ANNO XCVII N°3 - MAGGIO/GIUGNO 2015

La Chimica e l'Industria

Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

CONTIENE "IL CHIMICO ITALIANO"

Poste Italiane S.p.A. Spedizione in abbonamento postale D.L.353/03 (con .in L.27/02/2004 n°46) art.1 comma1 Roma Aut C/RM/13/2014 -ISSN 0009-4315

GESTIRE I RIFIUTI UNA LINGUA UNIVERSALE

EDITO DA
CONSIGLIO NAZIONALE DEI CHIMICI

RACCOLTA, SMALTIMENTO E RECUPERO: LA CHIMICA IN PRIMA FILA

REMTECH 2015

REMEDIATION TECHNOLOGIES

Bonifiche dei Siti Contaminati e Riqualificazione del Territorio

ORGANIZZATO DA

FERRARA FIERE CONGRESSI

BolognaFiere GROUP

SPONSOR 2014

eni

saipem

PARTNER

RegioneEmilia-Romagna

SEZIONI SPECIALI

CoastEsonda 2015

INERTIA2015

RemTech Expo è l'evento italiano più specializzato sulle bonifiche dei siti contaminati e la riqualificazione del territorio. Si rivolge a una **community** qualificata e diversificata, composta da società private, enti pubblici, università e centri di ricerca, associazioni, professionisti, mondo dell'industria, comparto petrolifero e real estate. Si caratterizza per un'**area espositiva** altamente accreditata, una sessione congressuale tecnico-scientifica di elevato livello, corsi di formazione per operatori, autorità e decision maker.

Il **programma** verte ogni anno sugli argomenti di maggiore attualità e interesse, e prevede l'approfondimento di tutte le più importanti tematiche tecniche, dibattiti multidisciplinari a livello nazionale e internazionale su tecnologie innovative, casi di studio ed esperienze reali (RemTech Training School, 3ª edizione). A coronare la manifestazione, la partecipazione di **delegazioni straniere**, buyer e interlocutori chiave, in visita a RemTech per avviare rapporti di business con gli espositori mediante B2B esclusivi, e l'assegnazione dei **Premi** di Laurea Magistrale e di Dottorato.

Le **Sezioni speciali** di RemTech sono CoastEsonda Expo (www.coastexpo.com), sulla tutela della costa, il dissesto idrogeologico e il rischio idraulico, e Inertia, focalizzata su rifiuti inerti, aggregati naturali, riciclati e artificiali (www.inertiaexpo.com).

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

NICOLA CARDELLICCHIO - CNR/IAMC, TARANTO

RIFIUTI E SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE

Rifiuti, inquinamento e protezione dell'ambiente sono temi attuali oggetto di crescenti dibattiti.

L'attuale crisi economica deve portare a un ripensamento in senso sostenibile sia dei sistemi produttivi che degli stili di vita. Resta il fatto che la cosiddetta "sostenibilità ambientale" rappresenta oggi un'opzione insostituibile nei processi di generazione e valorizzazione dei rifiuti. Il punto focale è rovesciare la logica attuale di una "civiltà lineare" basata sullo sfruttamento delle risorse e produzione di rifiuti e fare della "gestione integrata del ciclo dei rifiuti" uno dei cardini di una nuova politica ambientale.

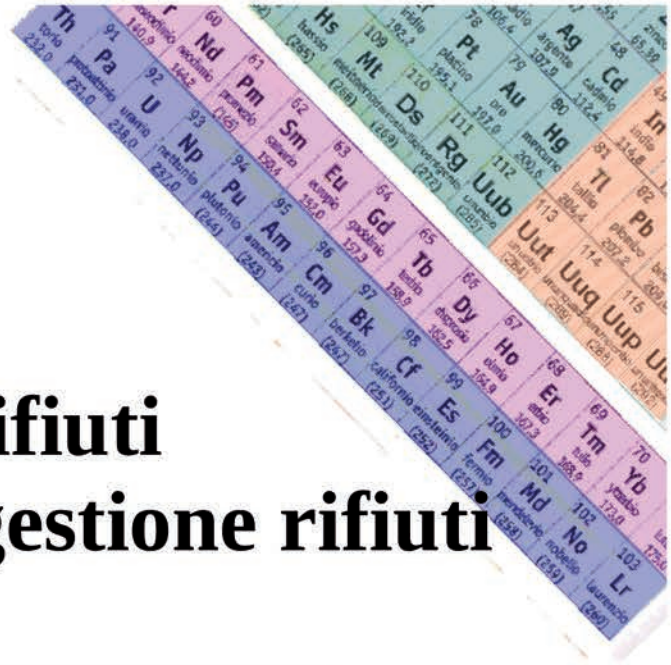
La rivoluzione industriale poggiò sulle solide basi delle scoperte scientifiche e tecnologiche del XVIII e XIX secolo. Già dal 1798, però, Thomas Robert Malthus nel suo "An essay of the principle of the population as it affects the future improvement of society" aveva messo in evidenza come l'incremento demografico avrebbe depauperato le risorse e rappresentato un limite allo sviluppo. Il trend di crescita esponenziale della popolazione mondiale oggi si scontra con la limitatezza delle risorse e con il crescente inquinamento.

Nel 20° secolo la concezione dello sviluppo industriale era di tipo lineare: dalle materie prime, ai prodotti, ai rifiuti. La gestione dei rifiuti era fondata sull'affermazione "Come ci si libera dei rifiuti in modo efficace e con il minimo danno per la salute e l'ambiente".

Nel 21° secolo occorre invece gestire le risorse in esaurimento in modo da non privare le generazioni future di una parte se non del loro intero valore. Il punto di partenza è dunque la sostenibilità per costruire percorsi ciclici in cui i rifiuti diventino risorsa per altre produzioni. Periodi storici diversi esigono dunque visioni e soluzioni diverse. Alcuni esempi: ieri, per eliminare la malaria si fece grande uso del DDT; oggi, osserviamo gli effetti negativi a causa del bioaccumulo del DDT nella rete trofica; oggi: crescita incontrollata, indifferenza verso gli indicatori ambientali climatici, nessun limite allo sfruttamento delle risorse fossili e non rinnovabili, sfruttamento dei suoli e dell'acqua. Domani? L'esigenza di uno sviluppo sostenibile (affermata per la prima volta nel Rapporto Brundtland del 1987) e la misura dell'impatto dell'uomo sulla Terra mediante l'impronta ecologica (tecnica introdotta da Mathis Wackernagel e altri nel 1996) devono dunque guidare le scelte anche sul piano socio-politico. Gli aspetti ambientali devono essere sempre presi in considerazione in ogni fase dell'attività umana perché la mancata attenzione, anche se in buona fede, provoca sempre conseguenze.

Un'altra emergenza riguarda la competizione globale per le risorse: crescente domanda di materie prime, emergenti e vecchie economie in diretta concorrenza tra loro. In passato il sistema economico è stato progettato per la produzione di materiali e rifiuti da immettere nei vari comparti ambientali. Un sistema economico attuale deve, invece, ottimizzare l'uso dei materiali di scarto come input per altri processi produttivi. Le attività industriali devono essere riorganizzate seguendo il modello dei sistemi biologici. Nasce così il concetto di *ecologia industriale*, il cui scopo è quello di cambiare lo sviluppo dei sistemi industriali da lineare a ciclico, con conseguente riuso dei prodotti secondari, come energia o materie prime, per altri processi. Nei sistemi ecoindustriali l'enfasi è posta sull'efficienza, sul recupero e lo scambio, al fine di minimizzare gli impatti ambientali. Un eccellente sistema eco-industriale è quello nel quale si creano anche relazioni funzionali tra gli impianti produttivi: Eco Industrial Parks. Il fine ultimo è quello di organizzare lo sviluppo riducendo nello stesso tempo la contaminazione dell'ambiente. Le strategie devono rispondere alle esigenze di cleaning production, pollution prevention, efficienza energetica, partnership nei servizi. La riduzione dell'impatto ambientale deve avvenire attraverso l'analisi del ciclo di vita dei materiali (lungo tutti i processi di trasformazione), lo studio dei flussi di materia ed energia (metabolismo delle industrie), la dematerializzazione e la decarbonizzazione, la ricerca di tecnologie innovative, la responsabilità sociale d'impresa (*extended producer responsability*), l'organizzazione di parchi ecoindustriali (*industrial symbiosis*) e l'adozione di politiche integrate di ecoefficienza.

Per chiudere, una frase di Albert Einsten: "Il mondo che abbiamo creato oggi, come risultato del nostro pensiero, ha problemi che non possono essere risolti pensando nel modo in cui abbiamo pensato quando li abbiamo creati".



