

ANNO XCVI N° 5/6 - SETTEMBRE/DICEMBRE 2014



La Chimica e l'Industria



Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

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

L'ESSENZIALE È INVISIBILE AGLI OCCHI

LE NUOVE FRONTIERE NELL'OSSERVAZIONE
DEI NANOMATERIALI E LA LORO APPLICAZIONE
IN AMBITO ENERGETICO



EDITO DA
CONSIGLIO NAZIONALE DEI CHIMICI

**Per noi la qualità
è da sempre
il migliore
degli investimenti.**

SERIE ST100

MISURATORI MASSICI TERMICI IN LINEA E AD INSERZIONE

- Inserzione ed estrazione con linee in esercizio
- Temperature da -73° a + 454°C
- Perdite di carico trascurabili
- Nessuna parte in movimento
- Idonei per gas sporchi e umidi
- Programmazione da tastiera o USB
- Un'uscita ad impulsi per totalizzazione e tre analogiche 4-20 mA per portata e temperatura
- Certificazioni ATEX antideflagrante, RTN, GOST-R, FM, FMc, IECEx, NEPSI, SIL, CPA, Inmetro
- Protocolli HART, FIELDBUS, PROFIBUS e MODBUS.

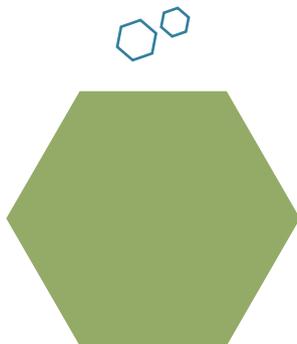


LIVELLO - PORTATA - PRESSIONE - TEMPERATURA
Leader di mercato nella vendita in esclusiva
di strumentazione di misura per il controllo dei fluidi.

Precision Fluid Controls s.r.l. - Via G. Watt 37 - 20143 Milano
t +39 02 8915 9270 - www.precisionfluid.it

Qualità in evoluzione.





L'INDUSTRIA CHIMICA IN PARLAMENTO PER SPIEGARE LO SVILUPPO SOSTENIBILE

Il 21 ottobre si è tenuto per la prima volta un convegno, presso la sala "Aldo Moro" della Camera dei Deputati, per presentare i risultati del 20° Rapporto del Programma Responsible Care, il programma volontario mondiale sulla sostenibilità dell'industria chimica. Il programma si pone l'obiettivo, nell'ottica del miglioramento continuo, di aumentare la sicurezza dei prodotti e dei processi chimici, diminuire il loro l'impatto ambientale nonché i possibili effetti negativi sulla salute degli addetti e dei cittadini. Le industrie chimiche italiane che hanno sottoscritto questo programma sono 168, cioè oltre il 60% del fatturato annuo generato dall'industria chimica italiana e circa il 55% della forza lavoro complessiva dell'industria chimica; in termini di emissione di gas serra rappresentano circa l'80% delle emissioni di anidride carbonica.

Al convegno organizzato da Federchimica erano presenti il Ministro dell'Ambiente On. G.L. Galletti, il presidente della Commissione Ambiente della Camera On. E. Realacci e il segretario dell'ufficio di presidenza della Camera On. R. Vignali. Il Convegno è stato moderato da C. Franco, amministratore delegato di Endura SpA e presidente del Programma Responsible Care per l'Italia. Ci sono stati, fra gli altri, interventi, del Cav. C. Puccioni, presidente di Federchimica, e S. Treichler, direttore generale di Federchimica. Le imprese che aderiscono al programma sono impegnate ad ottimizzare le risorse, quindi ad evitare sprechi di materie prime, a minimizzare la produzione di rifiuti, garantendone un loro corretto smaltimento, e a migliorare l'impatto ambientale e sulla salute delle persone delle loro produzioni, controllando le emissioni fuggitive e quelle



convogliate. Per realizzare questi obiettivi le aziende si sono impegnate nella ricerca nelle aree di sicurezza, salute e ambiente, settori ai quali hanno destinato il 2% del loro fatturato. Le priorità del programma Responsible Care sono tutelare sicurezza e salute dei dipendenti, aumentare la sicurezza dei processi diminuendone i rischi, garantire la protezione dell'ambiente controllando le emissioni gassose, liquide ed i rifiuti solidi, realizzare una gestione sostenibile dei loro prodotti in tutto loro ciclo di vita (*product stewardship*), utilizzare una logistica sostenibile, in particolare curando la sicurezza nel trasporto e nella distribuzione dei prodotti chimici, e comunicare e dialogare con tutti gli *stakeholders* della società per fare conoscere meglio l'industria chimica ed i progressi fatti negli ultimi anni in termini di sostenibilità.

Al convegno sono stati presentati i dati ottenuti da tutta l'industria chimica nei diversi settori prioritari ed è opportuno sottolineare che le industrie che hanno firmato il programma Responsible Care hanno valori migliori della media di tutta l'industria chimica. Questa, insieme all'industria farmaceutica, rispetto a tutte le attività industriali del nostro Paese, è il settore con il minore numero di incidenti denunciati per milioni di ore lavorate, seconda solo alla petrolifera. Inoltre è il settore industriale manifatturiero con il minore numero di malattie professionali per ore lavorate. Rispetto al 1980 l'industria chimica ha ridotto i propri consumi energetici del 38,2%, grazie ad un aumento dell'efficienza energetica, superando l'obiettivo del 20% fissato dall'Europa per il 2020. L'industria chimica ha ridotto le emissioni di gas serra (CO_2 e N_2O) del 68% rispetto al 1980, quando gli obiettivi dell'Europa per il 2020 erano del 20%, risultati realizzati sia migliorando l'efficienza energetica sia cambiando il tipo di combustibile (utilizzo del gas naturale). Sono state ridotte le emissioni di gas tossici rispetto al 1989, in particolare NO_x dell'89% e SO_x del 90%, e sono stati ridotti gli scarti idrici del 65% rispetto al 1990. L'utilizzo dell'acqua nei processi di raffreddamento è stata per il 75% acqua marina e solo per il 25% acqua di fiumi, quindi l'utilizzo di acqua di acquedotti e potabile è stato molto ridotto. Il Programma Responsible Care, nel suo genere, tra i vari settori industriali, è la garanzia che il rispetto dell'ambiente, della salute e della sicurezza avvenga contestualmente allo sviluppo economico per fornire armonicamente le risorse per creare lavoro, benessere e risorse e per finanziare l'innovazione.

EMEA Process Engineering FORUM

Roma, 11-12 Marzo 2015

Next generation software solutions for engineering and operations.

Come migliorare le performance e l'utilizzo degli asset d'impianto attraverso la simulazione, l'ottimizzazione, il controllo ed il training degli operatori?

Come affrontare le nuove sfide dell'industria di processo?

Scopri le novità di prodotto, assisti alle presentazioni dei più importanti rappresentanti di settore ed interagisci con i nostri esperti da tutto il mondo.

Unisciti a Schneider Electric
per l'EMEA Process Engineering Forum 2015!

Per maggiori informazioni www.iom.invensys.it

SimSci[™]
by Schneider Electric



Ferruccio Trifirò (vice-direttore)
Anna Simonini (segreteria di redazione)
Alessandro Abboto - Nicola Cardellicchio
Martino di Serio - Daniele Donati - Matteo Guidotti
Oreste Piccolo - Giuseppe Sant'Unione
Marco Taddia - Paolo Zanirato - Fiorenza Viani

Alberto Albinati - Angela Agostiano
Luigi Ambrosio - Roberto Ballini
Vincenzo Barone - Luigi Campanella
Girolamo Cirrincione - Silvia Colombo
Salvatore Coluccia - Carlo Giavarini
Gianluca Giorgi - Roberto Gobetto
Benedetta Mennucci - Marco Musiani
Giuseppe Palleschi - Fabrizio Passarini
Michele Pavone - Roberto Purrello
Raffaele Riccio - Silvana Saiello - Giorgio Strukul
Ferruccio Trifirò (vice-direttore)
Armando Zingales (Direttore)

Sergio Carrà
Alberto Girelli
Italo Pasquon

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

Segni e Suoni srl
info@segniesuoni.it

Grafica Ripoli snc

AGICOM srl

SOMMARIO



SCIENCE

FRIDAY, SEPTEMBER 27, 1912

THE PHOTOCHEMISTRY OF THE FUTURE
Modern civilization is the daughter
coal, for this offers to mankind the solar
energy in its most concentrated form; this
is, in a form in which it has been accumu-
lated in a long series of centuries. No
modern man uses it with increasing vigor
and thoughtless prodigality for the ex-



1. EDITORIALE

**L'INDUSTRIA CHIMICA IN PARLAMENTO
PER SPIEGARE LO SVILUPPO
SOSTENIBILE**
Ferruccio Trifirò

4. OPINIONI

**LA CHIMICA E L'INDUSTRIA, CHEMISTRY
WORLD E AUTOREVOLEZZA**

5. CHIMICA &... NOBEL

**IL NOBEL PER LA CHIMICA ALLA
SUPER-RISOLUZIONE IN MICROSCOPIA**
Roberto Righini

8. NANOTECNOLOGIE

**CARBON NANOMATERIALS FOR A CLEAN
ENERGY AND CHEMICAL PRODUCTION**
Siglinda Perathoner - Gabriele Centi

15. ENERGIA

**ENERGIA: RISORSE, OFFERTA,
DOMANDA, LIMITI MATERIALI
E CONFINI PLANETARI**
Vincenzo Balzani - Margherita Venturi
Nicola Armaroli

24. DALLA CARBOCHIMICA ALLA FOTOCHEMICA: LE PREVISIONI DI CIAMICIAN

Robert K. Grasselli - Ferruccio Trifirò

34. AMBIENTE

**DENO_x PLANTS: SAFETY
IN UNLOADING AND STORAGE
OF AQUEOUS AMMONIA**
Roberto Lauri

40. NEUTRALIZZAZIONE DEGLI SCARICHI ALCALINI DA CANTIERE CON CO₂

Antonio Vercellesi - Franco Manzoni

44. RICERCA

**PATTERNING OF GRAPHENE
ELECTRODES BY UNCONVENTIONAL
LITHOGRAPHY**
Zahra Hemmatian - Massimiliano Cavallini

46. PHENOTYPIC HITS IN ANTI-*TRYPANOSOMA* DRUG DISCOVERY

Federica Prati - Maria Laura Bolognesi

48. AN INNOVATIVE APPROACH FOR THE PHYTOCHEMICAL ANALYSIS OF BIOACTIVE COMPOUNDS IN *HUMULUS LUPULUS* L.

Francesco Pio Prencipe - Federica Pellati
Virginia Brighenti - Stefania Benvenuti
Renato Bruni

51. LACTATE AND GLUCOSE BIOSENSORS FOR SCANNING ELECTROCHEMICAL MICROSCOPY

Alice Soldà - Pier Giuseppe Pelicci
Marco Giorgio - Francesco Paolucci
Stefania Rapino

54. CHIRAL POLYTHIOPHENES

Francesco Tassinari

56. DESIGN AND SYNTHESIS OF $\alpha_V\beta_3$ AND $\alpha_5\beta_1$ INTEGRIN LIGANDS AS DELIVERY SYSTEMS FOR FLUORESCENT MOLECULES

Alessandra Tolomelli - Luca Gentilucci
Angelo Viola - Samantha Deianira Dattoli
Monica Baiula - Santi Spampinato
Katja Petkau-Milroy - Luc Brunsveld

60. PAGINE DI STORIA

STAS, CHIMICO REALISTA
Marco Taddia

62. TECNOLOGIE INNOVATIVE

STAS, CHIMICO REALISTA
Pierfausto Seneci

63. LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

SCIENZA E DEMOCRAZIA
Claudio della Volpe

64. RECENSIONI

ENERGIA, RISORSE, AMBIENTE
Marco Taddia

La Chimica e l'Industria è online:

www.soc.chim.it

(solo per gli associati e abbonati)

La quota di iscrizione dei singoli iscritti è comprensiva
del costo e delle spese di spedizione
della rivista in misura pari al 5%.
Una copia: € 8,00. Abbonamento annuo (6 numeri):
Italia € 40,00. Estero: € 80,00

LA CHIMICA E L'INDUSTRIA, CHEMISTRY WORLD E AUTOREVOLEZZA



Dall'articolo del collega Claudio Della Volpe, a pag. 64 del numero 4/2014 de *La Chimica e l'Industria*, leggiamo del confronto tra la rivista divulgativa e generale della Royal Society of Chemistry, *Chemistry World* e l'organo di stampa ufficiale della Società Chimica Italiana. Come l'Autore ricorda, il paragone è un po' difficile, perché alle spalle vi sono due società scientifiche con una massa critica ben diversa: circa 49 mila associati per la RSC, contro poco più di 3 mila per la SCI; inoltre il fatto stesso che la testata *Chemistry World* venga, ovviamente, redatta in inglese fa sì che i lettori siano sparsi un po' in tutto il mondo e che possa raggiungere un'opinione pubblica senz'altro più vasta rispetto a *La Chimica e l'Industria*.

Quando però il paragone si sposta nell'ambito dell'autorevolezza, l'Autore asserisce, relativamente alla nostra rivista, che "non si può nascondere la polvere sotto il tappeto, insomma, e pretendere poi l'autorevolezza". Tale affermazione suona oltremodo pesante e da questa il Comitato di Redazione prende fermamente le distanze.

Senza entrare negli aspetti tecnici e strategici della dibattuta questione del gas da scisti o *shale gas*, che è stata la causa scatenante di questa frase e che era stata trattata nuovamente proprio dal vice-direttore Ferruccio Trifirò a pag. 4 dello stesso numero 4/2014, i membri del presente Comitato possono affermare con

determinazione che non vi sono mai stati casi di verità non dette, di contributi non pubblicati o di "polvere nascosta sotto il tappeto", che possano minare l'autorevolezza scientifica, tecnica ed etica di quanto viene pubblicato sulla rivista.

A riprova di ciò si possono portare i numerosi esempi in cui le pagine della rivista hanno ospitato accese discussioni e interventi specifici su temi complessi, ampiamente dibattuti anche a livello del grande pubblico: dall'esaurimento delle risorse fossili, alle scelte strategiche dello sfruttamento delle biomasse italiane, dall'etica nella chimica, alla bonifica dei siti inquinati dovuti alla pesante eredità dell'industria chimica del passato, dai commenti alle notizie distorte della stampa nazionale (nelle rubriche di *Specchio deformante* prima e di *La chimica allo specchio* poi), agli approfondimenti sui falsi miti e leggende che riguardano le scienze chimiche in genere. Non risulta che in nessun caso vi siano state interdizioni o censure nei confronti di coloro i quali volessero esprimere liberamente la propria opinione, o riportare la propria esperienza scientifica o tecnica su una tematica, anche di scottante attualità, con equilibrio e rispetto dei punti di vista altrui. Anche per questo motivo, gli autori si assumono in pieno la responsabilità delle proprie affermazioni, che non necessariamente riflettono la posizione ufficiale della Redazione

della rivista o della SCI nel suo complesso.

Fatta questa indispensabile precisazione, ci auguriamo che all'indubbia autorevolezza scientifica della rivista, garantita dalla serietà, dalla competenza e dalla passione degli autori che in questa scrivono, nonché dal costante impegno del Comitato di Redazione, possa corrispondere anche una capacità sempre maggiore di smuovere e stimolare l'opinione pubblica, in virtù, inoltre, del recente accordo con il Consiglio Nazionale dei Chimici, che ha fatto balzare il numero dei lettori de *La Chimica e l'Industria* dai circa 3 mila soci SCI a più di 14 mila chimici italiani.

A ciò aggiungiamo anche il rinnovo dell'invito a tutti i lettori, chimici e non chimici, di estrazione accademica, industriale o istituzionale, a partecipare non solo con articoli nell'ambito della ricerca di frontiera o dell'innovazione, ma anche con interventi su temi di ampio respiro, sia dibattuti sia "contro corrente". L'obiettività e la libertà di stampa saranno garantite.

IL COMITATO DI REDAZIONE
DE LA CHIMICA E L'INDUSTRIA

24 novembre 2014



IL NOBEL PER LA CHIMICA ALLA SUPER-RISOLUZIONE IN MICROSCOPIA

IL NOBEL PER LA CHIMICA 2014 È STATO ASSEGNATO A TRE SCIENZIATI CHE SONO RIUSCITI A SPINGERE LA MICROSCOPIA OTTICA OLTRE IL LIMITE DELLA DIFFRAZIONE DI ABBE, RITENUTA FINORA INVALIDABILE, OTTENENDO UNA RISOLUZIONE SUPERIORE AI 0,2 MICROMETRI, PARI CIOÈ ALLA METÀ DELLA LUNGHEZZA D'ONDA DELLA LUCE



I premi Nobel per la Chimica 2014: Eric Betzig, Stefan W. Hell e William E. Moerner

La realizzazione dei primi microscopi nel 17° secolo aprì agli scienziati la possibilità di studiare direttamente lo sconfinato mondo della microbiologia, facendo del microscopio uno degli strumenti fondamentali della ricerca. Lo sviluppo tecnologico e scientifico ha portato nel tempo alla continua diminuzione delle dimensioni minime degli oggetti osservabili al microscopio ottico. Nel 1873 Ernst Abbe dimostrò che questa corsa alla visualizzazione del più piccolo necessariamente si doveva fermare di fronte ad un limite invalicabile, il limite di diffrazione: la risoluzione spaziale non può essere migliore della metà della lunghezza d'onda della luce utilizzata per l'osservazione. Per un microscopio ottico, il limite di Abbe si colloca quindi a circa 200 nanometri.

Riuscire a visualizzare oggetti e strutture di dimensioni inferiori a 100 nanometri è, d'altra parte, di fondamentale importanza per ricercatori che operano in svariati settori della scienza, a partire da quello dei materiali per finire alle cellule viventi. Particolarmente in quest'ultimo ambito è essenziale poter

osservare direttamente il comportamento delle singole proteine per poterne comprendere il ruolo nei complessi meccanismi vitali. Certamente altri tipi di microscopia, quella elettronica e quella a forza atomica *in primis*, sono in grado di raggiungere una risoluzione molto superiore ai 200 nm, ma quasi sempre o portano alla distruzione del campione, o non possono essere usate per osservare l'interno di sistemi viventi.

Eric Betzig, Stefan W. Hell e William E. Moerner sono riusciti a spingere la microscopia ottica oltre il limite di diffrazione di Abbe. Il limite in realtà resta assolutamente valido; i tre scienziati, operando indipendentemente, hanno trovato modi per eluderne le conseguenze, mettendo le fondamenta di quella che è nota come *microscopia di fluorescenza a super-risoluzione*. Per le loro scoperte hanno ricevuto il Premio Nobel per la Chimica 2014.

Malgrado i risultati ottenuti dai tre ricercatori sostanzialmente si equivalgono, gli approcci usati sono diversi.

Il primo ad incamminarsi sulla strada della

super-risoluzione ottica fu Stefan Hell. Dopo il Dottorato conseguito a Heidelberg, lavorando all'Università di Turku (Finlandia) nel campo della microscopia di fluorescenza, formulò la prima proposta su come sarebbe stato possibile andare oltre il limite di diffrazione di Abbe. La sua idea era basata sull'effetto di *emissione stimolata*: un sistema molecolare che si trovi in uno stato eccitato, se irradiato con una luce di appropriata lunghezza d'onda, viene forzato ad emettere tutta l'energia in eccesso, ritornando allo stato fondamentale. La sua fluorescenza viene così istantaneamente spenta. Nel metodo da lui proposto nel 1994, cui dette il nome di *Stimulated Emission Depletion (STED)*, un impulso di luce laser eccita tutte le molecole fluorescenti contenute nel campione, mentre un appropriato impulso di un secondo laser spegne la fluorescenza di tutte le molecole, eccetto quelle contenute in un volumetto di dimensioni nanometriche posto nel mezzo. Questo secondo fascio laser ha una sezione trasversale a forma di ciambella (la densità di fotoni va a zero nel centro della

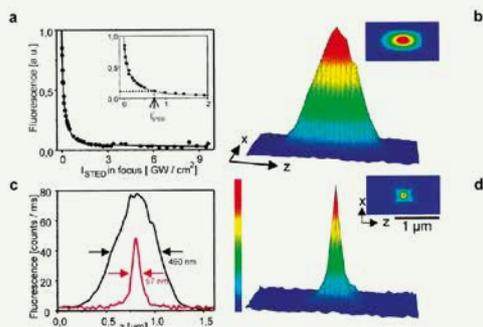


Fig. 1
 a) Diminuzione dell'intensità di fluorescenza all'aumentare dell'intensità STED; b) dimensione dell'immagine di fluorescenza in assenza di STED; c) dimensione dell'immagine di fluorescenza in presenza di STED; d) confronto della risoluzione spaziale nei due casi (da T.A. Klar, S. Jakobs, A. Egner, S.W. Hell, *PNAS*, 2000, **97**, 8206)

sezione). Sovrapposto al fascio d'eccitazione (la cui sezione ha forma circolare), spegne la fluorescenza ovunque, salvo che nella piccola regione posta nel centro. Solo questo volumetto viene quindi visualizzato dal microscopio. Facendo muovere i due raggi laser (solidali tra di loro) su tutta la superficie del campione e registrando continuamente la luce emessa, si ottiene un'immagine complessiva.

Tornato in Germania al Max-Planck di Göttingen, Hell si dedicò a tradurre in pratica la sua idea. Nel 2000 Hell raggiunse finalmente l'obiettivo di far funzionare un *microscopio STED*, riuscendo ad ottenere un'immagine del batterio *E. coli* con una risoluzione mai raggiunta fino ad allora con un microscopio ottico.

L'idea che sta alla base del lavoro degli altri due premiati, Moerner e Betzig, è sostanzialmente diversa, e si basa sulla spettroscopia di singola molecola.

William E. Moerner fu il primo al mondo che, nel 1989, quando lavorava al centro di ricerca dell'IBM a San Jose, California, rivelò la luce di fluorescenza prodotta da una singola molecola. Trasferitosi all'Università di California a San Diego, venne in contatto con la ricerca qui svolta sulla proteina fluorescente verde (*Green Fluorescent Protein, GFP*). La proteina, estratta da una medusa fluorescente, ha la proprietà di potersi legare ad altre proteine all'interno di cellule viventi, rendendole visibili. Moerner verificò che una variante della proteina, eccitata con luce a 488 nanometri,

cominciava a *fluorescere*, ma dopo un po' la fluorescenza scompariva. Scopri tuttavia che la fluorescenza poteva essere riattivata illuminando la GFP con luce a 405 nanometri. In altre parole, la fluorescenza della GFP poteva essere accesa e spenta a volontà. Nel lavoro su *Nature* del 1997 dimostrò che, disperdendo la GFP in un gel in concentrazione tale che la distanza media tra le proteine fosse superiore al limite di diffrazione di Abbe (200 nm), era possibile rivelare la fluorescenza delle singole molecole e controllarne per via ottica lo stato "acceso/spento".

Questi risultati ottenuti da Moerner furono di sostanziale sostegno all'attività dell'altro premiato, Eric Betzig. Quando Betzig lavorava ai Bell Laboratories nel New Jersey si era occupato di microscopia in campo vicino. In questa metodologia la luce emessa da una punta sottilissima illumina il campione che si deve trovare a pochi nanometri da essa. Anche questa tecnica permette di andare oltre il limite di diffrazione, ma ha grandissime limitazioni: per esempio, nel caso di sistemi cellulari, è evidente che non può permettere di visualizzare strutture che si trovino al di sotto della superficie. Betzig, ispirato dalle ricerche di Moerner, pubblicò nel 1995 su *Optics Letters* una sua prima idea su come superare più convenientemente il limite di Abbe: si basava sull'impiego di molecole che *fluorescono* a lunghezze d'onda diverse. Se si fa sì che tutte le molecole dello stesso colore siano disperse nel campione in modo che la loro distanza media sia maggiore di 200 nm, la loro posizione può essere determinata con precisione per mezzo di un microscopio. Sovrapponendo immagini ottenute a colori diversi, l'immagine complessiva che ne risulta raggiunge così una risoluzione di gran lunga migliore del limite di Abbe. Successivamente Betzig abbandonò la ricerca attiva per quasi un decennio, finché nel 2005 si imbatté nella letteratura scientifica riguardante la GFP. Questo risvegliò il suo interesse per il superamento del limite di diffrazione, rendendogli chiaro che questo tipo di proteine era lo strumento che avrebbe permesso di realizzare l'idea che aveva avuto dieci anni prima. Con una differenza sostanziale: invece di usare molecole che fluorescono a lunghezze d'onda diverse, sfruttò la fluorescenza emessa in tempi diversi. Ritornato alla ricerca attiva al Janelia Research Campus in Virginia, nel 2006 pubblicò su *Science* l'immagine a super-risoluzione

della membrana esterna del lisosoma, su cui aveva accoppiato le proteine fluorescenti. Nell'esperimento, la fluorescenza era eccitata da un impulso di luce molto debole, in modo che solo una frazione delle molecole cominciasse a *fluorescere*. La densità di tali molecole era talmente bassa che la distanza media tra loro era nettamente superiore al limite di Abbe; la loro posizione era registrata con precisione dal microscopio. La procedura veniva ripetuta molte volte, fornendo ogni volta un'immagine riguardante molecole fluorescenti diverse. Alla fine, dalla sovrapposizione delle immagini ottenne l'immagine a super-risoluzione della membrana (PALM, *Photoactivated Localization Microscopy*).

A meno di quindici anni dalla prima realizzazione, la microscopia in super-risoluzione è ormai disponibile sul mercato con apparecchiature commerciali prodotte dalle principali industrie nel campo dell'ottica avanzata. La ricerca, soprattutto in biologia cellulare e in neurobiologia, utilizza largamente queste nuove tecniche, aprendo la prospettiva di passi avanti sostanziali in biologia e in medicina.

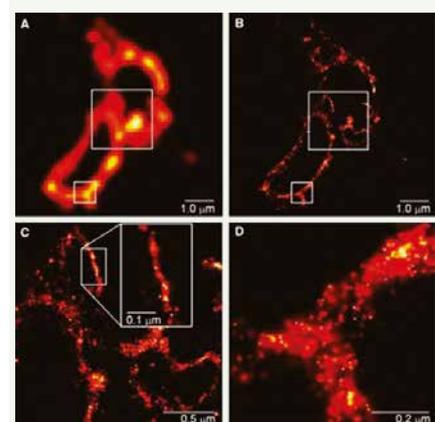


Fig. 2
 A) Immagine della membrane di lisosoma ottenuta con microscopio a fluorescenza convenzionale; B) stessa immagine ottenuta con microscopio a super-risoluzione PALM; C) e D) ingrandimenti dei due riquadri in (B). L'immagine in (D) mostra chiaramente come il limite di Abbe (0,2 μm) sia abbondantemente superato (da E. Betzig *et al.*, *Science*, 2006, **313**, 1642)

ROBERTO RIGHINI
 DIPARTIMENTO DI CHIMICA "UGO SCHIFF"
 UNIVERSITÀ DI FIRENZE
 ROBERTO.RIGHINI@UNIFI.IT

Brix, Campionamenti Isocinetici, CEMS, COD, Colore, Concentrazione, Densità, Diossine, EBC, Formaldeide, Gas di Processo, LHV, Misura delle Polveri, Nitrati, Olio in Acqua, pH, Ossigeno, Plato, Redox, Saybolt, Sistemi Certificati Monitoraggio Emissioni, Tensioattivi, TNb, Torbidità, TOC, Tossicità, TP, Viscosità, Wobbe Index, Ammoniaca, ASBC-SRM, Biogas, BOD, Brix, Campionamenti Isocinetici, CEMS, COD, Colore, Concentrazione, Densità, Diossine, EBC, Formaldeide, Gas di Processo, LHV,



www.advertteam.it

Non è più così semplice!

Non sono più i tempi della nonna che chiamava lo spazzacamino. TECNOVA HT progetta, integra ed installa sistemi CEMS per Monitoraggio Emissioni da camino secondo EC 2001/80, Testo Unico 152/06, 128/10 e 46/2014 (ex.133) per Termodistruttori o assimilati, anche per Area Classificata.

Le certificazioni QAL1 e QAL3 fornite sono in accordo alle EN 14181.

Insieme alla consociata TECNOVASERVICE gestisce Manutenzioni programmate o a chiamata, certificazioni QAL2 ed il Controllo della linearità degli analizzatori propedeutico alla verifica dell' IAR Indice di Accuratezza Relativa con strumentazione validata e Personale proprio.



TECNOVA HT
WE MEASURE ↔ YOU CONTROL

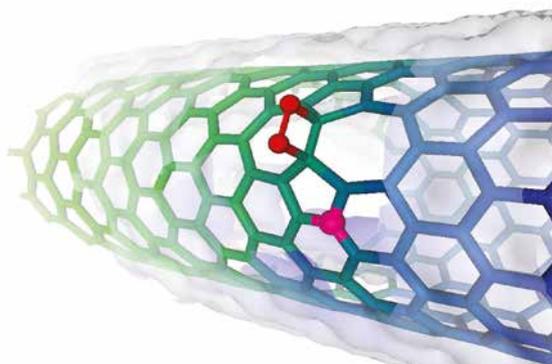


www.tecnovaht.it

40
ANNIVERSARY
1974
2014

CARBON NANOMATERIALS FOR A CLEAN ENERGY AND CHEMICAL PRODUCTION

NANOCARBONS OFFER MANY NOVEL POSSIBILITIES TO DEVELOP ADVANCED CATALYSTS, CATALYTIC ELECTRODES AND MATERIALS FOR CLEAN ENERGY. THIS CONTRIBUTION BRIEFLY INTRODUCES SOME ASPECTS OF THE POTENTIALITIES AND OPEN ISSUES, IN CARBON NANOMATERIALS FOR APPLICATIONS GOING FROM ENERGY DEVICES (TO ENABLE A LARGER USE OF RENEWABLE ENERGY SOURCES) TO CATALYSIS FOR CLEANER PROCESSES AND THE USE OF ALTERNATIVE OR RENEWABLE RAW MATERIALS IN CHEMICAL PRODUCTION. NANOCARBONS CAN BE CONSIDERED A NEW CLASS OF MATERIALS FOR CATALYSIS AND CLEAN ENERGY, WHERE THEIR NANO-ENGINEERING (FROM THE CONTROL OF NANO-DIMENSION TO THEIR DOPING/MODIFICATION TO INSERT SPECIFIC SURFACE REACTIVE OR FUNCTIONAL GROUPS) OPENS NEW POSSIBILITIES TO ADDRESS THE SOCIETAL CHALLENGES FOR CLEAN ENERGY AND CHEMICAL PRODUCTION



O₂ activation on N-doped carbon nanotubes for oxygen reduction reaction in PEM fuel cells

Introduction

Moving to a new and sustainable scenario for the low-carbon chemical and energy production^{1,2}, with minimized use of fossil fuels, requires a great effort to develop new materials and catalysts enabling this transition. Carbon nanomaterials, indicated also with the term nanocarbon to differentiate them from more conventional type of carbon materials such as active carbon, carbon paper/cloth, carbon glassy, etc., play a key role in this perspective³⁻⁵. They may be considered still one of the most successfully market

examples of nanotechnologies. Carbon nanotubes (CNTs), for example, with their unique and extraordinary properties such as high electrical and thermal conductivities, very small diameters, large aspect ratios, outstanding mechanical properties and not least excellent price-performance ratio, make them suitable in many applications, from electronic to chemical/electrochemical devices.

Currently, the global CNTs market is growing at a Compound Annual Growth Rate (CAGR) of about 10%, reaching a global market

of about \$1.1 billion by 2016 (about 95% formed by multi-walled carbon nanotubes - MWCNTs)⁶. They are used in a wide range of industries including plastics and composites, electrical and electronics, and energy as well. However, there are today grounds for concern for the future of the market due to the dismissing of production from large producers such as Bayer, and reposition of the production in another large manufactures such as Nanocyl. These two are between the four major producers of CNTs (together with CNano Technology Ltd. and Showa



Denko K.K.), holding together the majority of the market share (66%). At the same time, large expectations are for “new” nanocarbon materials, particularly the graphene family. There is large market “excitement” on this topic, with companies on the market multiplying every year and about US\$60 million of investment in private graphene companies over the years. Many academic initiatives, from the creation of various dedicated laboratories to large initiatives such as the EU flagship on graphene, are also pushing research in this area. A recent report by the IDTEchEx company⁷ (specialized in market research and business intelligence on emerging technologies) on graphene market opportunities reported a US\$20 million value in 2014 expected to grow to about US\$390 million in 2024 at the material level. However, the report warns about serious market aspects actually inhibiting the realization of this market potential:

- graphene is still in search of its killer application that delivers a unique value proposition, e.g. the commercialization process remains a substitution game;
- graphene can target a broad spectrum of applications including energy storage, composites, functional inks, electronics, etc., but manufacturing techniques will be different for each sector, resulting in market fragmentation;
- there are technical hurdles in many possible applications preventing the full utilization of graphene potential; actual solutions are still largely not cost-competitive over alternatives (for example, the use of activated carbon in energy storage devices) or alternative less-costly materials are under development, for example for transparent conductive films.

These aspects indicate that the growing rate and market dynamics for graphene are probably overestimated and it is necessary to tune better R&D with respect to the critical hurdles of the market rather than only on scientific aspects. It is also evident how graphene is part of the general area of carbon nanomaterials and it is a reductive approach to focus only on graphene. This contribution aims to briefly introduce some aspects of the potentialities, but also still open issues, in carbon nanomaterials for applications going from energy devices (to enable a larger use of renewable energy sources) to catalysis for

cleaner processes and the use of alternative or renewable raw materials in chemical production.

The evolving scenario for carbon nanomaterials

Carbon is used from decades as catalyst supports (mainly in the form of active carbons), to prepare electrodes and in many commercial energy devices (in batteries, for example). However, it may be also considered a new nanotech material, for the considerable recent advances in tailored synthesis, modification, characterization and nano-engineering^{3-5,8-18}. Nanocarbons indicate here carbon materials having a tailored nanoscale dimension and functional properties critically depending on their nano-scale features and architecture⁴. With respect to conventional carbon materials, which include active carbons and related materials as well as the different types of carbon materials used currently in electrode applications (graphite, glassy carbon, carbon black, carbon cloths, etc.^{19,20}), nanocarbons introduce new possibilities deriving from both their nanoarchitecture and the presence of active sites (or surface centers modifying the nature of supported metal particles) specifically related to their nano-dimension. We may distinguish three generations of materials in the development of nanocarbons (Fig. 1).

Examples of nanocarbon three generation materials relevant for catalytic applications:

- the 1st generation, composed by the three basic type of nanocarbon materials (fullerene, graphene, and carbon nanotube

- CNTs) and the various novel simple morphology carbon materials which may derive from them: carbon quantum dots, nanohorn, nanofiber, nanoribbon, nanocapsulate, nanocage and other nanomorphologies. These nanocarbons have a low dimensionality and morphology-defined properties;

- the 2nd generation of nanocarbon materials, deriving from the first generation, but in which the electronic structure is tailored by introducing heteroatoms (dopants) in order to tune their properties. A further level of control in the characteristics of these nanocarbons is introduced during the synthesis or by post-synthesis treatments;
- the 3rd generation of nanocarbon materials, where the development of hybrid and/or hierarchical systems (nano-engineering the architecture of the materials at the nano-scale level²¹) allows a further level of control. The concept of nano-architected materials goes beyond the possibility of having a better mass transfer, which is the classical motivation to realize hierarchical structured catalysts.

