale gli fu assegnato il premio Nobel per la Fisica.

Nel ventesimo secolo scienza e tecnologia hanno proceduto insieme sotto l'etichetta R&D (Ricerca e Sviluppo). La chimica industriale si sviluppò con il largo utilizzo di processi catalitici che dalla sintesi dell'ammoniaca avevano generato quella di metanolo da gas di sintesi. Recentemente la chimica fondamentale si è rinnovata grazie al contributo della meccanica quantistica che ha reso disponibili metodi di calcolo in grado di simulare con ragionevole accuratezza i risultati sperimentali, agevolando, pertanto, la messa a punto di processi

industriali. Quindi l'industria chimica, ormai proiettata verso il gigantismo, si trovò in possesso di metodi di progettazione sempre più complicati e accurati per evitare costose e lunghe sperimentazioni. Così, grazie al connubio fra meccanica quantistica e calcolo elettronico, i chimici ebbero a disposizione efficaci metodi di calcolo per lo sviluppo di tutti i suoi settori. Nello stesso periodo si sono sviluppate le nanotecnologie, con molteplici ricadute in settori industriali: nei trasporti (con la messa a punto di materiali più leggeri e più sicuri), nella farmaceutica, nella chimica di sintesi, nell'elettronica e nella comunicazione, nella cura dell'ambiente (materiali per il filtraggio e sensori). La trasformazione della biologia in biotecnologia ha inoltre permesso di sintetizzare prodotti chimici, farmaceutici e fitofarmaci dando il più grande contributo alla scoperta di nuovi farmaci.

Senza altro si può affermare che nel ventesimo secolo le innovazioni tecnologiche in gran parte derivarono dallo sviluppo della scienza: le comunicazioni dalla teoria dell'elettromagnetismo, i laser dall'ottica quantistica, la tecnologia chimica dalla catalisi e dalla cinetica, i transistor dalla teoria della semiconducibilità, l'energia nucleare dalla teoria delle reazioni a catena, la biotecnologia e la bioinformatica dalle scienze della vita.

Nonostante questi successi la fine del secolo è caratterizzata da un diffuso scetticismo, alimentato dai media e dalla letteratura, nei riguardi della scienza per il timore di non saper controllare l'uso improprio delle scoperte scientifiche. Esempi emblematici di questo scetticismo sono il film "Il dottor Stranamore" di Stanley Kubrik ed il libro di Alberto Moravia "Il diavolo non può salvare il mondo".

Recentemente è affiorata la preoccupazione per i cambiamenti climatici dovuti all'effetto serra, provocato dalle attività umane.

La fine del secolo è caratterizzata dalla perdita del predominio della fisica nelle scienze, che tende ad essere avvicinata dalla biologia. Le direzioni emergenti sono l'utilizzo di modelli per la simulazione dei comportamenti sociali mutuati dalla fisica statistica, la scienza dei materiali, l'informatica e le comunicazioni, le biotecnologie e le nanotecnologie. Significativo è il connubio della tecnologia con l'estetica, che trova riscontro nella costruzione di modelli automobilistici sempre più accattivanti, e nell'elaborazione elettronica della trasmissione e rappresentazioni di immagini.

Nonostante all'inizio del volume venga citato il premio Nobel per la Chimica del 1962 Sir John Kendrew, quando affermava che gli scienziati non possono prevedere il futuro, il libro si conclude azzardando previsioni sul futuro della scienza. Nel campo della fisica sembrerebbe che la scoperta del bosone di Higgs costituisca l'atto conclusivo di un'avventura, quella delle particelle elementari. Viceversa lascia ancora aperti grossi problemi, primo fra tutti quello di unificare la meccanica quantistica con la gravità: si tratta di un'autentica sfida per il futuro, poiché la teoria delle stringhe non ha ancora trovato un adeguato riscontro con l'esperienza. Un'altra grande prospettiva riguarda lo sviluppo dei metodi di calcolo e di simulazione. Un obiettivo ambizioso è la messa a punto di calcolatori quantistici, con capacità praticamente illimitate, ma difficili da realizzare, per la difficoltà di mantenere un sistema isolato da interazioni con l'ambiente esterno che distrugge l'*entanglement* fra le particelle in gioco (fotoni, elettroni). Un nuovo settore in fase di sviluppo è quello dell'ingegneria metabolica, nel cui ambito si modificano i genomi di batteri procarioti rendendoli in grado di conferire alla cellula un particolare comportamento nella sintesi di determinati composti. Una sfida è quella di modificare opportunamente il ciclo metabolico dello stadio *dark* della fotosintesi per riciclare direttamente la CO₂.