Tecnorifiuti
portale tecnico gestione rifiuti

Classificazione rifiuti
Banca dati Regolamento 1272/2008/Ce
Attribuzione codici CER
Ammissibilità in discarica
Avvio a recupero

Il software di classificazione rifiuti gestisce:
Contaminazione da metalli
Contaminazione da idrocarburi
pH estremo
Ecotossicità (HP14)

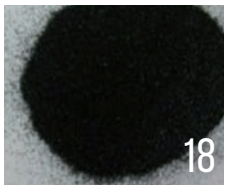
Ai sensi del Regolamento 1357/2014/Ue

www.tecnorifiuti.it
info@tecnorifiuti.it

Il portale www.tecnorifiuti.it
è di proprietà di

Sogea s.r.l.
www.sogeasrl.net - telefono: 380 7816167

SOMMARIO



1. **EDITORIALE**
RIFIUTI E SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE
Nicola Cardellicchio

4. **ATTUALITÀ**
ENERGIA PER LA VITA: IL RUOLO DELLE ENERGIE RINNOVABILI NEI PAESI IN VIA DI SVILUPPO
Alessandro Abbotto

8. **CHIMICA &...**
AMBIENTE
MEMBRANE NELLA PRODUZIONE DI BUTENI
Leonardo Melone - Adele Brunetti
Enrico Drioli - Giuseppe Barbieri

12 AMBIENTE
NUOVI FILLER SOSTENIBILI PRODOTTI DA SCARTI DERIVANTI DA TERMOVALORIZZAZIONE DEI RIFIUTI SOLIDI URBANI
Elza Bontempi

18 **LIFE CYCLE ASSESSMENT OF A SINTERED TILE CONTAINING COPPER SLAG: IS RECYCLING ALWAYS CONVENIENT?**
Sara Mohaddes Khorassani
Consuelo Mugoni - Cristina Siligardi
Anna Maria Ferrari

23 **SOSTENIBILITÀ NELLA GESTIONE DEI RIFIUTI URBANI**
Giuseppe Genon - Deborah Panepinto

36 **PROCESSI CHIMICI ECOCOMPATIBILI PER L'ESTRAZIONE DI COMPONENTI DA RAEE**
Luisa Barbieri - Elena Bursi
Laura Ferroni - Roberto Giovanardi
Isabella Lancellotti - Cristina Leonelli
Chiara Ponzoni - Ivano Vassura

42 MATERIALI
POLIMERIZZAZIONI ALLO STATO SOLIDO IN MATERIALI NANOPOROSI
Silvia Bracco - Donata Asnaghi
Piero Sozzani - Angiolina Comotti

49 **LA CARICA DEI CRISTALLI BIDIMENSIONALI**
Francesco Neve

53 ARMI CHIMICHE
LA DUALITÀ DELLA CHIMICA NELLA SECONDA GUERRA MONDIALE
Ferruccio Trifirò

55 SICUREZZA
MISURE DI SICUREZZA CONTRO L'ESPLOSIONE FISICA DEI DEPOSITI DI ACCUMULO DI BIOGAS
Roberto Lauri

59. **PAGINE DI STORIA**
UN SOGNO CONTROVERSO
Marco Taddia

60. **RIVISITANDO**
VARIAZIONE SECOLARE DELLA COSTANTE SOLARE E RISCALDAMENTO GLOBALE
Salvatore Mazzullo

62. **DALLA LETTERATURA**
Silvia Cauteruccio - Monica Civera

63. **TECNOLOGIE INNOVATIVE**
Pierfausto Seneci

64. **LA CHIMICA ALLO SPECCHIO**
400 PPM, 7,2 MILIARDI
Claudio della Volpe

La Chimica e l'Industria

EDITO DA
CONSIGLIO NAZIONALE DEI CHIMICI

DIRETTORE RESPONSABILE
ARMANDO ZINGALES

VICE - DIRETTORE
FERRUCCIO TRIFIRÒ
anna.simonini@soc.chim.it

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

COMITATO SCIENTIFICO
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)

COMITATO D'ONORE
Sergio Carrà
Alberto Girelli
Italo Pasquon

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

PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE
Segni e Suoni srl
info@segniesuoni.it

STAMPA
Grafica Ripoli snc

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ
AGICOM srl

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

Reg. Tribunale di Milano n. 164 del 28/07/1948

ALESSANDRO ABBOTTO

ENERGIA PER LA VITA: IL RUOLO DELLE ENERGIE RINNOVABILI NEI PAESI IN VIA DI SVILUPPO

LE FONTI RINNOVABILI DI ENERGIA SONO IDEALI PER RISOLVERE I PROBLEMI ENERGETICI NEI PAESI IN VIA DI SVILUPPO GRAZIE AL FATTO CHE, NON SOLO SONO INESAURIBILI, MA ANCHE DISPONIBILI OVUNQUE E SEMPRE. L'ARTICOLO DESCRIVE L'USO DI IMPIANTI DISTRIBUITI OFF-GRID NELLE ZONE REMOTE E IN VIA DI SVILUPPO NEL PIANETA E LA RECENTE ESPANSIONE DEL MERCATO. ENERGIA PER TUTTI, OVUNQUE!

Il ruolo delle energie rinnovabili nella società ed economia mondiale è in continua e inarrestabile crescita. A fine 2013 il contributo delle rinnovabili nella produzione di energia elettrica ha ormai superato il 20%. Alcune fonti rinnovabili, come ad esempio il fotovoltaico, hanno fatto enormi progressi rispetto a solo 10 anni fa. Si pensi che la capacità fotovoltaica mondiale, che nel 2004 sommava a meno di 3 GW di potenza, ha raggiunto a fine 2013 il valore di 140 GW, ovvero un incremento di ben 50 volte in un solo decennio! Nel complesso tutte le fonti rinnovabili, considerando a parte l'idroelettrico, sono passate negli ultimi dieci anni da 85 a 560 GW di potenza erogabile, segnando quindi un trend irreversibile nell'approvvigionamento energetico nei prossimi decenni.

Vi sono molti modi per sottolineare la rilevanza, la necessità e i vantaggi legati al mondo delle energie rinnovabili, tra cui, naturalmente, la rinnovabilità della fonte, la mancanza di emissioni nocive, il rispetto dell'ambiente. Tuttavia spesso si tende a non sottolineare con la dovuta importanza un fattore assolutamente prioritario e strategico. Ovvero che la maggior parte delle fonti rinnovabili sono di per sé non solo inesauribili ma anche e soprattutto distribuite ovunque, in netto contrasto con le energie convenzionali che sono concentrate in relativamente pochi luoghi sulla Terra. Sono distribuite in una maniera che si può definire intrinsecamente "democratica" e rispettosa di tutti i popoli del mondo, qualunque sia la loro posizione, ricchezza o sviluppo tecnologico. Le fonti energetiche quindi non solo si trovano ovunque (si pensi al sole, al vento) ma di per sé diluite, non concentrate e, quindi, fruibili esattamente dove c'è bisogno di convertirle in energia elettrica, anche lontano da reti o strutture elettriche sofisticate o complesse (centrali, nodi di distribuzione ecc.). Si può dire, a buon ragione, che le energie rinnovabili sono ideali per rispondere alle criticità delle società mondiali in termini di problematiche di natura economica, politica e sociale.

Ancora oggi la popolazione mondiale senza elettricità, concentrata nei Paesi in via di svi-

luppo, varia, a seconda delle stime, tra 1,2 e 1,7 miliardi (ovvero all'incirca un terzo dell'intera popolazione delle regioni in via di sviluppo). Di questa, quasi la metà risiede in Africa. È un dato drammatico se si pensa che ancora nel 2015, a quasi due secoli dal primo generatore elettromagnetico di corrente elettrica di Faraday e a quasi 150 anni dalla nascita delle prime centrali elettriche, una frazione importante della popolazione mondiale non ha quello che altre popolazioni hanno raggiunto alla fine del XIX secolo e considerano oggi parte integrante della vita di tutti i giorni. La mancanza di elettricità per centinaia di milioni di persone non significa soltanto assenza di illuminazione, difficoltà nella conservazione e cottura del cibo o anche il mancato accesso alle tecnologie micro- e nano-elettroniche ma soprattutto diffusione di povertà, analfabetismo e malattie.

Quasi tre miliardi di persone si affidano ancora oggi alle biomasse tradizionali (legno, carbone, rifiuti di animali e altri scarti) per cuocere il cibo o per scaldarsi, spesso in ambienti chiusi e malsani. Secondo le stime REN21 (Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, www.ren21.net), rete supportata dal programma per l'ambiente dell'ONU (UNEP) e dai cui rapporti questo articolo ha tratto molti dati, la percentuale di popolazione con accesso alla rete elettrica, che è praticamente del 100% nei Paesi avanzati, scende al 43% nel continente africano, con valori ancora inferiori (fino al 32%) nella regione sub-sahariana. Sempre in questa regione, in Paesi come l'Etiopia, la Repubblica Democratica del Congo e la Tanzania, oltre il 90% della popolazione si affida a biomasse tradizionali per la cottura dei cibi. Nel continente africano la crescita della popolazione totale è circa il doppio di quello della popolazione con accesso all'elettricità. In altri termini non solo questo problema è critico in questo momento ma, in assenza di nuovi interventi, è in continuo peggioramento.