Going from the first to third generation of materials, the possibilities offered to develop novel catalysts or materials for energy or chemical applications increases, but also decrease the level of understanding. For example, the doping with heteroatoms such as N or B introduces new reactive sites, but also changes hydrophilic/hydrophobic character, electronic conductivity and other properties important regarding reactivity and functional properties of these materials. In addition, many interfaces at nanoscale level are introduced in the more complexes 3rd

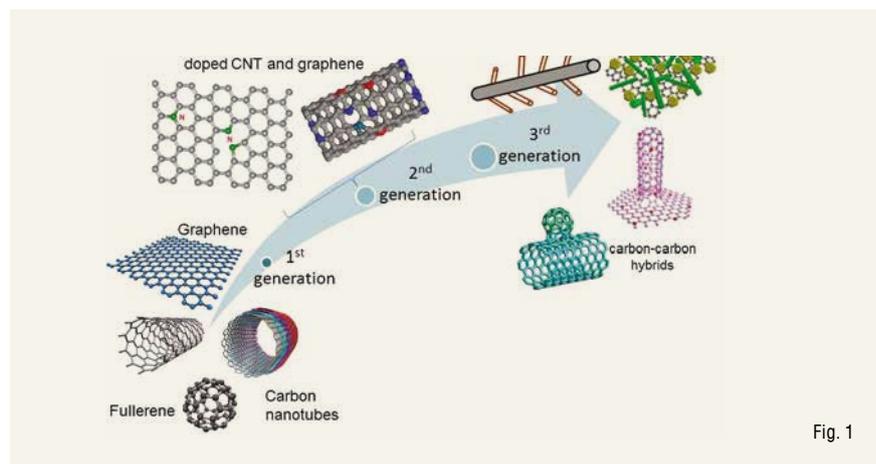


Fig. 1

generation materials, making difficult their full characterization. It may be also remarked that 1st generation materials are on the market, even if many problems in having reproducible materials still exist, but the availability of 2nd and especially 3rd generation materials is very limited out of laboratory scale.

Carbon nanomaterials and societal challenges

Nanocarbons possess many appealing requirements to develop novel or improved materials to address societal challenges such as i) cleaner and less energy/raw materials intensive processes, ii) enable a substantial reduction in greenhouse gas emissions by process industry and mobility, and iii) develop distributed technologies for using and particularly store solar energy. There are various distinct advantages in nanocarbons with respect to “conventional” carbon materials or other type of catalytic materials such as mixed oxides: i) the tailored pore structure, with large external surface and reduced micro-porosity, ii) the possibility to realize uniform characteristics at nanoscale level, iii) the possibility to realize synergetic effects and/or multiple functional properties by combining different types of nanocarbons, iv) the very effective electron and heat transport, v) the possibility to control electronic properties, from insulating to metallic properties through semi-conducting behavior, vi) the possibility to tailor surface properties and hydrophilic/hydrophobic behavior. The nanosize-related functional performances provide interesting opportunities in nanocarbons for the design of advanced catalytic materials, providing better mass and heat transfer and the possibility of synergistic interactions with other nanocarbons and/or metal particles or mixed oxides (realizing advanced hybrid materials¹⁰). Nanocarbons may be thus indicated as one of the best catalytic materials to realize the nano-engineering of the catalytic sites³, the challenge to address the societal challenges previous discussed. Also as advanced materials for clean energy applications, carbon nanomaterials offer many advantages. Between the key characteristics of nanocarbons for energy applications^{5,8} may be cited: i) high “external” surface area and tuneable pore structure, ii) high electron, phonon and heat transport, iii)

high accessibility by gaseous reactants and high mobility by ions, with a combination of mechanisms tuneable within a certain extend by controlling nanomorphology and properties of nanocarbons, iv) unconventional storage mechanisms. Just to cite some less known aspects, zeolite-templated carbon (ZTC) can have uniformly ordered micropores as small as 1.2 nm and surface area up to over 4,000 m²g⁻¹²². ZTC have a structure made up of buckyowl-like nanographenes assembled into a three-dimensionally regular network²³. By tailoring the pore alignment it is possible to obtain exceptional fast ion transport properties in these materials²⁴. Due to this unique pore structure ZTCs possess high-performance as electric double layer capacitor and for H₂ storage. On the other hand, by using other silica templates (mesoporous materials and silica colloidal nanosphere) it is possible to obtain different ordered porous structures, with mono- or 3D-channel or pore structure and dimension of the channels or pre up to over 100 nm²⁵. These examples illustrate the unique variety of possible pore structure which can be obtained in nanocarbon materials, which do not find correspondence in other kind of nanomaterials. However, this is still a limited control of the characteristics of nanocarbons, especially in less costly preparation methods such as by CVD (chemical vapor deposition), and of the interfaces between (nano)carbon materials and carbon-other materials (1D, 2D or 3D metal or metal oxides) in all hybrid nanocarbon systems. The interface is a critical aspect also in first generation nanocarbons, when it is necessary to utilize them in practical devices. For example, theoretical predictions yield an extremely

high thermal conductivity for individual SWCNTs, e.g. k of about 6,600 Wm⁻¹K⁻¹, but the effective values in nanotube assemblies are lower by over one order of magnitude due to various reasons²⁶: quenching of phonon modes in bundles reinforced by radial deformation of carbon nanotubes by van der Waals forces (phonon modes contribute to the heat flow), tube-tube interconnections and sheet imperfections like dangling fiber ends, loops and misalignment of nanotubes, impurities and structural irregularities in nanotubes inducing multiple elastic scattering of electrons. Nanotube junctions as well nanotubes quality have thus a greater impact on heat and electron transport and dissipation. Similar aspects are present in graphene-like materials.

There is a large recent effort to develop hybrid materials²⁷, for example for photoelectrochemical (PEC) devices, with nanocarbon layers or composites with nanocarbons to improve electron conductivity. However, performances are in the majority of the cases worse than expected for the lack of investigation of how quality of nanocarbons and the presence of multiple junctions affect the charge transport, heat transport and dissipation, phonon scattering, in relation to the use of these nanomaterials for developing solar cells and energy storage devices. This is an area which needs more attention in order to define the preferable design in the materials.

It may be useful to evidence with an example how the new possibilities offered from the development of new generation architected nanocarbons can impact the performances, for example in a critical area for the development of energy storage materials such as that of Li-ion batteries.

The small size and the specific morphology in nanocarbons provide new mechanisms for the storage of lithium ions, or Faradaic reaction for charge storage (pseudocapacity)²⁸. Lithium can be stored in CNTs in different modes: (i) intercalation in the well graphitized part of multiwall

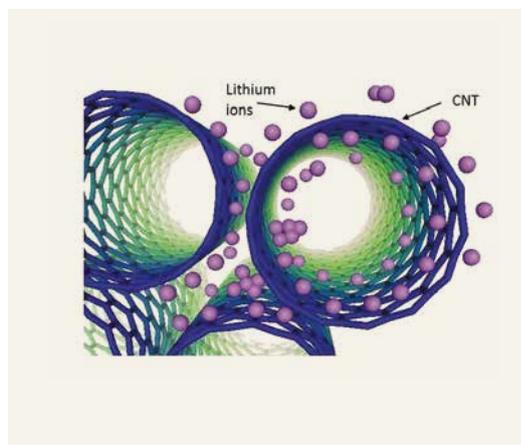


Fig. 2
Schematic view of various lithium storage positions in closed CNTs



CNTs, (ii) adsorption and accumulation on the outside of the surface, (iii) in the inner channel of the tubular structure in the form of either ions, atoms, or charged clusters in the case of opened CNTs, (iv) in the vacancy between normally entangled tubes and (v) in the form of intercalation and adsorption in/on the graphitic or amorphous carbon impurity in CNT materials (Fig. 2).

It is possible to extend the Li storage capacity using novel concepts in hybrid nanocarbons, for example CNFs (carbon nanofibres) encapsulated within CNTs²⁹, or hybrid of nanocarbons with metals oxides (e.g. Ni, V, etc.) that react with lithium to boost the specific capacity with respect to that of conventional intercalation reactions. By realizing very dispersed and small nanoparticles of the metal oxides, it is possible to minimize the stresses related to the volume changes during the alloying/de-alloying processes with Li, which would cause critical mechanical damage to the electrode, resulting in a marked loss of capacity with time. By optimizing these factors in the design of nanocarbon hybrids it is possible to realize very high electrochemical performances in Li storage. These systems are indicated as lithium ion capacitors (LICs), e.g. an intermediate system between lithium ion batteries and supercapacitors to take advantages of both types of energy storage systems. Also in the use as supercapacitors carbon materials evidence that nanodimension brings new aspects that can be successfully used to develop high performance storage materials for energy applications.

Carbon nanomaterials as novel catalysts

As briefly mentioned before and discussed more in details in ref.[1,2,30,31], we are moving to a new scenario for chemical and energy production, which requires to develop conceptually new catalytic materials. Nanocarbons offer unique possibilities to tailor surface properties and nano-architecture, to create hybrid materials and to address the demanding requirements to develop novel catalytic materials and new devices^{4,5}. There are many examples of chemical reactions where nanocarbons may play a key role to develop improved catalysts. Fischer-Tropsch to Olefin (FTO), particularly starting from CO₂

rather than from CO and based on the use of H₂ from renewable resources (rH₂)^{1,32}, is an active area of research to develop alternative processes to produce light olefins. The challenge is to maximize the selectivity (avoiding formation of methane and heavier products) and improve productivity. Catalysts based on doped iron nanoparticles supported over carbon nanofibres (CNF) give among the best results, with the behavior strongly depending on the ability of the CNF to stabilize specific shapes of iron nanoparticles, and at the same time avoid the presence of acid sites which can catalyze side reactions.

Nanocarbons play a critical role in design advanced photo- and electro-catalysts for producing rH₂ and for devices able to convert CO₂ to tailored chemicals (methanol, hydrocarbons, higher alcohols, etc.) using sunlight and water³³⁻³⁶. Nanocarbons play many roles: antenna centers to capture the light, systems for charge transport and separation, catalytic centers, etc.^{4,5}. Nanocarbons are also critical in the design of advanced catalytic electrodes: examples include the electrocatalytic conversion of CO₂ to higher alcohols^{34,37,38}, advanced bio-electrodes, etc. Even in supported metal catalysts, the use of nanocarbons alternative to conventional carbon materials or traditional metal oxide supports may offer new opportunities. Very productive catalysts in direct H₂O₂ synthesis from H₂ and O₂ could be obtained by supporting Pd nanoparticles over N-doped carbon nanotubes^{39,40}, due to

the stabilization of specific Pd shapes.

This is certainly not an exhaustive list of the possible areas where catalysts based on nanocarbons offer new possibilities, but the aim is to give just a glimpse of some of the possibilities in the new areas to move to sustainable energy and chemical processes. However, nanocarbons do not play only a role as support for metal or metal oxide nanoparticles, as outlined above, but may play a unique role as novel catalyst thanks to the defects and/or heteroatoms (due to pre- or post-functionalization) present in nanocarbons. Fig. 3 shows schematically the different types of catalytic active sites present in metal-free nanocarbon catalysts^{4,41}. As can be argued, these metal-free nanocarbon catalysts offer new unconventional possibilities as catalysts, starting from the known activity as alternative catalysts in oxygen reduction reaction (ORR) for PEM (proton exchange membrane) fuel cells going to a range of other new possibilities, like in hydrocarbon selective oxidation and (oxidative) dehydrogenation.

We may briefly distinguish three types of active centers present in nanocarbons (Fig. 3) and which may be involved in the reaction mechanism:

- functional groups, either with acid-base or redox character: they are active in various classes of reaction such as dehydrogenation, oxidation, hydrogenation, etc.;
- edge sites and defects: active for example in decomposition reactions;

- doped atoms: by influencing the properties on near-lying C atoms, they play a role in various reactions, from ORR to hydrochlorination, epoxidation, etc.

In some type of reactions, such as dehydrogenation and oxidative dehydrogenation, there are now extensive data, while for other type of reactions, from selective oxidation using multi-functional capabilities of nanocarbons to catalysis by edge and defects, research is just at the

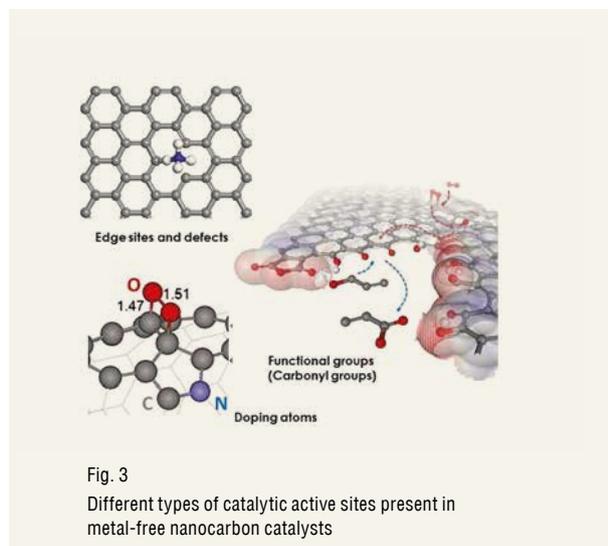
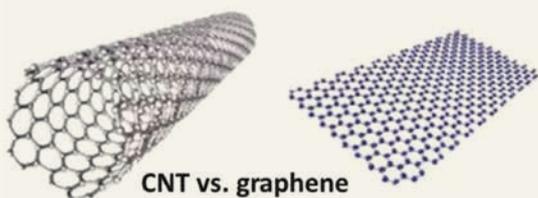


Fig. 3
Different types of catalytic active sites present in metal-free nanocarbon catalysts



CNT vs. graphene

catalytic activity is related to defects, heteroatoms, perimetral edge

CNTs potential advantages over graphene

- better stabilization of defects, heteroatoms
- curvature effect and inner vs. outer surface
- better possibility to develop 3D nanostructures
- BUT lower perimetral edge, lower density of heteroatoms (example respect to graphene oxide - GO)

Open questions

- stabilization of defect and substitutional heteroatoms
- control of electron/heat conductions
- semiconductor (vs metallic or insulating) behaviour
- reproducibility

Fig. 4

Simplified comparison between CNT and graphene as catalysts and some of the open questions to assess their advantages/limitations as catalysts and photocatalysts

beginning, offering thus many different type of possibilities. Clearly the presence and amount of the active centers outlined above as well as the reactivity properties depend considerably from the type of nanocarbons, but intentionally we have avoided here to separate discussion per type of nanocarbons, or to focus on most popular topic such as graphene and related family of materials. In fact, it is necessary to have a common view on the characteristics of these materials and how they can be used for the development of novel catalysts or materials for energy. On the other hand, it is necessary starting to have a better comparative analysis between the different classes of carbon nanomaterials in terms of the different type of active sites, their stabilization and amount, as well as of other relevant properties which are needed to use them on larger scale in catalytic industrial applications. Fig. 4 reports a simplified comparison between CNT and graphene as catalysts (or photocatalysts) and some of the open questions to assess their advantages/limitations. As outlined, the nanomorphology influences the behavior,

but it is still to clarify whether a CNT configuration (which formally is the rolling up of graphene sheets) or graphene itself are more suited for catalytic applications. It is also outlined that many open questions still exist to assess their advantages/limitations as catalysts and photocatalysts.

Enabling a larger use of carbon nanomaterials

The previous discussion remarked how the use of nanocarbons for preparing advanced (catalytic) materials will grow in the future to address the challenges for a sustainable and clean energy and chemical production, but there are some necessary conditions to enable this possibility:

- research in the use of nanocarbons materials, both as catalysts and advanced materials for energy, has to move to applications where there is the need of significant improvement in the performances for relatively large scale uses, which justify the investment necessary for its commercial introduction; research is often focused on the synthesis of nanocarbon rather than on the rational understanding of structure-reactivity or functional behavior;
- the peculiar properties of these materials, particularly in catalysis, have to be used with a more rational approach and to address novel pathways of reactions as well as the key challenges to move to a sustainable production (reduction of the number of steps in catalytic synthesis, costs of downstream processing and energy consumption, enable the use of alternative raw materials). Although researchers often claim these aspects, they are not often proven and limited effort in literature can be seen to discover game-changer applications of nanocarbon materials;
- the number of novel syntheses and type of nanocarbon materials has exponentially grown and more slowly also

the understanding of their characteristics is increasing, including reactivity. It is necessary to turn approach, and develop a theory of catalysis by nanocarbon materials allowing to define which type of properties are specifically requested to improve the behavior in a specific catalytic reaction. Then synthesize the nanocarbon having these characteristics;

- reproducibility of the performances, especially at nanoscale level and in large-scale production, is still a critical element. Still many factors are uncontrolled.

Conclusions

Nanocarbons offer many novel possibilities to develop advanced catalysts, catalytic electrodes and materials for clean energy. This contribution has briefly introduced some aspects of the potentialities and open issues, in carbon nanomaterials for applications going from energy devices (to enable a larger use of renewable energy sources) to catalysis for cleaner processes and the use of alternative or renewable raw materials in chemical production. Nanocarbons can be considered a new class of catalytic materials, even if carbons (in the form mainly of active carbon materials) are already extensively applied as supports for catalysts. However, the control of nano-dimension and the improved understanding in tailoring the surface reactivity opens new possibilities for their nano-engineering and the development of novel catalytic materials. It is possible to have a true multifunctional behaviour, and especially tuneable within a relatively wide range by doping and controlling the nanostructure.

Carbon nanomaterials also play a critical role in the development of advanced energy storage devices. In Li-ion batteries, for example, the use of nanocarbons allow to introduce additional and/or alternative mechanisms of charge storage with respect to Li intercalation. In other type of batteries, not discussed here for conciseness (Li-S and Li-O₂, for example) the use of nanocarbon is essential to provide good conduction, high and stable performances. Supercapacitors and pseudo-capacitors are another example of how new 3rd generation nanocarbon materials with specific design are essential to enhance the performances. In the field of energy conversion (fuel and



solar cells), there is also an urgent need to develop novel nanocarbon-based materials. The great potential of new materials/ approaches such as carbon quantum dots and graphene quantum dot solar cells should be also remarked. In terms of application, nanocarbons for polymer solar cells appear as one of the main drivers for research in a short-medium term, while solar fuels cells, to develop PEC and artificial-leaf type devices, are a priority in a longer-term vision.

There are tools for nano-engineering of CNTs in terms of defects (type and concentration) and type/amount of heteroatoms. Both catalytic and functional properties of nanocarbons are greatly depending on these aspects, but a comprehensive understanding of the relationship is still far. Defects and heteroatoms play also an important role to stabilize/modify supported metal or metal oxide nanoparticles.

In conclusion, the understanding of nanocarbons, in terms of surface and nano-scale properties and their relationship between reactivity and functional properties, is significantly progressed in recent years, but still an intensive effort to exploit the great potentialities of these materials is required. However, it is necessary to move from first to third generation carbon materials and understand the many aspects related to this passage, including especially the issue of interfaces. As a final note it may be indicated that nanocarbons are more than just CNTs, fullerenes and graphene. The understanding of this concept, having various underlying implication, is the necessary step to move forward in enabling the potentialities of these materials.

REFERENCES

- ¹P. Lanzafame, G. Centi, S. Perathoner, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, DOI: 10.1039/C3CS60396B.
- ²S. Perathoner, G. Centi, *J. Chinese Chemical Soc.*, 2014, **61**, 719.
- ³C. Ampelli, S. Perathoner, G. Centi, *Chin. J. Catal.*, 2014, **35**, 783.
- ⁴D.S. Su, S. Perathoner, G. Centi, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5782.
- ⁵D.S. Su, G. Centi, *J. Energy Chem.*, 2013, **22**, 151.
- ⁶V. Patel, Global carbon nanotubes market-industry beckons, Nanowerk, 2011, Oct. 20; accessed on line on Sept. 29th, 2014; www.nanowerk.com/spotlight/spotid=23118.php
- ⁷IDTechEx, Graphene Markets, Technologies and Opportunities 2014-2024, Aug. 2014.
- ⁸D. Su, G. Centi, in *Nanoporous Materials for Energy and the Environment*, G. Rios, G. Centi, N. Kanellopoulos (Eds.), Pan Stanford Pub., Singapore, 2012, 173.
- ⁹L. Mleczko, G. Lolli, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 9372.
- ¹⁰J.J. Vilatela, D. Eder, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 456.
- ¹¹C.L. Su, K.P. Loh, *Acc. Chem. Res.*, 2013, **4**, 2275.
- ¹²Y. Zhang, J. Zhang, D.S. Su, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 1240.
- ¹³D.-W. Wang, D.S. Su, *Energy & Env. Science*, 2014, **7**, 576.
- ¹⁴D.S. Su, G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today*, 2012, **186**, 1.
- ¹⁵G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today*, 2010, **150**, 151.
- ¹⁶G. Centi, S. Perathoner, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 913.
- ¹⁷R. Schlögl, *Adv. Catal.*, 2013, **56**, 103.
- ¹⁸G. Centi, S. Perathoner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, **26**, 3851.
- ¹⁹P. Trogadas, T.F. Fuller, P. Strasser, *Carbon*, 2014, **75**, 5.
- ²⁰L.L. Zhang, Y. Gu, X.S. Zhao, *J. Mat. Chem. A: Materials for Energy and Sustainability*, 2013, **1**, 9395.
- ²¹G. Centi, S. Perathoner, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1480.
- ²²T. Kyotani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2006, **79**, 1322.
- ²³H. Nshihara *et al.*, *Carbon*, 2009, **47**, 1220.
- ²⁴A. Kajdos *et al.*, *J. Am. Chem.Soc.*, 2010, **132**, 3252.
- ²⁵C. Liang, Z. Li, S. Dai, *Angew. Chemie, Int. Ed.* 2008, **47**, 3696.
- ²⁶A.E. Aliev *et al.*, *Nanotechn.*, 2010, **21**, 035709.
- ²⁷G. Centi, S. Perathoner, in *Nanocarbon-Inorganic Hybrids*, D. Eder, R. Schlögl (Eds.), De Gruyter, Berlin (Germany) 2014, Ch. 16, 429.
- ²⁸H. Jiang, J. Ma, C. Li, *Adv. Mat.* 2012, **24**, 4197.
- ²⁹J. Zhang *et al.*, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 1450.
- ³⁰S. Perathoner, G. Centi, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 1274.
- ³¹P. Lanzafame, G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today*, 2014, **234**, 2.
- ³²G. Centi, G. Iaquaniello, S. Perathoner, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 1265.
- ³³C. Ampelli *et al.*, *Chem. Eng. Trans.*, 2009, **17**, 1011.
- ³⁴C. Genovese *et al.*, *J. Catal.*, 2013, **308**, 237.
- ³⁵C. Ampelli *et al.*, *Theor. Found. Chem. Eng.*, 2012, **46**, 651.

Nanomateriali di carbonio per la produzione di prodotti chimici ed energia pulita

I nanomateriali a base di carbone offrono molte possibilità per sviluppare nuovi catalizzatori avanzati, elettrodi catalitici e materiali per l'energia pulita. Questo contributo introduce brevemente alcuni aspetti delle potenzialità e dei problemi aperti in questi nanomateriali per applicazioni che vanno dai dispositivi per energia (per consentire un uso più ampio di fonti di energia rinnovabile) alla catalisi per processi più puliti e per l'utilizzo di materie prime alternative o rinnovabili. I nanomateriali a base di carbone possono essere considerati una nuova classe di materiali per la catalisi e l'energia pulita, dove la loro ingegnerizzazione a livello di nanoscala (dal controllo della nano-dimensione al loro doping/modifica per inserire specifici gruppi reattivi o funzionali sulla superficie) apre nuove possibilità per affrontare le sfide sociali per l'energia pulita e la produzione chimica sostenibile.

SIGLINDA PERATHONER - GABRIELE CENTI

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA ELETTRONICA,
CHIMICA ED INGEGNERIA INDUSTRIALE
UNIVERSITÀ DI MESSINA

E INSTM/CASPE (LABORATORY OF
CATALYSIS FOR SUSTAINABLE PRODUCTION
AND ENERGY)

PERATHON@UNIME.IT
CENTI@UNIME.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.



ENERGIA: RISORSE, OFFERTA, DOMANDA, LIMITI MATERIALI E CONFINI PLANETARI

PER SALVAGUARDARE IL PIANETA E RIDURRE LA DIPENDENZA ENERGETICA DELL'ITALIA È NECESSARIO USCIRE DALL'ERA DEI COMBUSTIBILI FOSSILI E SVILUPPARE LE ENERGIE RINNOVABILI. NESSUNA FONTE DI ENERGIA, PERÒ, PUÒ FAR FRONTE A UNA CRESCITA ILLIMITATA DELLA RICHIESTA. NE DERIVA LA NECESSITÀ DI RIDURRE I CONSUMI MEDIANTE UN AUMENTO DI EFFICIENZA E UNA CULTURA DEL RISPARMIO, PARTICOLARMENTE NEI PAESI SVILUPPATI

Premessa

L'energia è la risorsa più importante per l'umanità. Per questo motivo, città, regioni, nazioni e comunità di nazioni come l'Unione Europea cercano di dotarsi di strategie che possano garantire la disponibilità di energia nei prossimi decenni nel rispetto della sostenibilità ambientale.

Nel disegnare una strategia energetica capace di salvaguardare il pianeta ed i suoi abitanti non si può prescindere dai seguenti punti^{1,2}:

- 1) la fine dell'era dei combustibili fossili è inevitabile³ e ridurre l'uso dei combustibili fossili è urgente per limitare l'inquinamento⁴ e, ancor più, per contenere cambiamenti climatici che potrebbero avere conseguenze catastrofiche⁵;
- 2) è necessario promuovere, mediante scelte politiche appropriate, fonti energetiche alternative che siano, per quanto possibile, abbondanti, inesauribili, distribuite su tutto il pianeta, non pericolose per l'uomo e per l'ambiente, capaci di sostenere il benessere economico, di colmare le disuguaglianze e di favorire la pace.

Allo stato attuale, le possibili fonti di energia alternative ai combustibili fossili sono l'energia nucleare^{1,2,6} e le energie rinnovabili^{1,2,7}.

Come discusso nella prossima sezione,

l'energia nucleare non ha i requisiti sopra indicati. Quindi, la transizione energetica che è già in atto riguarda il progressivo passaggio dall'uso dei combustibili fossili a quello delle energie rinnovabili⁸.

Perché il nucleare non è la soluzione

Lo sviluppo dell'energia nucleare per scopi pacifici, in teoria molto attraente, ha incontrato e continua a incontrare gravi difficoltà di ordine economico, tecnico, sociale e politico. Dopo aver raggiunto un culmine di 634,9 Mtep (tep = tonnellate equivalenti di petrolio) nel 2006, il consumo di energia nucleare è diminuito a 563,2 Mtep nel 2013⁹ e non c'è evidenza di un'inversione di tendenza.

Il motivo principale che negli ultimi due decenni ha fermato lo sviluppo del nucleare è di natura economica, poiché la costruzione di centrali nucleari richiede forti investimenti di lungo periodo il cui esito presenta notevoli margini di incertezza. Al problema degli investimenti si somma la preoccupazione per la sicurezza delle centrali. Sebbene gli impianti più recenti presentino standard di sicurezza elevati, in strutture così complesse non è mai possibile escludere che avvengano incidenti catastrofici, come quello sfiorato nel 1979 a Three Mile Island per difetti tecnici e i

due gravissimi accaduti nel 1986 a Chernobyl, per errori umani, e nel 2011 a Fukushima, a seguito di un evento catastrofico naturale.

L'Italia ha rinunciato definitivamente al nucleare con il referendum del 2011. Non è stato, come alcuni ancora sostengono, un treno perso, ma una scelta saggia e lungimirante, sia per ragioni economiche e di sicurezza, sia per la sostanziale impossibilità di reperire siti idonei per le centrali e i depositi di scorie radioattive in un territorio sismico e ad alta densità di popolazione come il nostro. Inoltre, l'Italia non possiede né miniere di uranio né la complessa filiera tecnologica che consente di produrre l'uranio arricchito utilizzato per alimentare i reattori. Di fatto, il nucleare non avrebbe in alcun modo contribuito alla nostra indipendenza energetica. La decisione italiana, d'altra parte, è in linea con quelle di altre nazioni che hanno deciso di uscire gradualmente dal nucleare (Germania, Svizzera) o di ridurre la produzione (Giappone, Spagna) e tiene conto delle gravi difficoltà che incontra la costruzione di nuove centrali negli USA e in Francia, dove la discussione non è più focalizzata sulla costruzione di nuovi impianti, ma sullo smantellamento di quelli a fine vita¹⁰. Uno dei problemi più importanti è come, dove e quando collocare al sicuro

per migliaia di anni, in siti sotterranei non ancora individuati, il combustibile esausto accumulato temporaneamente in piscine o piazzali accanto ai reattori¹¹.

Oggi il nucleare si sviluppa quasi esclusivamente in Paesi, quali Cina, Russia e Iran, che presentano un basso livello di democrazia, un legame molto forte fra l'industria nucleare e il settore militare e dove vige un'economia fortemente pianificata per cui lo Stato si fa carico di tutti i rischi e di tutti i costi. Nei Paesi occidentali, invece, il settore elettrico è liberalizzato e governato dalle leggi del mercato.

Limiti materiali e confini planetari

La transizione dall'era dei combustibili fossili a quella delle energie rinnovabili, ormai iniziata¹, non è però un'impresa semplice: richiederà diversi decenni per ragioni tecniche ed economiche e sarà fortemente ostacolata, come sempre accade nelle grandi transizioni tecnologiche, perché intacca interessi consolidati. C'è inoltre un altro punto da tener presente, che è spesso trascurato nella formulazione delle strategie energetiche: il pianeta Terra è uno spazio limitato e l'equilibrio biogeochimico nel quale abbiamo sviluppato la civiltà umana, richiede precise condizioni. Il crescente utilizzo delle risorse della Terra da parte dell'uomo, causato dall'aumento della popolazione e dalle accresciute esigenze di ogni individuo, deve confrontarsi da un lato con *limiti materiali* invalicabili, come il progressivo esaurimento dei combustibili fossili (Fig. 1)¹² e, dall'altro, con la necessità di non valicare determinati *confini planetari*, oltre i quali la biosfera non sarà più in grado di sostenere la civiltà umana. I nove confini planetari^{13,14} sono rappresentati schematicamente nella Fig. 2.

La presa d'atto dei limiti materiali e dei confini planetari è parte integrante di ogni strategia energetica scientificamente fondata. Per capire questi due problemi e trovare adeguate soluzioni è però necessario un cambiamento culturale molto profondo poiché dobbiamo accettare verità scomode e agire entro lo spazio fisico della sostenibilità^{1,2}.

Domanda ed offerta di energia

L'aumento della popolazione della Terra e delle esigenze di ogni individuo causano un costante aumento della domanda di energia. Fino ai giorni nostri, all'aumento della

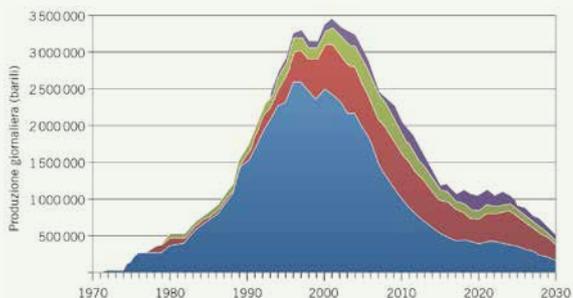


Fig. 1
Produzione petrolifera in Norvegia fino al 2030¹². Si noti che il picco di estrazione è stato superato da oltre un decennio. Blu e rosso: giacimenti di petrolio giganti e piccoli, rispettivamente. Verde: idrocarburi liquidi condensati da gas naturale. Viola: altri condensati

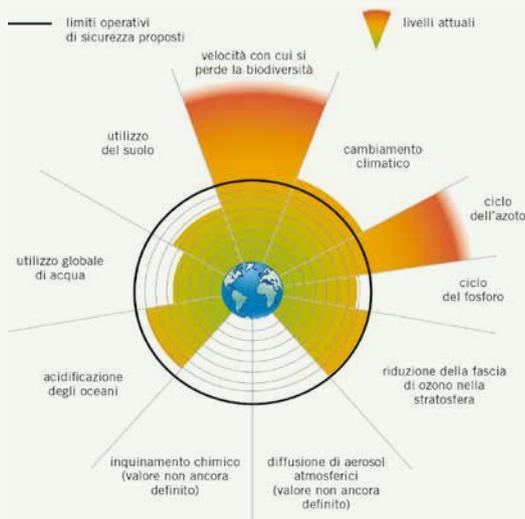


Fig. 2
I nove confini planetari individuati dagli scienziati¹³: il cambiamento climatico, l'acidificazione degli oceani, la riduzione della fascia di ozono nella stratosfera, la modificazione del ciclo biogeochimico dell'azoto e del fosforo, l'utilizzo globale di acqua, i cambiamenti nell'utilizzo del suolo, la perdita di biodiversità, la diffusione di aerosol atmosferici e l'inquinamento dovuto ai prodotti chimici immessi nell'ambiente dall'uomo. Per proteggere i confini planetari, gli scienziati stanno studiando opportuni progetti aventi la funzione di guard-rail¹⁴

domanda si è sempre risposto con un aumento dell'offerta. Nel 1950, i 2,3 miliardi di persone che popolavano il Pianeta consumavano 2,8 TW di potenza, pari a 1,2 TW per miliardo di persone¹⁵; nel 2012, la popolazione ha raggiunto i 7 miliardi con un consumo primario di circa 16 TW⁹, pari a 2,3 TW per miliardo di persone. Continuando di questo passo, le

proiezioni indicano che nel 2050 il consumo dovrebbe raggiungere approssimativamente i 3 TW per miliardo di persone e, quindi, che il consumo totale dei circa 9 miliardi di persone che saranno presenti sulla Terra in quell'anno ammonterebbe a circa 27 TW di potenza¹. Questa estrapolazione è in accordo con le previsioni dell'International Energy Outlook



2013¹⁶, che stima un aumento del 56% nei consumi energetici mondiali dal 2010 al 2040 e, sostanzialmente, anche con quelle dell'Energy Outlook BP 2035¹⁷.

Se l'aumento di domanda seguisse un tale andamento, partendo dalla potenza attuale pari a 16 TW, entro il 2050 dovremmo procurarci altri 11 TW per raggiungere i 27 TW previsti. Per renderci conto del significato di questa proiezione, consideriamo che 11 TW corrispondono a 11.000 centrali da 1.000 MW ciascuna. Quindi, se volessimo far fronte a un tale aumento di domanda, dovremmo costruire *tutti i giorni*, da qui al 2050, una centrale nucleare o una centrale a carbone da 1.000 MW.