Per quanto riguarda il problema della diminuzione delle risorse, soprattutto dei carburanti che coprono l'85% del fabbisogno di energia, la situazione è meno drammatica di quanto si credesse. Le riserve di carbone hanno una durata di 300 anni, del gas naturale di 150 anni e il temuto picco del petrolio, ossia il consumo del 50% delle riserve, continua ad allontanarsi grazie alla scoperta di nuovi giacimenti e al miglioramento dei processi di estrazione.

Per quanto riguarda le emissioni di CO₂, pur essendo aumentate in questi ultimi anni, la loro rilevanza sui cambiamenti climatici risulta ancora incerta, tale comunque da non limitare gli studi sulla sua evoluzione in modo da poter elaborare opportune strategie, che permettano di eluderne gli eventuali pericoli, basate comunque sulle tecnologie.

In conclusione Sergio Carrà, dopo avere preso atto che il livello tecnologico è correlato a quello del benessere, sottolinea che le istituzioni dovrebbero impegnarsi maggiormente per promuovere la sinergia fra ricerca pura e ricer-





ca applicata, consapevoli che quest'approccio costituisce una componente fondamentale della nostra cultura. La tecnologia nel prossimo futuro deve affrontare i difficili problemi riguardanti le risorse, la salute e il degrado ambientale. Per risolvere questi spinosi, e per certi aspetti angoscianti, problemi è necessario che si crei un quadro istituzionale in grado di promuovere scelte sociali ed economiche che, nell'attuale panorama globalizzato, per-

mettano di sfuggire al declinante destino finale che ha accompagnato nella storia l'evoluzione delle grandi civiltà.

Perché allora non sfidare il prof. Carrà ad offrire in un prossimo volume un approfondimento su come questi aspetti si possano integrare con quelli affrontati in questa stimolante opera?

FERRUCCIO TRIFIRÒ

La riconversione di tecnologie tradizionali in moderni processi eco-compatibili, che impieghino fonti energetiche alternative, ben si colloca in uno sviluppo sostenibile. In tale scenario, la sintesi di nuovi catalizzatori e lo sviluppo di processi catalitici innovativi svolgono un ruolo fondamentale per la produzione di combustibili e prodotti chimici utilizzando le diverse biomasse.

Nonostante numerosi libri siano già stati pubblicati su tematiche riguardanti la "chimica verde", in grado di adottare processi e materie prime a ridotto impatto ambientale, sono ancora relativamente pochi i testi che considerano le effettive potenzialità della catalisi nella valorizzazione delle biomasse e dei suoi prodotti di conversione. Questo libro affronta, invece, esaurientemente il ruolo della catalisi nella produzione di biocombustibili e di prodotti chimici. Infatti, nonostante il testo riporti diversi aspetti tecnici ed economici legati alla produzione di biomasse e alla loro conversione, numerosi capitoli sono dedicati allo stato dell'arte di catalizzatori e processi catalitici per la produzione di bio-combustibili e prodotti chimici da biomasse. In particolare, sono considerati sia i meccanismi di reazione coinvolti nei vari processi catalitici, sia le diverse relazioni tra l'attività catalitica e le proprietà chimico-fisiche dei catalizzatori. Inoltre, si affrontano temi riguardanti lo scale-up di nuovi processi catalitici.

Nonostante il libro sviluppi maggiormente aspetti legati alla conversione delle biomasse di tipo lignocellulosico, esso comprende anche due capitoli riguardanti la conversione catalitica di grassi e oli vegetali in combustibili e la produzione di biodiesel con catalizzatori eterogenei. Inoltre, sono riportati diversi altri processi d'interesse industriale, tra cui la pirolisi catalitica e la sintesi di Fischer-Tropsch.

Gli ultimi capitoli del libro sono invece dedicati alla produzione dell'idrogeno da bio-oli, mediante il reforming catalitico con vapore acqueo, e ai processi fotocatalitici per la produzione di idrogeno e la conversione di anidride carbonica in combustibili e prodotti chimici.

In sintesi, questo libro può essere un valido riferimento per studenti universitari (PhD e post-doc), ricercatori ed esperti nell'industria che operano nel settore della valorizzazione catalitica delle biomasse, fornendo una vasta panoramica sui recenti sviluppi nel settore.