La costruzione di reti elettriche diffuse e capillari nelle zone rurali sottosviluppate e remote del pianeta è un processo complesso che richiede forti investimenti economici ma soprattutto diversi anni per essere realizzata. Non può quindi essere considerata una soluzione nel breve-medio termine. L'utilizzo delle fonti rinnovabili in maniera sistematica ed estesa appare quindi l'unica vera soluzione, pratica ed economica, di fornire energia elettrica nel breve termine alle popolazioni rurali nei Paesi in via di sviluppo e rispondere, inoltre, anche tramite l'utilizzo di biomasse di nuova generazione, alle esigenze di salute e sviluppo di una rete ospedaliera, illuminazione, comunicazioni, riscaldamento e raffreddamento (frigoriferi per la conservazione di cibo o farmaci e vaccini) per non parlare, naturalmente, di tutte le attività manifatturiere e produttive che richiedono l'uso di macchinari. In altri termini le tecnologie rinnovabili, anche in forma di dispositivi piccoli e limitati (ad esempio singoli pannelli fotovoltaici), sono in grado di elevare immediatamente la qualità della vita nelle zone rurali in via di sviluppo e nei Paesi emergenti in maniera pulita, immediata, efficiente e, anche tramite l'assistenza di agenzie ed organizzazioni internazionali, sostenibile economicamente.

Nel settore del fotovoltaico le soluzioni per le zone rurali remote sono innumerevoli, tra cui ad esempio installazioni off-grid isolate e distribuite, mini-impianti casalinghi (30-50 W o anche più piccoli, per utilizzi limitati nel campo dell'illuminazione), sistemi di telecomunicazioni con energia da celle solari, frigoriferi per uso casalingo ed ospedaliero, sistemi di pompaggio dell'acqua, stazioni di ricarica di batterie a fonte rinnovabile, cliniche e scuole, mini-reti elettriche a generazione fotovoltaica con estensione a circoscritte zone rurali o piccoli villaggi. Altrettanto importanti sono i sistemi di nuova generazione per il riscaldamento e la cottura e mini- e microsistemi eolici (miniturbine) o idroelettrici. Il terzo livello di accesso all'energia, oltre a quello isolato casalingo e alle mini-rete, ovvero l'accesso tramite rete convenzionali estese, è al momento, come detto, difficile, non competitivo economicamente e lungo da mettere in atto. Espresso in altri termini possiamo dire che le soluzioni distribuite o mini-grid in sostituzione di costose e complesse strutture a rete tradizionale svolgono lo stesso compito che la telefonia wireless distribuita ha svolto in molte zone del mondo in assenza di rete cablate estese.

Nella gestione del rinnovabile nelle aree meno industrializzate o rurali la soluzione delle mini-installazioni distribuite è comunque ideale anche tenendo conto delle minori esigenze di energia elettrica rispetto al mondo industrializzato. Una tipica abitazione familiare (4 persone) in Italia consuma ogni anno 3.500-4.000 kWh, con una potenza installata di 3 kWp (corrispondente a circa 25 metri quadrati di pannelli fotovoltaici). Al contrario già un piccolo sistema casalingo da 50-100 Wp è in grado di generare 100-200 kWh/anno nelle regioni equatoriali, soddisfacendo le principali esigenze di energie elettrica di una famiglia rurale di 3-4 persone. In termini più estesi, nei Paesi in via di sviluppo

si stima che un miliardo di persone nelle zone rurali possono vedere soddisfatte le proprie esigenze di energia elettrica con solo 100 GW di potenza fotovoltaica installata, ovvero meno della capacità fotovoltaica già oggi disponibile globalmente. Per confronto si pensi che invece in Europa una popolazione di un terzo di un miliardo necessita annualmente per gli usi privati di 500 TWh, una quantità oggi impossibile da soddisfare esclusivamente tramite le rinnovabili. Quindi si può ben dire che il rinnovabile è già oggi, di per sé, in grado di assolvere pienamente le esigenze delle zone in via di sviluppo più di quanto possa esserlo, al momento, per lo stesso mondo industrializzato.

Un elemento non trascurabile, che potrebbe attrarre importanti capitali e l'interesse imprenditoriale, è la presa di coscienza che ormai oggi alcuni settori, come ad esempio il fotovoltaico, sono già relativamente non lontani dalla saturazione nei Paesi industrializzati. Si pensi che il 75% del mercato fotovoltaico è concentrato nell'Unione Europea. Fino ad oggi i mercati fotovoltaici più forti si sono sviluppati nelle regioni del nord Europa, ovvero proprio dove l'irradiazione solare è minima. Tutta la zona a nord e sud dell'equatore, pur contenendo l'80% della popolazione mondiale, ha finora beneficiato relativamente poco di questa e altre tecnologie rinnovabili. Questa regione rappresenta quindi potenzialmente un mercato enorme, ancora in buona parte inesplorato. È quindi più che mai opportuno che lungimiranti strategie industriali ed economiche convergano il loro interesse verso i mercati emergenti dove attualmente è presente meno del 10% della capacità totale fotovoltaica.

Allo stesso tempo strategie politiche internazionali devono tener conto che in molti casi solo i Paesi industrializzati possono permettersi di affrontare gli attuali costi di alcune tecnologie rinnovabili, anche tenendo conto del forte abbassamento dei prezzi degli ultimi anni. Pertanto, nel breve termine, aiuti economici e finanziari sono ancora necessari e, nel medio-lungo termine, è necessario lo sviluppo, tramite opportune politiche di sostentamento della ricerca, di tecnologie rinnovabili di nuova generazione, più efficienti ed economiche e quindi veramente accessibili a tutti.

Lo scenario mondiale è fortunatamente dinamico e alcuni progetti importanti stanno vedendo la luce in varie parti del mondo. Secondo i dati REN21 i Paesi in via di sviluppo che appoggiano politiche per lo sviluppo delle energie rinnovabili sono in continuo aumento, passando dai 15 di 10 anni fa ai quasi 100 di oggi. Il 20% della produzione mondiale di energia da fonti rinnovabili è adesso in carico ai Paesi meno industrializzati. Un esempio tra tutti: il Bangladesh installa 1.000 mini-sistemi fotovoltaici casalinghi al giorno. Lo stesso si può dire per i Paesi emergenti o ex-emergenti. In Cina negli ultimi 15 anni 40 milioni di persone hanno beneficiato dell'accesso all'energia elettrica grazie alle mini-installazioni rinnovabili off-grid. Questo risultato è inquadrato in uno scenario più generale dove per la prima volta in un Paese ex-emergente densamente popolato come la Cina la nuova produzione da rinnovabili ha superato quella da fonti fossili o nucleari. Il ruolo degli organismi, agenzie ed organizzazioni internazionali e locali è naturalmente fondamentale. Nel 2011 il Segretario Generale dell'Onu Ban Ki-moon ha lanciato il progetto "Sustainable Energy for All", con l'ambizioso obiettivo di rendere accessibile a tutta la popolazione mondiale l'energia da rinnovabili entro il 2030. Nel 2010 Greenpeace ha promosso un programma (The Feed-in Tariff Support Mechanism - FTSM) per espandere rapidamente l'utilizzo del rinnovabile nelle aree in via di sviluppo tramite l'apporto finanziario delle nazioni industrializzate. Un'associazione imprenditoriale internazionale creata nel 2006 (Alliance for Rural Electrification, ARE) lavora per l'integrazione delle energie rinnovabili nei mercati rurali delle nazioni emergenti o in via di sviluppo. Infine, nelle scuole di economia, come la Frankfurt School of Finance & Management, si studiano soluzioni mirate per la crescita del rinnovabile nei Paesi emergenti e in via di sviluppo.

Purtroppo allo stesso tempo emergono alcuni segnali di allarme. Nell'ultimo anno, per la prima volta nel decennio, l'investimento di energia rinnovabile nelle economie in via di sviluppo è risultato in diminuzione dopo un periodo di forte crescita che ha visto il passaggio dagli 8 miliardi di dollari nel 2004 agli oltre 100 miliardi nel 2012. Va detto, tuttavia, che un analogo decremento si è registrato nel 2013 anche per il mondo industrializzato.

Il motto di Expo Milano 2015 è: "Nutrire il pianeta. *Energia* per la vita". Più che mai questo obiettivo si integra con quello di fornire *energia* elettrica a tutte le centinaia di milioni di persone che ancora oggi non ne hanno accesso. Grazie anche alla ricerca e allo sviluppo di nuove tecnologie rinnovabili l'obiettivo diventa quindi: *energia* accessibile a chiunque, ovunque!

Energy for Life: The Role of Renewable Energy in Developing Countries

Renewables are ideal for solving energy issues and filling economic, political, and social gaps in developing countries, since they are inexhaustible, distributed everywhere, and available exactly where they are needed. This articles describes the use of distributed off-grid installations and the rising markets and investments across the unelectrified developing world. Energy for everone, eveywhere!

ALESSANDRO ABBOTTO

UNIVERSITÀ DI MILANO-BICOCCA

COORDINATORE DEL GRUPPO ENERCHEM-CHIMICA DELLE ENERGIE RINNOVABILI DELLA SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA

ALESSANDRO.ABBOTTO@UNIMIB.IT

PLUG&PURIFY

I filtri mobili a carbone attivo CECASORB™
sono il sistema a noleggio economico e efficiente
per il trattamento delle emissioni liquide e gassose.