Di fronte a questi numeri, viene spontaneo chiedersi in che mondo vivano gli economisti che prevedono una tale crescita della domanda senza porsi il problema della reperibilità fisica delle risorse energetiche primarie e della sostenibilità ecologica. A parte la difficoltà o addirittura l'impossibilità di realizzare concretamente simili progetti, con 11.000 centrali termoelettriche comprometteremo in modo irreversibile la situazione climatica del pianeta, mentre con 11.000 centrali nucleari avremmo enormi problemi di sicurezza e accumulerebbero una quantità colossale di scorie radioattive che nessuno saprebbe dove collocare.

D'altra parte, pensare di risolvere il problema di una simile richiesta energetica sviluppando, entro il 2050, 11 TW di energie rinnovabili è altrettanto irragionevole. Queste infatti, pur essendo abbondanti e inesauribili, sono utili soltanto se convertite nelle forme di energia che usiamo quotidianamente (energie di uso finale: calore, elettricità e combustibili)¹. Per tale conversione è necessario disporre di apparecchiature (pannelli fotovoltaici, pale eoliche, collettori termici, catalizzatori ecc.) e strutture (rete elettrica, dighe, inverter, condotte termiche ecc.) che devono essere costruite utilizzando risorse materiali di vario tipo. Inoltre, poiché il flusso delle energie rinnovabili (prima fra tutte, l'energia solare) è diluito e intermittente, è indispensabile anche la progettazione e la realizzazione di congegni e strutture (batterie, elettrolizzatori, compressori ecc.) capaci di avviare a questi difetti. Per esempio, l'energia solare è molto abbondante (dal sole ci arriva in un'ora l'energia che l'umanità consuma in un anno) e inesauribile (il sole continuerà a splendere per

circa 4 miliardi di anni), ma per produrre con il fotovoltaico tutti gli 11 TW «mancanti» da qui al 2050, dovremmo costruire e installare 1.100.000 km² di pannelli (una superficie doppia di quella della Francia), cioè 83 km² di pannelli *al giorno*, corredati da una rete elettrica "intelligente", sistemi di accumulo, apparecchiature per l'interconversione fra le varie forme di energia ecc. Si tratta di un'impresa sovraumana dal punto di vista tecnico e, forse, anche impossibile dal punto di vista materiale, poiché le risorse minerarie del pianeta sono in quantità finite e, nel caso di alcuni materiali, sono addirittura scarse. Ad esempio il litio, elemento fondamentale per costruire batterie leggere, è già considerato un elemento critico, cioè non sufficientemente abbondante per sviluppare una mobilità basata su auto elettriche¹⁸. Altri elementi critici sono quelli del gruppo del platino¹⁹ e quelli delle terre rare²⁰ usati nella tecnologia dell'informazione, dell'illuminazione e nello sfruttamento delle energie rinnovabili.

Una strategia integrata per la transizione energetica

La transizione energetica, quindi, deve essere condotta con una strategia integrata⁷: da una parte, lo sviluppo delle fonti rinnovabili per sostituire gradualmente i combustibili fossili, dall'altra la riduzione dei consumi per contenere la domanda a livelli che possano essere soddisfatti dalla limitata possibilità di offerta.

Come illustrato schematicamente nella Fig. 3, maggiore sarà la diminuzione dei consumi, minore sarà l'urgenza di sviluppare le fonti rinnovabili e, d'altra parte, maggiore sarà lo sviluppo delle energie rinnovabili, minore sarà la necessità di ricorrere ancora alle fonti energetiche tradizionali. I combustibili fossili, utilizzati in minor misura, causeranno minori danni alla salute e all'ambiente e dureranno più a lungo, permettendoci di avere più tempo per sviluppare e ottimizzare tecnologie energetiche alternative.

Risparmio energetico, efficienza e sviluppo delle energie rinnovabili sono l'unica via percorribile se vogliamo custodire il pianeta e allo stesso tempo, per quanto riguarda l'Italia, ridurre la dipendenza energetica da altri Paesi, considerando che l'Italia non ha carbone, ha piccole quantità di petrolio e gas, non ha uranio, ma riceve tanta energia solare.

Riduzione dei consumi

La necessaria riduzione del consumo di energia si ottiene in molti modi e dovrebbe essere attuata anzitutto da quei Paesi dove il consumo pro-capite è più alto. Come si può vedere dalla Tab. 1, si tratta sostanzialmente delle nazioni più ricche, nelle quali invece il consumo di energia tende ad aumentare.

Ridurre i consumi energetici in modo sostanziale, sviluppando nel contempo l'uso delle energie rinnovabili, è un importante obiettivo che si pone l'Unione Europea mediante l'attuazione del Pacchetto Clima-Energia, meglio noto come Pacchetto 20-20-20²¹. Con questa direttiva l'UE ha imposto agli Stati membri di raggiungere entro il 2020 tre risultati importanti: riduzione del 20% del consumo di energia, riduzione del 20% delle emissioni di CO₂, sviluppo delle energie rinnovabili fino a raggiungere la quota del 20% sui consumi finali. Inoltre, il Parlamento europeo ha già votato l'obbligo di ridurre i consumi del 40% al 2030 e la roadmap europea prevede un taglio delle emissioni di CO₂ dell'80-95% entro il 2050²².

L'aumento dei consumi energetici in Cina (4,7%, dal 2012 al 2013) e in India (4,1%) (Tab. 1) è pienamente giustificato se si considera il basso valore del loro consumo pro-capite. Questi due Paesi, che congiuntamente ospitano il 36% della popolazione mondiale, consumano il 27,1% dell'energia primaria globale, mentre gli USA, con solo il 4,4% della popolazione del pianeta, ne consumano il 17,8%⁹.

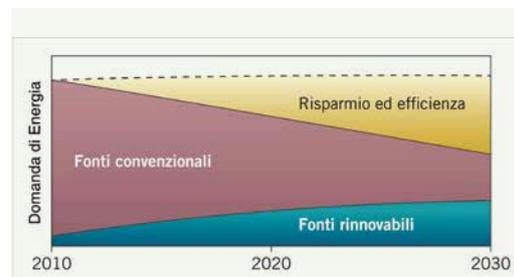


Fig. 3
Rappresentazione schematica della traiettoria della sostenibilità energetica nel medio periodo. La porzione bianca in alto rappresenta l'aumento previsto della domanda in assenza di interventi. La quota in giallo rappresenta il taglio della domanda energetica ottenibile tramite la riduzione dei consumi e l'aumento dell'efficienza

Sviluppo delle energie rinnovabili

Mentre la diminuzione dei consumi per ora è sostanzialmente limitata all'UE, al Giappone e a pochi altri Paesi, lo sviluppo delle energie rinnovabili è generalizzato (Tab. 2)⁹. La produzione di energia idroelettrica è aumentata da 597,2 Mtep nel 2003 a 855,8 Mtep nel 2013, con un incremento medio del 4,3% l'anno, surclassando il nucleare, che nello stesso periodo è diminuito da 598,3 a 563,2 Mtep. Nell'ultimo anno, l'aumento dell'idroelettrico è stato del 6,2% nelle nazioni asiatiche (4,8% in Cina, 14,3% in India). Le altre rinnovabili sono aumentate cumulativamente da 66,9 Mtep nel 2003 a 279,3 Mtep nel 2013, con un aumento del 16,3% nell'ultimo anno (28,3% in Cina, 32,2% in Brasile).

Le energie rinnovabili, quindi, non sono più una fonte marginale di energia, come molti continuano a credere. L'idroelettrico copre il 16% dei consumi elettrici globali e l'eolico quasi il 4%. In Cina, già alla fine del 2012 l'eolico produceva più elettricità del nucleare (Fig. 4)²³.

In Europa, l'eolico fornisce oggi il 6,5% dell'energia elettrica, che diventerà il 37% nel 2030²². Su scala mondiale, l'eolico ha prodotto nel 2013 elettricità pari a 85 centrali nucleari da 1.000 MW e il fotovoltaico come 23.

In Italia, nel 2014, quasi il 10% dell'elettricità sarà prodotta con il fotovoltaico e il 5-6% con l'eolico; con l'aggiunta dell'idroelettrico e del geotermico si arriverà a una quota del 40%. Per capire la potenzialità di sviluppo del fotovoltaico, si pensi a questo esempio estremo: per ottenere tutta l'energia elettrica che serve in Italia, basterebbe coprire con pannelli fotovoltaici lo 0,8% del territorio, poco più dei 2.000 km² occupati dai 700 mila

Tab. 1
Consumo di energia nel 2013

	Popolazione ¹	Totale in Mtep ²	Variazione rispetto al 2012 ²	Pro capite in tep
Cina	1.303.337.000	2.852,4	4,7%	2,05
USA	324.120.000	2.265,8	2,9%	6,99
Russia	142.834.000	699,0	0,2%	4,89
India	1.252.140.000	595,0	4,1%	0,48
Giappone	127.144.000	474,0	-0,6%	3,73
Canada	35.182.000	332,9	2,1%	9,46
Germania	82.727.000	325,0	2,8%	3,93
Brasile	200.362.000	284,0	3,2%	1,42
Corea del Sud	49.263.000	271,3	0,4%	5,50
Francia	67.060.000	248,4	1,5%	3,70
Iran	77.447.000	243,9	2,4%	3,15
Gran Bretagna	63.625.000	200,0	-0,5%	3,14
Italia	61.990.000	158,8	-2,4%	2,56
Africa	1.033.000.000	408,1	1,7%	0,40
Mondo	7.162.119.000	12.730,4	2,3%	1,78

¹Stime ONU all'1 luglio 2013, approssimate alle migliaia
²Dati 2013 da BP Statistical Review of World Energy 2014

capannoni industriali e loro pertinenze. È del tutto evidente che il futuro economico, industriale e occupazionale del nostro Paese può essere basato solo sullo sviluppo delle energie rinnovabili. Alla fine del 2013 il numero di posti di lavoro nel mondo forniti dalle energie rinnovabili erano 6,5 milioni²⁴.

La Strategia Energetica Nazionale

La Strategia Energetica Nazionale (SEN)²⁵ presentata nel marzo 2013 dal governo Monti (a quanto sembra adottata dal presente Governo) identificava sette campi di azione. In questa sede ci limitiamo a riassumere molto brevemente alcune critiche²⁶, integrandole alla luce di fatti più recenti.

Efficienza energetica

Sarebbe stato preferibile aver intitolato questo campo d'azione della SEN *Riduzione dei consumi energetici*, obiettivo fondamentale che deve essere perseguito non solo mediante un aumento dell'efficienza energetica, pur necessario, ma soprattutto con il *risparmio energetico*. Mentre l'aumento dell'efficienza energetica è collegato a interventi tecnici, il risparmio energetico è un problema culturale di fondamentale importanza. La storia dell'energia dimostra che l'aumento di efficienza, da solo, può addirittura portare

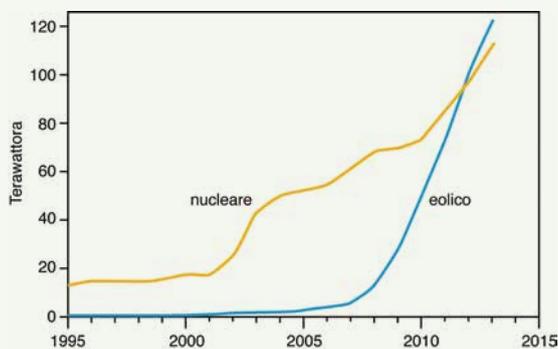


Fig. 4
Lo sviluppo dell'eolico è superiore a quello del nucleare persino in Cina, uno dei pochi Paesi al mondo dove il nucleare segna ancora una crescita²³



Tab. 2
Produzione di energia da rinnovabili nel 2013 (in Mtep)^a

	Totale rinnovabili	Idroelettrico (variazione rispetto al 2012)	Altre rinnovabili (variazione rispetto al 2012)
Cina	249,2	206,3 (4,8%)	42,9 (28,3%)
USA	120,1	61,5 (-2,3%)	58,6 (16,2%)
Brasile	100,4	87,2 (-7,0%)	13,2 (32,2%)
Canada	92,9	88,6 (3,3%)	4,3 (3,4%)
India	41,5	29,8 (14,3%)	11,7 (8,3%)
Russia	41,1	41,0 (10,2%)	0,1 (1,5%)
Germania	34,3	4,6 (-5,7%)	29,7 (8,1%)
Giappone	28,0	18,6 (1,8%)	9,4 (15,9%)
Italia	24,6	11,6 (23,3%)	13,0 (14,3%)
Francia	21,4	15,5 (18,6%)	5,9 (8,4%)
Gran Bretagna	12,0	1,1 (-10,4%)	10,9 (34,1%)
Iran	3,5	3,4 (22,8%)	0,1 ()
Corea del Sud	2,3	1,3 (16,8%)	1,0 (18,1%)
Africa	27,4	25,7 (1,2%)	1,7 (19,8%)
Mondo	1.135,1	855,8 (2,9%)	279,3 (16,3%)

^aDati 2013 da BP Statistical Review of World Energy 2014

all'aumento dei consumi. Il cittadino deve essere indotto a consumare di meno non solo per i vantaggi economici che possono derivargli, ma soprattutto perché deve capire che attualmente nei Paesi ricchi viviamo al di sopra delle nostre possibilità²⁷.

Per incrementare il risparmio energetico è necessario agire su almeno due fronti. In primo luogo attuare provvedimenti normativi coraggiosi. In secondo luogo, far conoscere attraverso capillari e intelligenti campagne di informazione, ad esempio con spot simili a quelli usati in *cos'è l'Europa*²⁸, la reale situazione energetica italiana.

Sviluppo sostenibile delle energie rinnovabili

Come fa intuire la presenza dell'aggettivo *sostenibile* nel titolo di questo campo d'azione, la SEN presenta le rinnovabili come un problema: troppi incentivi già concessi, troppa energia prodotta, competizioni con le centrali a

gas, sbilanciato sviluppo territoriale, problemi alla rete ecc. La prima cosa che si deve capire, invece, è che le rinnovabili non rappresentano un problema, bensì il contesto obbligato entro cui si dovrà sempre più operare per realizzare la transizione energetica, con grandi vantaggi per il nostro Paese: riduzione delle emissioni di CO₂ e dell'inquinamento atmosferico, sviluppo dell'economia e dell'occupazione, riduzione di importazioni di combustibili fossili, opportunità di espansione industriale, specie nei Paesi del Mediterraneo.

Quindi non si tratta di integrare, frenandola, la produzione elettrica rinnovabile nel contesto e nel mercato esistente, bisogna invece modificare la struttura e il mercato elettrico per sviluppare tutto il potenziale delle rinnovabili, ad esempio migliorando il collegamento di rete fra le varie zone del Paese ed accumulando gli eccessi non utilizzabili mediante pompaggi e batterie. Le rinnovabili già oggi sono in grado di fornire in Italia

circa il 40% dell'energia elettrica e bisogna prepararsi al fatto che nel 2050, secondo la roadmap europea, praticamente tutta l'energia elettrica dovrà essere prodotta con energie rinnovabili²².

L'energia elettrica prodotta con fotovoltaico ed eolico ha ormai raggiunto la *grid parity*. Il loro apporto, pur non essendo programmabile, è però razionalizzabile grazie a previsioni meteo sempre più accurate ed è possibile, quindi, inserirlo in un contesto di fonti diverse mediante l'ammodernamento della rete elettrica (*smart grids*, vedi oltre). Bisogna promuovere l'autoproduzione anche su piccola scala per favorire la partecipazione capillare di capitali privati e la responsabilizzazione dei cittadini. Occorre introdurre l'uso di sistemi di accumulo presso sia il produttore che il consumatore e lo sviluppo di una filiera industriale estesa a tutte le fasi dell'utilizzo delle energie rinnovabili, tenendo conto che diventerà ineluttabile lo sviluppo dell'alimentazione elettrica per i mezzi di trasporto. Soprattutto, devono essere date al mercato delle rinnovabili regole certe, senza interventi schizofrenici o provvedimenti retroattivi capaci solo di disincentivare gli investimenti. Il motivo per cui la bolletta elettrica degli italiani è alta non sono gli incentivi per il fotovoltaico, ma le distorsioni e le speculazioni nel mercato del gas²⁹.

È necessario sviluppare il solare termico per uso familiare, recuperando il gap che ci separa da altri Paesi che pure hanno meno sole di noi: in Austria sono installati 580 m² di collettori solari ogni 1.000 abitanti, in Italia 57 m²³⁰.

Per quanto riguarda le biomasse, occorre puntare sul pieno utilizzo degli scarti forestali e agroalimentari e va sviluppata la produzione di biogas dagli allevamenti per produrre biometano da immettere in rete. In un Paese con limitati terreni agricoli come l'Italia, l'uso di colture dedicate (barbabietole, mais ecc.) per ottenere combustibili non deve essere incoraggiato. A parte la competizione cibo/combustibili^{1,2}, bisogna considerare che l'efficienza del processo fotovoltaico (15-20%), i cui pannelli possono essere collocati su tetti o superfici non agricole, è nettamente superiore a quella con cui la fotosintesi naturale produce biocombustibili (0,1-0,2%). Inoltre, mentre i biocombustibili devono essere utilizzati in motori a combustione interna, l'elettricità prodotta dal fotovoltaico può azionare motori elettrici che hanno un

rendimento fino a tre volte superiore. Su queste basi si è stimato che la combinazione fotovoltaico/batterie/motore elettrico utilizza il flusso solare in modo centinaia di volte più efficiente della combinazione biomassa/biocombustibile/motore a combustione³¹.

Sviluppo della infrastruttura elettrica

Un paradosso tutto italiano è una capacità produttiva di energia elettrica tre volte superiore a quella necessaria, un valore inconcepibile in qualsiasi altro Paese industrializzato. Questo risultato è il frutto di un'errata politica di pianificazione, generata dall'illusione di un continuo aumento dei consumi e dalla sottovalutazione dello sviluppo delle rinnovabili, che ha portato alla concessione di troppi permessi per l'installazione di centrali termoelettriche negli ultimi 15 anni. I primi sei mesi del 2014 hanno fatto registrare un calo della produzione netta del 4% rispetto allo stesso periodo del 2013, con 132.057 GWh, al quale le energie rinnovabili (idroelettrico, eolico, fotovoltaico e geotermico) hanno contribuito con 53.068 GWh, pari al 40%. Il parco di centrali termoelettriche deve quindi essere ridotto, cosa che sta incontrando grandi resistenze. Bisogna anche tener conto che, con lo sviluppo delle energie rinnovabili, ci stiamo muovendo da un'economia basata sui combustibili fossili a un'economia basata sull'energia elettrica, anche se questa sarà generata in parte, ancora per parecchi anni, da combustibili fossili e, in taluni Paesi, dal nucleare. L'attuale sistema di distribuzione elettrica proveniente da poche grandi centrali, che deve far fronte alle prevedibili richieste di picco, dovrà essere sostituito da un sistema capace di gestire fluttuazioni non solo di consumi, ma anche di produzione, proveniente da un enorme numero di piccoli siti produttivi. A marzo 2014 erano presenti in Italia più di 520 mila impianti fotovoltaici³² e centinaia di parchi eolici sparsi su tutto il territorio nazionale.

La strategia energetica deve sostenere lo sviluppo di reti automatizzate basate sulla tecnologia digitale che permettono un flusso, dal produttore al consumatore e viceversa, sia di elettricità che di informazioni (*smart grids*)³³. In questo modo, anche con l'aiuto di sistemi di accumulo sia presso i fornitori che presso i consumatori, sarà possibile equilibrare domanda e offerta poiché la conoscenza in tempo reale dell'energia

disponibile in rete permetterà alla compagnia di distribuzione di fissarne il prezzo e al consumatore di decidere i tempi ed i modi più convenienti per utilizzarla. Questa possibilità sarà particolarmente importante man mano che aumenterà la diffusione di auto elettriche. Negli USA si prevede che nel 2025 il 50% delle auto vendute saranno elettriche.

Il progetto Grid4EU³⁴ lanciato nel 2011, ha come obiettivo la dimostrazione su larga scala di soluzioni avanzate di smart grids per l'Europa. L'iniziativa mira a implementare in sei Paesi della UE (Italia, Francia, Germania, Spagna, Svezia e Repubblica Ceca) sei progetti dimostrativi, simultanei e strettamente integrati tra di loro, per rimuovere le barriere che ostacolano le reti di distribuzione nell'accogliere la generazione distribuita, supportare l'efficienza energetica, abilitare e integrare la domanda e promuovere nuovi utilizzi dell'energia elettrica. L'impianto dimostrativo italiano è collocato presso Cesena ed è accoppiato a un dispositivo di accumulo da 1 MW.

Una moderna strategia energetica deve puntare al massimo sullo sviluppo non solo delle reti intelligenti, ma anche di sistemi di accumulo di varie capacità¹, dal pompaggio nei bacini idroelettrici all'elettrolisi dell'acqua e a batterie, in modo da sganciarsi totalmente dalle centrali termiche che svolgono una funzione di back up. Le batterie³⁵ sono un'alternativa migliore alle stesse centrali di supporto, perché offrono un servizio doppio: possono prelevare energia dalla rete durante i picchi produttivi, risolvendo fenomeni di congestione, e possono immettere energia in rete quando aumenta la domanda. Le batterie, inoltre, sono sistemi modulari che hanno tempi di risposta molto rapidi e, rispetto agli impianti di accumulo mediante pompaggio, la cui costruzione è legata a requisiti geologici e ambientali, possono essere posizionate ovunque nel territorio così da integrarsi con le fonti rinnovabili. Sono già sul mercato alcuni tipi di inverter per impianti fotovoltaici che sono integrati a sistemi di accumulo costituiti da batterie agli ioni litio.

L'Italia ha la possibilità di giocare un ruolo da protagonista nel campo delle energie rinnovabili coniugando lo sviluppo del fotovoltaico e dell'eolico con investimenti in reti intelligenti e sistemi di accumulo. Approfittando del primato di Enel, che ha installato per prima in Europa i contatori



elettronici in tutte le utenze, e di Terna, la prima al mondo a installare sistemi di accumulo per integrare le energie rinnovabili, si dovrebbe perseguire l'obiettivo di fare dell'Italia una sorta di laboratorio internazionale nel quale i principali produttori mondiali del settore possano sperimentare le loro soluzioni. Ciò spingerebbe tali aziende a creare in Italia centri di ricerca e progettazione, filiali commerciali, impianti di produzione, magari sfruttando sinergie con la filiera locale. In pratica l'Italia potrebbe diventare per smart grid, sistemi di accumulo e prodotti associati, quello che la Germania è per il mercato dei pannelli fotovoltaici³⁶.

Produzione sostenibile di idrocarburi nazionali

Il documento SEN insiste molto sulla produzione sostenibile di idrocarburi nazionali. L'inserimento dell'aggettivo "sostenibile" per qualificare la produzione di idrocarburi, fonte energetica non rinnovabile e causa di seri problemi ambientali, climatici e sanitari, appare del tutto fuori luogo. In questi ultimi tempi, il tema dello sfruttamento dei giacimenti di idrocarburi in Italia è tornato di attualità a causa di un articolo apparso su *Il Messaggero* del 18 maggio scorso³⁷, nel quale il presidente Romano Prodi ha ripreso i dati della SEN e ha sollecitato lo sfruttamento di giacimenti di petrolio e gas che si trovano in Italia e in particolare nel Mare Adriatico fra Italia e Croazia. L'articolo parla di un "mare di petrolio" che giace sotto l'Italia e riporta che, sulla base di giacimenti già individuati, l'Italia potrebbe raddoppiare la produzione di idrocarburi portandola a 22 Mtep entro il 2020.

Secondo la *BP Statistical Review* del giugno 2014⁹ l'Italia produce 12 Mtep di combustibili fossili all'anno, consuma 158,8 Mtep di energia primaria e ha 290 Mtep di riserve di idrocarburi.

Nel documento SEN si parla di 123 Mtep



di riserve certe e circa 700 Mtep di riserve “probabili e possibili”. La SEN propone di sfruttare queste riserve mediante semplificazione degli iter autorizzativi e iniziative di supporto al settore industria, contando di incrementare al 2020 la produzione di 3,2 Mtep di gas e 7,8 Mtep di petrolio l'anno, quantità corrispondenti a circa il 7% dei consumi di energia primaria.

Lo sfruttamento di questi giacimenti è fortemente sconsigliabile per una serie di motivi:

- le riserve certe (123 Mtep) corrispondono al consumo di energia primaria (158,8 Mtep) di 9 mesi e, spalmate su 15 anni, ammontano al 3,8% del consumo annuale di energia primaria; anche se si considerassero le riserve valutate da BP (290 Mtep), si tratterebbe pur sempre del consumo di meno di 2 anni;



- la produzione non potrebbe essere effettiva prima di 5-10 anni;
- le riserve probabili e possibili menzionate dalla SEN, anche se fossero reali, potrebbero essere sfruttate solo nel medio-lungo termine, quando la transizione energetica sarà molto più avanzata e l'uso dei combustibili fossili sarà ulteriormente ridotto;
- gran parte delle perforazioni ed estrazioni andrebbero fatte on-shore e off-shore lungo la costa adriatica;
- le estrazioni nell'Alto Adriatico sono già state sospese in passato a causa del fenomeno della subsidenza;
- non si può escludere la possibilità di incidenti che in un mare chiuso e poco profondo come l'Adriatico avrebbero effetti devastanti;
- la tutela del paesaggio, dell'ambiente e dei beni artistici è una priorità assoluta per l'Italia;

- le spiagge adriatiche, le più affollate d'Europa, sono uno dei capisaldi dell'offerta turistica nazionale;

- nei territori interessati sono presenti città di importanza storica, culturale ed artistica universale come Venezia e Ravenna e zone fragili e preziose come la laguna veneta e il delta del Po;

- l'Italia è oggetto di continui fenomeni sismici. Anche se, come accadde per il nucleare, c'è chi sostiene che l'Italia stia perdendo il treno dello sviluppo energetico, appare chiaro, invece, che lo sfruttamento di questa riserva di combustibili fossili, quantitativamente marginale per l'economia nazionale, potrebbe produrre danni molto più ingenti dei benefici che può apportare.

Per diminuire le importazioni si può agire in un altro modo e senza creare nuovi problemi: riducendo i consumi. Alcuni suggerimenti: riduzione del limite di velocità sulle autostrade, applicando un sistema bonus-malus per incoraggiare i cittadini ad acquistare auto che consumino e inquinino meno, come in Francia e in Irlanda; incentivazione dell'uso delle biciclette e dei mezzi pubblici nelle città, spostando parte del trasporto merci dalla strada alla rotaia o a collegamenti marittimi; attuazione di una campagna di informazione e formazione culturale per tutta la cittadinanza, a partire dalle scuole, per mettere in luce i vantaggi della riduzione dei consumi rispetto ad altre strategie fisicamente insostenibili*.

Conclusioni

La salvaguardia del pianeta richiede con urgenza l'uscita dall'era dei combustibili fossili, per imprimere un poderoso impulso allo sviluppo delle energie rinnovabili. Lo stesso approccio è necessario per ridurre la dipendenza energetica del nostro Paese. Bisogna però rendersi conto che, a causa di limiti materiali e confini planetari, nessuna fonte di energia, comprese le rinnovabili, può far fronte a un aumento indiscriminato della domanda. Ne deriva la necessità di ridurre i consumi energetici mediante un aumento di efficienza e una cultura del risparmio, particolarmente nei Paesi dove il consumo pro-capite è molto più alto della media mondiale³⁸. Sviluppare le energie rinnovabili in un contesto di riduzione del consumo totale e di progressiva eliminazione dei combustibili fossili è del resto la strada saggiamente intrapresa dalla UE.

La Strategia Energetica Nazionale, che l'attuale governo eredita da quelli precedenti, non sembra seguire questa strada, nonostante che persino agenzie di rating come Standard & Poor's avvertano che “*Climate change is a global mega-trend for sovereign risks*”³⁹. La SEN, infatti, propone di sfruttare le scarse riserve presenti nell'Adriatico, senza valutare che questa attività è in oggettivo contrasto con la nostra più importante fonte di ricchezza, il turismo, e vorrebbe rendere l'Italia un hub del gas, quando proprio ora ci troviamo a dover affrontare i problemi causati dall'aver fatto dell'Italia un hub delle raffinerie. La SEN basa inoltre uno dei tre scenari evolutivi sulla diffusione di metodi per la cattura e lo stoccaggio di CO₂, una tecnologia improbabile e con poco futuro⁴⁰ in un'Europa che persegue la decarbonizzazione e particolarmente in Italia dove le rinnovabili producono già il 40% dell'energia elettrica. Mentre sembra sostenere l'uso delle energie rinnovabili, la SEN sottolinea di fatto i difetti di fotovoltaico ed eolico e non propone provvedimenti per lo sviluppo di reti e sistemi di accumulo, campi in cui l'Italia potrebbe svolgere un ruolo di leadership industriale a livello mondiale. Sostiene invece lo sviluppo dei biocombustibili che, oltre ad essere in competizione con il cibo, non sono certo la tecnologia più efficiente e razionale per utilizzare l'energia solare in un Paese con limitato terreno agricolo. Infine, non prende in considerazione la necessità di creare una cultura del risparmio energetico e più in generale della sostenibilità.

Risolvere il problema energia nel rispetto dell'ambiente, mettendo in secondo piano benefici economici a breve termine, significa sapere guardare lontano nello spazio e nel tempo. Cioè avere lo sguardo su tutto il pianeta Terra e sulle prossime generazioni.

BIBLIOGRAFIA

- ¹N. Armaroli, V. Balzani, Energy for a Sustainable World. From the Oil Age to a Sun Powered Future, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- ²V. Balzani, M. Venturi, Energia, Risorse, Ambiente, Zanichelli Editore, Bologna, 2014.
- ³C. Rhodes, *Chem. World-UK*, 2014, **11**(3), 2014.
- ⁴N. Armaroli, V. Balzani, *Chem.-Asian J.*, 2011, **6**, 768.
- ⁵IPCC, Fourth Assessment Report: Climate Change 2013, United Nations

* Il decreto Sblocca-Italia pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale n. 212 del 12 settembre 2014, agli articoli 36-38, oltre a promuovere la creazione di grandi infrastrutture per permettere il transito e l'accumulo di gas proveniente dall'estero, facilita e addirittura incoraggia le attività di estrazione di petrolio e gas in tutto il territorio nazionale, attribuendo un carattere strategico alle concessioni di ricerca e sfruttamento, semplificando gli iter autorizzativi e prolungando i tempi delle concessioni con proroghe che potrebbero arrivare fino a cinquant'anni. Non prende in considerazione, invece, la necessità di creare una cultura del risparmio energetico e più in generale della sostenibilità ecologica e non semplifica le procedure che ostacolano lo sviluppo delle energie rinnovabili.

- Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013.
- ⁶V. Balzani *et al.*, *Chimica e Industria*, 2012, **94**(2), 80.
- ⁷V. Balzani *et al.*, *Chimica e Industria*, 2012, **94**(3), 84.
- ⁸N. Armaroli *et al.*, *Powering Planet Earth. Energy Solutions for the Future*, Wiley-VCH, Weinheim, 2013.
- ⁹BP Statistical Review of World Energy, British Petroleum, 2014, <http://www.bp.com>
- ¹⁰J. Johnson, *Chem. Eng. News*, 2014, **92**(22), 22.
- ¹¹W.M. Alley, R. Alley, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48**, 2091.
- ¹²M. Höök, K. Aleklett, *Energ. Policy*, 2008, **36**, 4262.
- ¹³J. Rockstrom *et al.*, *Nature*, 2009, **461**, 472.
- ¹⁴Human Progress within Planetary Guard Rails, German Advisory Council on Global Change, 2014, <http://www.wbgu.de/>
- ¹⁵V. Smil, *Energy at the Crossroads*, MIT Press, Cambridge, MA, 2003.
- ¹⁶*International Energy Outlook 2013*, US Energy Information Administration, 2013, <http://www.eia.gov>
- ¹⁷*BP Energy Outlook 2035*, British Petroleum, 2014, <http://www.bp.com>
- ¹⁸T. Prior *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 2013, **461–462**, 785.
- ¹⁹L.T. Peiró *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2013, **47**, 2939.
- ²⁰M.A. de Boer, K. Lammertsma, *ChemSusChem*, 2013, **6**, 2045.
- ²¹The 2020 Climate and Energy Package, European Commission, <http://ec.europa.eu/>
- ²²Roadmap for Moving to a Low-carbon Economy in 2050, European Commission, <http://ec.europa.eu/>
- ²³Earth Policy Institute - Data Highlight, <http://www.earth-policy.org/>
- ²⁴Worldwatch Institute, Jobs in Renewable Energy Expand in Turbulent Process, <http://www.worldwatch.org/>
- ²⁵Strategia Energetica Nazionale, Ministero dello Sviluppo Economico, <http://www.sviluppoeconomico.gov.it/>
- ²⁶V. Balzani, *Chimica e Industria*, 2013, **95**(1), 70.
- ²⁷Global Footprint Network, <http://www.footprintnetwork.org/>
- ²⁸RAI, Cantiere Europa, <http://www.europa.rai.it>
- ²⁹Qualenergia.it, PUN mai così in basso dal 2005: merito anche delle energie rinnovabili, 2014, <http://www.qualenergia.it/>
- ³⁰Solar Heat Worldwide, International Energy Agency, 2014, <http://www.iea-shc.org/>
- ³¹V. Balzani, *Sapere*, 2014, **80**(3), 16.
- ³²Enerpoint, Il fotovoltaico in Italia, <http://www.enerpoint.it/>
- ³³M. Amin, *Nature*, 2013, **499**, 145.
- ³⁴Progetto Grid4EU, <http://www.grid4eu.eu/>
- ³⁵B. Dunn *et al.*, *Science*, 2011, **334**, 928.
- ³⁶Dataenergia, Facciamo il punto sull'installazione di accumuli a batterie di grande scala in Italia, <http://dataenergia.altervista.org/>
- ³⁷R. Prodi, Quel mare di petrolio che giace sotto l'Italia: possiamo raddoppiare la produzione di idrocarburi, *Il Messaggero*, 18 Maggio 2014.
- ³⁸N. Armaroli, *Chimica e Industria*, 2014, **96**(3), 12.
- ³⁹Standard & Poor, Climate Change Is a Global Mega-Trend for Sovereign Risk, 2014
- ⁴⁰Editorial, *Nature*, 2014, **509**, 7.

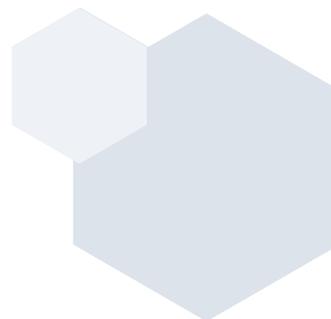
Energy: Resources, Supply, Demand, Material Limits and Planetary Boundaries

To save our planet and, at the same time, to decrease the energy dependence of Italy from other countries, we need to phase out fossil fuels and develop renewable energies. No energy source, however, can cope with an endless energy demand. It is therefore necessary to increase energy efficiency and to develop a culture based on energy saving, particularly in the developed countries.