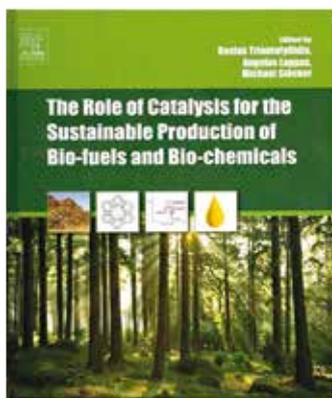
MARCO PIUMETTI

THE ROLE OF CATALYSIS FOR THE SUSTAINABLE PRODUCTION OF BIO-FUELS AND BIO-CHEMICALS

K. TRIANTAFYLIDIS, A. LAPPAS,
M. STÖCKER (EDS.)

ELSEVIER

PAG. 608, RILEGATO, 54 EURO (DISP.
ANCHE IN EBOOK)



Negli ultimi vent'anni la ricerca e lo sviluppo tecnologico nel settore dei biocombustibili e della bioenergia sono stati tra i principali obiettivi dell'università e dell'industria. La necessità di sostituire i combustibili tradizionali con dei biocombustibili (es. alcoli da biomasse, oli vegetali, biogas da materia organica, residui e pellets del legno, ecc.) è dipesa principalmente da politiche di controllo ambientale con strategie precise per prevenire l'inquinamento e proteggere la salute umana.

D'altra parte, da anni l'Unione Europea affronta questioni energetiche e ambientali sia sotto il profilo della sostenibilità e dell'emissione di gas serra sia dal punto di vista della sicurezza degli approvvigionamenti e della dipendenza energetica.



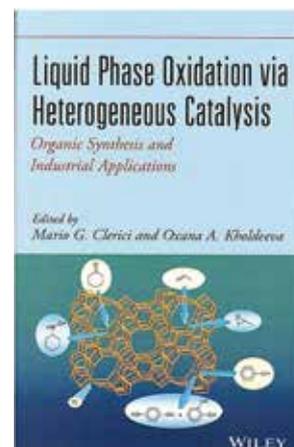


LIQUID PHASE OXIDATION VIA HETEROGENEOUS CATALYSIS: ORGANIC SYNTHESIS AND INDUSTRIAL APPLICATIONS

A CURA DI M.G. CLERICI, O.A. KHOLDEEVA

WILEY

PAG. 546, RILEGATO, 120 EURO (DISP. ANCHE IN EBOOK)



È alquanto raro trovare, negli ultimi anni, un libro specialistico nel campo della catalisi eterogenea che presenti, in modo equilibrato e obiettivo, tanto gli aspetti fondamentali a livello di ricerca di base, quanto le potenzialità o gli svantaggi di un'applicazione industriale su scala produttiva per una determinata classe di catalizzatori. Spesso, infatti, questo genere di testi sono curati da esperti di estrazione puramente accademica, con pochi o saltuari contatti con le realtà dello sviluppo precompetitivo industriale, che raccolgono prevalentemente contributi da autori del mondo della ricerca pura, talvolta con una visione parziale e limitata dei problemi legati alla scala commerciale. Ne risultano perciò libri che differiscono ben poco dalle rassegne, più o meno estese, che si possono facilmente trovare nella letteratura scientifica e nelle riviste di quotidiana consultazione. Non è infrequente, inoltre, che tali libri si riducano ad essere disomogenee raccolte di articoli monotematici, redatti sì da grandi esperti, ciascuno nel proprio campo, ma senza un vero e proprio piano dell'opera organico.

Questo libro, al contrario, rappresenta uno degli esempi più felici tra i testi pubblicati nel 2013, poiché riunisce sotto un unico titolo e in modo organizzato non solo una serie di contributi presentati da alcuni dei gruppi di ricerca più affermati a livello internazionale nel campo delle ossidazioni catalitiche in fase eterogenea, ma anche un corredo di approfondimenti tematici con esempi di applicazioni industriali di maggior successo, scritti proprio dai ricercatori industriali che hanno partecipato in prima persona allo sviluppo dei processi produttivi su scala commerciale. Il piano dell'opera stesso segue una logica ben organizzata e graduale, passando dalla descrizione degli ossidanti, alla sintesi dei catalizzatori solidi di ossidazio-

ne, alla caratterizzazione e all'impiego dei catalizzatori per le sintesi organiche industriali; grazie a ciò, sebbene il volume sia stato redatto a più mani, non si avvertono bruschi cambi di stile o di leggibilità passando da una sezione all'altra.