IL NOLEGGIO:
LA SEMPLICE VIA D'USCITA

CECA ITALIANA S.r.l.
Via Pregnana 63
20017 Rho (MI) - Italia.
Tel.: +39 02 93513 811
Email: sales-ceca.italy@ceca.it
www.cecachemicals.com

CECA
ARKEMA GROUP

LEONARDO MELONE - ADELE BRUNETTI - ENRICO DRIOLI - GIUSEPPE BARBIERI
DOI: HTTP://DX.MEDRA.ORG/10.17374/CI.2015.97.3.8

MEMBRANE NELLA PRODUZIONE DI BUTENI

NEL PRESENTE LAVORO SONO MOSTRATI I VANTAGGI INTRODOTTI DALLA TECNOLOGIA A MEMBRANA NELLA PRODUZIONE E SEPARAZIONE DI BUTENI. AD UN PRIMO STADIO COSTITUITO DA UN REATTORE A MEMBRANA DI Pd/Ag, CHE SEPARA SELETTIVAMENTE L'IDROGENO, SEGUE LA SEPARAZIONE GASSOSA A MEMBRANA IN CONFIGURAZIONE MULTISTADIO PER IL RECUPERO DEI BUTENI

A fronte della crescente richiesta energetica mondiale che si contrappone con una sempre minore quantità di risorse fossili, l'industria di processo è sempre più proiettata ad una sua rimodulazione che persegue i principi della *process intensification strategy* [1]. Quest'ultima è una nuova filosofia progettuale che mira al migliore utilizzo delle risorse, ad un minore consumo energetico, a ridurre i volumi di impianto ecc. [2]. Appare, dunque, necessario sviluppare processi che mirino alla produzione selettiva di una specie, minimizzando la formazione di sottoprodotti e, allo stesso tempo, abbattendo la spesa energetica. Uno dei processi che può ben adattarsi a questa logica è quello di produzione dei buteni, i quali, ad oggi, vengono ottenuti principalmente come sottoprodotti di processi tradizionali. La crescente richiesta energetica ha portato, in particolare, ad un aumento globale della richiesta di isobutene, intermedio di notevole importanza per la sintesi di composti come l'MTBE e le gomme butiliche. Le problematiche di sviluppo, che trovano risposta nella *process intensification*, hanno spostato, negli ultimi decenni, l'attenzione verso una produzione più sostenibile di queste specie di notevole interesse industriale. Un importante ruolo tra le tecnologie che meglio rispondono alle logiche della *process intensification* è rivestito dai sistemi a membrana. L'inferiore richiesta energetica per la loro operatività, la compatibilità ambientale dei processi e la possibilità di utilizzare sistemi di minore dimensione, fanno sì che le membrane vengano considerate come alternativa di processo in moltissimi settori dell'industria moderna. Le operazioni a membrana sono, ormai, una realtà industriale da molti decenni, ricoprendo un ruolo leader nel trattamento delle acque. Nell'ultimo ventennio si è affermato anche un notevole interesse per le applicazioni nel campo della separazione gassosa. A partire dai primi utilizzi industriali attraverso il sistema Prism della PERMEA [3] per la separazione di idrogeno da correnti di spurgo del reattore per la produzione di ammoniaca, la ricerca scientifica ha rivolto l'attenzione verso il possibile impiego in altre applicazioni industriali. Ad oggi, attraverso questa logica, le membrane possono innovare il processo di produzione diretta dei buteni. Oggigiorno la produzione di queste specie è riservata principalmente al *fluidized catalytic cracking* (FCC), con cui viene soddisfatto circa il 70% della richiesta mondiale e agli impianti di steam cracking [4].

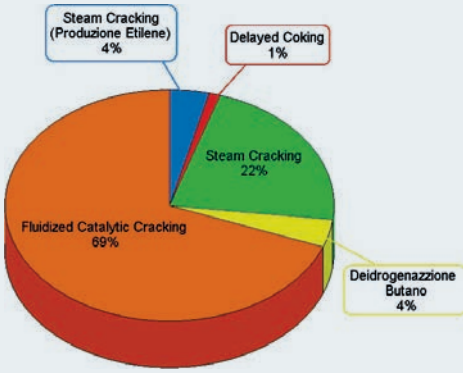


Fig. 1
Distribuzione percentuale volumetriche della produzione mondiale di buteni mediante i processi tradizionali

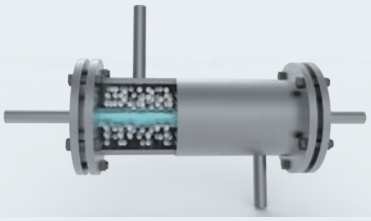


Fig. 2
Schema di un reattore a membrana

La Fig. 1 evidenzia chiaramente il forte legame della produzione dei buteni a processi tradizionali della petrolchimica. Anche se ancora di nicchia, ma in crescente aumento, una piccola percentuale del fabbisogno mondiale, viene soddisfatto mediante deidrogenazione del butano. Tuttavia, il principale svantaggio di questa tecnologia è la bassa conversione di reazione. Di fronte alla richiesta di sistemi più performanti e mirati, si propone, quindi, il sistema di produzione innovativo dei buteni, con particolare interesse all'isobutene, mediante la tecnologia a membrana.
Sostituire i sistemi a membrana alla tecnologia tradizionale, permette di abbattere i costi energetici necessari alle tradizionali tecniche di de-metanazione, de-etanazione e de-propanazione che impiegano colonne di distillazione criogeniche (fino a -100 °C) operate ad alta pressione (fino a 20 bar). Tutto ciò implica la riduzione sia del carico energetico che della dimensione dell'impianto, in completa coerenza con le regole della *process intensification*.
Con l'obiettivo di ottenere una corrente concentrata in buteni, il processo è stato sviluppato ripensando sia il sistema di reazione, con l'utilizzo di un reattore a membrana metallica di Pd/Ag e sia il sistema di separazione, utilizzando membrane polimeriche dense.
La reazione in oggetto è la deidroisomerizzazione del *n*-butano a dare *iso*-butene che può essere schematizzata mediante due step in serie:

$$nC_4H_{10} \rightleftharpoons nC_4H_8 + H_2 \quad [1]$$
$$nC_4H_8 \rightleftharpoons isoC_4H_8 \quad [2]$$

Il reattore a membrana considerato in Fig. 2 è un dispositivo con una configurazione tubo in tubo in cui il volume di permeazione è delimitato dalla membrana di Pd/Ag mentre il tubo esterno delimita il volume di reazione in cui è allocato, in un letto fisso, il catalizzatore. La reazione avviene quindi nell'anulus e la membrana di Pd/Ag, permeabile al solo idrogeno, consente, attraverso una differenza di pressione, l'allontanamento selettivo di quest'ultimo, favorendo quindi la conversione e consentendo di recuperare una corrente pura di H_2.
È da tempo riconosciuto il vantaggio apportato da un reattore a membrana e i parametri che ne influenzano le prestazioni, quali la pressione parziale della specie da separare nella corrente di permeato [5]. La reazione globale di deidroisomerizzazione è una reazione con incremento del numero di moli che, nei sistemi tradizionali, impone la necessità di lavorare a bassa pressione per avere un vantaggio termodinamico. Al contrario, anche in questi casi di reazione con aumento del numero di moli, nei reattori a membrana è conveniente lavorare con sistemi ad alta pressione, consentendo maggiori forze spingenti per la permeazione dell'idrogeno e, pertanto, maggiore conversione [6]. La corrente di retentato del reattore, ricca di buteni, è inviata ad un blocco di separazione a membrana. L'analisi è stata condotta considerando membrane commerciali, sia di tipo vetroso (PSf o Matrimid) che gommoso (PTMSP).
Fissati i target di funzionamento del dispositivo, le condizioni operative sono state scelte mediante mappe di funzionamento (Fig. 3) dell'unità di separazione in cui vengono studiati gli andamenti dei profili di concentrazione di uno specifico componente contro il suo recupero all'interno di una corrente desiderata. Le curve sono state costruite fissando il rapporto di pressione, definito come il rapporto tra la pressione di retentato e quella di permeato, al variare del "permeation number", che confronta il trasporto trans-membrana con il trasporto in alimentazione [7]. La Fig. 3 mostra come sia possibile raggiungere una corrente a concentrazione di buteni intorno al 50%. Per recuperi più alti del 60%, la concentrazione dei buteni nel permeato è risultata pressoché costante fino a recuperi del 97%. Per valori più alti, le curve mostrano un andamento decrescente della concentrazione. Il comportamento del sistema è spiegato dall'aumento della concentrazione delle specie meno permeabili rispetto i buteni che diluiscono la corrente di permeato.
La Fig. 4 mostra lo schema di processo sviluppato per la produzione e la separazione dei buteni. In particolare, sono mostrati i due blocchi principali del processo che corrispondono all'unità di reazione (MR) e a quella di separazione (GS). Il sistema di reazione prevede un solo reattore, mentre, per lo stadio di separazione sono stati utilizzati differenti unità a membrana disposti in serie e/o parallelo.
È stato considerato un reattore operato a 10 bar e a 550 °C con una pressione del permeato di 0,1 bar (Fig. 4). Attraverso l'analisi di simulazione condotta sul processo, è stato dimostrato come il reattore consente, tra