VINCENZO BALZANI^a
MARGHERITA VENTURI^a
NICOLA ARMAROLI^b

^aDIPARTIMENTO DI CHIMICA "G. CIAMICIAN"
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA
^bISTITUTO ISOF-CNR, BOLOGNA

VINCENZO.BALZANI@UNIBO.IT
MARGHERITA.VENTURI@UNIBO.IT
NICOLA.ARMAROLI@ISOF.CNR.IT





ENDURANCE
+RESISTANCE +PERFORMANCE

Stainless Steel AISI 304
Stainless Steel AISI 316

ENDURANCE
OSMOsis
DUPLEX & SUPERDUPLEX

Duplex
SuperDuplex

ENDURANCE
OFFSHORE
FULL MARINE BRONZE

Bronze
Marine Bronze

DALLA CARBOCHIMICA ALLA FOTOCHIMICA: LE PREVISIONI DI CIAMICIAN

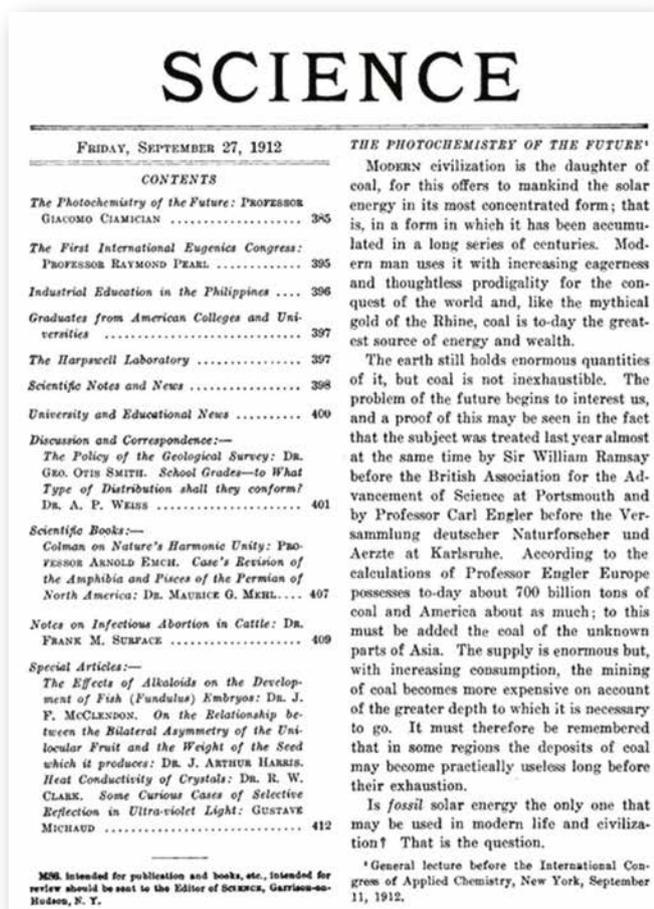
UN DISPOSITIVO DI FOTOSINTESI ARTIFICIALE CHE PUÒ ESSERE CAPACE DI PRODURRE IDROGENO DALL'ACQUA ED ANCHE SEQUESTRARE CO₂ È STATO SCOPERTO DA RICERCATORI AUSTRALIANI. QUESTO RISULTATO È UNA BELLA CONFERMA DELLE PREVISIONI DI CIAMICIAN SUL RUOLO DELLA FOTOCHIMICA, COME ALTERNATIVA AI COMBUSTIBILI FOSSILI, PER PRODURRE ENERGIA

Robert Grasselli mi ha chiesto di commentare un articolo che aveva scoperto negli Stati Uniti di Giacomo Ciamician, "La fotochimica del futuro", pubblicato 1912¹, chiedendomi di scrivere insieme una nota da pubblicare su *La Chimica e l'Industria* per far ricordare il vecchio articolo agli italiani.

Grasselli, nel passato, ha lavorato presso la Sohio (Cleveland, USA), dove sviluppò il processo di ammonossidazione del propilene ad acrilonitrile², alternativo a quello che utilizzava acetilene ed acido cianidrico. La sintesi di acrilonitrile da propilene è stato il primo processo sostenibile realizzato prima che questa parola entrasse nel linguaggio dei chimici ed è stata la reazione emblematica che ha caratterizzato il passaggio dalla carbochimica alla petrolchimica.

Grasselli è in un certo senso legato a *La Chimica e l'Industria*, perché quando pubblicai su questa rivista il mio primo lavoro³, proprio sulla produzione di acrilonitrile, venne a trovarmi con una copia con molte parti tradotte in inglese e da quel momento la nostra amicizia e collaborazione sono continuate fino ai nostri giorni. Dopo che Grasselli ha lasciato la Sohio, abbiamo lavorato insieme sull'ammonossidazione del propano ed abbiamo appena pubblicato una rassegna insieme sull'ossidazione del *n*-butano ad anidride maleica⁴, la reazione emblematica che caratterizza il passaggio dalla petrolchimica alla chimica del gas naturale, ossia dalle olefine alle paraffine come materie prime per la sintesi di intermedi. La chimica del gas naturale non ha ancora sostituito la petrolchimica, ma sarà la chimica dei prossimi trent'anni: ci sono diversi impianti al mondo di sintesi di anidride maleica da *n*-butano, ma c'è un solo impianto di acrilonitrile da propano.

La riflessione sull'articolo di Ciamician era l'occasione per illustrare il terzo possibile



La prima pagina dell'articolo di Ciamician pubblicato su *Science* nel 1912



Kastoori Hingorani

emblematico cambiamento della passata carbochimica, ossia il passaggio dalla chimica a partire da materie prime fossili a quella da biomasse. Ma questo sarà un obiettivo per il futuro; allo stato attuale l'unica indicazione che si può menzionare dalla letteratura è la sintesi di acrilonitrile da acido 3-idrossipropionico⁵ ottenuto per fermentazione da zuccheri.

Tuttavia non è importante ricordare le idee di Ciamician, di per sé ben conosciute grazie ad articoli e libri pubblicati da Balzani *et al.*^{6,7,8} e da Taddia⁹ proprio su *La Chimica e l'Industria* e sul giornale della Stazione Sperimentale dei Combustibili¹⁰; quanto, invece, riportare in questa nota informazioni su recenti lavori che possano provare la realizzazione delle previsioni di Ciamician. Nell'articolo pubblicato su *Science*, infatti, egli scrisse: "La nostra civiltà nera e nervosa basata sul carbone deve essere sostituita da una civiltà più quieta basata sull'utilizzo di energia solare che non sarà pericolosa per il progresso e per l'umana felicità". A questo proposito abbiamo reperito un articolo, andato in stampa proprio, in ottobre, scritto da alcuni ricercatori australiani¹¹. Questi scienziati sono riusciti a duplicare il processo in cui le piante trasformano la luce in energia. Il titolo dell'articolo è "Photo-oxidation of tyrosine in a bio-engineered bacterioferritin 'reaction centre' - A protein model for artificial photosynthesis" di Kastoori Hingorani (nella fotografia), Ron Pace e diversi altri autori del Research School of Biology dell'Australian National University di Canberra, pubblicato

su *Biochimica et Biophysica Acta*¹¹. Hingorani *et al.* hanno scoperto la nuova proteina che, quando è esposta alla luce, mostra un battito del cuore elettrico (electrical heartbeat) che è la chiave per la fotosintesi. Questa fotosintesi organica può essere usata per produrre idrogeno e sequestrare CO₂ dall'aria.

Ci sono attualmente diversi tipi di fotosintesi, per esempio quella delle alghe e dei cianobatteri: ora avremo quella delle proteine. Anche se del lavoro deve essere ancora realizzato, ci sono molti motivi per essere eccitati da questa nuova scoperta. Se la tecnologia può essere successivamente sviluppata, potrebbe essere prodotto idrogeno per sostituire i combustibili fossili in una maniera meno cara e più facile.

Un sistema fotosintetico presenta un pigmento fotoattivo, una molecola che funge da accettore, e durante l'illuminazione lo stato eccitato del pigmento può interagire con l'accettore e subire un trasferimento di elettroni formando uno stato separato carico. I ricercatori australiani hanno ottenuto i seguenti risultati: "*E. coli* bacterioferritin was bio-engineered as a photosensitizer inspired peptide model binding of ZnCe₆ at the dimer interface and Mn^{II} at the di-metal site. They observed light-induced electron transfer via tyrosine residues to the ZnCe₆⁺ while presence of bound Mn^{II} was necessary to observe tyrosine photo-oxidation. Particularly a *non-photosynthetic* haem-containing bacterioferritin from *Escherichia coli* a homodimer was used as a protein scaffold, incorporating redox-active cofactors mimicking those of photosynthesis.

The redox-active cofactors is a di-nuclear metal binding site which provides ligands for bivalent metals, important tyrosine as an immediate electron donor with porphyrin ZnCe₆ together with a magnetically coupled Mn^{II} pair at the di-nuclear metal binding site".
Comunque è bene prendere atto che dovremo ancora aspettare un trentina di anni per vedere emergere questo tipo di chimica; le materie prime fossili non stanno per finire e proprio nel mese di ottobre gli Stati Uniti hanno sorpassato l'Arabia Saudita nella produzione di petrolio. Inoltre sono anche diventati esportatori di gas naturale e sembra che vogliano porsi come concorrenti della Russia per rifornire l'Europa di questa materia prima. Nel frattempo il prezzo del petrolio è sceso a 70 \$/barile.

BIBLIOGRAFIA

- ¹G. Ciamician, *Science*, 1912, **926**, 385.
- ²R.K. Grasselli, *Topics in Catalysis*, 2002, **21**(1-3), 79.
- ³I. Pasquon, F. Trifirò, P. Centola, *Chimica e Industria*, 1967, **49**(11), 1151.
- ⁴F. Trifirò, R.K. Grasselli, *Topics in Catalysis*, 2014, **57**(14), 1188.
- ⁵F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2011, **93**(4), 70.
- ⁶V. Balzani, M.T. Gandolfi, M. Venturi, *La Chimica nella Scuola*, 1997, settembre/ottobre, 98.
- ⁷N. Armaroli, V. Balzani, *Energy for a Sustainable World - From the Oil Age to a Sun-Powered Future*, Wiley-VCH, 2011.
- ⁸M.T. Gandolfi, M. Venturi, Ciamician-Paternò Heritage - Photosciences a look into the future, *EPA Newsletter*, dicembre 2010/2, p. 39.
- ⁹M. Taddia, *Chimica e Industria*, 2012, **94**(9), 118.
- ¹⁰M. Taddia, *La Rivista dei Combustibili*, 2012, **66**(2), 26.
- ¹¹K. Hingorani *et al.*, *Biochimica et Biophysica Acta: Bioenergetics*, 2014, **1837**(10), 1821.

ROBERT K. GRASSELLI¹
FERRUCCIO TRIFIRÒ

¹UNIVERSITY OF DELAWARE
NEWARK (USA)



DU PONT

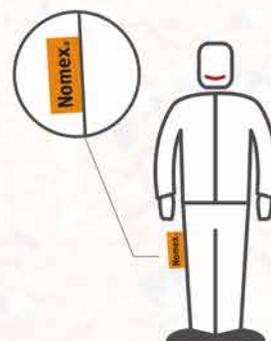
Nomex.

Nuovo DuPont™ Nomex® MHP. Il nostro miglior tessuto protettivo multi-rischio in assoluto.

Nato dalla nostra ricerca costante di miglioramento, il nostro tessuto Nomex® MHP offre un'eccellente protezione da calore e fuoco, archi elettrici e piccoli schizzi di metallo fuso – in un unico indumento duraturo e confortevole. L'etichetta arancione sugli abiti da lavoro Nomex® MHP garantisce all'utente che contengono il tessuto DuPont™ Nomex® e soddisfano severi standard di qualità per l'uso multirischio.



Per maggiori informazioni visitate il nostro sito web
www.nomex.co.uk/solutions



DÜRR: IMPIANTI ECOPURE® RTO PER IL TRATTAMENTO DELLE EMISSIONI GASSOSE CONTENENTI VOC ALOGENATI

*SOLUZIONI DEDICATE CHE PROTEGGONO IL SISTEMA
DALL'AGGRESSIONE CHIMICA DEGLI ACIDI ALOGENATI*

La Business Unit Clean Technology Systems del Gruppo Dürr ha realizzato diversi impianti per il trattamento di emissioni contenenti VOC alogenati con la tecnologia di combustione RTO (Rigenerative Thermal Oxidizer). Questa particolare soluzione tecnica opera in condizioni in cui l'acido inorganico potrebbe trovarsi al di sotto del proprio dew point, quindi creando ambienti estremamente corrosivi ed aggressivi.

Per gli impianti destinati a trattare questa tipologia di emissioni, Dürr ha implementato i suoi RTO con soluzioni dedicate che proteggono il sistema dall'aggressione chimica degli acidi alogenati: come ad esempio il rivestimento delle superfici interne con particolari coating protettivi; inoltre molti particolari dell'impianto sono realizzati in materiale non metallico e le superfici a contatto con il flusso aeriforme che non possono essere altrimenti protette, sono costruite in leghe di acciaio speciali.

Queste soluzioni consentono non solo di proteggere l'impianto dalla corrosione per aggressione acida, ma di immettere in atmosfera lo stream depurato a temperature nettamente inferiori rispetto alle soluzioni standard presenti nel mercato.

Infatti, le realizzazioni presenti sul mercato sono progettate per rilasciare in atmosfera lo stream depurato o clean gas a temperature sensibilmente più elevate; questo approccio progettuale comunque oltre a comportare dei consumi energetici superiori, da solo non è garanzia di assenza di aggressione chimica come si può riscontrare anche solo

dopo pochi mesi di funzionamento sugli impianti concepiti secondo questo criterio.

L'aggressione chimica una volta iniziata è inarrestabile e ciò comporta un progressivo decadimento delle prestazioni energetiche e funzionali della macchina con possibilità di superamento dei limiti emissivi imposti dalla macchina e possibile rilascio delle sostanze estremamente nocive che si originano nella imperfetta combustione di composti alogenati.

Con la soluzione proposta da Dürr che previene all'origine la possibilità di aggressione chimica queste problematiche non si possono presentare; inoltre la maggiore efficienza termica della macchina consente di ottenere il riconoscimento di Titoli di Efficienza Energetica, proprio per il diretto risparmio di combustibile di sostenimento al processo di combustione.

In conclusione, le soluzioni Dürr consentono di ottenere sia una maggiore garanzia tecnica operativa e funzionale, il rispetto nel tempo dei limiti emissivi e un interessante ritorno economico per risparmio diretto di fuel consumato che indiretto attraverso il riconoscimento di Titoli di Efficienza Energetica. Dürr offre, inoltre, un servizio assistenza su tutti i propri impianti che prevede il collegamento remoto, le manutenzioni programmate e le proposte di adeguamento a nuove esigenze produttive.



BRAMMER LANCIA LA LINEA DI PRODOTTI Q-SAFE IN TUTTA EUROPA ATTRAVERSO LA SUA VASTA RETE DI DISTRIBUZIONE

IL BRAND PAN-EUROPEO CHE OFFRE PRODOTTI DI ALTA QUALITÀ AD UN OTTIMO PREZZO, È LA SOLUZIONE COMPLETA DI DISPOSITIVI DI PROTEZIONE INDIVIDUALE CHE SODDISFA TUTTI I REQUISITI DI LEGGE VIGENTI.

San Benedetto del Tronto, 14 novembre 2014 – Brammer, il distributore leader in Europa di prodotti e servizi per la manutenzione, riparazione e revisione (MRO) che opera in diciannove paesi europei, ha annunciato che distribuirà - in esclusiva per un periodo iniziale - i prodotti Q-Safe in tutta Europa.

Q-Safe, brand pan-europeo di dispositivi di protezione individuale, offre una vasta gamma di prodotti per tutti gli utenti professionali che operano in ambienti industriali e produttivi difficili. I prodotti Q-Safe offrono il meglio in fatto di protezione e si distinguono per l'alta qualità ad un ottimo prezzo. La linea Q-Safe include oltre 200 prodotti di protezione individuale tra cui guanti monouso, dispositivi di protezione dell'udito, respiratori e abbigliamento monouso.

Q-Safe è la scelta ideale per tutte quelle aziende che vogliono tenere i costi sotto controllo - o addirittura ridurli - senza compromettere la sicurezza del proprio personale; inoltre l'intera gamma di prodotti rispetta tutti i requisiti di legge in vigore.

Gabriele Crippa, Tools and General Maintenance Product Manager di Brammer per l'Italia, ha dichiarato: "Siamo lieti di annunciare che Brammer ha l'esclusiva iniziale sulla distribuzione dei prodotti Q-Safe in tutta Europa. In un momento in cui molti produttori sono alla ricerca di soluzioni che possano ridurre i costi di acquisto, Q-Safe è in grado di offrire un ottimo rapporto qualità/prezzo senza compromettere la sicurezza o la qualità. Q-Safe è senza dubbio la scelta ideale per i nostri clienti".



HONEYWELL

PRESENTA I GUANTI DEEPBLUE WINTER PER TENERE CALDE LE MANI DEI LAVORATORI IN AMBIENTI INDUSTRIALI

ROISSY, Francia, 27 novembre, 2014 — Honeywell (NYSE: HON) ha annunciato oggi il lancio dei guanti DeepBlue Winter, un'alternativa ai tradizionali guanti di pelle con ottime prestazioni termiche e di presa. Ideali per industrie quali oil & gas, servizi pubblici, edilizia, ferrovia e trasporti, i guanti DeepBlue Winter mantengono le mani calde, asciutte e confortevoli, e offrono ai lavoratori una migliore aderenza a componenti oleose e bagnate in ambienti freddi.

"La prestazione e la durata dei tradizionali guanti di pelle è limitata, perciò i nostri clienti ci hanno chiesto di creare un nuovo guanto per manipolazione generale con maggiori benefici e caratteristiche avanzate," spiega Peggy Mandozi, product manager guanti, Honeywell Safety Products EMEA. "Nello specifico avevano bisogno di un guanto che non solo fosse leggero, traspirabile e flessibile ma che fornisse anche un'ottima aderenza e prestazione termica in ambienti freddi e bagnati. È così nato DeepBlue Winter, un guanto totalmente rivestito da schiuma di nitrile con fodera in pile polar che protegge le mani tenendole asciutte e calde anche a temperature di -20°."

Ottenendo il punteggio più alto [4] nella scala di resistenza all'abrasione in base alla norma EN388 per i guanti di protezione contro i rischi meccanici, la schiuma di nitrile migliora la manualità e dona ai guanti una presa eccellente in ambienti bagnati o oleosi. Anche la durata dei guanti è più lunga rispetto ai tradizionali guanti di pelle, in quanto i guanti DeepBlue Winter possono essere lavati regolarmente a 40°C senza comprometterne le prestazioni.

I guanti DeepBlue Winter hanno una fascetta da polso regolabile per una migliore adattabilità. I nuovi guanti sono stati inoltre testati sul mercato da un'importante azienda nel settore oil & gas.

OIL&GAS: DUE NUOVI ORDINI PER INTERGEN

PROGETTI COMPLESSI AD ELEVATA POTENZA

Lomagna (LC), 9 dicembre 2014 – Intergen - divisione energia di IML Group -specializzata nella progettazione e realizzazione di gruppi elettrogeni e impianti di cogenerazione a biogas e gas naturale, **annuncia due importanti commesse nel settore Oil&Gas.**

Si tratta di due impianti per trivellazione e pompaggio di petrolio e gas, che saranno realizzati ad Abu Dhabi e a Djelfa (Algeria), rispettivamente da 17 MWE e 15 MWE. I progetti saranno forniti da Intergen nella soluzione chiavi in mano e in tempi brevissimi.

Isole artificiali ad Abu Dhabi - Impianto da 17 MWE

Intergen si occuperà della progettazione, costruzione, test in fabbrica, supervisione alla installazione e avviamento in sito di vari impianti per un totale di 17 MWE su 4 isole artificiali a 80 Km dalla costa di Abu Dhabi (UAE) per il progetto ZADCO UZ750, in un'area che è il secondo più grande giacimento petrolifero off-shore al mondo.

Si tratta di una soluzione modulare, che prevede 10 gruppi elettrogeni di varia potenza, assemblati in container e strutture accessorie componibili. La particolarità del progetto UZ750, che non prevede la soluzione classica di piattaforma offshore, bensì isole artificiali di terra e sassi, comporta che tutta la componentistica richieda necessariamente ridottissime attività di montaggio on site.

Per questo progetto Intergen impiegherà per le macchine che funzionano in aree pericolose, dove sono presenti gas esplosivi, gruppi elettrogeni **conformi alla certificazione ATEX ZONE 2.**

Il progetto che ha un valore di oltre 10,000,000 euro sarà concluso in soli 9 mesi.

Black Start Diesel Generating plant a Djelfa (Algeria) – Impianto da 15 MWE

Il progetto a Djelfa (Algeria), centrale elettrica a ciclo combinato da 1620MW, prevede l'installazione di **3 motori General Electric 16V250 da 5250 KWm ciascuno**, per un totale di **15 MWE**. Si tratta di un impianto 'Black Start', che non ha bisogno, cioè, di risorse energetiche esterne per il suo funzionamento, garantendo una piena autonomia elettrica. Anche per questa commessa Intergen si occuperà della progettazione, costruzione, test, supervisione alla installazione e messa in servizio dell'intero impianto.

Il progetto, che ha un valore di oltre 6,000,000.00 euro, verrà portato a termine in soli 6 mesi.

Aurelio Colombo, Export Sales Manager di Intergen, dichiara: "L'expertise di Intergen in campo Oil&Gas ci consente di curare progetti complessi con potenze anche molto elevate. Riusciamo fornire motori e soluzioni chiavi in mano nella metà del tempo rispetto ai nostri competitor. Tutti i test sono effettuati nella nostra sala prove di Lomagna (LC) dove curiamo anche la supervisione computerizzata e il monitoraggio da remoto. Siamo stati scelti per le nostre competenze nel rispondere alle specifiche esigenze dei clienti, per la nostra capacità di confezionare un prodotto personalizzato e per la rapidità di consegna".





EMERSON OTTIMIZZA L'EFFICIENZA DI COMBUSTIONE GRAZIE ALLA NUOVA FUNZIONALITÀ DEGLI ANALIZZATORI DI OSSIGENO

LA NUOVA FUNZIONALITÀ INTEGRATA DI CALIBRAZIONE DEGLI STRUMENTI ROSEMOUNT ANALYTICAL 6888 PER L'ANALISI DELL'OSSIGENO DEI GAS DI SCARICO PERMETTE DI RIDURRE LE NECESSITÀ DI MANUTENZIONE E DI AUMENTARE L'ACCURATEZZA DELLA MISURA.

Emerson Process Management ha incrementato le funzionalità della linea di strumenti Rosemount Analytical 6888 per l'analisi dell'ossigeno nei gas di scarico con una diagnostica che permette di mantenere un livello di ossigeno ottimale nei fumi di combustione, consentendo al tempo stesso di ottimizzare l'efficienza della combustione di caldaie di grandi dimensioni e di fornaci industriali. Molti impianti fanno fatica a sopravvivere tra tagli di budget e riduzione di personale; in quest'ottica, le nuove funzionalità dello strumento 6888 permetteranno di ridurre le necessità di manutenzione ed incrementeranno l'accuratezza delle misure.

L'analizzatore modello 6888 incorpora la diagnostica "calibration recommended" che suggerisce di effettuare una calibrazione attraverso una valvola solenoidale incorporata nell'elettronica della sonda con cui la calibrazione automatica diventa più che mai semplice. L'accuratezza nelle attività di manutenzione è massimizzata. La diagnostica incorporata riduce il costo relativo alla fornitura ed installazione di un box separato di solenoidi e riduce la necessità di cablaggi e di tubazioni tra il sensore e l'elettronica. Le ore di lavoro richieste sono di conseguenza ridotte. Ulteriormente, la diagnostica "calibration recommended" elimina la necessità di effettuare calibrazioni sulla base di attività programmate ed una grande quantità di validazioni (check di calibrazione) o di calibrazioni effettive. Il nuovo analizzatore include anche la diagnostica "plugged diffuse/filter" per le applicazioni in cui sono presenti ceneri o particolato all'interno dei gas da analizzare: questa funzione riduce ulteriormente il tempo di lavoro e di manutenzione ed incrementa l'accuratezza della misura.

Un'altra caratteristica del 6888 è l'opzione di inserzione variabile, che permette una sostituzione della sonda direttamente nella tubazione dove fluisce il gas. Grazie alla lunghezza standard della sonda, disponibile da 0,5 a 3,65 metri per installazioni orizzontali o verticali, è possibile in qualsiasi momento adattarne l'inserzione all'eventuale stratificazione che può avvenire in tubazioni di grande diametro.

Doug Simmers, Emerson Process Management Combustion Analyzer Worldwide Product Manager di Rosemount Analytical, ha dichiarato: "Il nuovo 6888 ha aumentato il livello dei nostri analizzatori di gas di scarico, mantenendo al tempo stesso un'economicità eccellente per i nostri clienti. Nelle applicazioni industriali, dove i budget spesso sono contenuti ed il tempo di lavoro del personale è limitato, il 6888 permette di effettuare un'analisi essenziale dei gas combusti, riducendo significativamente il tempo di manutenzione ed i costi di calibrazione non necessari, mantenendo al tempo stesso un'elevata accuratezza di analisi. L'aumentata accuratezza non permette solamente di raggiungere una più elevata efficienza di combustione, ma permette di minimizzare la produzione di NOx e di gas serra, come l'anidride carbonica."

Facile da utilizzare e da integrare, il 6888 è completamente riparabile in campo. Tutti i componenti attivi possono essere sostituiti, inclusi i diffusori/filtri, le celle di misura, i riscaldatori e le termocoppie, e tutte le schede elettroniche. Il 6888 offre la possibilità di comunicazione digitale HART e FOUNDATION fieldbus e può essere configurato con l'adattatore Smart Wireless THUM per le comunicazioni wireless.

DUPONT COMBATTE I PRODOTTI PROTETTIVI CONTRAFFATTI ATTRAVERSO LA RETE DI PARTNER NOMEX® DI FIDUCIA

GARANZIA DI MASSIMA PROTEZIONE

DuPont è riconosciuta a livello internazionale per la sua fibra resistente alla fiamma, intelligente e di alta qualità, DuPont™ Nomex®, incorporata nel tessuto ad uso dei vigili del fuoco e dei lavoratori nel settore industriale in tutto il mondo. Gli indumenti provvisti di etichetta Nomex® sono prodotti secondo gli standard più elevati, utilizzando tessuti approvati da DuPont e sono diventati parte integrante della protezione delle persone sul lavoro. Tuttavia, l'importazione e la produzione di prodotti contraffatti e illegali sta diventando un problema serio non solo per l'economia delle aziende, ma soprattutto per la sicurezza dei lavoratori che tali prodotti mettono a rischio.

Per garantire la massima protezione degli utilizzatori e combattere il mercato dei prodotti contraffatti, DuPont ha sviluppato il DuPont™ Nomex® Partner Program, una rete accuratamente selezionata di filatori, tessitori, maglifici e produttori di indumenti i cui tessuti e prodotti sono di massima qualità. Tutti i partner facenti parte del programma traggono vantaggio dalla competenza tecnica di DuPont e hanno accesso agli ultramoderni impianti di collaudo dei prodotti che consentono di controllare la qualità e le prestazioni dei tessuti e indumenti finiti. Per essere qualificati per la certificazione da parte di DuPont, tutti i tessuti devono essere sottoposti a rigorose prove per dimostrare che gli stessi non solo soddisfino i criteri relativi agli standard di qualità, ma anche che li superino.

I tessuti certificati Nomex® sono visibili all'utente finale attraverso il distintivo programma di etichettatura Nomex®, che DuPont incoraggia attivamente di chiedere a garanzia di conformità, prestazioni e qualità dei prodotti. Una semplice etichetta sull'indumento consente l'identificazione e fornisce ai clienti il marchio di qualità da parte di fornitori affidabili in grado di proporre prodotti autentici.

Yuet Foo, Responsabile Marketing EMEA per la catena del valore di DuPont™ Nomex® commenta: "Il DuPont™ Nomex® Partner Program ribadisce lo status di DuPont come fornitore di prodotti per la protezione di qualità, abilitando nel contempo i fornitori di fiducia a fare altrettanto. Come parte del DuPont™ Nomex® Partner Program, i partner Nomex® hanno accesso all'innovazione di DuPont, tra cui gli impianti di collaudo DuPont™ Thermo-Man®, DuPont™ Arc-Man® e DuPont™ Molten Metal Man che consentono di registrare in modo preciso la qualità e le prestazioni degli indumenti finiti.

Tutti i partner facenti parte del programma si impegnano a utilizzare materiale originale DuPont e a partecipare attivamente all'eliminazione degli indumenti non sicuri dal mercato. Secondo stime OCSE, nelle aziende in tutto il mondo, il valore della contraffazione si aggira intorno ai 250 milioni di dollari all'anno, mentre l'Organizzazione mondiale delle dogane ha identificato prodotti contraffatti destinati a 140 paesi. () Questa cifra enorme dimostra la portata delle operazioni di contraffazione a livello globale e il numero allarmante di prodotti contraffatti presenti sul mercato. Sebbene i prodotti siano spesso irriconoscibili da parte delle legittime controparti, la qualità e le prestazioni dei prodotti per la sicurezza contraffatti potrebbero essere



MORGAN

UN NUOVO SENSORE AD
ULTRASUONI IN GRADO DI
RILEVARE IL LIVELLO DI LIQUIDI
SENZA CONTATTO FISICO.

Basato sulla riflessione delle onde acustiche, il nuovo sensore di livello trasmette un treno di impulsi a ultrasuoni e rimane quindi in "ascolto" dell'eco che giungerà in un punto temporale che dipende dalle dimensioni del contenitore. Il segnale cambia quando il liquido scende al di sotto di un livello predeterminato, abilitando un allarme che permette di eseguire l'azione correttiva. Il sensore può funzionare anche in modo continuo se è posizionato alla base di un contenitore, per rilevare la profondità del liquido. In questo caso, il suo funzionamento si basa sulla riflessione delle onde dall'interfaccia liquido/aria.

Il trasduttore viene semplicemente montato sulla superficie esterna del contenitore con una fascetta regolabile, che rende immediati il posizionamento e la rimozione. Per facilitarne ulteriormente l'uso, il sensore utilizza un design con accoppiamento a "secco", non necessitando quindi di liquidi o gel che possono lasciare residui indesiderati.

Al contrario, esso utilizza uno strato di accoppiamento innovativo che richiede solo una pressione moderata contro il contenitore per poter funzionare.

La sua capacità di rilevare i livelli di liquidi dall'esterno del contenitore lo rende ideale per l'uso sulle camere di sgocciolamento e in ogni altra applicazione dove il liquido non deve entrare in contatto con il sensore. Ciò è particolarmente importante nelle applicazioni medicali, dove sarebbero altrimenti richiesti materiali sterilizzati e tracciabili, ma anche nelle applicazioni dove si utilizza un liquido corrosivo o dannoso.

Questo è il primo sistema del suo tipo a potere funzionare con precisione anche su contenitori cilindrici con diametro minore di 2" (51mm) con capacità di rilevazione inclusa fra 20mm e 300mm. E' disponibile con o senza elettronica, in base alle esigenze del cliente.

Oliver Ridd di Morgan Advanced Materials ha spiegato che "Esistono molte applicazioni medicali e di laboratorio dove è necessario misurare con precisione i livelli di piccole quantità di liquido, ma dove la presenza fisica di un sensore potrebbe inquinare il liquido stesso. Non richiedendo alcun mezzo di fissaggio separato, il nuovo sensore può essere montato in modo rapido e comodo anche su contenitori molto piccoli, generando velocemente una lettura precisa del livello liquido che può quindi essere utilizzata per assicurare che esso rimanga al di sopra o al di sotto del limite di sicurezza prefissato".



BIOGAS DA FORSU: AUSTEP VOLA NEGLI USA

PROGETTAZIONE E SVILUPPO DI IMPIANTI PER IL TRATTAMENTO DI RIFIUTI ORGANICI

Milano, 26 novembre 2014 - Dal 1995 AUSTEP si posiziona come azienda leader nella progettazione e realizzazione di impianti di Biogas, di depurazione e di trattamento acque, utili per la produzione di energia da fonti rinnovabili. Negli anni l'azienda si è specializzata nel trattamento di differenti tipologie di matrici, diventando leader nel trattamento della frazione umida dei rifiuti solidi urbani.

Indubbiamente la gestione dei rifiuti è una delle esigenze che accomuna Paesi e Città. Un'esigenza che molto spesso si converte in problema, diventando un argomento che richiama sensibilmente l'attenzione delle aziende pubbliche e private.

Grazie a competenza, affidabilità e innovazione, Austep ha raggiunto una presenza consolidata sul mercato ed è riconosciuta come azienda di riferimento nello sviluppo e nella progettazione di impianti per la produzione di Biogas proveniente da FORSU.

Una presenza confermata in Europa, ad esempio in Bulgaria con impianti Biogas da pollina e da liquami destinati alla produzione di energia elettrica; in Corea, dove sin dall'inizio del 2014, si sono eseguite prove pilota per impianti Biogas da FORSU per aziende private coreane che sviluppano e concentrano la propria attività nella fornitura di servizi per lo smaltimento dei rifiuti provenienti da scarti alimentari.

E adesso risultati significativi arrivano anche dal mercato statunitense, per il quale, grazie alle sinergie con Bluesphere - società internazionale che sviluppa e gestisce progetti destinati alla produzione di energia da fonti rinnovabili - sono stati individuati bacini in cui si trovano aziende alimentari che producono rifiuti organici.

Nel Nord Carolina, è stato progettato un impianto Biogas alimentato a FORSU, per una potenza di 5,2MW con un trattamento dei rifiuti previsto di 117.932 tonnellate all'anno; date le dimensioni e la portata dell'impianto, è stato necessario valutare la fase di pretrattamento della FORSU applicabile grazie alla tecnologia della TORNADO, biospremitrice progettata e presentata al mercato da Austep nel 2013.

Un impianto analogo, sempre alimentato a FORSU, è stato realizzato a Rhode Island, di dimensioni lievemente inferiori (3,2 MW di potenza; trattamento FORSU / anno previsto: 72.574 tonnellate di rifiuti) e con esigenza di pretrattamento gestibili con 2 TORNADO. Finalità per entrambi gli impianti: produzione di energia elettrica e termica.

"Il mercato statunitense ha rappresentato per Austep l'ennesima sfida, per caratteristiche ambientali e geografiche, per esigenze dimensionali differenti. Un Paese territorialmente molto vasto, che abbraccia anche culture diverse, ma con un approccio comune e concreto rivolto alla sostenibilità ambientale" commenta Alessandro Massone, Presidente e CEO di Austep "L'attività di analisi e ricerca, lo sviluppo di tecnologie, la competenza delle nostre risorse e l'affidabilità dei nostri impianti, permettono di presentarci al mercato con un'esperienza consolidata. E siamo particolarmente orgogliosi di essere presenti anche in quello americano"



SIAD

IL LABORATORIO DI RICERCA SIAD OTTIENE L'ESTENSIONE LAT: RIFERIBILITÀ, PERFORMANCE E INCERTEZZE BASSE SONO LE CARATTERISTICHE VINCENTI DEL LABORATORIO.