Entrando nel dettaglio, il testo pone la dovuta attenzione a tutte le fasi che portano alla scelta, allo sviluppo e alla messa a punto di una reazione di ossidazione selettiva catalizzata da sistemi eterogenei. Anzitutto, gli ossidanti presi in considerazione nel testo sono esclusivamente ossigeno molecolare, aria, idroperossidi organici e, soprattutto, perossido di idrogeno; altri ossidanti di maggior impatto ambientale o economico non sono stati riportati, perché ritenuti non adeguati ad un modo di "fare sintesi organica industriale" nel XXI secolo. Segue un'ampia sezione su sintesi, caratterizzazione e impiego di setacci molecolari come catalizzatori: zeoliti, zeotipi (tra cui non poteva mancare l'impareggiabile titaniosilicite 1, TS-1), metallo-alluminofosfati porosi e metallosilicati mesoporosi sono senza dubbio i sistemi su cui la ricerca di base internazionale ha riversato le maggiori aspettative. I sistemi catalitici supportati, come i metalli in basso stato di ossidazione (in primo luogo, l'oro nanodisperso), i polioossometallati e i complessi metallici, tutti supportati e impiegati in reazioni di ossidazione selettiva in fase liquida, occupano la seconda sezione del testo.

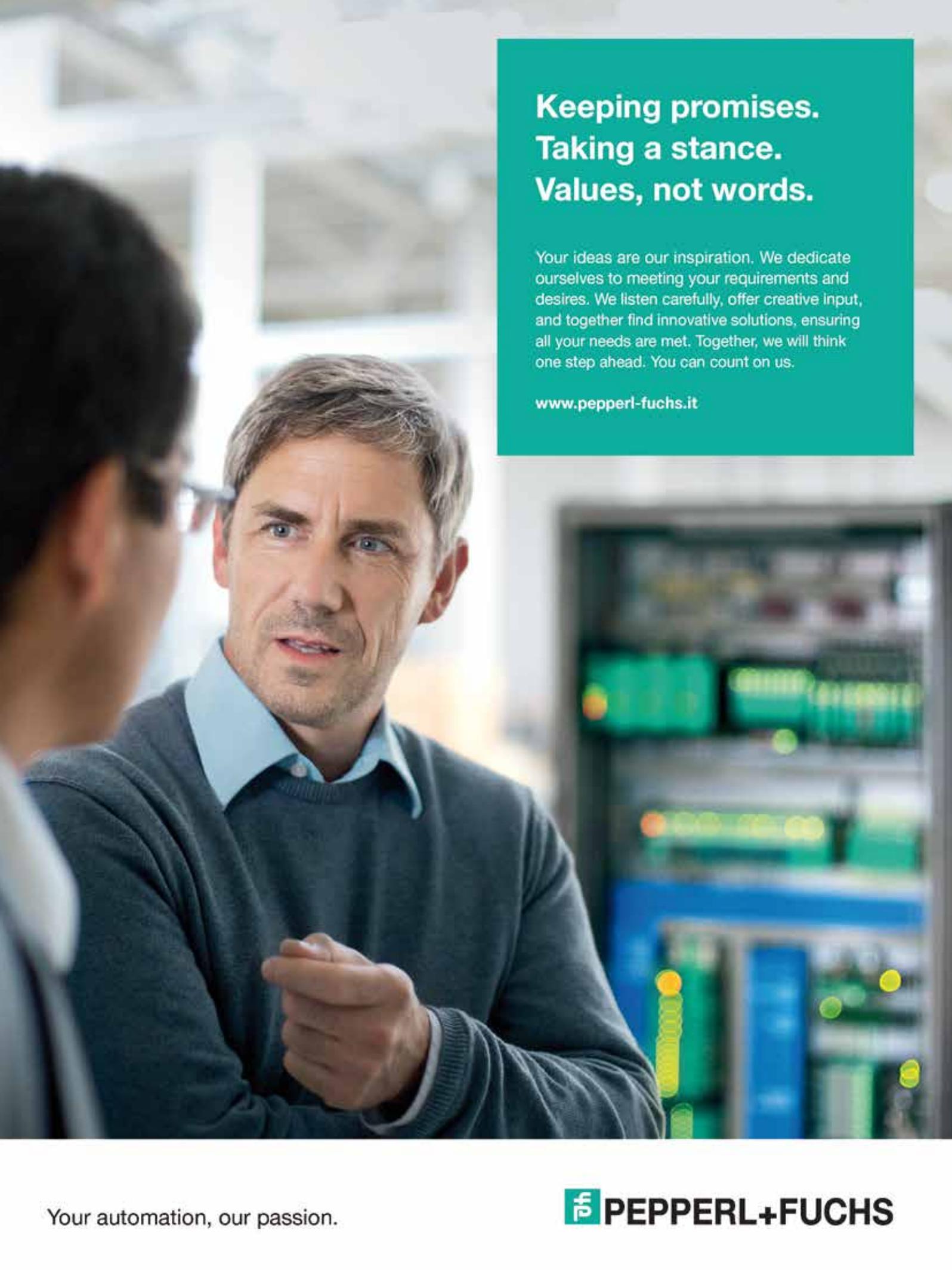
La terza sezione è invece dedicata alle recenti tendenze che impiegano le strutture porose metallorganiche (*metal-organic frameworks*, MOF) e i fotocatalizzatori eterogenei, in particolare a base di diossido di titanio o polioossotungstati, come sistemi innovativi per un'ossidazione maggiormente sostenibile, anche sfruttando ossigeno molecolare come ossidante diretto.