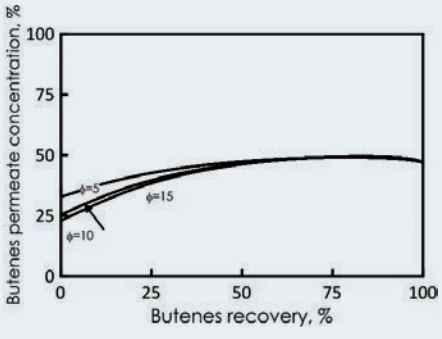


Fig. 3
Mappa di funzionamento del separatore a membrana GS1 di Fig. 5

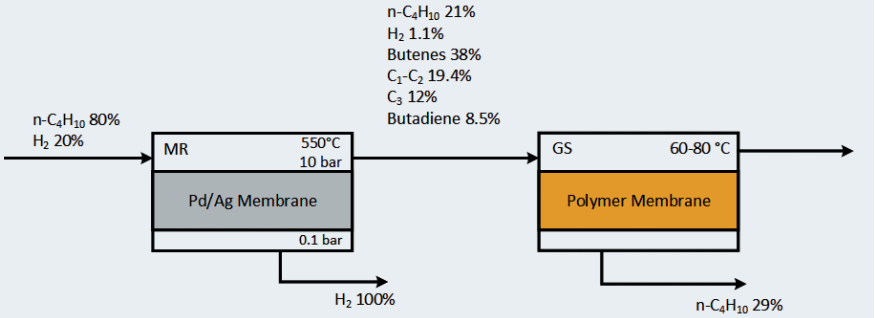


Fig. 4
Schema di processo per la produzione e separazione dei buteni

l'altro, di recuperare il 99% di idrogeno puro nella corrente di permeato. È stata raggiunta una conversione di equilibrio nel reattore a membrana 5 volte più alta rispetto ad un reattore tradizionale operato nelle stesse condizioni, risultato analogo a quello ottenuto da Al-Megren *et al.* [8]. La corrente di retentato in uscita dal reattore ricca di buteni, è stata inviata ad un blocco di separazione a membrana composto da più stadi. Il permeato, contenendo idrogeno puro, non ha avuto la necessità di essere trattato all'interno di unità di separazione. La corrente a 10 bar in uscita dal retentato del reattore a membrana, garantisce la pressione necessaria per la forza spingente all'intero sistema di separazione.

La scelta della natura delle membrane e le condizioni operative sono state effettuate sulla base dei target prefissati. In generale, per recuperare incondensabili sono state utilizzate membrane polimeriche "vetrose", mentre, per gli idrocarburi membrane polimeriche "gommose". La configurazione del sistema che è stata studiata ha permesso il recupero del 97% dei buteni prodotti in una corrente che, rispetto a quella in uscita dal reattore, presenta un aumento del contenuto di queste specie del 20%. La Fig. 5 mostra il sistema di separazione a membrana, rappresentato già in maniera compatta nello schema di Fig. 4. Il primo vantaggio, mostrato dalla tecnologia a membrana all'interno di questa filiera di produzione, è l'assenza di dispositivi intermedi di compressione per le unità di separazione a membrana. Inoltre, perseguendo l'ottica del risparmio energetico, si è avuto un vantaggio sui sistemi di scambio termico, utilizzati solo in uscita dal reattore e operanti in condizioni più blande rispetto le tecnologie di separazione tradizionali.

All'interno del primo stadio è stata considerata una membrana di tipo "vetroso" (Matrimid). Questa ha permesso di allontanare le specie più leggere, come l'idrogeno e il metano, con l'obiettivo di concentrare una corrente di idrocarburi nel retentato. Entrambe le correnti in uscita dal GS1 sono state inviate a successive unità di separazione a membrana "gommosa" di PTMSP.

Allo stadio GS2 è stata alimentata la corrente di permeato dell'unità di separazione GS1, in cui sono state recuperate le specie leggere, come metano ed etano e una parte di buteni. L'unità GS2 è stata utilizzata appositamente per recuperare parte degli idrocarburi non ritenuti nel dispositivo precedente. La corrente di retentato del GS1 è stata inviata, invece, a due separatori a membrana in serie (Fig. 5). Brunetti *et al.* [9] hanno dimostrato i vantaggi nell'utilizzare separatori in serie per ottenere correnti a più alta concentrazione. Utilizzare un ulteriore stadio di separazione, a valle dell'unità GS3, ha permesso di recuperare una maggiore quantità di buteni senza ridurre la concentrazione della corrente. Dal dispositivo di separazione GS4, è stata ricavata una corrente di permeato al 45% di buteni e fino all'80% di C_4. Sfruttando il vantaggio dei due separatori in serie e utilizzando membrane selettive agli idrocarburi, sono stati ottenuti alti recuperi con notevole aumento delle concentrazioni.

L'utilizzo di separatori a membrana in PTMSP ha consentito di recuperare correnti a più alta concentrazione di buteni, che variano dal 33% al 45%. Analogo andamento è stato osservato considerando l'intero gruppo dei C_4, in particolar modo per l'*n*-butano che rappresenta la specie più permeabile per queste specifiche membrane. Per massimizzare il recupero è stata considerata come corrente di riferimento in uscita dal sistema la somma dei permeati degli stadi GS2, GS3 e GS4.

Lo studio condotto sul processo ha mostrato numerosi vantaggi sul sistema di reazione e su quello di separazione. Il reattore a membrana ha permesso di raggiungere una conversione 5 volte più alta rispetto a quella del reattore tradizionale corrispondente, oltre a recuperare una corrente pura di idrogeno. Il sistema di separazione, riuscendo a lavorare in assenza di compressioni e scambiatori di calore intermedi alle unità di separazione, permette un elevato risparmio energetico. I risultati ottenuti sulla corrente di riferimento in uscita dal processo, composta dal 45% di buteni e fino all'85% di C_4 con un recupero superiore al 97% delle specie in esame, hanno dimostrato la possibilità di impiegare la tecnologia a membrana per sostituire parti delle unità di produzione dei buteni, promuovendo un forte risparmio energetico.

BIBLIOGRAFIA

[1] http://www.3me.tudelft.nl/fileadmin/Faculteit/3mE/Actueel/Nieuws/2011/docs/DSD_Research_Agenda.pdf
[2] A. Stankiewicz, J. Maulijn, *Chem. Eng. Prog.*, 2000, Jan., 5.
[3] A. Brunetti, G. Barbieri, E. Drioli, Membranes Applications in Oil Refining and Petrochemical Industry, Handbook of Membrane Separation, 2014, CRC.
[4] M. Bender, *Chem. Bio. Eng.*, 2014, **4**, 136.
[5] G. Marigliano *et al., Chem. Eng. Proc.*, 2003, **42**, 231.
[6] G. Marigliano, G. Barbieri, E. Drioli, *Chem. Eng. and Processing*, 2003, **42**, 231; dx.doi.org/10.1016/S0255-2701(02)00092-2.
[7] A. Brunetti *et al., J. Mem. Sci.*, 2010, **392**, 115.
[8] H.A. Al-Megren *et al., Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, **52**, 10380.
[9] A. Brunetti *et al.*, *Int. J. Gre. Gas. Sep.*, 2015, **35**, 18.

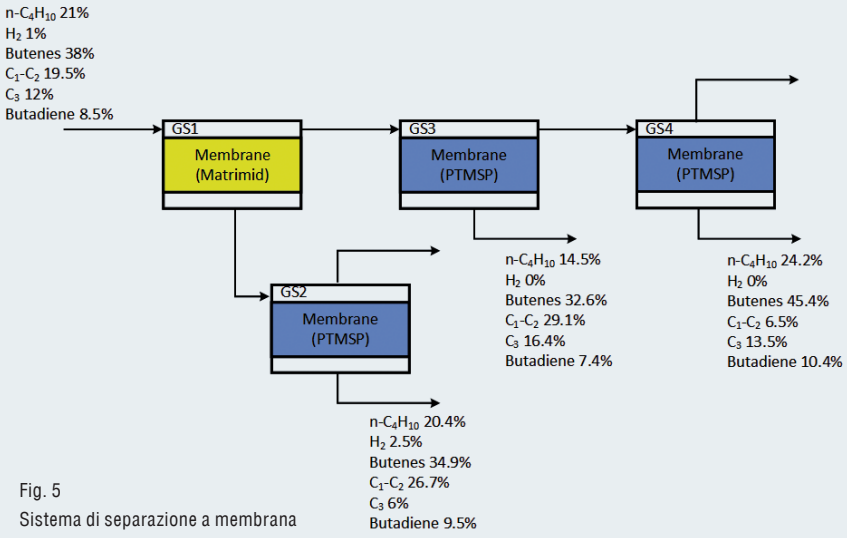


Fig. 5
Sistema di separazione a membrana

Membranes in Butenes Production

This manuscript shows the advantage of membrane technologies in the butenes production and separation. In the first stage, a Pd/Ag membrane reactor was prosed for increasing the conversion by selective removal of hydrogen, and a multistage membrane separation system for butenes recovery.