Il Centro LAT n. 143 di SIAD ha ottenuto, nel settembre scorso, l'estensione dell'accreditamento da parte di Accredia. Questo nuovo traguardo consente a SIAD, gruppo chimico italiano operante nei settori dei gas industriali, engineering, healthcare, beni industriali e servizi, di raggiungere un mercato fondamentale come quello degli idrocarburi, dov'è strategico per le grandi multinazionali dell'energia conoscere la corretta composizione delle loro miscele.

SIAD, grazie all'estensione ottenuta, è oggi in grado di produrre anche miscele certificate di idrocarburi, composti solforati, odorizzanti, alcol etilico e acqua. Per alcune sostanze già accreditate, inoltre, SIAD ha ampliato i valori di concentrazione in tabella, raggiungendo, in alcuni casi, limiti inferiori di 0,1 ppm. "SIAD ha un primato in Italia. - spiega Danilo Gazzini, Product Manager dei Servizi del Centro LAT di SIAD - Nel 2001 è stata la prima azienda italiana ad essere accreditata come centro di taratura LAT per miscele gassose nel settore ambientale, a testimonianza delle nostre capacità tecniche in questo settore. Un primato che continua per quanto riguarda le miscele di mercaptani-odorizzanti, per le quali SIAD è stata la prima ed è tuttora l'unica azienda italiana ad essere accreditata".

SIAD può garantire il livello metrologico più elevato grazie alle ridotte incertezze raggiunte con le certificazioni gravimetriche (ISO 6142) che si attestano nel range dello 0,3-1%. La riferibilità delle misure certificate è estremamente importante per i clienti. "Si tratta di una caratteristica che conferisce eccezionale affidabilità ai nostri prodotti e, unita all'incertezza accreditata da un Ente terzo, consente di migliorare la qualità dei processi e dei prodotti finali del cliente".

SIAD è inoltre accreditata per tarare le apparecchiature per l'analisi dei gas come i gascromatografi, gli analizzatori a celle elettrochimiche, a infrarossi e paramagnetici per citarne alcuni. "Il nostro obiettivo per il futuro - conclude Gazzini - è quello di continuare a ottenere ulteriori estensioni, per rispondere a nuove esigenze di materiali di riferimento nel campo dei gas". Al fine di mantenere un sistema di misura ai più alti livelli qualitativi, infatti, SIAD persegue un continuo confronto interlaboratorio con i principali Istituti metrologici internazionali, come NPL e VSL.

ABB: UN SALTO DI QUALITÀ NELLA GESTIONE DELLA STRUMENTAZIONE D'ANALISI DELLE EMISSIONI DEL TERMOVALORIZZATORE DI TORINO

IL SERVICE DI ABB SIGLA UN CONTRATTO BIENNALE PER LA MANUTENZIONE ON-SITE DI TUTTA LA STRUMENTAZIONE D'ANALISI EMISSIONI E DI CONTROLLO DI PROCESSO PRESSO TRM (TRATTAMENTO RIFIUTI METROPOLITANI), PER IL TERMOVALORIZZATORE DI TORINO

Il contratto, che prevede la presenza fissa di personale tecnico ABB presso l'inceneritore (on-site appunto) rappresenta un caso unico e senza precedenti in cui l'assistenza continua viene fornita per un impianto di termovalorizzazione; un servizio che abitualmente è previsto solo per gli ambienti di processo dei settori chimico e petrolchimico.

La presenza costante di personale ABB presso l'inceneritore infatti, permette di gestire con migliore tempestività e più da vicino le problematiche del cliente affiancandolo al meglio nella gestione della strumentazione d'analisi in impianto.

I servizi inclusi nel contratto biennale (2014 -2016) comprendono le attività di manutenzione periodica predittiva e preventiva su tutto il parco strumentazione installato, servizi di reperibilità, attività di remote service sul sistema di acquisizione ed elaborazione dati, magazzino ricambi e fornitura di strumentazione "muletto" in caso di guasti.

Si aggiungono inoltre la gestione attività di QAL3 previste dalla norma EN 14181, nonché i materiali di consumo e le bombole per la calibrazione mensile, trimestrale e semestrale. L'assistenza on-site porta importanti benefici per le attività di manutenzione dell'inceneritore torinese in quanto viene garantita la gestione continua e l'uniformità del dato emissivo

correlato al funzionamento del processo. Il cliente può pertanto ottenere dei dati certi, un miglior controllo dei sistemi di filtraggio nonché un'ottimizzazione sul costo d'esercizio e un risparmio sul magazzino ricambi, con tempi di risposta e risoluzione praticamente azzerati. Questa nuova e ancor più stretta collaborazione fra ABB e TRM permette in sostanza una migliore gestione del processo di monitoraggio e controllo delle emissioni del termovalorizzatore aiutando concretamente l'attività già apprezzabile di valorizzazione dell'energia e gestione dei rifiuti e diventando inoltre un esempio per impianti simili che richiedono un controllo severo delle emissioni.

TRM S.p.A. <http://trm.to/> (Trattamento Rifiuti Metropolitani) è la società che ha ricevuto l'affidamento in house per la progettazione, la costruzione e la gestione del termovalorizzatore della provincia di Torino.

Il termovalorizzatore è un impianto finalizzato allo smaltimento di rifiuti non altrimenti recuperabili, che valorizza l'energia in essi contenuta, producendo elettricità e calore; esso rappresenta l'anello conclusivo del sistema integrato di gestione dei rifiuti in provincia di Torino, dove lo sviluppo della raccolta differenziata ha raggiunto – in linea con i parametri europei – il 50%.



DENO_x PLANTS: SAFETY IN UNLOADING AND STORAGE OF AQUEOUS AMMONIA

DENO_x PLANTS, WHICH ARE USED TO REDUCE NO_x EMISSIONS FROM POWER PLANTS, CAN GENERATE HAZARDS. IN FACT ONE OF THE MAJOR HAZARDS IS THE FORMATION OF A TOXIC AND FLAMMABLE VAPOR CLOUD FROM AN ACCIDENTAL RELEASE OF AMMONIA. IN THIS CONTEST THE WATER SPRAY CURTAIN IS CURRENTLY RECOGNIZED AS A RELIABLE TECHNIQUE TO MITIGATE TOXIC AND FLAMMABLE VAPORS AND INCREASE SAFETY STANDARD OF THE AQUEOUS AMMONIA TANKS STORAGE AREA



Introduction

Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO_x by ammonia (NH₃) is widely applied to reduce NO_x emissions from power plants. Nowadays hundreds of SCR systems (DeNO_x plants) are successfully operating in Japan, Europe and United States. DeNO_x plants can utilize either aqueous or anhydrous ammonia for the nitrogen oxides reduction. SCR applications, which use aqueous ammonia, generally store it at a concentration of 25% ammonia in water, though recent applications utilize a 19% solution. The OSHA (Occupational Safety and Health Administration of the USA) classifies anhydrous ammonia as a “highly hazardous” chemical substance. Aqueous ammonia, although less concentrated than anhydrous ammonia, poses similar risks and requires a bigger storage capacity. Ammonia solutions are corrosive to the skin and eyes, while vapor phase is harmful to mucous membranes and may create explosive

mixtures. In fact one of the major hazards is the formation of a toxic and flammable ammonia vapor cloud from any accidental

Tab. 1
Ammonia exposure effects

Readily detectable odor	20-50 ppm
Severe irritation of nose, eyes and throat	400-700 ppm
Dangerous (less than ½ hour exposure may be fatal)	2,000-3,000 ppm
Serious edema, asphyxia, strangulation (rapidly fatal)	5,000-10,000 ppm
Immediately fatal	>10,000 ppm

release. The paper describes some systems, that allow to increase safety in unloading and storage of aqueous ammonia. In particular a technique, which is commonly used for its dispersion and absorption abilities on a NH₃ cloud, is described. This technique is the “water curtain”.

Aqueous ammonia: primary hazards

Aqueous ammonia reacts with human tissues in different degrees, which depend on the concentration and duration of the exposure. Ammonia vapors can be suffocating and irritating to mucous membranes (Tab. 1). There are significant risks, that are associated with its transport, unloading and storage. Since many trucks or railcars must be unloaded every day, the potential risks are elevated. Storage tanks present a bigger hazard, because DeNO_x plants require ammonia storage volumes in the range of several hundreds of liters. In the event of a



storage tank failure or leakages from pipelines and valves an ammonia cloud could form and be lethal.

Aqueous ammonia unloading

Ammonia solution delivery is made by cargo tank transports. Transfer of material from the cargo tank trucks to the storage tank is usually effected by pumps or compressors or a source of compressed air or nitrogen¹. If compressed air or N₂ are used to effect the delivery, the pipings system includes a backflow check valve in order to prevent that ammonia vapors can enter the air or nitrogen line.

Aqueous ammonia unloading: "pump" method

The pump may be mounted on the cargo tank transport (Fig. 1) or it may be a part of the receiving storage system.

It should be kept in mind that the vapor pressure of the aqueous ammonia is about equal to atmospheric pressure and that any suction pressure could cause the ammonia vapor comes out of solution and so a vapor lock occurs. Systems should be designed so that the pump is near to the hose connection and that the hose length is as short as possible (about 6-7 meters).

Aqueous ammonia unloading: "compressor" method

Trucks can be equipped with compressors, which can produce about 1,5 barg differential pressure. Air or vapor pressure is used to push ammonia solution out of the cargo tank into the storage tank (Fig. 2).

Some provision must be taken to prevent the buildup of pressure in the storage tanks², which are rated for 2-3 barg. This event can be avoided if the compressor vapor can escape to a scrubber system. If a scrubber system is used, it can be constituted by a water container. The vapors are introduced into the water by a sparger, which produces small bubbles for easier absorption. If the vapor is fed by the compressor to the cargo tank, precautions should be taken to insure that the storage tank is not exposed to substantial vacuum. A vacuum on the storage tank could result in its collapse, that could cause hazardous consequences. The possibility of a vacuum in the storage tank is prevented by a supplementary vacuum breaker. The possibility of a vacuum in the storage tank is prevented by a supplementary vacuum breaker.

Tab. 2
Ammonia solution properties

Properties	Aqueous ammonia
Concentration of reagent	25% (by weight of NH ₃)
Molecular weight of reagent	17,03 (as NH ₃)
Density (T=20 °C)	0,87 g/cm ³
Vapor pressure (T=20 °C)	23 hPa
Flammability limits in air (ammonia vapor)	16-25% NH ₃ (by volume)
Short-term exposure	35 ppm
Odor	Pungent odor (>5 ppm)
Acceptable materials for storage	Weldable structural steels in accordance with EN 10025, fine-grained steels in accordance with EN 10028-3, stabilized stainless austenitic steels and stainless austenitic steels with a carbon content ≤0,03% in accordance with EN 10028-7 (storage pressure is about 2 barg)

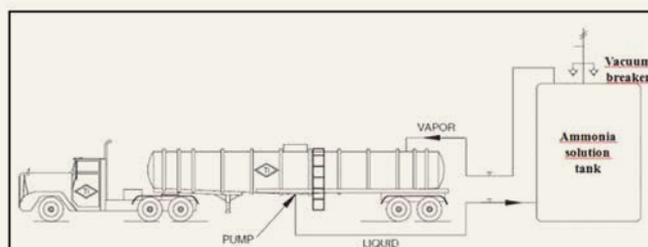


Fig. 1
Pump method

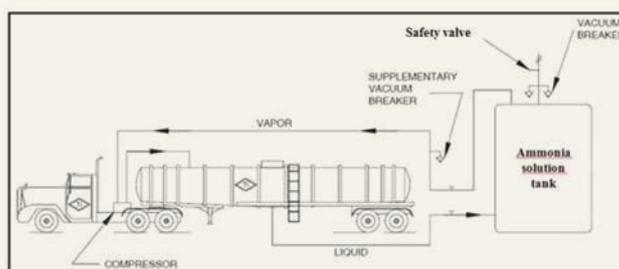


Fig. 2
Compressor method

Ammonia solution properties

DeNO_x plants, which use aqueous ammonia, generally store it at a concentration of 25% ammonia in water, though some recent applications utilize a 19% solution. Tab. 2 gives the properties of a 25% aqueous ammonia solution.

Aqueous ammonia storage system

The storage tanks are above ground, cylindrical and normally horizontal and surrounded by a catch basin³. The truck unloading pad is equipped with a catch basin and a drain line, which diverts any leakage from a truck into a large sump located within



the basin. All connection pipings and the supply pumps are usually located inside a different basin, while controls can be located outside. Emergency showers are located both inside and outside the basin. Ammonia detectors are located within the storage area for both local and remote alarm to the control room. Two 100% capacity supply pumps in the tank area maintain a constant recirculation feed loop through the storage tanks. This loop supplies a flow to a single supply line, which feeds a common plant header. The single supply line is equipped with its own electronic leakages detection system. Flow to each unit is independently controlled from this common header. In an emergency situation, the ammonia supply system can be remotely shut down from the control room. Otherwise all controls are local to the storage tanks area.

Safety aspects for aqueous ammonia tanks

The following considerations must be made to ensure safety of storage tanks and connected operations:

- 1) dual measurements for tanks level and pressure;
- 2) remote shut-off valves on aqueous ammonia inlet and outlet line from storage tank⁴;
- 3) ammonia leakages detection system (both aqueous ammonia and ammonia vapors) for the storage installation;
- 4) adequate fire water grid and water curtains around ammonia pumps, storage tanks and tankers unloading stations;

- 5) lightning conductor;
- 6) emergency lighting;
- 7) safety and vacuum relief valves;
- 8) redundancy in critical instrumentation and control⁵;
- 9) catch basin to collect the possible leakages of aqueous ammonia.

Instrumentation and control systems must allow normal operation of the tanks, without requiring personnel to enter the storage area. All controls must be accessible outside the basins and all indicators must be visible.

Tank pressure: safety devices

The devices, that indicate and relieve the pressure, must be in accordance with EN 764-7. The storage vessel must be equipped with a continuously and operating remote pressure indicator. The alarm signal, which is released in the case of pressure excess (overpressure), must be transferred to a permanently manned location (control room). The storage tank is equipped with two safety valves⁶ and only one of which must be permanently ready for the operation. A change-over system ensures that the required discharge area is maintained at all times. In this case it is assumed that aqueous ammonia is never present at the safety valve. The storage vessel is provided with a vent valve to prevent vacuum conditions. Vent and discharge pipes of the storage tanks are provided with flame arrestors in order to decrease the effects of possible explosions (ammonia vapors are flammable).

Measuring and limitation of the aqueous ammonia level

The aqueous ammonia tank can be filled to 85% of its total volume to allow a vapor space above the liquid level. The ammonia solution level in the vessel is maintained by the level controller, that adjusts the liquid flow⁷. For each storage vessel two independent and protective devices against overfilling (filling level limiters) are required and the suitability of the level indicator must be proved. The indication of the liquid level is transferred to the control room. One of these devices may be integrated into the liquid level indicator. The two protective devices against overfilling operate by different principles in order to ensure a continuous operation of the protection system. The control pulses actuate the safety shut-off devices of the filling system on the vessels and of the filling installation as well as the feed pumps. If one of the protective devices against overfilling responds, the safety shut-off valves and the pumps must interrupt the supply flow, and at the same time, an alarm signal sounds at the filling location.

Ammonia cloud mitigation

Aqueous ammonia releases create a pool in the catch basin. Ammonia can evaporate from the liquid pool and generate a toxic and flammable cloud. There are various techniques to reduce NH_3 concentration in the cloud under toxicity and flammability levels in order to decrease the hazardous area. A mitigation technique⁸, which is commonly used in the DeNO_x plants, is the water curtain, because ammonia gas is highly soluble in water (its solubility in water is 517 g/l at 20 °C). This is one of the most economic and efficient techniques of ammonia vapors mitigation.

Water curtains

The water curtain uses an induced air flow to enhance the dilution of the cloud. This technique consists of a rack, that is equipped with a uniform distribution of nozzles (Fig. 3). As the spray induces an air entrainment, the ammonia cloud is diluted.

This entrainment takes place as the result of the transfer of momentum from the water drops to the ambient air⁹ and depends on many factors such as spray configuration, drops size, velocity distributions and the nozzles spacing. The action of a water curtain



is threefold: the mechanical dispersion by air entrainment, the mass transfer by chemical absorption and the heat transfer due to temperature differences. This mitigation technique mainly enhances NH_3 vapors cloud dispersion by two mechanisms:

- 1) forced dispersion and dilution;
- 2) absorption.

The ammonia concentration (C_{NH_3}) in the cloud (with curtain) is given (kg/m^3) by:

$$C_{\text{NH}_3} = m_{\text{NH}_3}(1-r)/(Q_a+Q_{\text{awc}}+Q_{\text{NH}_3})(1-r) \quad 1)$$

where:

- m_{NH_3} is the ammonia mass flow rate (kg/s);
- Q_a is the air volumetric flow rate (m^3/s);
- Q_{awc} indicates the volumetric air flow (m^3/s), which is induced by the water curtain (vapors dilution);
- Q_{NH_3} is the ammonia volumetric flow rate (m^3/s);
- r is the absorption factor (adimensional parameter).

In absence of water curtain Q_{awc} and r are zero. The removal potential of water curtains to mitigate unconfined releases of water soluble gases (ammonia), has been investigated in many large-scale experiments. Results, which are reported in literature, show that the water barrier can absorb up to 80% of the released ammonia when the ratio between the mass flow of the injected water and the mass flow of the ammonia vapors is over 70^{10} . Releases and vaporization rates under the worst conditions must be used to determine the maximum water flow. The water also has a cooling effect, which is an important factor in order to prevent cloud explosion. The water curtain is a fixed and



Fig. 3
Downward water curtain

perimetric barrier, which surrounds the entire catch basin, including the storage tanks. The nozzles may be automatically switched on in case of an accidental release. The first step to minimize the consequences of an ammonia release is a prompt detection of the leakage. Ammonia vapors detectors are installed in critical locations around the aqueous ammonia storage area in order to transfer an alarm signal to the control room. This alarm determines the water curtain activation. The detectors number is redundant in order to ensure the detection continuity. In case of a gas dispersion on an industrial site, an early detection and the wind direction are essential informations. The water curtains usually generate a vertical spray, in downward or upward operating mode. For the mechanical effect (dispersion) upward water curtains have generally been recognized most efficient than the downward curtains. Nozzles spacing influences curtain efficiency. In fact if the distance between the nozzles is large,

the ammonia cloud may bypass the water curtain through empty spaces. There are mainly three types of nozzles, which produce different flow patterns:

- the full cone nozzle develops in a circular cone. The spray angle may vary from 30° to 130° . A large nozzle orifice results in a large flow number and a coarse droplet spray. A model of the full cone nozzle is shown in Fig. 4. Some nozzles are equipped with a swirl chamber such that the liquid is put into rotation. The full cone spray is more effective in creating turbulence closer to the spray region than the flat fan spray;
- a hollow cone nozzle has a similar envelope of that of the full cone nozzle, however, the inner part of the spray is free of droplets;
- the flat fan nozzle produces a flat elliptical cone (rectangular or trapezoidal distributions of liquid are also possible). High-energy jets are generated with spray angles up to 60°C . This nozzle is more effective in reducing the ground level concentration by creating a barrier in the path of the cloud and pushing the cloud upward.

Their aim is to produce very small droplets, which are essential for absorption effects.

Ammonia absorption

An action of the water curtain is the absorption of the vapors by water droplets. It depends on the gas solubility in water and may be negligible under certain conditions. For example, for low soluble gases as liquefied natural gas absorption is very poor. Additives in the water can accelerate or create a chemical reaction for low soluble gases. However, it can be an efficient mean to enhance the vapors mitigation for highly

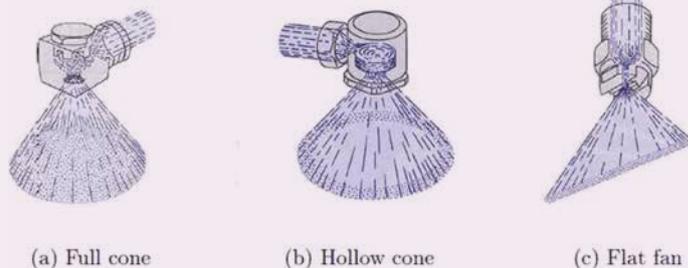


Fig. 4
Different types of nozzles

soluble gases (ammonia). In opposition to mechanical dispersion, absorption causes an ammonia removal from the cloud. In this way, the mitigation is not only around the water curtain but also faraway. The droplet diameter is the critical parameter for absorption. A smaller droplet absorbs faster because the interfacial area is more important and the contact time is longer.

Water curtain effectiveness

The effectiveness of a water curtain depends on various parameters, which can be divided into two groups:

- parameters of its own characteristics: water droplets distribution, nozzles type and size, width, length, water pressure, etc.;
- external parameters: ammonia properties, wind speed, atmospheric stability, etc.

The effectiveness is given by the ratio between the air volumetric flow rate (this flow is induced by the water barrier) and the injected water volumetric flow rate. There are various empirical equations for the effectiveness estimation. The Watcur Model¹¹, which considers both dilution and absorption, uses the following equation:

$$\ln Y = A + A_1/M_1 + A_2/\ln M_1 \quad 2)$$

where:

- Y indicates the effectiveness;
- A, A₁ and A₂ are experimental coefficients. A ranges between 2 and 2,8. A₁ is approximately -0,6 and A₂ is -0,05. These values are referred to flat fan nozzles, which have a spray angle of 30° and are located at 3 meters one another;
- M₁ indicates the water volumetric flow rate per curtain length (l/s/m).

Conclusions

Ammonia solution unloading and storage can trigger dangerous situations in the DeNO_x plants. Safety measures, that prevent and control accidental releases and reduce their consequences, are essential. In this context the water curtain is a reliable technique to protect the employees and the public from injury or harm. This safety measure is especially important for aqueous ammonia storage tanks, which are installed in DeNO_x plants, because it has a dual function of mitigation: absorb a water-soluble vapor cloud (NH₃ is highly soluble in water) and

dilute a flammable vapor cloud. On the contrary water curtain mainly enhances LNG (liquefied natural gas) vapors cloud dispersion by mechanical effects (forced dispersion and dilution), because the solubility of the LNG in water is minimal (absorption can be ignored). The advantages of the water curtains are the readily available water, the low operating cost and the simple operation. The disadvantage of downward water curtains is the limited access for maintenance and for upward curtains the disadvantages are the possible damages, because they are placed at ground level.

REFERENCES

- ¹Energy Institute, Environmental risk assessment of bulk liquid storage facilities: A screening tool, 2009.
- ²J. Chang, L. Cheng-Chung, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2006, **19**(1), 51.
- ³D.P. Tonn, A. Kokkinos, D. Monnin, SCR system operating experience at AES Somerset, Power-Gen International 2002, Orlando, 10-12/12/ 2002.
- ⁴G.S. Lele, *Chemical Industry Digest*, May 2008, 85.
- ⁵J. Yuill, A discussion on losses in process industries and lessons learned, 51st Canadian Chemical Engineering Conference, 2001.
- ⁶European standards EN 12952-14 "Requirements for flue gas DeNO_x systems using liquefied pressurized ammonia and ammonia water solution", March 2005.
- ⁷Center for Chemical Process Safety, Guidelines for risk based process safety, 2007.
- ⁸J.M. Buchlin, Water sprays as mitigation means, International Workshop on Multiphase and Complex Flow Simulation for Industry, October, 2003.
- ⁹J. McQuaid, R.D. Fitzpatrick, *Journal of Occupational Accidents*, 1983, **5**(2), 121.
- ¹⁰A. Dandrieux *et al.*, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2001, **14**(5), 349.
- ¹¹G. Drogaris, WATCUR Programme for estimating water curtain efficiency in mitigating heavy gas releases, Technical Note I.92.31, April, 1992.

DeNO_x: sicurezza nello scarico e nello stoccaggio dell'ammoniaca acquosa

Gli impianti DeNO_x, utilizzati per ridurre le emissioni di NO_x delle centrali termoelettriche a vapore, possono generare situazioni pericolose, dovute alla formazione, in seguito ad accidentali rilasci, di vapori tossici ed infiammabili di NH₃. In questo contesto la cortina d'acqua viene correntemente riconosciuta come un'affidabile tecnica per mitigare le conseguenze di vapori tossici ed infiammabili ed incrementare lo standard di sicurezza dell'area di stoccaggio della soluzione ammoniacale.

ROBERTO LAURI

INAIL - SETTORE RICERCA,
VERIFICA E CERTIFICAZIONE

DIPARTIMENTO INNOVAZIONI TECNOLOGICHE
E SICUREZZA DEGLI IMPIANTI, PRODOTTI E
INSEDIAMENTI ANTROPICI

ROMA

R.LAURI@INAIL.IT



Un investimento di qualità per i nostri clienti

La creazione di valore in una sintesi unica di gas, tecnologie e servizi

Da un secolo all'avanguardia nella produzione e distribuzione dei gas, Rivoira rappresenta un punto di riferimento per l'eccellente qualità dei prodotti e per la gamma esclusiva di servizi e tecnologie.

Facendo della assoluta trasparenza la chiave del successo nei rapporti con il cliente, Rivoira soddisfa ogni esigenza, dalle più semplici alle più complesse, sempre con assoluta precisione, affidabilità e sicurezza.

Con i propri gas e servizi, Rivoira trasferisce ai suoi clienti un valore aggiunto ineguagliabile in termini di esperienza, qualità, tecnologia e professionalità.

Le soluzioni Rivoira sono orientate non solo alla minimizzazione dei costi di produzione, ma anche alla salvaguardia dell'ambiente.

Rivoira S.p.A. - Gruppo Praxair
Tel. 199.133.133* - Fax 800.849.428
CRM_rivoira@praxair.com

* il costo della chiamata è determinato dall'operatore utilizzato.

www.rivoiragas.com


Making our planet more productive

NEUTRALIZZAZIONE DEGLI SCARICHI ALCALINI DA CANTIERE CON CO₂



AIR LIQUIDE HA INSTALLATO OTTO IMPIANTI DI NEUTRALIZZAZIONE DELLE ACQUE REFLUE CON CO₂ NEI CANTIERI DELLA COSTRUENDA METROPOLITANA M5 DI MILANO, NELL'AMBITO DELLE INFRASTRUTTURE PER EXPO 2015. L'USO DI CO₂ OFFRE GARANZIE IN TERMINI DI SICUREZZA, RISPETTO DELL'AMBIENTE, EFFICACIA E SEMPLICITÀ D'IMPIEGO

Premessa

Nella fase di realizzazione delle infrastrutture, in particolar modo nei cantieri per lo scavo di tunnel o gallerie, si generano degli scarichi idrici. A norma delle vigenti disposizioni di legge, in particolare del D.Lgs. 152/2006 e dell'applicazione dei regolamenti attuativi regionali di tale decreto, tutti gli scarichi devono essere preventivamente autorizzati e rispettare i valori limite di emissione previsti. La progettazione di un cantiere deve pertanto necessariamente occuparsi anche della gestione e dell'allontanamento delle acque di scarico, in funzione della dimensione e della durata dei lavori. Nel corso delle attività edili, si possono originare acque reflue prodotte dai servizi predisposti per gli operatori, così come scarichi di carattere industriale o acque meteoriche contaminate. Il cantiere è, infatti, un luogo produttivo a forte variabilità e richiede un preciso sistema di gestione degli impatti negativi sull'ambiente che devono essere controllati ed opportunamente trattati.

Questo documento prende in esame le acque di scarico alcaline, contenenti soda (NaOH), quindi il parametro cui prestare particolare attenzione è il valore di pH che, secondo quanto determinato dal D.Lgs. 152/2006, deve essere compreso tra 5,5 e 9,5.

La metodologia più semplice per diminuire l'alcalinità è quella di agire chimicamente mescolando una soluzione acida che permetta al refluo di rientrare nei valori di pH prefissati. Una prassi comune per neutralizzare un refluo è stata quella di impiegare acidi forti come H₂SO₄, HCl o eventualmente fumi provenienti da combustioni.

Tale prassi però potrebbe comportare dei rischi per il personale che lo gestisce, e creare eventi di sovra salinazione, calcificazione e rischio di sovradosaggio.

Il cemento, per sua caratteristica, presenta già elevati tenori di cloruri e solfati e agire nel refluo con acidi forti provoca, infatti, reazioni che possono aumentare la concentrazione di tali parametri nell'acqua compromettendo il

rispetto dei requisiti del D.Lgs. 152/2006 per lo scarico.

Il ricorso alla tecnologia di neutralizzazione delle acque reflue attraverso l'utilizzo di CO₂ al posto degli acidi forti comunemente impiegati, offre maggiori garanzie in termini di sicurezza, rispetto dell'ambiente, efficienza e semplicità di impiego. La CO₂ è utilizzata come agente neutralizzante e viene iniettata dal fondo della vasca secondo un sistema di micro diffusione preventivamente progettato *ad hoc* secondo le caratteristiche dell'acqua stessa e delle vasche di contenimento e trattamento. Il sistema permette di regolare in modo attento il dosaggio del gas, tale da rendere economico ed efficiente il processo rispetto all'impiego degli acidi forti (solforico e cloridrico). In opzione, il sistema può essere sorvegliato e regolato a distanza, e può anche essere dotato di PLC che consente la regolazione automatica in funzione delle variazioni delle caratteristiche chimiche dell'acqua da trattare.

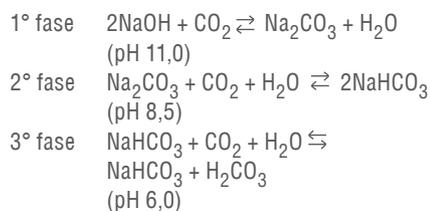


La CO₂ disciolta in acqua dà origine ad un acido "debole", l'H₂CO₃. I suoi sali, carbonati e bicarbonati che si formano nella reazione, non sono considerati inquinanti non essendo richiamati nelle leggi vigenti in materia (D.Lgs. 152/2006).

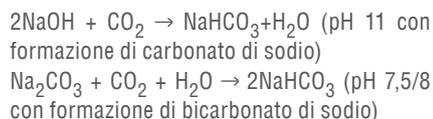
Altra prerogativa del sistema è che la CO₂, per la propria caratteristica chimica di acido debole, anche in caso di sovradosaggio, fa sì che il valore di pH non possa oltrepassare il valore minimo della soglia di legge, rischio a cui si incorre nel caso di dosaggio degli acidi forti. Inoltre, dal punto di vista della sicurezza, l'impiego di CO₂ è estremamente più sicuro rispetto ad uno stoccaggio, una manipolazione e una movimentazione continua di contenitori di acidi forti.

Il processo

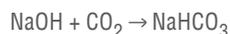
La neutralizzazione con anidride carbonica avviene secondo le seguenti relazioni (V. anche Schema 1):



La reazione di neutralizzazione con CO₂ è pertanto la seguente:



La reazione di neutralizzazione risulta:

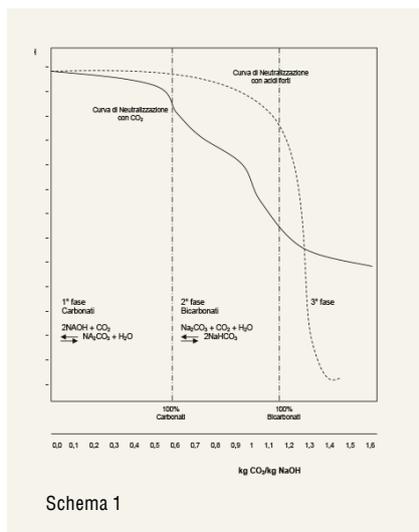


Utilizzando la formula $n=g/\text{PM}$ e tenendo conto che $n(\text{NaOH})=n(\text{CO}_2)$, siamo in grado di stabilire la quantità di CO₂ necessaria per neutralizzare 1 g di NaOH, come segue:

$g \text{ NaOH}/\text{PM NaOH} = g \text{ CO}_2/\text{PM CO}_2$
da cui $g \text{ CO}_2 = \text{PM CO}_2 \times g \text{ NaOH}/\text{PM NaOH}$

poiché: $\text{PM CO}_2=44 \text{ g/mole}$
 $\text{PM NaOH}=40 \text{ g/mole}$

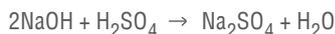
abbiamo: $44 \times 1(g \text{ di NaOH})/40 = 1,1 \text{ g di CO}_2$



Schema 1

quindi per neutralizzare 1 g di NaOH occorrono 1,1 g di CO₂.

La neutralizzazione con H₂SO₄ ha luogo secondo la seguente reazione:



Quindi una mole di H₂SO₄ neutralizza due moli di NaOH.

Applicando la formula già usata in precedenza, possiamo stabilire che per neutralizzare 1 g di NaOH occorrono 1,225 g di H₂SO₄.

A parità di peso di soda da neutralizzare, si consuma pertanto l'11% circa in meno di CO₂, rispetto all'acido solforico (V. anche Tab. 1).

Tab. 1

Tabella di confronto

FUMI	H ₂ SO ₄	HCl	CO ₂
<ul style="list-style-type: none"> Richiedono un investimento iniziale che dipende dalla configurazione dello stabilimento dell'utilizzatore Sono di difficile regolazione: spesso consumi superiori al necessario Costi "nascosti" (kWh) Piccoli impianti: spesso non conveniente Richiede necessariamente l'integrazione con altri agenti neutralizzanti 	<ul style="list-style-type: none"> pH oscillante a causa della ripidità della curva di neutralizzazione Limitazione sulla quantità di solfati e cloruri scaricabili (D.Lgs. n° 152/2006) Se acido di recupero attenzione alle impurezze inquinanti Pericoloso da manipolare Rischio di sovra-acidificazione con distruzione dei fanghi Corrosione dei materiali 	<ul style="list-style-type: none"> Limitazione sulla quantità di solfati e cloruri scaricabili (D.Lgs. n° 152/2006) Più costoso di H₂SO₄ è spesso usato per bassi consumi Se acido di recupero attenzione alle impurezze inquinanti Pericoloso da manipolare Rischio di sovra acidificazione con distruzione dei fanghi Corrosione dei materiali 	<ul style="list-style-type: none"> Controllo ottimale del pH grazie alla curva di neutralizzazione più regolare Non occorrono agitatori che costano e consumano energia elettrica La CO₂ è fornita pura Non ci sono limiti ai bicarbonati presenti negli scarichi Nessun pericolo di corrosione Nessuna possibilità di sovra-acidificazione pH min. ca. 6 compatibile con i fanghi

La dissoluzione di CO₂

Disciogliere un gas in un liquido rappresenta sempre una sfida al fine di massimizzare il rendimento di dissoluzione.

In Tab. 2 si riporta la solubilità di N₂, O₂, CO₂ in acqua da cui si evince la migliore capacità di solubilità della CO₂, con la conseguenza che l'impiego di CO₂ come agente neutralizzante risulta anche facilitata dalla sua dissoluzione.

Sistema di dissoluzione

Air Liquide dispone di apparecchiature e tecnologie per la dissoluzione dei gas nei liquidi che si adattano ai vari assetti impiantistici.

Per quanto riguarda la dissoluzione di CO₂, i metodi più performanti e semplici sono indicati nelle Fig. 1-3.