La sezione finale, forse la più interessante del libro, perché più ricca di informazioni e di dati difficilmente recuperabili della letteratura scientifica convenzionale, si concentra sulle applicazioni industriali di maggior successo, tra cui la produzione di catecolo e idrochinone da fenolo, il processo di ammassimazione per la manifattura del nylon e la produzione di ossido di propilene con idroperossidi o acqua ossigenata. Anche in questa parte, la "gloria italiana" della TS-1 ha trovato un ruolo di primissimo piano. In diversi capitoli, ampie tabelle comparative, che riportano in un'unica riga, in modo sinottico, tipo di catalizzatore, proprietà chimico-fisiche, condizioni di reazione e prestazioni catalitiche, consentono una facile e utile comparazione di un solido rispetto all'altro, guidando il lettore verso la scelta più adeguata in funzione dell'impiego desiderato. Inoltre, al termine del volume, un capitolo sugli aspetti di ingegneria chimica e di reattoristica legati ai processi di ossidazione in fase liquida rappresenta un valido aiuto per il ricercatore concentrato sul passaggio di scala dalle condizioni di laboratorio al processo produttivo.

Questo libro può dunque essere uno strumento utile sia per il ricercatore esperto nel settore che voglia disporre di un testo cui fare costante e rapido riferimento, sia per tutti coloro che, già con una buona esperienza in altri campi della catalisi eterogenea, vogliono cimentarsi per la prima volta su questi temi, prendendo spunto da un volume in cui siano riassunti e raccolti gli aspetti e i risultati più rilevanti e aggiornati (i riferimenti coprono infatti la letteratura fino a tutto il 2012) nell'ambito delle ossidazioni selettive sostenibili.

MATTEO GUIDOTTI



A man with short, light brown hair, wearing a grey sweater over a light blue collared shirt, is looking intently at another man whose back is to the camera. They are in a server room with racks of equipment and glowing green lights in the background.

**Keeping promises.
Taking a stance.
Values, not words.**

Your ideas are our inspiration. We dedicate ourselves to meeting your requirements and desires. We listen carefully, offer creative input, and together find innovative solutions, ensuring all your needs are met. Together, we will think one step ahead. You can count on us.

www.pepperl-fuchs.it

Your automation, our passion.

 **PEPPERL+FUCHS**

You are ready

Building on the best of two industry-leading capabilities, our **new LC/MS systems** identify, quantify and confirm compounds in the most demanding samples. Whether unraveling protein structures, characterizing posttranslational modifications or targeting biomarkers, we provide new possibilities to help move your science and productivity forward. As you drive discovery and face new unknowns, our advanced systems and software provide unprecedented confidence in the final result. Whatever challenges arise in the future, you'll be ready.

for the toughest analytical challenges

• see our **line up** at thermoscientific.com/massspectrometry



Orbitrap Fusion LC-MS system
Unmatched analytical performance



TSQ Quantiva triple-stage LC-MS system
Extreme quantitative performance



Orbitrap Elite hybrid LC-MS system
Gold standard for accurate mass and now to 240,000 resolution



Innovative software
Rapid method-building with drag-and-drop interface

© 2011 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.