LEONARDO MELONE - ADELE BRUNETTI
ENRICO DRIOLI - GIUSEPPE BARBIERI

CNR - ISTITUTO PER LA TECNOLOGIA DELLE MEMBRANE
RENDE (CS)

GIUSEPPE.BARBIERI@CNR.IT
G.BARBIERI@ITM.CNR.IT

Società Chimica Italiana

Roma, 8/7/2015
Prot. n. 2015-62

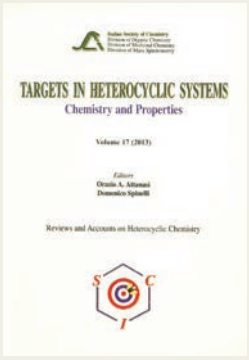
AI SOCI DELLA SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA
AI MEMBRI DEL CONSIGLIO CENTRALE
AL COLLEGIO DEI REVISORI DEI CONTI

L'Assemblea Generale dei Soci della Società Chimica Italiana è convocata per il giorno giovedì 1 Ottobre 2015, alle ore 7:00 in prima convocazione e alle ore 15:30 in seconda convocazione, presso l'Aula "La Ginestra" del Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza" (P.le A. Moro), per discutere e deliberare sul seguente

Ordine del Giorno:

1. Comunicazioni
2. Relazione del Consiglio Centrale sull'attività dell'anno corrente
3. Attività 2014
4. Bilancio consuntivo 2014
5. Programma di attività 2016
6. Quote sociali ed abbonamenti 2016
7. Bilancio preventivo 2016
8. Designazione di due candidati alla Presidenza per il triennio 2017-2019
9. Soci Onorari
10. Proposte di modifica del Regolamento Generale di attuazione dello Statuto
11. Varie ed eventuali

Il Presidente
Prof. Raffaele Riccio



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

ELZA BONTEMPI

DOI: HTTP://DX.MEDRA.ORG/10.17374/CI.2015.97.3.12

NUOVI FILLER SOSTENIBILI PRODOTTIDA SCARTI DERIVANTI DA TERMOVALORIZZAZIONE DEI RIFIUTI SOLIDI URBANI

LE MATERIE PRIME SONO ESSENZIALI NELL'ECONOMIA DI UN PAESE AVANZATO. RECENTEMENTE LA COMMISSIONE EUROPEA, CON IL RAW MATERIALS INITIATIVE (RMI), HA MESSO IN EVIDENZA COME LA LORO DISPONIBILITÀ POTREBBE DIVENTARE CRITICA NEI PROSSIMI ANNI PER L'EUROPA. RISULTA FONDAMENTALE, PER UN CONTINENTE CHE POSSIEDE POCHE DI QUESTE MATERIE PRIME, CERCARE DI TROVARE DELLE ALTERNATIVE SOSTENIBILI ED EFFICACI AL LORO IMPIEGO, SOPRATTUTTO PER ALCUNI SETTORI. PER ESEMPIO, L'EUROPA POTREBBE CERCARE DI TROVARE, NEI RIFIUTI CHE PRODUCE, UNA SORGENTE A BASSO DI COSTO DI MATERIE PRIME ALTERNATIVE. IN QUESTO CONTESTO SI COLLOCA IL PROGETTO COSMOS-RICE, CHE HA SVILUPPATO E DIMOSTRATO LA VALIDITÀ DI UNA NUOVA TECNOLOGIA DI STABILIZZAZIONE DI MATERIALI DI SCARTO DERIVANTI DAL PROCESSO DI TERMOVALORIZZAZIONE DEI RIFIUTI SOLIDI URBANI. I MATERIALI PRODOTTI DA TALE PROCESSO POSSONO ESSERE REIMPIEGATI COME FILLER IN DIVERSE APPLICAZIONI

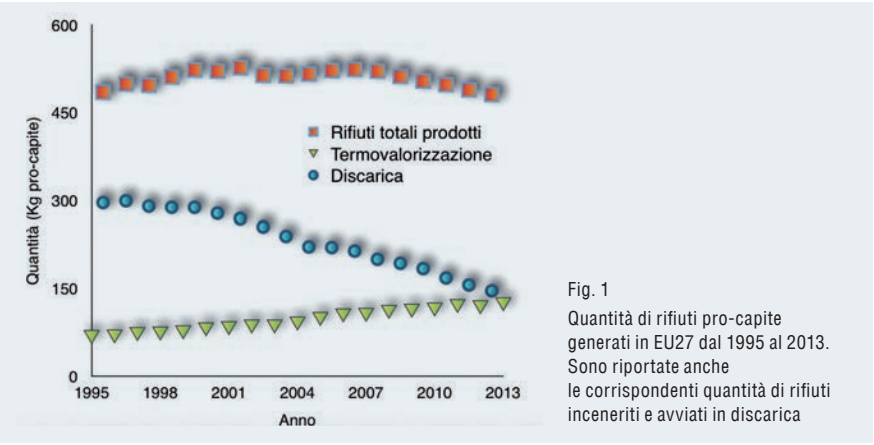


Fig. 1
Quantità di rifiuti pro-capite generati in EU27 dal 1995 al 2013. Sono riportate anche le corrispondenti quantità di rifiuti inceneriti e avviati in discarica

La produzione di rifiuti solidi urbani (RSU), in Europa e in Italia, sta diventando sempre di più un problema di natura sia economica che ambientale. Lo smaltimento in discarica in Italia è ancora la soluzione più praticata, tuttavia con l'adeguamento alle direttive della Comunità Europea esso dovrà essere drasticamente ridotto.
Per questo motivo il processo di termovalorizzazione dei rifiuti ha avuto un notevole incremento negli ultimi decenni in Europa.
La Fig. 1 mostra la quantità di rifiuti pro-capite generati in EU27 dal 1995 al 2013. In Fig. 1 sono riportate anche le corrispondenti quantità di rifiuti inceneriti e avviati in discarica [1]. È evidente come negli anni stia diminuendo l'impiego di quest'ultima tipologia di smaltimento, come da direttiva europea, in favore dell'aumento dei rifiuti inceneriti. Infatti, i processi di termovalorizzazione dei rifiuti solidi urbani permettono il recupero di energia termica dagli stessi, inoltre essi consentono notevoli riduzioni di massa (circa il 70%) e di volume (circa il 90%) del rifiuto di partenza.
A loro volta, però, i termovalorizzatori producono rifiuti solidi sotto forma di ceneri, classificabili, in base alla loro densità, in pesanti e leggere. Nelle ceneri pesanti si trova il residuo incombustibile dei rifiuti trattati (vetro, ceramiche, metalli, sali e ossidi) che si accumula sul fondo del forno, mentre le ceneri leggere sono formate dalle polveri presenti nei fumi e separate da questi con adeguati sistemi di depurazione, prima di essere immessi in atmosfera. In particolare, le ceneri pesanti non sono considerate tossiche e vengono quindi già reimpiegate in diverse applicazioni. Invece le ceneri leggere sono le più pericolose, a causa principalmente della presenza di metalli pesanti. Infatti, se lo smaltimento non è realizzato in appropriate discariche, il rilascio di metalli delle ceneri leggere può contaminare i suoli e le acque di falda.
Inoltre alcuni studi hanno verificato che le ceneri, durante il loro stoccaggio in discarica, sviluppano calore in grado di portare la temperatura delle ceneri stesse all'interno della discarica fino a 90 °C. Questo fenomeno è dovuto a reazioni esotermiche a carico di alcuni componenti delle ceneri, quali l'idrolisi di alluminio e solfuro di ferro, l'idratazione di CaO e la carbonatazione del $Ca(OH)_2$ [2]. Un'elevata temperatura all'interno di una discarica può avere indirettamente conseguenze negative per la salute pubblica in quanto, a temperature superiori a 40 °C, non può essere garantita la tenuta meccanica delle membrane polimeriche e degli strati di argilla, di regola posti sul fondo della discarica con lo scopo di bloccare la diffusione nel terreno circostante degli eluati derivanti dai rifiuti.
Le ceneri leggere prodotte in Italia risultano essere circa 240.000 t/anno (dati ISPRA). Esse vengono smaltite direttamente in discarica (soprattutto all'estero), con alti costi economici ed ambientali per il nostro Paese. Appare quindi sempre più inevitabile provvedere a forme di riciclo delle ingenti quantità di queste ceneri che si producono e si produrranno in Italia nel prossimo futuro. È necessario però provvedere al loro recupero dopo aver messo a punto opportune metodologie di inertizzazione di tali rifiuti, per ridurne la pericolosità.
Presso l'Università di Brescia, è stato realizzato e ottimizzato un nuovo processo di stabilizzazione delle ceneri leggere da termovalorizzazione di RSU [3, 4]. Il metodo si basa su reazioni chimiche che avvengono a temperatura ambiente miscelando opportunamente le ceneri leggere da termovalorizzazione degli RSU, alle quali sono state aggiunte ceneri di desolforazione di effluenti gassosi e ceneri di carbone, con una soluzione commerciale di silice colloidale. Tale processo, definito COSMOS (COlloidal Silica Medium to Obtain Safe inert), è stato sviluppato nell'ambito di un progetto dell'Unione Europea, denominato COSMOS Project (LIFE08 ENV/IT/000434). L'attività di ricerca ha dimostrato che il materiale inertizzato possiede buone proprietà e ha verificato l'effettiva possibilità di un suo riutilizzo come filler (cioè inerte/riempitivo) in diverse matrici (polimeri, malte, resine...) [5].
La silice colloidale che, però, è un materiale commerciale abbastanza costoso, rappresenta la principale voce di costo dell'intero processo. La silice amorfa è un composto inorganico utilizzato in molti campi. Sebbene sia l'ossido più abbondante sulla crosta terrestre, la silice per applicazioni tecnologiche è prodotta principalmente per sintesi. I principali precursori di silice utilizzati in letteratura sono realizzati con composti alcossi-silano come il tetraetilortosilicato, silicato di sodio and tetrametilortosilicato. Ad oggi, il principale processo industriale di produzione della silice si basa sulla reazione tra carbonato di sodio e quarzo [6]. Tale processo è molto dispendioso sia in termini economici, a causa dell'elevato consumo energetico necessario al raggiungimento delle temperature di calcinazione (1.400-1.500°C), sia in termini ambientali per l'inquinamen-