Il primo impianto, il cui schema funzionale è riportato nella Fig. 1, è adatto per i cantieri più piccoli o con limitate quantità di acque da trattare, in tal caso risulta conveniente l'applicazione più semplice. Serve soltanto un piccolo stoccaggio per l'acqua da trattare, un sistema di dissoluzione e una bombola di anidride carbonica con relativo riduttore di pressione.

Il secondo impianto, il cui schema funzionale è riportato nella Fig. 2, è costituito essenzialmente da una vasca contenente il refluo da trattare, in cui viene micronizzata la CO₂ attraverso dischi o tubolari porosi, sfruttando la pressione di stoccaggio della CO₂.

La quantità di CO₂ necessaria è regolata da un quadro di controllo contenente l'elettrovalvola, opportunamente collegata ad un misuratore di pH, la cui sonda è immersa nel liquido da trattare; tutte queste strumentazioni permettono di erogare esclusivamente la CO₂ necessaria alla corretta neutralizzazione, sia in una situazione di trattamento in batch che in continuo. Il terzo impianto, il cui schema funzionale è riportato in Fig. 3, è applicato in quei casi in cui è necessario eseguire il trattamento in continuo e con portate elevate e volumi della vasca di neutralizzazione ridotte.

Esso è costituito essenzialmente da una tubazione opportunamente sagomata per ridurre le dimensioni di ingombro, in cui scorre l'acqua da trattare e la CO₂ iniettata attraverso un miscelatore a Venturi. Il refluo così trattato ritorna all'interno della vasca e tramite uno o più eiettori viene miscelato con il restante liquido contenuto nella vasca di neutralizzazione, evitando così fenomeni di possibile decantazione; in seguito il refluo può essere inviato ai successivi trattamenti.

Tale soluzione offre il massimo del rendimento di trasferimento ma con un minimo consumo energetico. Anche in questo caso la quantità di CO₂ necessaria è regolata da un quadro di controllo che gestisce sia l'azionamento elettrico della pompa di ricircolo, con funzionamento continuo per evitare fenomeni di decantazione, che l'elettrovalvola, opportunamente collegata ad un misuratore di pH, la cui sonda è immersa nel liquido da trattare; queste strumentazioni permettono di erogare esclusivamente la CO₂ essenziale alla corretta neutralizzazione.

Lo stoccaggio criogenico della CO₂

La CO₂ necessaria al processo di neutralizzazione dei reflui viene prelevata da un serbatoio di stoccaggio dotato, come accessorio di base, di scheda GSM (BRIO) autoalimentata da batteria autonoma, che permette di monitorare in continuo sia il livello di riempimento che la pressione del serbatoio di stoccaggio stesso, riducendo al

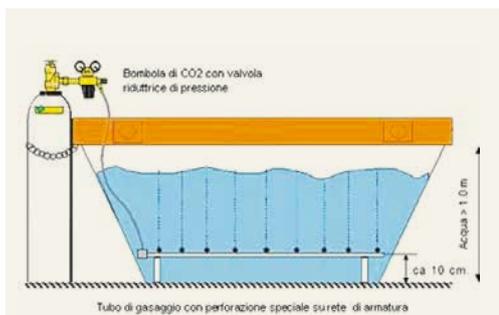


Fig. 1

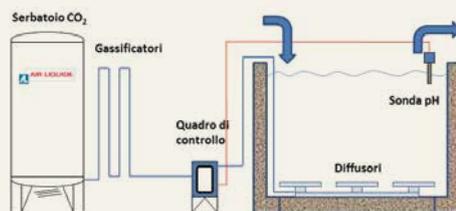


Fig. 2

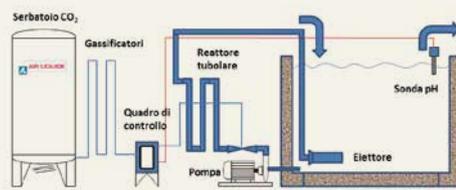


Fig. 3

minimo le attività di sorveglianza e gestione a carico del personale utilizzatore.

Con l'obiettivo di soddisfare al meglio le esigenze della propria clientela, Air Liquide ha implementato e messo a punto il servizio di Riordino Automatico dei gas Liquidi denominato R.A.L., in grado di garantire la continuità di fornitura del gas utilizzato. Il servizio R.A.L. viene effettuato utilizzando una centralina, oltre ad altre apparecchiature, che vengono installate sul serbatoio presso il sito di impiego e rimangono di proprietà Air Liquide.

Tali apparecchiature permettono di monitorare a distanza il livello del serbatoio in continuo.

Tab. 2

T(°C)	Velocità di solubilizzazione (kg _{gas} /m ³ acqua; g _{gas} /acqua)		
	N ₂	O ₂	CO ₂
0	0,029	0,070	3,393
4	0,027	0,063	2,955
5	0,026	0,061	2,700
8	0,025	0,057	2,517
10	0,023	0,054	2,350
12	0,022	0,051	2,196
14	0,022	0,049	2,070
15	0,021	0,049	1,985
16	0,021	0,048	1,900
18	0,020	0,046	1,822
20	0,019	0,044	1,721
22	0,019	0,042	1,625
24	0,018	0,041	1,560
25	0,018	0,040	1,513
26	0,018	0,040	1,466
28	0,017	0,039	1,391
30	0,017	0,037	1,240
40	0,015	0,033	0,992
50	0,014	0,030	0,735
60	0,013	0,028	0,543
70	0,012	0,027	0,424
75	0,012	0,026	0,365
80	0,012	0,025	
90	0,012	0,025	
100	0,012	0,024	

I valori in corsivo sono interpolati

Fonte: Gas Encyclopedia Air Liquide

La centralina di monitoraggio, denominata Teleflo Diva, visualizza inoltre su un pannello a cristalli liquidi, la pressione ed il livello (espresso in percentuale) del gas presente nel serbatoio.

Il Teleflo Diva permette quindi di:

- generare una chiamata di allarme ad Air Liquide, in caso del raggiungimento dei valori di soglia programmati;
- fornire, su richiesta, un rapporto mensile contenente l'andamento dei consumi giornalieri di gas.

Presso ogni sito di Air Liquide è presente un'équipe specializzata nella gestione del servizio R.A.L. con le seguenti funzioni:

- verificare a distanza il corretto



funzionamento delle installazioni in clientela;

- inviare eventuali elaborazioni periodiche previste nei contratti;
- ricevere eventuali chiamate di allarme ed operare di conseguenza.

Al sistema R.A.L. può essere abbinato un ulteriore servizio denominato *My Gas*.

My Gas è un *Portale Internet dedicato*, che consente di accedere a tutte le informazioni riguardanti la fornitura di gas criogenico in forma liquida.

Attraverso *My Gas* è possibile usufruire di una serie di servizi sviluppati in base alle esigenze ed alle specificità della fornitura, avendo a disposizione in qualunque momento dati dettagliati e aggiornati. In particolare i servizi disponibili sono (Fig. 4, 5):

- informazioni e report on-line riguardanti le forniture;
- visualizzazione on-line dello storico delle consegne;
- visualizzazione on-line delle consegne in corso e di quelle programmate;
- informazioni e report on-line sui livelli dei serbatoi;
- informazioni avanzate on-line sulla filiera logistica delle consegne;
- attestati di conformità on-line.

L'accesso al portale avviene tramite un

normale collegamento internet (entrando nel sito www.airliquide.it e cliccando sul link "*My Gas*"), ed inserendo la user id e la password di accesso fornite all'utilizzatore.

Conclusioni

La neutralizzazione dei residui alcalini pone dei problemi dal punto di vista:

- degli acidi impiegati;
- dei sali risultanti dalla neutralizzazione;
- del controllo del pH.

Per ciò che concerne gli acidi impiegati, gli acidi forti (HCl, H₂SO₄...) presentano dei gravi inconvenienti per ciò che riguarda:

- la sicurezza del personale;
- la resistenza alla corrosione dei materiali;
- i sali prodotti dagli acidi forti sono generalmente indesiderabili negli effluenti (il D.Lgs. n° 152/2006 ammette un quantitativo massimo di solfati pari a ≤1.000 mg/l).

Per combinazione con altri prodotti si hanno fenomeni di eutrofizzazione dei bacini idrici naturali come laghi, stagni, ecc.

Gli acidi forti presentano curve di neutralizzazione molto ripide, vale a dire che da una parte e dall'altra della neutralità (pH 7), il pH può variare in una banda molto ampia per una piccola variazione delle quantità di acido introdotte.

Può persino risultare una caduta di pH troppo

elevata da far diventare acide le stesse acque trattate.

La CO₂ non presenta questi inconvenienti:

- non è corrosiva;
- i suoi sali non sono nocivi;
- l'impianto di neutralizzazione permette di ottenere in soluzione acquosa il diossido di carbonio e di trasformarlo quindi in acido carbonico H₂CO₃;
- il controllo del pH con CO₂ è più semplice, essendo questo un acido debole non si corrono i rischi di sovra acidificazione.

Waste Water Treatment with CO₂

Air Liquide installed 8 plants for pH control using CO₂ in waste water treatment in the construction sites of the new Milano Subway, in the context of the infrastructures for EXPO 2015. The use of CO₂ gives some guarantees in term of safety, respect for the environment, efficacy, and simplicity of application.

ANTONIO VERCELLES¹
FRANCO MANZONI²

¹SOLUTIONS & OFFERS MANAGER
AIR LIQUIDE ITALIA

²TECHNICAL COMPETENCE CENTER
SPECIALIST
AIR LIQUIDE ITALIA

Data di consegna	N° bolla	Quantità	Stato
21/02/2006		19 398 kg	Previsione
20/02/2006	L08879	27 866 L	In corso
17/02/2006	L08843	7 175 L	Consegnato
17/02/2006	L08803	22 560 L	Consegnato
16/02/2006	L08753	25 380 L	Consegnato
15/02/2006	L08684	11 500 L	Consegnato
15/02/2006	L08638	25 024 L	Consegnato

Fig. 4

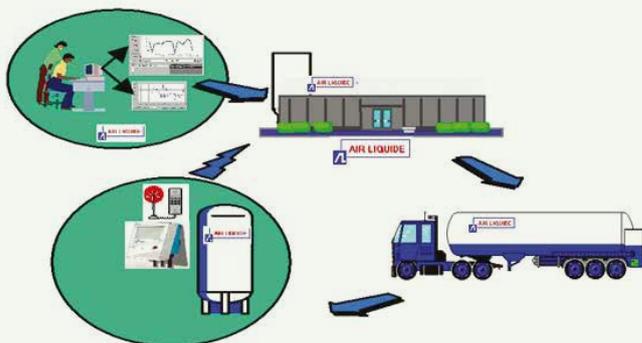


Fig. 5

PATTERNING OF GRAPHENE ELECTRODES BY UNCONVENTIONAL LITHOGRAPHY

GRAPHENE AS A BUILDING BLOCK MATERIAL IS USED AS AN ELECTRODE TO SELECTIVELY OXIDIZE THE SILICON SUBSTRATE FOR THE FABRICATION OF NEW DEVICES

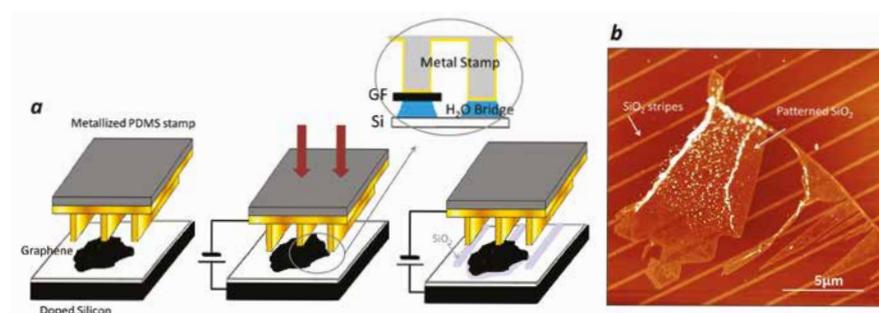


Fig. 1

a) The scheme of the local oxidation by using GFs as an electrode; b) AFM image of graphene flakes (GFs) deposited on doped silicon after plasma etching in oxygen atmosphere

Graphene is a two-dimensional material and has been attracting much attention owing to its fascinating properties as an active layer for technological and electronic applications such as field effect transistor, sensors, memristor and etc.¹⁻³. Most of the proposed devices require many complex lithographic steps or direct manipulation of graphene whose fabrication has often limited the application of graphene itself. Here we propose an original system where we demonstrate that graphene flakes (GFs), and patterned graphene film can be directly used as electrodes for nanofabrication by *in situ* local oxidation lithography (LOx)^{4,5}.

Graphene flakes are prepared by micromechanical cleavage⁶ onto silicon substrates, then it is subsequently moved onto silicon substrates by means of a transfer process, based on a PMMA sacrificial layer. The patterned graphene films were molded by lithographically controlled wetting (LCW)⁷ on silicon wafer. In LCW the stamp is gently placed in contact with a suspension of graphene flakes⁸ thin film spread on a substrate, the fluid layer develops instability where the

capillary forces pin the solution to the stamp protrusions, forming an array of menisci. As the critical concentration is reached by solvent evaporation, the solute precipitates from the solution onto the substrate inside the menisci, giving rise to a structured thin film that replicates the protrusion of the stamp.

In order to contact GFs deposited on doped silicon and patterned graphene film for selective oxidation of silicon, we used the experimental set-up for parallel local oxidation⁴, which is a robust electrochemical method for patterning and nanofabrication. The process is based on a conductive stamp, which is placed onto the graphene/Si surface in moist air environment (relative humidity >90%). Under these conditions a water meniscus forms between the stamp and the surface, resulting in an electrochemical cell, where graphene and the stamp constitutes the electrodes. So by applying an adequate bias under optimized condition an electrochemical reaction can occur and the part of silicon substrate underneath of graphene are selectively oxidized *in situ*. The scheme of the process is illustrated in Fig. 1a.

In order to investigate the integrity of GFs, samples were investigated by μ -Raman scattering and AFM before and after plasma treatment (Fig. 1b) which used to remove the graphene after processing. It is confirmed by morphology characterization and Raman spectra that Si is selectively oxidized underneath of graphene flake independently from the pattern of the stamp. So, after plasma etching we have no anymore graphene flake into the substrate and what remains is the patterned SiO₂ which produced by local oxidation process.

In this work, we have demonstrated the inherent simplicity of *in situ* fabrication by LOx combined with formation of the electrochemical cell limited to the contact area between the GFs and the silicon surface allows us the fabrication of SiO₂ film conformal to the GFs in a single step. Our system depicts that the fabricated nanostructures made of SiO₂ on silicon that replicate the GFs which previously were patterned onto silicon surfaces, can be used for the fabrication of novel electronic devices.

* Relazione presentata lo scorso 18 dicembre in occasione della XIII Giornata della Chimica dell'Emilia Romagna.



REFERENCES

- ¹Y.M. Lin *et al.*, *Nano Letters*, 2009, **9**, 422.
- ²A. Sinitskii, J.M. Tour, *Acs Nano*, 2009, **3**, 2760.
- ³Y.J. Shin *et al.*, *Applied Physics Letters*, 2010, **97**, 262105.
- ⁴M. Cavallini *et al.*, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 1197.
- ⁵F.C. Simeone *et al.*, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, **113**(44), 18987.
- ⁶F. Bonaccorso *et al.*, *Production Materials Today*, 2012, **15**, 564.
- ⁷M. Cavallini *et al.*, *Nano protocol*, 2012, **7**, 1668.
- ⁸F. Torrisi *et al.*, *Acs Nano*, 2012, **6**, 2992.

ZAHRA HEMMATIAN
MASSIMILIANO CAVALLINI

CNR-ISTITUTO PER LO STUDIO DEI MATERIALI
NANOSTRUTTURATI (CNR-ISMN)
BOLOGNA

ZHEMMATIAN@BO.ISMN.CNR.IT

Modellamento di elettrodi di grafene mediante litografia non convenzionale

Il grafene, come composto di base, viene utilizzato come elettrodo per ossidare selettivamente il substrato di silicio per la fabbricazione di nuovi dispositivi.

VETRINA SCI

In questa vetrina vengono posti all'attenzione dei Soci diversi oggetti, alcuni dei quali sono eleganti segni di appartenenza alla nostra Società che divengono così una sorta di "Segno del Chimico", fortunatamente meno cruento e doloroso di quello descritto da Primo Levi. Gli articoli qui illustrati si prestano inoltre molto bene ad essere utilizzati come doni in occasione di convegni, accoglienza di ospiti stranieri, premiazioni.



Distintivo SCI

Le spille in oro ed in argento con il logo della SCI sono ben note a tutti e sono spesso indossate in occasioni ufficiali ma sono molti i Soci che abitualmente portano con orgoglio questo distintivo. La spilla in oro è disponibile, tramite il nostro distributore autorizzato, a € 40,00. La spilla in argento, riservata esclusivamente ai Soci, è disponibile con un contributo spese di € 10,00.



Francobollo IYC 2011

In occasione dell'Anno Internazionale della Chimica 2011 la SCI ha promosso l'emissione di un francobollo celebrativo, riportato nella figura accanto (bozzetto originale del Socio Giorgio Cevasco). Il francobollo, in cui compare il logo della SCI, è stato emesso il giorno 11 settembre 2011 in occasione dell'apertura dei lavori del XXIV Congresso Nazionale della SCI di Lecce. Il Bollettino Informativo di Poste Italiane relativo a questa emissione è visibile al sito www.soc.chim.it/sites/default/files/users/gadmin/vetrina/bollettino_illustrativo.pdf

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

Foulard e Cravatta

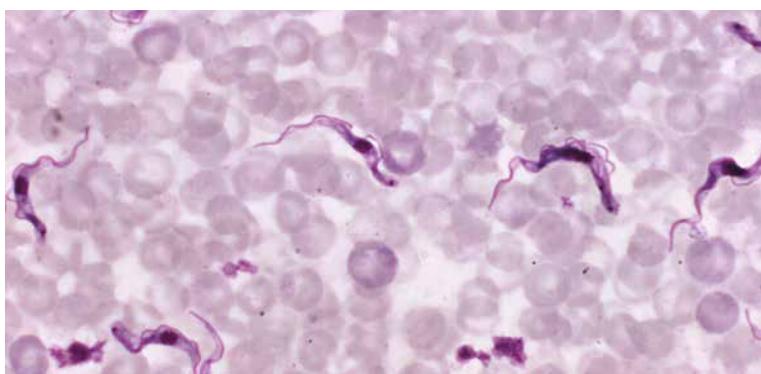
Solo per i Soci SCI sono stati creati dal setificio Mantero di Como (www.mantero.com/) due oggetti esclusivi in seta di grande qualità ed eleganza: un foulard (87x87cm) ed una cravatta ripresi nell'immagine accanto, che comunque non rende appieno la bellezza degli oggetti. In oltre 100 anni di attività, Mantero seta ha scalato le vette dell'alta moda, producendo foulard e cravatte di altissima qualità, tanto che molte grandi case di moda italiana e straniera affidano a Mantero le proprie realizzazioni in seta. Tra i moltissimi nomi vale la pena citare Kenzo, Cacharel, Emilio Pucci, Celine, Christian Lacroix, Calvin Klein, Trussardi, Nina Ricci, Ermanno Scervino.

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

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

PHENOTYPIC HITS IN ANTI-*TRYPANOSOMA* DRUG DISCOVERY

PHENOTYPIC SCREENING IS A POWERFUL APPROACH IN NEGLECTED TROPICAL DISEASE DRUG DISCOVERY. HENCE, WE TESTED A FOCUSED NATURAL NAPHTHOQUINONE-INSPIRED LIBRARY AGAINST TRYPANOSOMATID CELLS, PROVIDING A PROMISING HIT COMPOUND WITH A MULTITARGET MECHANISM OF ACTION



At the beginning of the third millennium neglected tropical diseases (NTDs) still represent a significant health burden worldwide, especially in the poorest and rural regions of the globe. In particular, maladies caused by trypanosomatid parasites are among the NTDs with the highest rates of death and are indicated by the World Health Organization (WHO) in the number of the most challenging ones. Specifically, *Trypanosoma cruzi* and *Trypanosoma brucei* parasites are responsible for highly infective and lethal maladies, such as Chagas' disease in Latin America and sleeping sickness in sub-Saharan Africa, respectively^{1,2}. The majority of the currently available medicines to treat these diseases, being decades old and suffering from poor efficacy, high toxicity, and increasing resistance, by no means reflects the clinical need. Accordingly, NTDs are a huge health emergency, which requires remarkable efforts in the search for

effective therapies.

In this respect, fast phenotypic screening, having the advantage of identifying compounds which are active against the whole parasite, and circumventing pharmacokinetic issues, has been undergone a resurgence in the last years³. Recently, it has resulted in the identification of a number of compounds currently in preclinical and clinical phases⁴. In this respect, the majority of new molecular entities approved by the FDA between 1999 and 2008 were identified by phenotypic screening (37% versus 23% discovered by target-based approaches). However, as target-based approaches overbear phenotypic screening during this time frame, the success of this latter one is even undervalued⁴.

Furthermore, compounds resulting from phenotypic assays may affect multiple proteins or pathways in the organism, showing a multitarget mechanism of actions

and providing new molecular targets, which would not be identified in a more conventional target-based approach⁴.

Accordingly, a possible integrated strategy in drug discovery for NTDs could be the combination of parallel synthesis of small molecules libraries with fast phenotypic assays.

To develop reduced size libraries with high hit rates for screening purposes, natural product-derived and -inspired collection concepts are particularly suitable, because they recognize natural product fragments as evolutionarily selected and biologically pre-validated frameworks for compound collection development⁵. Naphthoquinones and other related quinones have been reported as one of the major natural product classes with remarkable activity against trypanosomatid parasites. For instance, lapachol (2-hydroxy-3-(3-methyl-2-butenyl)-1,4-naphthoquinone) shows a significant

* Relazione presentata lo scorso 18 dicembre in occasione della XIII Giornata della Chimica dell'Emilia Romagna.



anti-trypanosomal potency, without arising any relevant health concerns⁶. In this field, we developed a focused library of 16 natural-inspired 1,4-naphthoquinone and 1,4-antraquinone derivatives with a favourable anti-trypanosomatid profile in phenotypic whole cell assays. 2-Phenoxy-1,4-naphthoquinone (B6), showing an ED₅₀ of 80 nM against *Trypanosoma brucei rhodesiense* (*T.b.r.*), and a selectivity index (ratio of the compound's ED₅₀ values on mammalian cell lines and trypanosomes) of 74, turned out as the most interesting derivative of the series and a promising anti-trypanosomatid hit compound⁷. With B6 in hand, we aimed at detecting its putative target(s). In this respect, we considered chemical proteomics as a powerful method to fish out targets from cell lysates using an immobilized derivative of the selected hit compound on an affinity chromatography column (Fig. 1).

Accordingly, we tried to modify B6 structure, introducing different reactive groups (i.e. hydroxyl and amino functionalities) for a covalent linkage to the solid matrix, without compromising its biological activity. Among the synthesized congeners 1-3 (Fig. 1), 1 retained the anti-*Trypanosoma* profile of the parent compound and was selected for further affinity-based target identification studies. This led to two putative targets, namely glycosomal glycerol kinase (*TbGK*) and glycosomal glyceraldehyde-3-phosphate dehydrogenase (*TbGAPDH*). B6 resulted a micromolar inhibitor of both enzymes in subsequent biochemical assays (IC₅₀ = 0.90 μM and 7.25 μM on GK and GAPDH, respectively), but only GAPDH, a vital parasitic enzyme and a well-validated molecular target for NTD drug discovery, was pursued further. Accordingly, GAPDH inhibition by B6 has been deeply investigated through kinetic and docking studies, suggesting a covalent cysteine trapping mechanism⁸.

However, to completely account for the cell-based nanomolar profile of B6, and acknowledged that chemical proteomics is not meant for non-protein target identification, other mechanisms of action were envisaged. In particular, considering that quinones and naphthoquinones are known to interact with the mitochondrial respiratory chain, oxygen consumption and oxygen radicals (ROS) production were also examined. Interestingly, B6 resulted able to

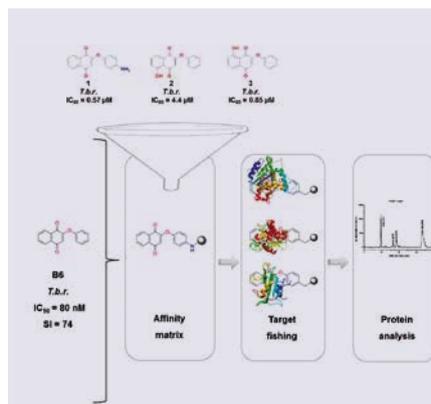


Fig. 1
Chemical proteomics workflow

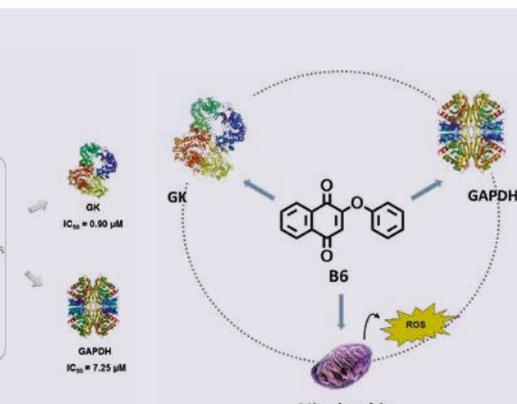


Fig. 2
B6 multitarget mechanism of action

generate ROS in permeabilized parasites and trypanosoma mitochondria, a mechanism that may additionally contribute to its marked trypanocidal potency. Overall, B6 showed a multitarget profile (Fig. 2), which provides a molecular explanation of its nanomolar anti-*Trypanosoma* activity⁸.

From what we learned from this investigation, phenotypic screening is a truly useful and high-hit rate approach in NTD drug discovery, but the subsequent target fishing step could result in a demanding challenge. Nevertheless, elucidation of specific target(s) of phenotypic hits is necessary to understand underlying mechanisms and to progress active molecules into the following structure-based hit-to-lead and lead optimization steps⁹.

By weighing the pros and cons, we still consider the phenotypic strategy as a promising option in the med-chem toolbox.

REFERENCES

- ¹A. Cavalli *et al.*, *FEMS Immunol. Med. Microbiol.*, 2010, **58**, 51.
- ²A. Cavalli, M.L. Bolognesi, *J. Med. Chem.*, 2009, **52**, 7339.
- ³I.H. Gilbert, *J. Med. Chem.*, 2013, **56**, 7719.
- ⁴M.L. Sykes, V.M. Avery, *J. Med. Chem.*, 2013, **56**, 7727.
- ⁵R. Breinbauer *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2002, **41**, 2879.
- ⁶K. Krohn *et al.*, *Arkivoc Special Issue Reviews and Accounts*, 2007, 145.
- ⁷M.L. Bolognesi *et al.*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2008, **18**, 2272.
- ⁸S. Pieretti *et al.*, *PLoS Negl. Trop. Dis.*, 2013, **7**, e2012.
- ⁹J. Lee, M. Bogoy, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2013, **17**, 118.

Hit fenotipici nella ricerca di nuovi farmaci anti-*Trypanosoma*

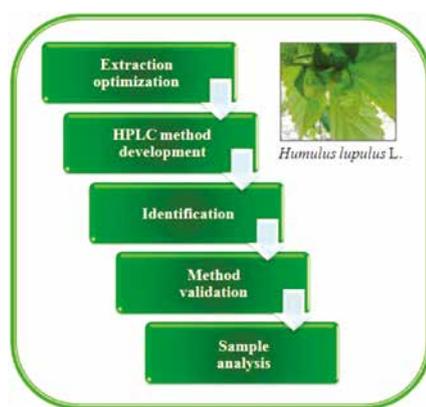
L'approccio fenotipico ha grandi potenzialità nella ricerca di nuovi farmaci per le malattie tropicali dimenticate. In quest'ottica, una piccola libreria di naftochinoni derivati da prodotti naturali è stata sintetizzata e testata su tripanosomi interi, conducendo all'identificazione di un *hit* con profilo d'azione *multitarget*.

FEDERICA PRATI^{1,2}
MARIA LAURA BOLOGNESI¹

¹DIPARTIMENTO DI FARMACIA
E BIOTECNOLOGIA
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

²DEPARTMENT OF DRUG DISCOVERY
AND DEVELOPMENT
ISTITUTO ITALIANO DI TECNOLOGIA - IIT
FEDERICA.PRATI3@STUDIO.UNIBO.IT

AN INNOVATIVE APPROACH FOR THE PHYTOCHEMICAL ANALYSIS OF BIOACTIVE COMPOUNDS IN *HUMULUS LUPULUS* L.



IN THIS WORK A NEW TOOL, COMPRISING A RAPID EXTRACTION PROCEDURE AND AN EFFICIENT ANALYTICAL METHOD, WAS DEVELOPED FOR THE METABOLITE FINGERPRINTING OF HOP BIOACTIVE COMPOUNDS. THE METHOD WAS FULLY VALIDATED AND SUCCESSFULLY APPLIED TO COMMERCIAL CULTIVARS AND WILD ITALIAN HOP GENOTYPES

Natural products are widely spread throughout the world and herbal supplement companies have expanded considerably into the market. Plant extracts are still today the primary form of health care in the developing countries and are also widely used as supplement or substitute to conventional drugs in the developed ones¹. Although they are often categorized as “dietary supplements” and not regulated as drugs, these products require a pharmaceutical level of assurance for efficacy and safety in their use¹. In response to this blending of food and pharmaceutical properties, the term nutraceutical is frequently used.

Plant extracts are composed of a complex mixture of different phytochemicals (plant secondary metabolites). Frequently, these compounds work “synergistically” and cannot be separated into active parts.

Consequently, it is necessary to define all the phytochemical constituents of plant extracts to understand the bioactivity and possible adverse effects of active compounds, and to enhance product quality control². *Metabolite profiling*, based on the study of chemically related compounds or secondary metabolites involved in specific biosynthetic pathways, and *metabolite fingerprinting*, based on the full characterization of samples by complete analysis of their secondary metabolites, are highly recommended methodologies in the ambit of natural product analysis².

In this ambit, the present work was focused on *Humulus lupulus* L., commonly known as hop, which is a dioecious perennial plant native to the northern hemisphere. The female strobiles (cones) of *Humulus lupulus* L. represent the most interesting part of the plant from a phytochemical point of view. In fact, hop cones are considered an interesting source of natural bioactive compounds^{3,4}. In particular, three classes of compounds are significant for their bittering and flavoring properties, and for their health benefits: prenylchalcones (xanthohumol and desmethylxanthohumol), prenylflavanones

(isoxanthohumol, 6- and 8-prenylnaringenin) and prenylphloroglucinols, also known as bitter acids or hop acids^{3,4} (Fig. 1).

Prenylflavanones are almost absent in hop raw plant material and they are known to be generated from the isomerization of prenylchalcones due to thermal treatment or increased pH in aqueous solution⁴.

As regards the biological activity, beyond the wide use of hops in the brewing industry to give the typical aroma and bitterness to beer, hop extracts are used in some preparations for their sedative-like activity to treat anxiety and insomnia^{3,4} and for their phytoestrogenic properties to treat menopausal complaints³⁻⁵. In particular, the presence of prenylflavonoids in hop extracts has been recognized as the responsible of the phytoestrogenic activity³⁻⁵. As regards the sedative properties of hops, bitter acids seem to be involved in this activity, but their mechanism of action is still unknown⁶. Chemopreventive, antimicrobial, antifungal and stomachic activities have also been described in the literature for hop extracts^{3,4}.

Several methods have been previously employed to quantify prenylflavonoids and

* Relazione presentata lo scorso 18 dicembre in occasione della XIII Giornata della Chimica dell'Emilia Romagna.



bitter acids in hop plant material, but many of them are focused on single components or are not completely validated⁷⁻¹⁰. Since the selection of hop varieties with high amount of secondary metabolites can be very useful for their application in phytotherapy, this study was aimed at the complete metabolite fingerprinting of this plant extracts by means of the development of an efficient analytical method, together with a rapid and simple extraction procedure. Furthermore, the complete characterization of the phytochemical profile of hop cones can be used for the selection of interesting varieties for the brewing industry as new flavoring and bittering agents.

In this work, the chromatographic performance of four columns, including two conventional fully-porous and two fused-core, was evaluated. It should be emphasized that the fused-core technology has never been applied before to the analysis of hop extracts. The HPLC analyses were performed using a mobile phase composed of both acidified water and acetonitrile, under a suitable gradient elution. The application of the fused-core column technology allowed a sensitive improvement of the HPLC performance in comparison with that of conventional particulate stationary phases in terms of resolution, sensitivity and analysis time.

As regards the sample preparation, different extraction procedures, including both conventional and modern techniques, were

compared in order to obtain a high yield of the target analytes. Dynamic maceration gave the best results in terms of recovery of secondary metabolites and it was chosen for all subsequent analyses.

The metabolite fingerprinting of hop extracts was carried out by means of HPLC-UV/DAD, HPLC-ESI-MS and MS², using an ion trap mass analyzer. The complete characterization of prenylflavonoids and bitter acids in hop samples was carried out on the basis of their UV/Vis spectra, together with MS and MS² data, which were compared with those of reference standards and with the literature.

The method validation was performed to show compliance with international requirements for analytical techniques for the quality control of pharmaceuticals¹¹. Then the validated method was applied to the phytochemical analysis of commercial cultivars and wild Italian hop genotypes. The absence of prenylflavonones demonstrates the reliability of the method, which avoids the isomerization of parent prenylchalcones during the extraction procedure and HPLC analysis. The content of prenylflavonoids and bitter acids of commercial hop samples was in agreement with the literature¹², highlighting that the proposed method works well. Then it was applied to Italian wild samples, showing some varieties with an interesting chemical profile.

In conclusion, the validated method demonstrated to be a reliable and useful tool for the comprehensive multi-component analysis of hop prenylflavonoids and bitter acids. This method can be used in different fields, ranging from routine quality control and standardization of hop extracts to the evaluation of new hop genotypes to be used in phytotherapy or in brewing industry.

REFERENCES

- G.A. Cordell, M.D. Colvard, *J. Nat. Prod.*, 2012, **75**, 514.
- H. Wu *et al.*, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2013, **72**, 267.
- L.R. Chadwick *et al.*, *Phytomedicine*, 2006, **13**, 119.
- P. Zanolì, M. Zavatti, *J. Ethnopharmacol.*, 2008, **116**, 383.
- A.M. Keiler *et al.*, *Planta Med.*, 2013, **79**, 576.
- H. Schiller *et al.*, *Phytomedicine*, 2006, **13**, 535.
- P.J. Magalhães *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 2007, **1150**, 295.

⁸L. Česlová *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 2009, **1216**, 7249.

⁹D. Nikolić, R.B. Van Breemen, *Curr. Anal. Chem.*, 2013, **9**, 71.

¹⁰T.H. Kao, G.Y. Wu, *Food Chem.*, 2013, **141**, 1218.

¹¹International Conference on Harmonization of Technical Requirements for the Registration of Pharmaceuticals for Human Use (ICH), Guidelines Q2(R1)-Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology, ICH Secretariat, c/o IFPMA, Geneva, 2005, pp. 1-13.

¹²K. Krofta, *Plant Soil Environ.*, 2003, **49**, 261.