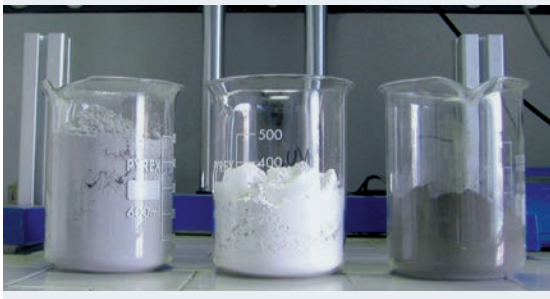


Fig. 2
Il processo COSMOS-RICE: utilizzo di cenere di scarto di diversa tipologia. Da sinistra: ceneri da termovalorizzazione di RSU, ceneri da desolforazione (FGD) e ceneri da combustione di carbone

to atmosferico dovuto alle emissioni di CO_2, polveri, ossidi di azoto e zolfo. La soluzione al problema economico del processo COSMOS, dovuto all'impiego della silice colloidale, è stata proposta dall'Università di Brescia: l'idea è stata quella di impiegare la silice naturalmente presente in alcuni scarti agricoli, come sorgente alternativa di silice, in sostituzione della silice colloidale commerciale.

Il riso, la cui produzione ricopre l'1% della superficie terrestre, è tra le primarie risorse di cibo per miliardi di persone. A livello mondiale, ogni anno sono prodotte circa 600 milioni di tonnellate di riso e per ogni 1.000 kg di riso raccolto sono prodotti circa 220 kg (22%) di lolla di riso (RH - Rice Husk) [7]. La lolla di riso è utilizzata come combustile in impianti di cogenerazione e le ceneri, derivanti dalla sua combustione, contengono più del 90% in peso di silice. In condizioni di processo controllate, la silice presente nelle ceneri della lolla di riso (RHA - Rice Husk Ash) è amorfa ed è, quindi, molto reattiva grazie alle dimensioni fini delle particelle prodotte e all'elevata area superficiale delle stesse.

Per le sue potenzialità, negli ultimi anni l'interesse scientifico nel riutilizzo della cenere di lolla di riso è in continuo aumento. Inoltre, essendo un materiale di scarto, il suo riutilizzo diminuisce la quantità di rifiuti agricoli da gestire.

In un'ottica di miglioramento della tecnologia COSMOS dal punto di vista economico e ambientale, è stata sviluppata, quindi, una nuova metodologia che prevede l'utilizzo della silice contenuta nella RHA a sostituzione della silice colloidale commerciale, nel processo di inertizzazione delle ceneri leggere da termovalorizzazione di RSU. La nuova tecnologia permette di ottenere un materiale prodotto esclusivamente con materie di rifiuto (ceneri leggere e scarti agricoli), chiamato COSMOS-RICE.

I promettenti risultati ottenuti in seguito al nuovo processo di inertizzazione hanno inoltre consentito al partenariato di progetto (CSMT, Università degli Studi di Brescia, Contento Trade Srl e Regione Lombardia) di ottenere un nuovo finanziamento dalla Commissione Europea attraverso il progetto triennale COSMOS-RICE (LIFE11 ENV/IT/000256), iniziato il 1° gennaio 2013 e che terminerà il 31 dicembre 2015 (www.cosmos-rice.csmt.eu).

Inizialmente è stata verificata l'efficacia del processo utilizzando un gel di silice estratto dalle ceneri di lolla di riso [8]. Il procedimento di estrazione tuttavia necessita di reagenti chimici commerciali (NaOH) e risulta comunque dispendioso in termini energetici e di tempo.

Ai fini di ottimizzare ulteriormente il processo e renderlo competitivo in termini economici è stata verificata anche la validità dell'utilizzo di RHA tal quale, evitando quindi il processo di estrazione del gel di silice accennato in precedenza [9].

La tecnologia proposta si basa sull'impiego di tutti materiali di scarto o sottoprodotti, per cui nessun reagente chimico commerciale è aggiunto alla miscela. Oltre alle ceneri leggere derivanti dai processi di termovalorizzazione dei rifiuti solidi urbani e alle ceneri di RHA, le altre ceneri che sono aggiunte sono ceneri da combustione di carbone e ceneri da desolforazione (FGD) del carbone.

Le ceneri di carbone sono il particolato solido, prevalentemente inorganico, raccolto dai sistemi di depolverazione dei fumi di combustione nelle centrali termoelettriche a carbone. Sono prodotte a una temperatura di circa 1.200-1.700 °C e hanno origine dai vari costituenti organici e inorganici del carbone di partenza. Mediamente, bruciando il carbone, si ottiene circa il 15% di ceneri. Queste in parte precipitano sul fondo della camera di combustione (bottom ash). La maggior parte della ceneri prodotte (circa 80-85% del totale) viene trascinata dai fumi della combustione, e, all'uscita della caldaia, subisce un brusco raffreddamento, solidificando sotto forma di particelle vetrose di forma sferoidale. Esse vengono successivamente captate dai filtri per la depolverazione dei fumi (coal fly ash).

La combustione del carbone può convertire le impurità a base di zolfo, presenti nel carbone, in SO_2, un inquinante atmosferico precursore delle piogge acide. Negli ultimi vent'anni, le restrizioni sulle emissioni di anidride solforosa, per centrali termiche a carbone, sono diventate sempre più stringenti e questo ha costretto gli impianti ad incrementare notevolmente le efficienze di rimozione di SO_2 dai fumi. Il problema ha motivato lo sviluppo di vari tipi di desolforazione per convertire l'anidride solforosa da gas a un prodotto solido per il deposito o il riutilizzo. Il termine FGD in generale si riferisce ad un processo di desolforazione a umido (wet scrubber), dove l'anidride solforica o solforosa interagisce con composti di calcio dando luogo a $CaSO_3$ e $CaSO_4$.

In 15 Paesi europei nel 2010 sono prodotti circa 48 milioni di tonnellate di prodotti dalla combustione del carbone, di cui 38 di ceneri di carbone e 10 di FGD [10]. Ogni anno in Italia si producono circa 1 milione di tonnellate di ceneri di carbone, che vengono quasi interamente destinate al riutilizzo nella produzione di cementi e calcestruzzi, materiali nei quali trovano la loro massima valorizzazione tecnica ed economica. Con la crisi economica, che dura ormai da parecchi anni, anche l'edilizia ha subito un arresto. Quindi rimangono quantità importanti di queste ceneri che risultano non utilizzate. Con la tecnologia COSMOS-RICE esse possono essere valorizzate.

La procedura di inertizzazione, che avviene a temperatura ambiente (oppure a temperature modeste, per esempio intorno ai 50 °C. per accelerare la reazione), prevede il mescolamento in quantità prestabilite delle tre tipologie di ceneri leggere con le seguenti percentuali in peso:

- 65% di ceneri da termovalorizzazione di RSU;
- 20% di ceneri da desolforazione (FGD);
- 15% di ceneri da combustione di carbone.

Esse vengono miscelate, aggiungendo acqua e il 10% in peso (sul totale di ceneri) di lolla di riso, per almeno dieci minuti fino ad ottenere un composto omogeneo e palabile. Il materiale, depositato in appositi contenitori, viene lasciato riposare a temperatura ambiente per qualche giorno, fino a quando i campioni risultano asciutti (e si completa il processo di inertizzazione) (Fig. 2).

I materiali stabilizzati ottenuti dai rifiuti di partenza risultano sostenibili in quanto il loro utilizzo comporta impatti positivi sull'ambiente. Questi materiali sono anche sicuri, come mostrato da un recente lavoro che ha indagato la tossicità acquatica del materiale inertizzato [11].

La nuova tecnologia COSMOS-RICE presenta quindi notevoli vantaggi:

- la procedura è molto semplice e l'inertizzazione può essere realizzata a temperatura ambiente;

Fig. 3

Alcuni possibili utilizzi del nuovo filler COSMOS-RICE, per la realizzazione di nuovi compositi ad alto valore aggiunto. Lo scopo non è solo quello di ottenere nuovi compositi sostenibili, ma anche avere materiali con buone prestazioni funzionali. Per esempio, questi nuovi compositi devono avere buone caratteristiche meccaniche. Un possibile utilizzo di questo filler, cha ha dato ottimi risultati in alcuni test preliminari, potrebbe anche riguardare la sostituzione di materiali ritardanti di fiamma, a base di Sb

- tutti i materiali impiegati nel processo sono rifiuti, poiché anche l'agente stabilizzante, la silice amorfa, è ottenuta da uno scarto agricolo;
- non è necessario l'impiego di alcun reagente chimico commerciale, per cui la tecnologia è conveniente sia dal punto di vista ambientale che economico.

Inoltre è stato recentemente dimostrato [9] che il naturale processo di carbonatazione delle ceneri, che avviene in seguito al mescolamento di vari rifiuti, non solo contribuisce ulteriormente all'inertizzazione di metalli pesanti come Pb e Zn presenti nelle ceneri leggere del termovalorizzatore, ma consente il sequestro della CO_2 atmosferica in modo permanente. Questa tecnologia può quindi essere considerata un valido metodo per lo stoccaggio definitivo dell'anidride carbonica.