Un approccio innovativo per l'analisi fitochimica dei composti biologicamente attivi in *Humulus lupulus L.*

Nel presente lavoro è stato sviluppato un metodo nuovo, costituito da una procedura di estrazione rapida e da un metodo analitico efficiente, per il *metabolite fingerprinting* dei composti biologicamente attivi del luppolo. Il metodo è stato completamente validato ed applicato a cultivar commerciali e a genotipi spontanei di luppolo.

FRANCESCO PIO PRENCIPE¹

FEDERICA PELLATI¹

VIRGINIA BRIGHENTI¹

STEFANIA BENVENUTI¹

RENATO BRUNI²

¹DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA VITA
UNIVERSITÀ DI MODENA E REGGIO EMILIA

²DIPARTIMENTO DI SCIENZE DEGLI ALIMENTI
LS9 INTERLAB GROUP
UNIVERSITÀ DI PARMA

FRANCESCO.PRENCIPE@UNIMORE.IT

FEDERICA.PELLATI@UNIMORE.IT

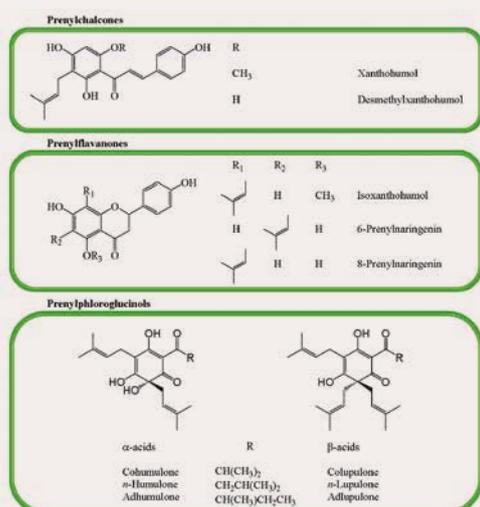


Fig. 1
Chemical structures of prenylchalcones, prenylflavonones and bitter acids of *Humulus lupulus L.*

Sappine di più

La Nuova Generazione di soluzioni Thermo Scientific™ GC-IRMS offre un significativo passo avanti in termini di prestazioni analitiche e capacità di analisi del campione isotopico, superando le sfide di oggi nel campo delle analisi isotopiche. Gli isotopi ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O and ^2H in matrici di GC complesse forniscono agli scienziati una ricchezza di informazioni per conoscere la storia e l'origine dei campioni.

con la Generazione Futura GC-IRMS

• Visita thermoscientific.com/GC-IRMS

• Per maggiori informazioni: sara.gagliardi@thermofisher.com

Stile di
vita sano

Autenticazione
dei cibi

Prestazioni
sportive

Ambientale
forense

Esplorazione
energia



Soluzioni
Thermo Scientific GC-IRMS
Delta V™ Isotope Ratio MS
TRACE™ 1310 GC
Unità di Preparazione GC IsoLink II™
Interfaccia Universale ConFlo IV™





LACTATE AND GLUCOSE BIOSENSORS FOR SCANNING ELECTROCHEMICAL MICROSCOPY



IN THIS WORK, A TOOL FOR THE INVESTIGATION OF METABOLIC ANALYTES, SUCH AS GLUCOSE AND LACTATE IS PROPOSED.

FOR THIS PURPOSE ENZYME-BASED ULTRAMICROELECTRODES (UMEs) ARE USED IN CONJUNCTION WITH SCANNING ELECTROCHEMICAL MICROSCOPY (SECM) TO IMAGE METABOLIC SPECIES IN THE PROXIMITY OF CELLS

Cancer is one of the most leading causes of death in the world; almost 9 million of deaths were counted in 2010¹. Strategies to reduce at least exogenous risk factors are actively practiced or under investigation, nevertheless cancer incidence is increasing, also because of the population longevity increase. Therefore novel therapeutics and wide spreadable diagnostic approaches must be improved. In this view it is important to give a further insight in cancer metabolism and in cancer mechanisms in order to develop new routes for the prevention and diagnosis of this disease.

Biological background

In 1926, Otto Warburg reported that cancer cells are characterized by metabolic alterations of glycolysis^{2,3}. Most cells use glucose as a fuel source. Glucose is metabolized by glycolysis in a multi step set of reactions resulting in the creation of pyruvate. In normal cells, much of this pyruvate enters the mitochondria where it is oxidized by the Krebs Cycle to generate adenosine triphosphate (ATP) to meet the cell's energy demands. However, in cancer cells or other highly proliferative cell types, much of the pyruvate is directed away from the mitochondria to create lactate through the

action of the enzyme lactate dehydrogenase (LDH). In many normal cells, lactate production is typically restricted to anaerobic conditions (when the oxygen levels are low); on the contrary, some kind of cancer cells preferentially channel glucose towards lactate production even when oxygen is plentiful, a process termed "aerobic glycolysis" or *Warburg Effect* (Fig. 1)⁴. Indeed it was demonstrated that under aerobic conditions, cancer cells metabolize approximately tenfold more glucose to lactate in a given time than normal cells⁵. The reason of cell metabolism changes and of the glycolytic pathway switch occurring in cancer is still almost unclear, but in view of these fundamental discoveries, we are convinced that alterations to cellular metabolism should be considered a crucial hallmark of cancer and the investigation of these processes is mandatory to have a real contribution in the cancer field.

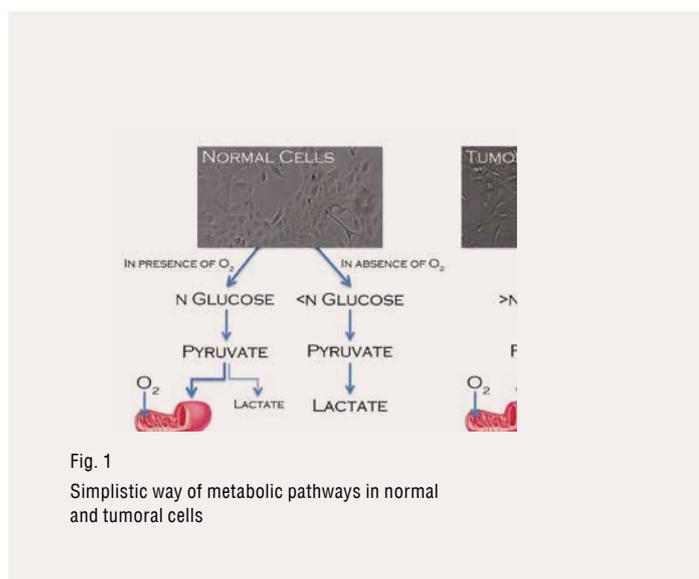


Fig. 1

Simplistic way of metabolic pathways in normal and tumoral cells

Technology

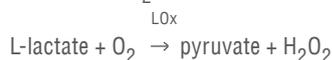
The past decade has seen a growth in the application of biosensors to micrometer and nanometer level investigations in a wide variety of disciplines. Rapid development, both in miniaturization techniques and in understanding of biological processes, has accelerated the expansion of biosensors

* Relazione presentata lo scorso 18 dicembre in occasione della XIII Giornata della Chimica dell'Emilia Romagna.

in clinical applications and in areas such as biology, neurobiology, pharmacology and tissue engineering. Researchers have been able to acquire real time quantitative measurements through the application of microsensors on living cells, both *in vitro* and *in vivo*⁶. Of particular interest are the enzyme-based sensors because they offer high selectivity toward a single analyte, optimized by natural evolution, and they give the opportunity to improve sensitivity, time scale and information content. Enzymes achieve molecular recognition of substrates (i.e. analytes of interest) based on structural complementarity, leaving little space for error. They catalyze with high specificity chemical reactions and for this reason they have been successfully employed in miniaturization of sensor designs, including one of the most important sensor for the health industry that emerged decades ago: the glucose sensor, which is based on glucose oxidase (GOx) for *in vivo* monitoring of glucose levels or for diabetic's glucose meter. In addition to their importance for diabetic patients and in

useful technique for studying cell metabolic fluxes, since it can map electrochemical activity across the entire surface of a single cell with high spatial resolution and it can record dynamic changes.

Information about the way a cell performs glycolysis could be acquired using modified UME biosensors with glucose oxidase (GOx) and lactate oxidase (LOx)⁶. Glucose or lactate are measured indirectly by amperometric oxidation of hydrogen peroxide, that is formed in aqueous environment during the reaction catalyzed by the enzyme entrapped in the proximity of the electrode surface as described by the follow equations:



Workflow and results

We manufactured homemade GOx- and LOx-based biosensors, using several deposition techniques: including polymers and other entrapping systems⁷⁻⁹. Then by amperometric calibrations (Fig. 2) we tested the most important biosensors features: sensibility, stability, reproducibility, time of fabrication and spatial resolution, in order to find the best one.

Now we are screening cells using these GOx- and LOx-UME biosensors. The test consists on amperometric signals recorded by the electrode approaching normal and transformed cells. Functional imaging of cell metabolism is possible scanning the electrode upon the cell surfaces. In the next future we would like to validate the method for testing the differences in glucose uptake and lactate release between tumor tissues and normal ones.

Conclusions

Using this powerful tool we are able to map both glucose uptake and lactate release at single cell level, and we foresee from this project the know-how to develop innovative diagnostic tools based on amperometric measurements of cancer metabolism.

Acknowledgments

This work is supported by Fondazione Italiana per la Ricerca sul Cancro (F.I.R.C.).

REFERENCES

- ¹R. Lozano *et al.*, *The Lancet*, 2012, **380**, 2095.
- ²O. Warburg, *The metabolism of tumors*, Constable, London,1930.
- ³O. Warburg, *Science*, 1956, **132**, 309.
- ⁴S. Orrenius *et al.*, *Mol. Aspects Med.*, 2010, **31**, 60.
- ⁵C.V. Dang *et al.*, *Nature Reviews Cancer*, 2011, **11**, 325.
- ⁶D.E. Cliffel *et al.*, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 2717.
- ⁷D.E. Cliffel *et al.*, *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 519.
- ⁸D. Pan *et al.*, *Sensors and Actuators B*, 2005, **104**, 68.
- ⁹H-S. Kim *et al.*, *Biosensors & Bioelectronics*, 1996, **11**, 171.

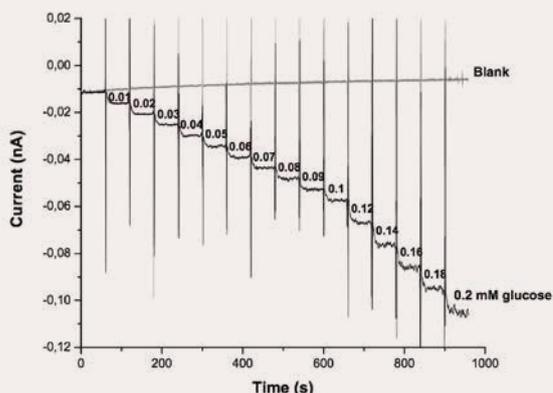


Fig. 2 Amperometric calibration of dropcasted GOx 10 μm UME biosensor, E=+0.65 V vs Ag/AgCl, 3 M KCl; addition up to 0.2 mM of β-D-glucose (physiological range for single cell uptake) in saline phosphate buffer pH 7.4

vivo studies, enzyme-based amperometric sensors are irreplaceable tools for the non-invasive study of the metabolism at the cellular level.

Enzyme-based ultramicroelectrodes (UMEs) in conjunction with Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) can be developed as a

Immagine elettrochimica dell'effetto Warburg su singola cellula

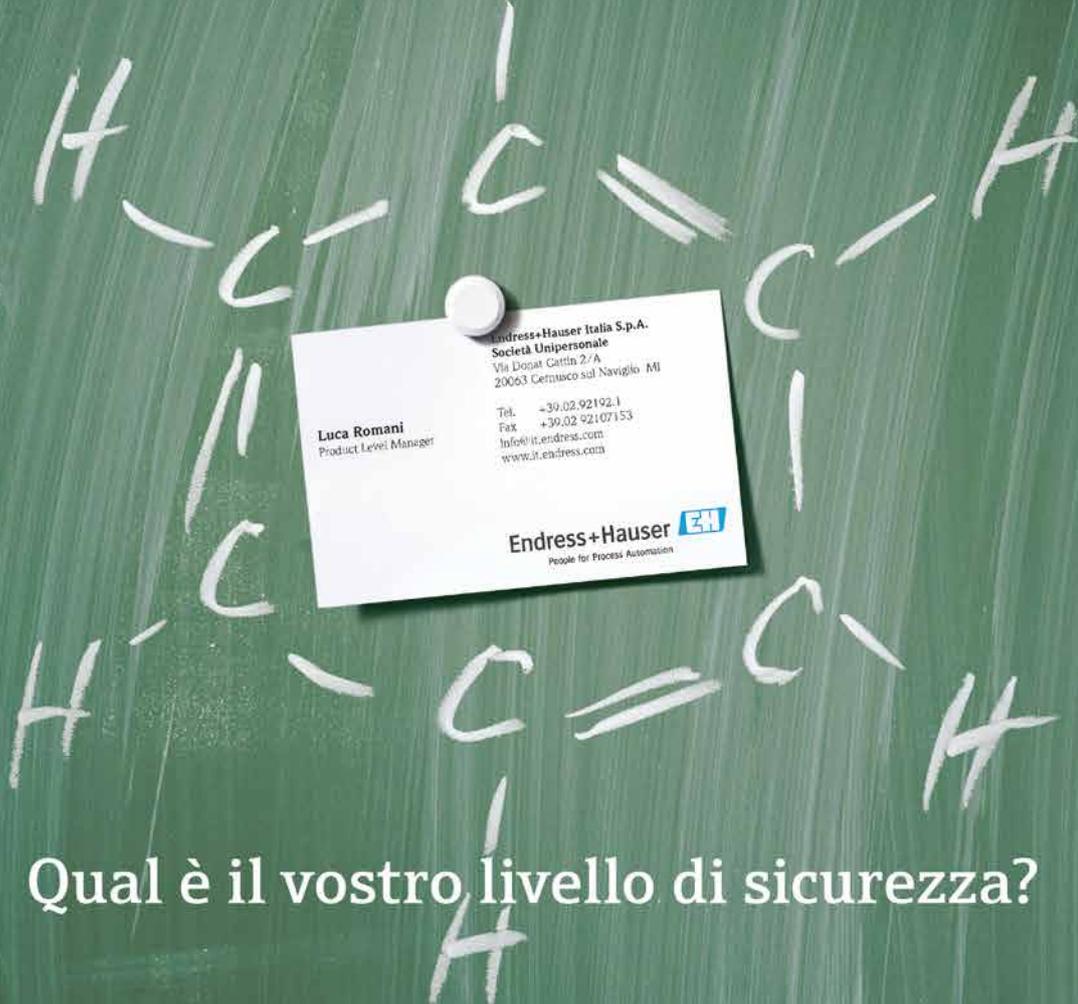
Mediante lo sviluppo e l'utilizzo di biosensori enzimatici accoppiati alla microscopia a scansione elettrochimica (SECM) è possibile mappare due dei più importanti metaboliti coinvolti nel metabolismo cellulare (glucosio e lattato) al fine di studiare cellule tumorali.

ALICE SOLDÀ^{1,2}
 PIER GIUSEPPE PELICCI²
 MARCO GIORGIO²
 FRANCESCO PAOLUCCI¹
 STEFANIA RAPINO^{1,2}

¹DIPARTIMENTO DI CHIMICA "G. CIAMICIAN"
 UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

²DIPARTIMENTO DI ONCOLOGIA
 SPERIMENTALE
 IEO, MILANO

ALICE.SOLDA@IEO.EU



Qual è il vostro livello di sicurezza?

La gamma Micropilot FMR5x

Il nuovo standard per la misura di livello radar

La nuova famiglia Micropilot FMR5x offre tutto ciò che serve per garantire misure precise e di sicurezza nel settore chimico, nell'Oil&Gas, nell'industria farmaceutica, alimentare e nei primaries. Dal prodotto standard per le applicazioni di base fino alle versioni ad alte prestazioni, da utilizzare in applicazioni difficili, che prevedono pressioni o temperature particolarmente elevate!



Sicuri, precisi, efficienti

- Hardware e software sviluppati secondo la norma IEC 61508 con livelli di sicurezza funzionale fino a SIL3
- Implementazione costante dei maggiori standard industriali e grande varietà di approvazioni Ex
- Esecuzione a tenuta gas
- Massima affidabilità grazie al nuovo software di valutazione echi Multi-Echo Tracking
- Algoritmi dinamici per la massima sicurezza e accuratezza di misura fino a $\pm 2\text{mm}/\pm 0,08''$
- HistoROM: concetto di gestione dei dati per messa in servizio, manutenzione e diagnostica semplici e rapide
- Uso intuitivo guidato dal menu (in loco o tramite il sistema di controllo) nelle lingue locali, per ridurre i costi operativi, di addestramento e manutenzione
- Integrazione ottimale nei sistemi di controllo o di asset management
- I test funzionali più semplici al mondo per SIL e WHG, per risparmiare tempo e denaro.

40 anni di
Endress+Hauser Italia S.p.A.

Endress+Hauser Italia S.p.A.
Società Unipersonale
Via Donat Cattin 2/A
20063 Cernusco s/Naviglio MI

Tel. +39 02 92192 1
Fax +39 02 92107153
info@it.endress.com
www.it.endress.com

Endress+Hauser 
People for Process Automation

CHIRAL POLYTHIOPHENES

CHIRAL POLYTHIOPHENES PROPERTIES ARE STRICTLY RELATED TO THE CONFORMATION THAT THE POLYMER CHAINS ADOPT: THESE POLYMERS CAN ORGANIZE IN HELICAL STRUCTURES BOTH IN SOLUTION AND IN THE SOLID STATE. THIS SELF ASSEMBLY CAN BE CONTROLLED WITH DIFFERENT MEANS, MAKING THEM A VERY INTERESTING MATERIAL FOR A WIDE RANGE OF APPLICATIONS

Conductive Polymers (CPs), electrically conducting organic polymers have been pioneered by MacDiarmid, Shirakawa and Heeger with the synthesis of polyacetylenes in the late '70s¹.

In 1985, Baughman and co-workers synthesized the first Chiral Conductive Polymers (CCPs)², electrically conducting organic polymers showing some form of chirality in their structure.

The field has grown larger with time, and today many other polymers have been developed and studied that show not only a high electrical conductivity but also peculiar redox and pH switching capabilities, thus opening a whole new frontline of possible applications.

Conducting organic polymers that possess chirality present some unique opportunities when used as chiral substrates or as chiral electrode materials: they can be used in electrochemical chiral sensing or electrochemical asymmetric synthesis. Their properties can be easily modified via attachment of functional groups to the polymer backbone and their ability to be processed as particles, membranes of micro- and nano-dimensional fibres open up possibilities to the design and development of specific molecular recognition/purification systems.

The first chiral polythiophenes (CPTs) were prepared by Lemaire and co-workers in 1988 via electrochemical polymerization³. Macromolecular chirality was induced by the presence of enantiomeric (S)- and (R)-2-phenylbutyl groups in the side chain, bonded

to the thiophene ring through a propyloxy spacer to decrease steric hindrance in the polymerization (Fig. 1). The neutral, undoped films of these polymers exhibited large optical rotations compared to the corresponding monomers. This high optical activity was interpreted in terms of the adoption of a one-handed helical conformation by the polythiophene main chains, induced by the presence of the chiral substituents. Cyclic voltammograms of the (S)-polymer films in the presence of (+)- and (-)-camphorsulfonic acid (HCSA) revealed chiral discrimination by the polymer modified electrode, in that greater current density was observed during oxidation/reduction in the presence of (+)-CSA- anions (50% higher than with (-)-CSA). The opposite enantioselectivity was found using (R)-polymer films.

Transoid or cisoid helical chains were proposed as possible structures from theoretical calculations⁴, whereas studies conducted by Meijer and coworkers⁵ brought strong evidence that the origin of the optical

activity in chiral substituted polythiophenes is actually due to the formation of supramolecular aggregates (Fig. 2). The visible region optical activity, associated with the polythiophene π,π^* absorption, generally occurs in aggregated states of the polymers, such as in films or in "poor" solvents. These aggregates are believed to be intermolecular helical packing of predominantly planar polythiophene chains.

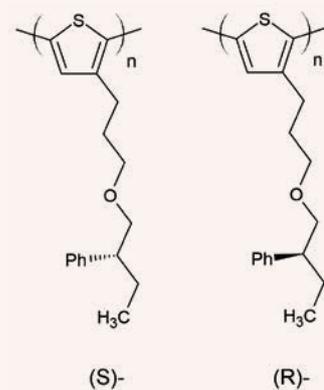


Fig. 1

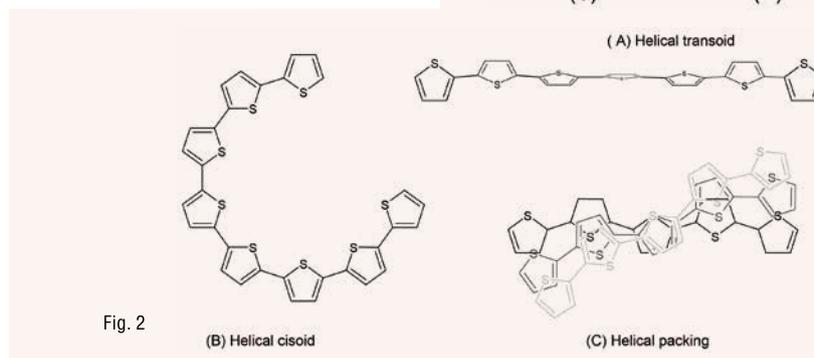


Fig. 2

* Relazione presentata lo scorso 18 dicembre in occasione della XIII Giornata della Chimica dell'Emilia Romagna.



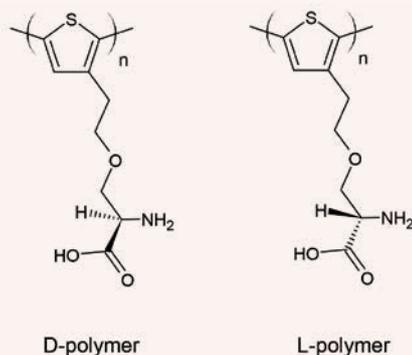
In literature there are different examples of CPTs, such as the one reported by Ingnas and co-workers⁶, where the optical activity is present even in the absence of the aggregates. This particular CPT bears a chiral serine aminoacid bonded to the thiophene ring via an ether linkage (Fig. 3), and its CD, UV-visible and fluorescence emission spectra show a high pH dependence, indicative of major conformational changes. At the pH corresponding to the isoelectric point of the serine aminoacid, the polythiophene chains are separated and adopt a non planar helical conformation, while increasing the pH leads to a more planar conformation of the backbone and aggregation of the polymer chains occurs. The CD spectra of the polymers bearing the two different serine enantiomers are mirror imaged, showing that the chirality of the polythiophene side chains is reflected in the conformation of the polymer backbone. The connection between the macromolecular conformation and the properties of these materials is intriguing and can be exploited in different applications such as chiral sensors or organic electronics. Different studies have already been conducted on the pH and redox switching of different CCPs, and their

solvatochromism and thermochromism is also well known.

I am currently studying the effect of an external electric field on the conformational structure of a CPT bearing a chiral protected cysteine aminoacid directly bonded to the thiophene ring (Fig. 4)⁷. The purpose of the research is to better understand the processes behind the formation of the chiral structures in the solid state of the CPTs and to see if it is possible to easily control and tune the properties of the films made with these particular polymers.

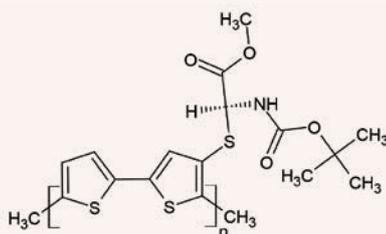
REFERENCES

- ¹H. Shirakawa *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977, 578.
- ²R.L. Elsenbaumer *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, **118**, 111.
- ³M. Lemaire *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1988, 658.
- ⁴C.X. Cui, M. Kertesz, *Phys. Rev. B*, 1989, **40**, 9661.
- ⁵B. Langeveld-Voss *et al.*, *J. Mol. Struct.*, 2000, **521**, 285.
- ⁶M. Andersson *et al.*, *Polym. Commun.*, 1991, **32**, 546.
- ⁷A. Mucci *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, 2003, **9**, 547.



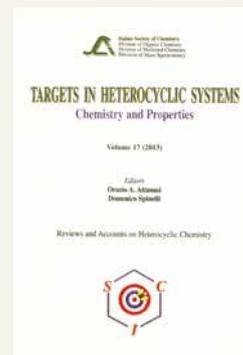
Politiofeni chirali

Le proprietà dei politiofeni chirali sono strettamente correlate alla conformazione adottata dalle catene del polimero: questi possono infatti organizzarsi, sia in soluzione che allo stato solido, in strutture elicoidali. Questo processo di *self-assembly* può essere controllato attraverso vari metodi, rendendo questi politiofeni dei materiali estremamente interessanti per un ampio raggio di applicazioni.



FRANCESCO TASSINARI

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
E GEOLOGICHE
UNIVERSITÀ DI MODENA E REGGIO EMILIA
FRANCESCO.TASSINARI@UNIMORE.IT



Targets
in Heterocyclic
Systems

Vol. 17

È uscito il 17°
volume
della serie
"Targets in
Heterocyclic
Systems", a
cura di Orazio A.
Attanasi
e Domenico
Spinelli.

Sono disponibili anche i volumi 1-16 della serie

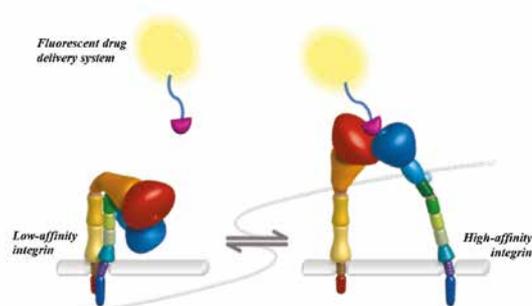
I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

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

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

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

DESIGN AND SYNTHESIS OF $\alpha_v\beta_3$ AND $\alpha_5\beta_1$ INTEGRIN LIGANDS AS DELIVERY SYSTEMS FOR FLUORESCENT MOLECULES



THE DESIGN, SYNTHESIS AND BIOLOGICAL EVALUATION OF INTEGRIN LIGANDS IS AN **IMPORTANT GOAL** FOR THEIR POTENTIAL APPLICATION AS DIAGNOSTIC AND THERAPEUTIC TOOLS IN **CANCER RESEARCH**. WE HAVE SYNTHESIZED ISOXAZOLINE-CONTAINING PEPTIDOMIMETICS, THAT SHOWED GREAT AFFINITY TOWARDS $\alpha_v\beta_3$ AND $\alpha_5\beta_1$ INTEGRINS. THESE RECEPTORS ARE INVOLVED IN TUMOR ANGIOGENESIS AND THE **OBTAINED LIGANDS** MAY BE THUS CONJUGATED TO FLUORESCENT MOLECULES TO PROVIDE **POTENTIAL DIAGNOSTIC TOOLS**

The development of novel tools for the early detection, diagnosis, and therapy of cancer is one of the most important goal in medicinal chemistry. Integrins are a large family of heterodimeric transmembrane glycoproteins involved in several cellular activities as adhesion, differentiation, proliferation and cellular migration. Alterations or aberrations in integrin-mediated cell adhesion have been connected with the pathogenesis of several diseases such as atherosclerosis, osteoporosis, cancer and a variety of inflammatory disorders and for these reasons integrins are an attractive target for the development of therapeutic agents¹. Among the different classes of receptors, the $\alpha_v\beta_3$ has been deeply investigated, as it is involved in tumor proliferation and metastasis through the formation of new blood vessels. It is known that $\alpha_v\beta_3$ and $\alpha_5\beta_1$ integrins bind the extracellular

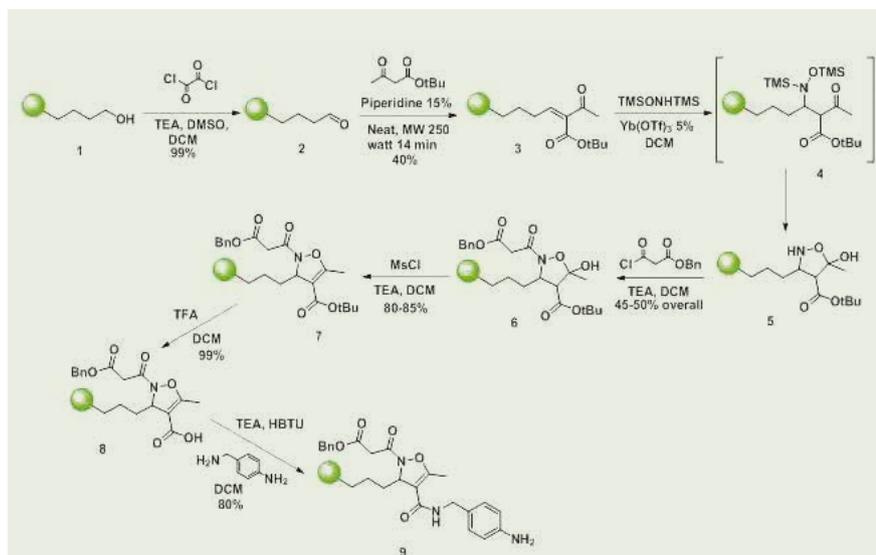
matrix (ECM) proteins through a specific recognition motif: the RGD tripeptide sequence (Arg-Gly-Asp). Using this recognition triad, the receptors are able to bind a wide number of ECM components like fibronectin, fibrinogen, vitronectin and osteopontin.

The $\alpha_v\beta_3$ integrin is present at low levels on healthy tissues, whereas it is overexpressed in certain pathologies such as metastatic melanoma, late-stage glioblastoma, and breast and prostate tumors. It is also preferentially expressed on cancer blood vessels, mediating angiogenesis initiated by basic fibroblast growth factor (bFGF) or tumor necrosis factor- α (TNF- α). On the other hand, the $\alpha_5\beta_1$ integrin has been recognized as proangiogenic receptor, as antagonists to its extracellular matrix partner fibronectin are able to block growth-factor- and tumor-induced angiogenesis. Moreover, during its

migration in vitro or angiogenesis in vivo, this integrin may regulate the function of integrin $\alpha_v\beta_3$. Simultaneous blockade of $\alpha_v\beta_3$ and $\alpha_5\beta_1$ integrins was reported to inhibit bFGF-induced angiogenesis, and evidence of cross-talk between the two receptors has been provided². Therefore, the identification of synthetic ligands that are able to engage with both these cell-surface receptors may give access to imaging biomarkers for early detection of cancer and assessment of therapy response, as well as in the engineering of cell-targeted anticancer agents.

For this reason, we thought that a single antagonist mimicking the RGD sequence, could mediate the activity of both types of integrin and then block the same pathway of angiogenesis. Docking studies have shown that isoxazoline-containing peptidomimetics, already synthesized by our group³, may

* Relazione presentata lo scorso 18 dicembre in occasione della XIII Giornata della Chimica dell'Emilia Romagna.



Scheme 1
Synthesis of functionalized isoxazoline ligands

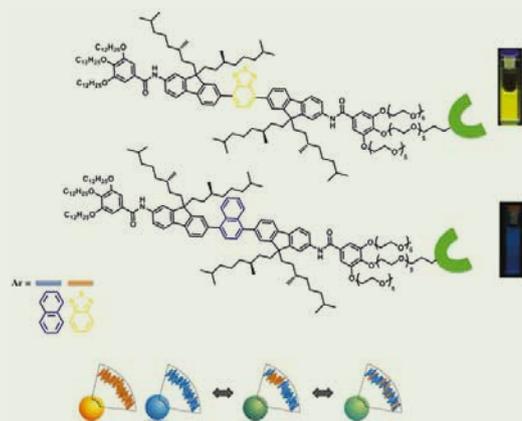


Fig. 1
Fluorescent molecules synthesized and relative nanoparticles formation

assume a conformation suitable to bind these receptors and the excellent affinity has been confirmed by the values obtained in cell adhesion inhibition assays and in ERK phosphorylation assays.

Starting from these bases, new isoxazolines were synthesized which, while retaining the attributes that make them good structural

ligands of integrin receptors, possess a further moiety to conjugate to fragments ending with fluorescent residues. The compounds thus obtained should be used as effective diagnostic tools. The ability to highlight only cancer cells, leaving untouched the cells of normal tissues, should allow a greater efficiency of the contrast medium. The

increased sensitivity of the method should lead to the use of lower doses of the diagnostic and to the detection of cancer in a very early stage⁴.

Synthesis of isoxazolines

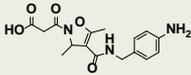
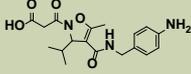
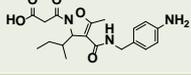
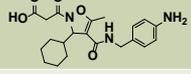
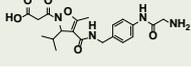
Willing to find a good scaffold for integrin ligands, our choice has fallen on isoxazoline because its isoxazolidine precursor may be considered as a masked β -amino acid, as a 1,3 amino alcohol equivalent, or as a furanose ring mimetic in the preparation of bioactive compounds. Indeed, several transcriptional activators contain the isoxazolinic nucleus as conformational constrain element. Aware of that, we developed a small library of integrin ligands that present the isoxazoline core as scaffold and opportune appendages inserted to mimic the RGD sequence (Tab. 1). The synthesized molecules showed a good activity against $\alpha_V\beta_3$ and $\alpha_5\beta_1$ and this results encouraged us to continue to work on this class of compounds.

Starting from the obtained results, we synthesized new ligands able to link a fluorescent molecule in order to obtain potential drug delivery systems to be employed as diagnostic tools. The candidate molecules used to conjugate the fluorescent compound present in their structure new functionalities, as amines, multiple bonds or carboxylates, able to react with complementary chemical moieties, in order to conjugate the two synthons. To synthesize this kind of isoxazolinic ligand, we prepared the aldehyde **2** which presents the opportune functionality, by Swern oxidation on alcohol **1** using oxalyl chloride (99% yield), and then subjected it to Knoevenagel reaction with *t*-butyl acetoacetate in presence of a catalytic amount of piperidine under MW irradiation, following the procedure reported in our previous work. From this reaction we obtained the corresponding alkylidene acetoacetate **3** in good to modest yield depending on the nature of the side chain. The α,β -unsaturated compound obtained was subjected to Michael addition with TMSOHNHTMS and ytterbium triflate as catalyst to obtain the intermediate **4** that spontaneously provided isoxazolidine **5** (Scheme 1).

In some cases, difficulties in the isolation of **5** were observed, since several intermediates resulting from hemiacetalic nature of isoxazolidine are present and for this reason

Tab.1

Cell adhesion inhibition mediated by integrins $\alpha_V\beta_3$ and $\alpha_5\beta_1$ in the presence of isoxazoline

Entry	Compound	IC ₅₀ (nM) $\alpha_V\beta_3$	IC ₅₀ (nM) $\alpha_5\beta_1$
1		32±3	12±4
2		8.8±0.6	1.05±0.3
3		360±70	1,320±80
4		20±6	1,030±50
5		15,500±900	>100,000

we performed the subsequent reaction using the crude product. After treatment with benzyl malonyl chloride and TEA, **6** was obtained in 45÷50% yield after two steps. Using mesyl chloride and TEA in DCM isoxazoline **7** was finally obtained with good yield (80÷85%). The t-butylester hydrolysis, carried out with TFA in DCM, provided the corresponding acid **8** in quantitative yield and the final coupling with p-aminobenzylamine performed with HBTU and TEA in dichloromethane allowed us to obtain the desired product **9** in 80% yield (Scheme 1).

Progettazione e sintesi di ligandi di integrine $\alpha_V\beta_3$ e $\alpha_5\beta_1$ come sistemi di rilascio per molecole fluorescenti

La progettazione, la sintesi e la valutazione biologica di ligandi di integrine rappresenta un valido obiettivo nella ricerca sul cancro per la loro potenziale applicazione terapeutica e diagnostica. Il nostro gruppo ha sintetizzato peptidomimetici contenenti isossazoline che hanno mostrato grande affinità verso integrine $\alpha_V\beta_3$ e $\alpha_5\beta_1$, i due recettori coinvolti nell'angiogenesi tumorale. Questi ligandi possono essere coniugati a molecole fluorescenti al fine di ottenere dei potenziali strumenti diagnostici.

Synthesis of fluorescent molecule

Concerning the fluorescent compound to link to the latter, a class of amphiphilic molecules developed in Prof. Brunsveld's laboratory in Eindhoven (NL) was chosen (Fig. 1)⁵.

As shown in Fig. 1, these molecules consist of different segments: a bicyclic aromatic central core, two fluorenyl entities which are respectively connected to different gallic acid derivatives. The chains linked to the gallic acid portions, have different nature: one is hydrophobic, since formed by a lipophilic saturated chain, and the other is hydrophilic, because formed by a polyethylene glycol chain. The specific affinity towards different solvents of these two portions allowed to obtain amphiphilic nanoparticles. The presence of the fluorenyl moieties and the bicyclic aromatic central core provides excellent detection systems and, in addition, by changing the bicyclic aromatic central core, it is possible to obtain different colors upon UV irradiation. It is also interesting to note that a terminal chemical function is present on the hydrophilic terminal, allowing the connection with the integrin ligand that presents a complementary side chain.

Conclusions

Aiming to apply our expertise in the preparation of small libraries of integrin ligands to the synthesis of diagnostic tools for cancer detection, we have revisited the synthesis

of isoxazoline-containing RGD mimetics by modifying the central core structure. We report herein our preliminary results in the introduction of side chains that may be linked to fluorescent molecules through complementary functional groups and the synthesis of the fluorescent fragments.

REFERENCES

- 1) M. Barczyk *et al.*, *Cell Tissue Res.*, 2010, **339**, 269; b) N.J. Anthis, I.D. Campbell, *Trends Biochem. Sc.*, 2011, **36**, 191.
- 2) a) S.Kim *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 2000, **275**, 33920; b) D.P. Ly, S.A. Corbett, *J. Surg. Res.*, 2005, **123**, 200.
- 3) A. Tolomelli *et al.*, *ChemMedChem*, 2011, **6**, 2264.
- 4) X. Chen, *Theranostics*, 2011, **1**, 28.
- 5) K. Petkau *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 17063.

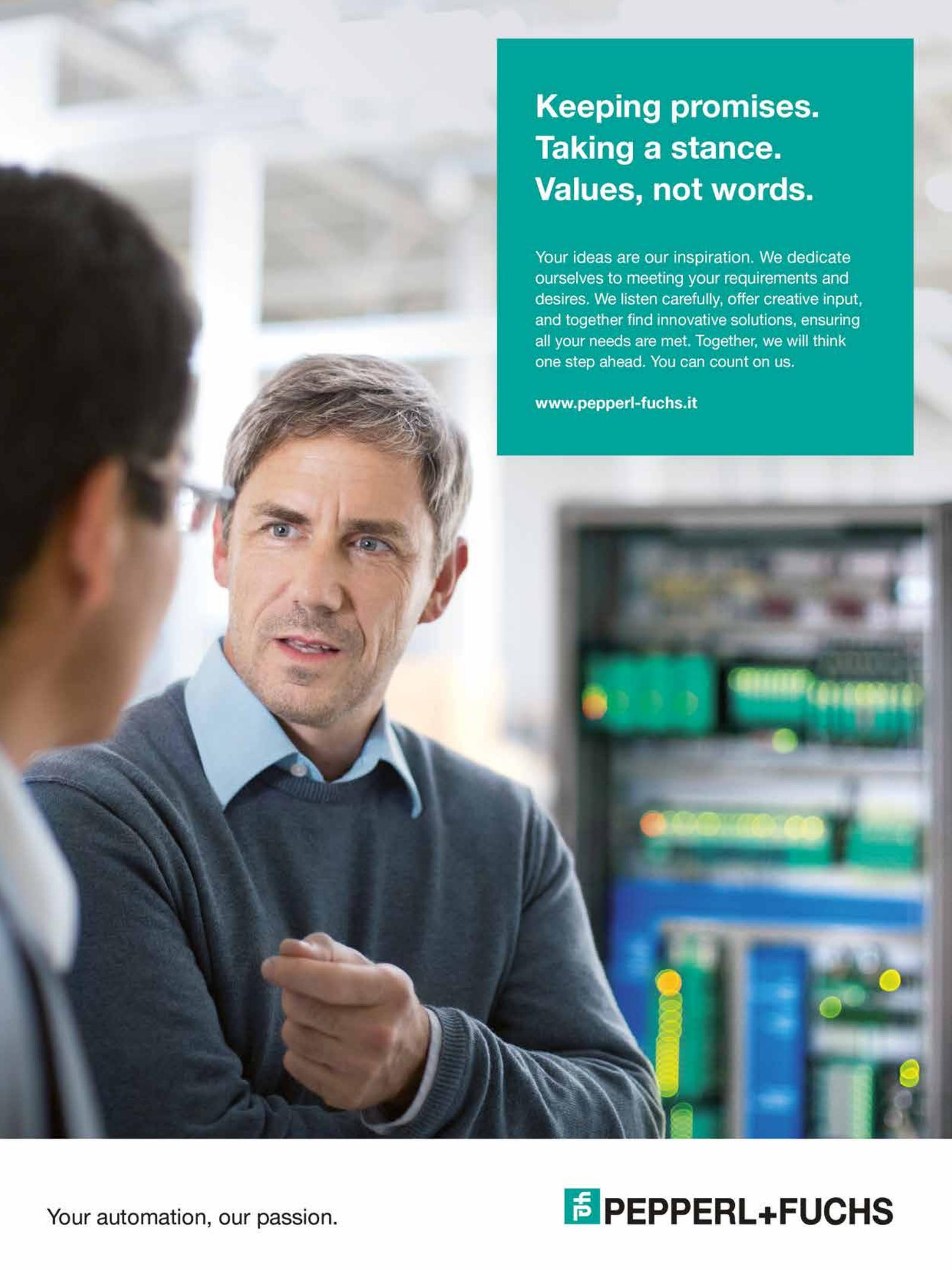
ALESSANDRA TOLOMELLI¹LUCA GENTILUCCI¹ - ANGELO VIOLA¹SAMANTHA DEIANIRA DATTOLI²MONICA BAIULA² - SANTI SPAMPINATO²KATJA PETKAU-MILROY³ - LUC BRUNSVELD³

¹DIPARTIMENTO DI CHIMICA "G. CIAMICIAN"
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

²DIPARTIMENTO DI FARMACOLOGIA
E BIOTECNOLOGIA
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

³DEPARTMENT OF BIOMEDICAL
ENGINEERING-CHEMICAL BIOLOGY
TECHNISCHE UNIVERSITEIT EINDHOVEN (NL)

ANGELO.VIOLA2@UNIBO.IT

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 and yellow 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**

STAS, CHIMICO REALISTA



Jean Servais Stas (1813-1891)



Fig. 1
Jean-Baptiste Van Mons (1765-1830)



Fig. 2
La Butirra D'Anjou, una delle 40 varietà coltivate da Van Mons

IL BELGA JEAN SERVAIS STAS (LOUVAIN, 1813 - SAINT GILLES, 1891) È NOTO SOPRATTUTTO PER AVER DETERMINATO NUMEROSI PESI ATOMICI CON SCRUPOLOSA ACCURATEZZA. LAVORANDO PER CIRCA VENTICINQUE ANNI SOTTOPOSE A MINUZIOSA VERIFICA LA LEGGE DELLE PROPORZIONI DEFINITE MA SI OCCUPÒ ANCHE D'ALTRO, COME DIMOSTRA LA BRILLANTE SOLUZIONE DI UN CASO DI OMICIDIO PROVOCATO DA NICOTINA. FU DEFINITO UN CHIMICO “RÉALISTE”

Tra poco saranno trascorsi centocinquant'anni dalla presentazione all'Accademia Reale Belga di una memoria scientifica che concluse una serie di ricerche sui pesi atomici, intraprese, con l'eccezione della prima, dalla stessa persona. La memoria presentata il 14 gennaio 1865 s'intitolava *Nouvelles recherches sur les lois de proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels*¹ e l'autore era Jean Servais Stas (Louvain, 1813 - Saint Gilles, 1891). Aveva iniziato con Dumas nel 1840², poi aveva proseguito in solitudine, con rara perseveranza. Un'analisi approfondita dei risultati di Stas, oltretutto una delle migliori descrizioni del contesto storico in cui si inserivano le sue ricerche, si deve al chimico John William Mallet (Dublino, 1832 - Charlottesville, Virginia, 1912). La presentò alla *Chemical Society* nella *Stas Memorial Lecture* il 13 dicembre 1892 e venne pubblicata l'anno dopo³.

Ma chi era Stas? Il suo nome non è molto conosciuto, eppure il chimico russo Dmitrij Ivanovič Mendeleev, la cui “tavola” è nota a tutti, lo citò ripetutamente sia in due articoli dedicati alla legge della periodicità degli elementi chimici (1871 e 1898) che nella *Faraday Lecture* tenuta a Londra nel 1889⁴. Nell'articolo del 1871 ne ricordò i “precisi studi sui pesi atomici dei metalli alcalini e degli aloidi (alogeni)”, invece in quello del 1898 ne mise in dubbio il risultato ottenuto sul peso atomico dello iodio (126,85), pur definendolo frutto del lavoro di “un ricercatore della forza e del valore di Stas”. Il risultato di Stas non

corrispondeva alle previsioni di Mendeleev. Questi lo invitò ad accertarsi che i campioni di iodio fossero sufficientemente puri ma si vedrà che il chimico di Lovanio aveva ragione, mentre Mendeleev aveva torto. Più tardi, i numeri atomici presero il posto dei pesi e questo risolse alcune discrepanze.

Tornando a Stas, esiste un'ampia documentazione di fonte belga⁵⁻⁷, forse un po' storicamente sbilanciata ma comunque utile a ricostruirne la vita e l'opera. Risulta che si era diplomato in medicina nel 1835 ma che, anche grazie al suo professore di chimica Jean-Baptiste Van Mons (1765-1830) (Fig. 1), mutò rapidamente i suoi interessi. Da Van Mons che, tra l'altro, era pure botanico, orticoltore, pomologo nonché prolifico produttore di pere (40 varietà), inclusa la pregiata Butirra D'Anjou (Fig. 2), Stas apprese le tecniche sperimentali della chimica, poi le mise alla prova nel laboratorio che allestì a casa propria. Nel 1837 si recò a Parigi dove fu accolto in quello di Jean Baptiste Dumas (1800-1884), uno dei più illustri capiscuola di quel periodo. Fu sotto la guida di Dumas che Stas, dopo alcune ricerche che lo fecero apprezzare anche da Berzelius, iniziò ad occuparsi della determinazione dei pesi atomici. Cominciò da quello un po' controverso del carbonio, utilizzando tecniche raffinate.

Nel 1840 lasciò Parigi per Bruxelles, dove era stato appena nominato professore di chimica alla Scuola Militare. Continuò le ricerche sui pesi atomici occupandosi degli elementi: cloro, bromo, fluoro, zolfo, azoto,

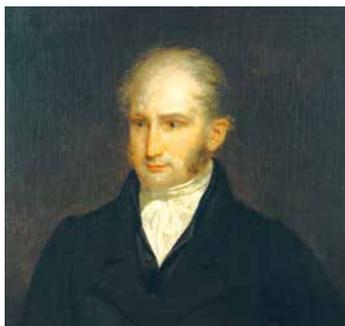


Fig. 3
William Prout (1785-1850)



Fig. 4
L'assassinio di Gustave Foignies

potassio, sodio, litio, calcio, bario, piombo e argento. Il suo intento era quello di verificare l'ipotesi di Prout (1815), una teoria ormai famosa ma ancora discussa, legata al tema dell'unità della materia. L'inglese William Prout (1785-1850) (Fig. 3) sosteneva che la materia era costituita da un componente unico (protilo), dalla condensazione del quale provenivano tutti gli elementi. Si basava sul fatto che i pesi atomici, riferiti all'idrogeno, erano numeri interi. Inizialmente anche Stas era un sostenitore di Prout; lo ammise nella memoria riassuntiva, divenuta un classico della letteratura chimica, "*Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques*" pubblicata nel Bollettino dell'Accademia delle Scienze Belga (1860)⁸. Scrisse infatti: "Confesso francamente che quando intrapresi queste ricerche avevo una fiducia quasi assoluta nell'esattezza dell'ipotesi di Prout". Più avanti spiegò come si fecero avanti i primi dubbi quando trovò che i risultati di nuove determinazioni sul carbonio (1845) non concordavano abbastanza con quelli precedenti. Così estese le sue determinazioni ad altri elementi, non tanto per determinarne i pesi ma piuttosto i rapporti relativi, operando con la massima accuratezza e con metodi noti. Il biografo Spring⁵ scrisse che si dedicò a queste ricerche con la serenità di spirito del filosofo.

Stas concluse il suo rapporto all'Accademia con la sentenza che decretò la fine dell'ipotesi di Prout: "Fintanto che per stabilire le leggi che regolano la materia ci si atterra all'esperienza, si deve considerare la legge di Prout una pura illusione". Naturalmente, la decisa presa di posizione di Stas suscitò accese discussioni^{3,9} e uno dei principali contestatori fu J. De Marignac (1817-1894), che gli rispose sugli *Archives ginevrini*¹⁰.

In merito alla metodologia sperimentale di Stas, si può dire che con lui nacque la moderna analisi quantitativa di alta precisione i cui precetti sono rimasti in parte gli stessi. Anzi, le precauzioni che Stas adottò prefigurano l'odierna metodologia per analisi di tracce. Si può citare, ad esempio, l'attenzione dedicata alla scelta dei materiali dei contenitori. Quando poteva, usava il platino ma se doveva ricorrere al vetro si accertava che resistesse agli acidi e studiava il modo per rallentarne la corrosione³. Ma Stas ha anche un altro merito, questa volta in campo tossicologico. Nel 1850 un clamoroso caso di omicidio venne risolto grazie alla sua abilità analitica¹¹. Tal Gustave Foignies, cognato del conte Hyppolyte Visart de Bocarmé, era morto presumibilmente avvelenato, forse al fine di impossessarsi delle sue ricchezze. Il conte era sospettato di essere l'autore dell'assassinio¹¹ (Fig. 4) ma ci volevano le prove. Lui aveva isolato la nicotina dalle foglie di tabacco e si pensava che avesse usato proprio la nicotina per avvelenare il cognato. Stas fu incaricato di una perizia sul cadavere e riuscì ad isolare la nicotina deproteinizzando i tessuti organici ed estraendola con etere. Il conte fu riconosciuto colpevole. Questa perizia legale contribuì ad accrescere la fama di Stas come, peraltro, il suo deciso impegno a riformare l'insegnamento superiore in Belgio secondo i suoi intendimenti di "libero pensatore"⁵. Ma come valutare il complesso dell'opera scientifica di Stas? Ricordando che la corretta determinazione del peso atomico degli elementi aveva un ruolo decisivo nella formulazione della legge della periodicità, occorre riconoscerne il valore ma senza "magnificarla". Quando Louis Henry (Marche, 1837-Louvain, 1913)

commemorò Stas nella seduta pubblica dell'Académie Royale de Belgique (1899), lo definì giustamente un *réaliste*⁶, poco incline all'immaginazione. Il realismo scientifico può essere formulato in modo più o meno sofisticato ma per il realista, come osserva Castellani¹², "la verità delle teorie scientifiche assume un ruolo centrale riguardo alla valutazione della scienza come impresa conoscitiva: lo scopo e la credibilità che vengono assegnati alle teorie scientifiche dipendono strettamente dalla verità di quest'ultime". Se è così, realismo ed immaginazione sono entrambi necessari alla scienza e di pari valore. Ciascuno dovrebbe coltivarli seguendo le proprie personali inclinazioni, come fece Stas.

BIBLIOGRAFIA

- ¹J.S. Stas, *Mém. Acad. Royal Belg.*, 1865, **35**, 3.
- ²J. Dumas, J.S. Stas, *Comptes rendus*, 1840, **11**, 991.
- ³J.W. Mallet, *J. Chem. Soc., Trans.*, 1893, **63**, 1.
- ⁴S. Tagliagambe (a cura di), Dmitrij Ivanovič Mendeleev, Il sistema periodico degli elementi, Teknos, Roma, 1994.
- ⁵W. Spring, *Annuaire Acad. Roy. Sci. Belgique*, 1893, 217.
- ⁶L. Henry, *Stas et les lois des poids*, Hayez, Bruxelles, 1899.
- ⁷H.A.M. Sneider, En exergue de la chimie in De Robert Halleux (Dir.), *Histoire des sciences en Belgique*, 1815-2000, Dexia, Bruxelles, 2001, p. 154.
- ⁸J.S. Stas, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 1860, **10**, 208.
- ⁹D. Thorburn Burns, H. Deelstra, *Microchim. Acta*, 2008, **161**, 41.
- ¹⁰J.C. de Marignac, *Arch. Sci. Phys. Nat.*, 1860, **9**, 97.
- ¹¹R. Wennig, *Drug Test. Analysis*, 2009, **1**, 153.
- ¹²E. Castellani, *Le Scienze*, 2009, **485**, 16.

MARCO TADDIA

DIPARTIMENTO DI CHIMICA "G. CIAMICIAN"
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

MARCO.TADDIA@UNIBO.IT

TECNOLOGIE INNOVATIVE

Questa volta vorrei incentrare il mio contributo su una *review*, intitolata “*Systems Biology Brings New Dimensions for Structure-Based Drug Design*” ed apparsa recentemente su *J. Am. Chem. Soc.* (J. Pei *et al.*, 2014, **136**, 11556).

In questa rubrica abbiamo spesso parlato della seconda parte del titolo, e cioè del disegno razionale di composti biologicamente attivi basato su informazioni relative alla struttura del bersaglio molecolare/*target* da modulare. Possiamo lavorare appunto in modalità *structure-based* (SBDD) nel caso esistano dati sperimentali (raggi X, NMR, altri metodi biofisici) riguardanti la struttura tridimensionale del *target* (spesso un enzima); ciò ci permette di modellare la struttura del sito di interazione del *target*, e di disegnare potenziali composti attivi che possano al meglio interagire con esso. Utilizziamo invece la cosiddetta *ligand-based* (LBDD) se il *target* (spesso un recettore di membrana) non è strutturalmente caratterizzato, ma sono noti alcuni suoi ligandi che permettono (confrontandoli ed estraendo dalle loro strutture i gruppi/ funzioni chimiche in comune) di costruire un modello di farmacoforo al quale ogni nuovo ligando dovrà uniformarsi. Queste metodiche hanno ormai preso piede in laboratori pubblici e privati e non possono di per sé essere definite come innovative.

La prima parte del titolo - *systems biology* (SB) - è pure stata trattata, seppur tangenzialmente, da me in passato. Per SB si intende lo studio di complessi meccanismi biologici (e delle interazioni prodotte da piccole molecole organiche biologicamente attive) come una singola entità. Tale sistema complesso deve essere modulato terapeuticamente in maniera positiva considerando non solo l'impatto di un composto attivo su uno dei *target* coinvolti nel sistema (approccio riduzionista/classico), ma osservando l'impatto dello stesso composto su ogni componente del sistema. In soldoni: in caso di malattie multi-fattoriali (cancro e neurodegenerazione ad esempio) un

composto molto selettivo per un *target* potrebbe non essere efficace, poiché il blocco/modulazione che produce può facilmente venire scavalcato dalla patologia attraverso vie alternative, che “tagliano fuori” il *target* modulato. Viceversa, spesso un'analisi *SB-driven* dell'attività di un composto efficace in tali patologie mostra come (oltre al *target* per cui tale composto è stato razionalmente disegnato) altri *target* vengano “colpiti”. A causa di ciò, tali composti hanno un effetto più potente e duraturo: una volta sarebbero stati definiti “aspecifici” (connotazione negativa), oggi se ne loda la “polifarmacologia”, cioè il pannello di attività.

La *review* che vi segnalo da una parte spiega come, mirando a modulatori polifarmacologici efficaci ma non tossici, l'identificazione di “*target mix*” terapeuticamente utili sia un punto cruciale nella loro identificazione. Ad esempio, lo schema in Fig. 1 mostra un *pathway* semplificato del metabolismo dell'acido arachidonico (AA): una serie di esperimenti (vedi anche K. Yang *et al.*, *Mol. Syst. Biol.*, 2008, **4**, 228) ha determinato che, per avere un effetto terapeutico senza effetti collaterali, è auspicabile ridurre l'impatto delle trasformazioni/prodotti inclusi nei rettangoli arancio (inibizione simultanea di LTA₄H e COX-2), mentre deve essere bilanciato l'effetto su PGI₂ e TXA₂ per non causare tossicità - a voi la *review*, ed i riferimenti in essa contenuti, se volete approfondire l'esempio.

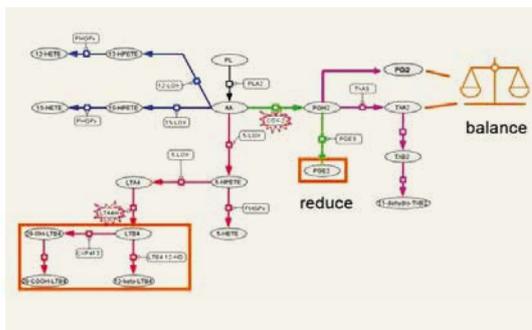


Fig. 1

Una volta identificati i *target* multipli potenzialmente terapeutici, perché non provare a disegnare razionalmente un *multi-targeted drug*, piuttosto che sperare nella

sorte? A questo proposito, nella *review* si cita un lavoro dello stesso gruppo di ricerca (E. Shang *et al.*, *J. Chem. Inf. Model.*, 2014, **54**, 1235), che illustra come sia possibile procedere nell'ottimizzazione strutturale di composti organici verso una *dual inhibition* di COX-2 (senza toccare COX-1, foriero di effetti collaterali indesiderati) e LTA₄H. In Fig. 2 trovate sulla sinistra la struttura del composto **1**, identificato inizialmente come frammento ricorrente in inibitori di COX-2 e LTA₄H: esso mostra una limitata attività su LTA₄H, a fronte di bassissima efficacia (non diversificata fra i due) potenza su COX-1 e COX-2. Il composto **2**, risultante da un primo round di “crescita/ottimizzazione”, mantiene una limitata efficacia su LTA₄H ma aumenta notevolmente quella su COX-2 (sfortunatamente anche su COX-1); ed infine, il risultato finale/composto **3**, che mostra selettività fra COX-2 e COX-1, e potenza micromolare su COX-2 e LTA₄H. Anche in questo caso, maggiori dettagli nella *review* e nel lavoro citato.

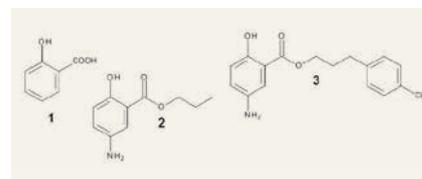


Fig. 2

Di altro si parla nella *review* da me prescelta: in ordine sparso, di siti allosterici di *binding* in *drug discovery*; di cinetiche di *binding*, e della loro influenza sugli effetti farmacologici di un composto; di modulazione di espressione genica; e di *protein-protein interactions* (PPI). Ve ne consiglio quindi la lettura critica.

PIERFAUSTO SENECI

DIPARTIMENTO DI CHIMICA ORGANICA
UNIVERSITÀ DI MILANO

PIERFAUSTO.SENECI@UNIMI.IT



SCIENZA E DEMOCRAZIA

In un recente articolo (Climate Science Is Not Settled, ovvero La climatologia non è affidabile¹) pubblicato su *Wall Street Journal*, Stephen Koonin, un eminente fisico teorico americano che ha lavorato in passato per BP e per il governo USA e che attualmente è direttore del CSUP, una nuova università basata a New York City, attacca frontalmente la climatologia.

Koonin riconosce (e non potrebbe essere altrimenti) sia l'esistenza di un riscaldamento globale sia il ruolo potenziale delle attività umane, ma nega sia possibile avere ragionevole certezza di quello che l'effetto umano potrà essere nel prossimo secolo e di conseguenza, pur accettando che abbia senso spostarsi verso tecnologie più pulite, sostiene che le incertezze della climatologia siano così forti che gli Stati e le comunità siano legittimati a scegliere autonomamente quando si tocchino questioni riguardanti lo sviluppo economico, la riduzione della povertà ecc. In particolare sostiene Koonin: *Despite the statements of numerous scientific societies, the scientific community cannot claim any special expertise in addressing issues related to humanity's deepest goals and values. The political and diplomatic spheres are best suited to debating and resolving such questions, and misrepresenting the current state of climate science does nothing to advance that effort.*

In sostanza l'affidabilità della climatologia non sarebbe sufficiente a indirizzare le sfere politica e diplomatica, che dovrebbero mantenere la loro indipendenza.

La cosa che mi ha colpito di più di questo discorso, che vi invito a leggere direttamente, è che la difesa "negazionista" è ormai al lumicino;

nessuno cerca di negare più l'evidenza che una variazione climatica sia in corso e perfino che l'umanità vi abbia ruolo, ormai la difesa è arroccata direttamente sulla parte più intima della questione negazionista: lasciate che gli interessi forti facciano il loro corso, dato che non potete darci la certezza "assoluta" di ciò che avverrà da qua a cento anni.

Come mai questo discorso non venga fatto in casi di eclatante incapacità previsionale come per l'economia è un mistero. L'economia è la "scienza" più ideologica che mi sia dato di osservare, che riveste di un vestito matematico gli appetiti diretti di profitto delle grandi concentrazioni economiche e finanziarie, eppure scienziati come Koonin non si sognano mai di attaccare le basi della filosofia dell'economia, che mai è riuscita a prevedere alcunché; perfino la regina Elisabetta di Inghilterra, è rimasta stupita dell'incapacità dell'economia di prevedere le cose³, ma non scienziati come Koonin.

Una risposta di merito alle questioni sollevate da Koonin non è difficile ed è stata scritta sul blog della Union of Concerned Scientists (UCS) da Kerry Emanuel e Susan Solomon dell'MIT di Boston⁴.

Essi riprendono gli argomenti classici della climatologia, rivendicando non solo che essa tenga ben conto delle incertezze presenti in un sistema complesso come il clima, ma che nonostante questo, anzi proprio per questo essa rappresenta l'unica forma di conoscenza possibile: *"In spite of their flaws, projections based partially on the ensemble of complex climate models run by many groups internationally is well grounded in basic physics going back to the*

time of Arrhenius, and represent civilization's current best shot at the problem; anything else is mere conjecture." Essi concludono: *"Koonin's point that decisions on how to deal with this important problem should be made democratically seems obvious to us, but the events of the last decade or so show that the main threat to democratic decision making is not overweening climate scientists (yes, there are some!) but rather wealthy interests vested in the status quo, that seem to exercise undue influence in today's politics. The rising oligarchy naturally tries, as a means of diversion, to alarm the public with the specter of a technocracy."*

Il motto dell'UCS è Engaged scientists + an informed public = a stronger democracy. Questo è l'unico modo per la scienza di essere democratica; i fatti non possono essere "votati" dalla maggioranza, ma devono essere studiati e compresi ed usati per le scelte della collettività, una collettività informata, che ragionevolmente conosca la scienza ed i suoi risultati. Scuola e divulgazione, fatte da scienziati impegnati, ma non legati da conflitti di interesse, servono a questo.

Voi che ne pensate?

BIBLIOGRAFIA

¹<http://online.wsj.com/articles/climate-science-is-not-settled-1411143565>

²<https://climatedataguide.ucar.edu/climate-data/ocean-heat-content-10-1500m-depth-based-argo>

³<http://www.sbilanciamoci.info/content/download/4691/29534/file/Lettera.pdf>

⁴<http://blog.ucsusa.org/a-response-to-stephen-koonins-call-to-inaction-685>

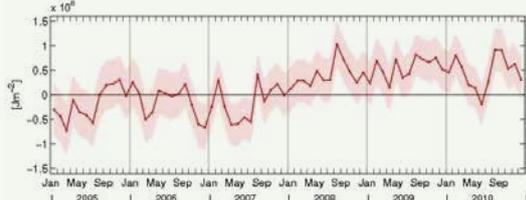


Fig. 1

L'aumento del contenuto termico degli oceani misurato dal 2005 dal progetto ARGO e la sua incertezza è uno dei dati criticato da Koonin²

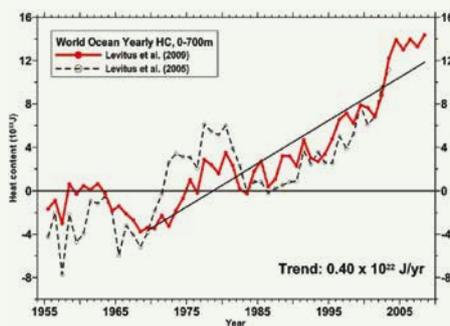


Fig.2

Time series of yearly ocean heat content (10^{22} J) for the 0-700 m layer from this study (solid) and from Levitus *et al.* (2005a) (dashed). Each yearly estimate is plotted at the midpoint of the year. Reference period is 1957-1990 (da S. Levitus *et al.*, *Geophys. Res. Lett.*, 2009, **36**, L07608)

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



ENERGIA, RISORSE, AMBIENTE

V. BALZANI, M. VENTURI
ZANICHELLI, BOLOGNA, 2014
PAG. 240, BROSSURA, 20 EURO

A quasi dieci anni dalla pubblicazione di "Energia oggi e domani" (Bononia University Press, 2004), un libro firmato insieme a Nicola Armaroli che si proponeva di sensibilizzare scienziati, politici e semplici cittadini in merito ai rischi derivanti dagli eccessivi consumi di energia, ecco un nuovo libro di Balzani scritto con Margherita Venturi. Da allora l'Autore non è stato con le mani in mano e oltre alle innumerevoli conferenze lo testimoniano altri libri come "Energia per l'astronave Terra" (Zanichelli, 2008), "Energia oggi e domani", (Bononia University Press, 2004), "Energy for a Sustainable World" (Wiley, 2011), entrambi con Armaroli.

Questa volta il campo si allarga e se il tema dell'energia non cessa di suscitare le maggiori preoccupazioni (capitoli 2-5), gli Autori rivolgono le loro riflessioni (capitoli 8-10) anche ad altre risorse in pericolo (cibo, acqua e materiali), nonché all'ambiente. A quest'ultimo argomento è dedicata la penultima parte del libro (capitoli 11-14), mentre in quella successiva, intitolata "Scenari per il futuro" si tirano le somme. Da uno sguardo d'insieme, il libro appare adatto agli scopi indicati in quarta di copertina: costituire una piattaforma di collaborazione tra studenti e insegnanti degli ultimi anni delle scuole superiori, una fonte di idee per gli elaborati e una raccolta di utili esercizi. Questi ultimi abbondano e sono davvero

centrati. Un esempio fra i tanti: il n. 1 del cap. 9 chiede di valutare dalla bolletta il consumo medio giornaliero di acqua della famiglia e di individuare le cause di maggior spreco. Spesso si suggerisce di ricorrere ad Internet, più raramente ai libri e alle biblioteche. Mentre sta per arrivare alla fine del libro, il lettore si chiederà cosa può fare, come singolo e come collettività, per risolvere i problemi energetici, ambientali e riguardanti le risorse che il libro pone in evidenza. A questo proposito è bene dire che non deve aspettarsi molto e, onestamente, che non può pretendere troppo. I suggerimenti sui comportamenti personali sono quanto mai opportuni ma altri suscitano ulteriori interrogativi, per esempio come si possa attuare il "controllo dell'innovazione" per risparmiare sui materiali. Emerge qua e là, ancora un volta, l'idea di decrescita e la critica all'attuale modello di sviluppo.

Si possono condividere le aspirazioni alla cancellazione delle disuguaglianze ma queste vanno calate nella complessità del mondo e nel groviglio delle dinamiche sociali. È scritto (p. 225) che "l'obiettivo deve essere la ricchezza collettiva del genere umano" e che l'altro non deve essere visto come "un concorrente da superare". Che dire? La Storia ha dimostrato, purtroppo, che i tentativi di giungere a questi obiettivi tramite forme di governo basate sulla coercizione dei singoli e

il soffocamento delle libertà individuali sono tragicamente falliti.

E l'economia? Ora tutti, quasi tutti, invocano la crescita e l'aumento dei consumi perché la recessione degli ultimi anni continua drammaticamente a farsi sentire. Mi tornano in mente alcuni passaggi di una conferenza dell'economista e filosofo Serge Latouche (Vannes, 1940), quando uscì il libro "Come si esce dalla società dei consumi. Corsi e percorsi della decrescita" (2011). Disse che la decrescita, per non essere traumatica e apportatrice di guai, dovrebbe essere graduale e basata sul consenso. Per questo motivo, pur concordando con Balzani, dubito che "convertire le industrie che producono armamenti in industrie per la produzione di dispositivi utili per lo sviluppo delle energie rinnovabili" e "ridistribuire la ricchezza mediante opportune politiche di tassazione e di benefici" (p. 231), siano obiettivi realistici nel medio periodo. Purtroppo, per risolvere problemi così importanti non si può sottovalutare la complessità del reale. Il libro, forse involontariamente, trasmette questa sensazione. Può essere un errore interpretativo del recensore ma se il dubbio sorge è facile che, in buona fede, il libro (che ha molti pregi) non metta in evidenza questo aspetto.

Il "popolo" non va immaginato come entità astratta e non ci si può illudere di guidarlo verso la felicità seguendo la strada maestra delle proprie convinzioni. Lo ricorda anche il politologo Matthew Flinders in un recente saggio intitolato "In difesa della politica. Perché credere nella democrazia oggi" (Il Mulino, 2014). Fa capire che non esistono scorciatoie in grado di condurre alla società perfetta. Perciò educare i giovani al rispetto della democrazia e alla pazienza che essa richiede, preparandoli nel contempo ad entrare in una società complessa senza rinunciare ai propri ideali, è importante quanto insegnar loro a rispettare il Pianeta.

MARCO TADDIA

**"IL MEZZO GIUSTO
PER RAGGIUNGERE
L'OBIETTIVO"**



la cogenerazione efficiente

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

distributore
esclusivo
per l'Italia di


MWM
Energy. Efficiency. Environment.