La Commissione Europea ha finanziato, nell'ambito delle azioni già realizzate, la costruzione di un impianto pilota per l'inertizzazione delle ceneri leggere, che è stato realizzato e ubicato all'interno del Termovalorizzatore di A2A a Brescia. In effetti il più grande termovalorizzatore italiano è anche "stakeholder" del progetto.

Nell'ambito del progetto COSMOS-RICE si stanno testando ora le proprietà di alcuni composti, realizzati aggiungendo il nuovo filler al materiale selezionato come matrice.

L'idea è quella di proporre il materiale ottenuto come sostitutivo di alcuni materiali "critici" per l'Europa. Il 2 febbraio 2011 la Commissione Europea ha infatti pubblicato una comunicazione sul tema "Affrontare le sfide relative ai mercati dei prodotti e delle materie prime", nella quale si evince che l'Europa per la prima volta ha riconosciuto la propria vulnerabilità in merito alle materie prime ("raw materials"). Infatti essa è fortemente dipendente dalle importazioni di numerosi materiali (dal 48% per i minerali di rame, 64% per i minerali di zinco e bauxite, 78% per il nichel, 100% per il cobalto, il titanio, il platino, il vanadio e le cosiddette "terre rare") sempre più influenzati dall'aumento della domanda di materie prime, dovuta alla crescita delle economie in via di sviluppo e delle nuove tecnologie emergenti, e da un numero sempre maggiore di misure statali (tasse sulle esportazioni, divieti, discriminazioni sulle licenze o sulle concessioni, regole restrittive sulle esplorazioni geologiche o le estrazioni minerarie delle materie prime, doppi sistemi di tariffe e prezzi ecc.) il cui scopo, è di creare una scorta per il loro uso esclusivo.

Per affrontare queste complesse sfide, il 4 novembre 2008 la Commissione Europea ha adottato una nuova strategia integrata, Raw Materials Initiative (RMI), che stabilisce nuove misure volte a garantire all'Unione Europea un più facile accesso alle materie prime. La strategia proposta si basa su tre pilastri:

- assicurare un equo accesso alle risorse dei Paesi al di fuori dell'Europa (*importanza economica*);
- promuovere un approvvigionamento sostenibile di materie prime provenienti da fonti europee (*rischi di approvvigionamento*);
- incrementare l'efficienza delle risorse e promuovere il riciclaggio (*rischio ambientale*).

In quest'ottica il progetto COSMOS-RICE, potrebbe fornire materiali a basso costo, promuovendo il riciclaggio di materie e la sostituzione di alcuni materiali critici. In Fig. 3 sono riportati alcuni possibili impieghi del nuovo filler, testati fino ad ora.

I compositi che sono stati realizzati fino ad ora, con il COSMOS-RICE sono i seguenti:

- piastrelle in ceramica e COSMOS-RICE. Sono state realizzate diverse piastrelle in ceramica contenti il nuovo filler fino al 50%, sia nell'impasto che negli smalti. Come si può vedere nella Fig. 4 i risultati sono molto promettenti. Il nuovo materiale COSMOS-RICE potrebbe sostituire le argille per queste applicazioni, consentendo di risparmiare un materiale naturale;
- compositi in polipropilene (PP) e COSMOS-RICE. Compositi in PP e COSMOS-RICE sono stati realizzati nell'ambito del progetto. La Fig. 4 riporta un'immagine di alcuni compositi realizzati a scopo dimostrativo. Sono state investigate le proprietà meccaniche di questi compositi. Il filler inserito nella matrice plastica è risultato incrementare le sue prestazioni meccaniche, oltre che ambientali. Il COSMOS-RICE potrebbe quindi sostituire la calcite e il talco, materiali oggi utilizzati come riempitivi di questi compositi, consentendo un risparmio delle risorse naturali;
- compositi in polimetilmetacrilato (PMMA) e COSMOS-RICE. Nell'ambito del progetto Green Sinks (http://www.greensinks.com/

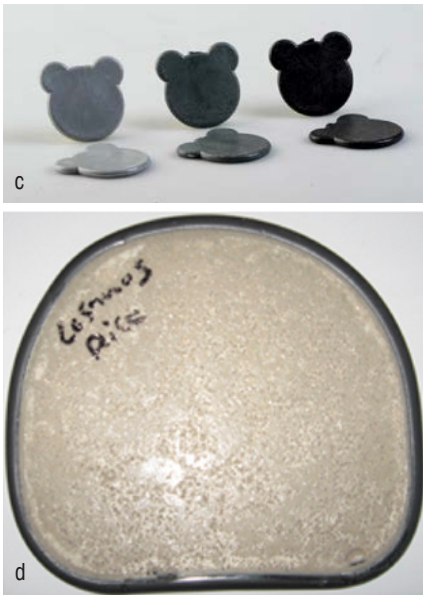


Fig. 4
Esempi di compositi realizzati con il COSMOS-RICE: a) piastrelle in ceramica e COSMOS-RICE, b) pellicola per imballaggio (verde) realizzata in PE e COSMOS-RICE, c) compositi in PP e COSMOS-RICE (orsetti), d) esempio di lastrina ottenuta impiegando il COSMOS-RICE come filler nel PMMA (materiale per la realizzazione dei lavelli)

en/) COSMOS-RICE è stato impiegato come filler nel polimetilmetacrilato (PMMA) per la produzione di lavandini ecologici. Lo scopo degli esperimenti è stato quello di analizzare il comportamento reologico della dispersione e le caratteristiche estetiche e meccaniche del materiale polimerizzato. La polvere COSMOS-RICE è stata quindi impiegata in diverse percentuali nello sciroppo al 23% (di polimero in monomero) e con agenti reticolanti al 4%. L'impiego massimo di COSMOS-RICE è stato del 25%;

- compositi in polietilene (PE) e COSMOS-RICE. Il COSMOS-RICE è stato impiegato come carica nel PE, per realizzare delle pellicole per imballaggio. La prova è stata realizzata per valutare la capacità del filler di non modificare le proprietà del materiale di base e consentire la realizzazione del film. La carica è stata aggiunta in percentuale del 5%. Il PE è stato colorato in verde per mettere in evidenza la capacità di dispersione della carica. Nonostante la bassa concentrazione di filler impiegato, la dispersione del COSMOS-RICE è risultata buona, e la pellicola realizzata si è dimostrata resistente.

Nel corso degli ultimi mesi di progetto si indagherà la possibilità di impiegare questo filler in altre applicazioni. Il progetto verrà presentato anche nel corso di EXPO2015, come esempio di riutilizzo di scarti provenienti dal settore alimentare (scarti di lolla di riso).

Ringraziamenti

Si ringraziano tutte le aziende che hanno partecipato alla sperimentazione di impiego di questo nuovo materiale come filler in diverse applicazioni. Si ringraziano in particolare: Velaworks, A2A, Curtiriso, Abax Srl, Oltreceramica, Vusapl, Delta Ltd. e RIFRA Masterbatches SpA.

BIBLIOGRAFIA

[1] http://ec.europa.eu/eurostat
[2] R. Klein *et al., J. Hazard. Mater.*, 2003, **100**, 147.
[3] E. Bontempi *et al., J. Environ. Monitor.*, 2010, **12**, 2093.
[4] Patent: E. Bontempi *et al.*, Materiale inerte, metodi di produzione del medesimo da materiali di scarto e relativi impieghi industriali, MI2012A001382, 2012.
[5] S. Besco *et al., J. Apple. Pol. Sci.*, 2013, **130**, 4157.
[6] E.L. Foletto *et al., Mat. Res.*, 2006, **9**, 335.
[7] Rice Husk Ash, 2011, available from: http://www.ricehuskash.com/details.htm
[8] A. Bosio et al., *Env. Chem. Letters*, 2013, **11**, 329.
[9] A. Bosio et al., *Chem. Eng. J.*, 2014, **253**, 377.
[10] European Coal Combustion Products Association e.V., available: http://www.ecoba.com/
[11] M. Guarienti *et al., J. Hazard. Mater.*, 2014, **279**, 311.

New Sustainable Fillers from Municipal Solid Waste Incineration Fly Ash Recovery

Raw materials are essential for the Europe's economy and for citizens' daily life. However, despite its strong potential in mining and quarrying, Europe is largely dependent on imports. Recently the European Commission, with the Raw Materials Initiative (RMI), has shown that their availability could become critical in the next few years for Europe. Indeed, for Europe, that owns few of raw materials, it is mandatory try to find alternatives to their use. Moreover alternative materials must be sustainable and effective. For example, Europe can find their wastes, a source of low-cost, alternative raw materials. A major policy EU issue is the need for legal clarity for defining when reprocessed waste can be reclassified as a product. 'Urban mining', which is the process of extracting useful materials from urban waste, is one of the main sources of metals and minerals for European industry. This is the context of the project COSMOS-RICE, which has developed and demonstrated the validity of a new stabilization technology of waste materials resulting from the process of incineration of municipal solid waste. The materials produced by this process can be reused as fillers in many applications.

ELZA BONTEMPI

INSTM AND CHEMISTRY FOR TECHNOLOGIES LABORATORY
UNIVERSITÀ DI BRESCIA

ELZA.BONTEMPI@UNIBS.IT

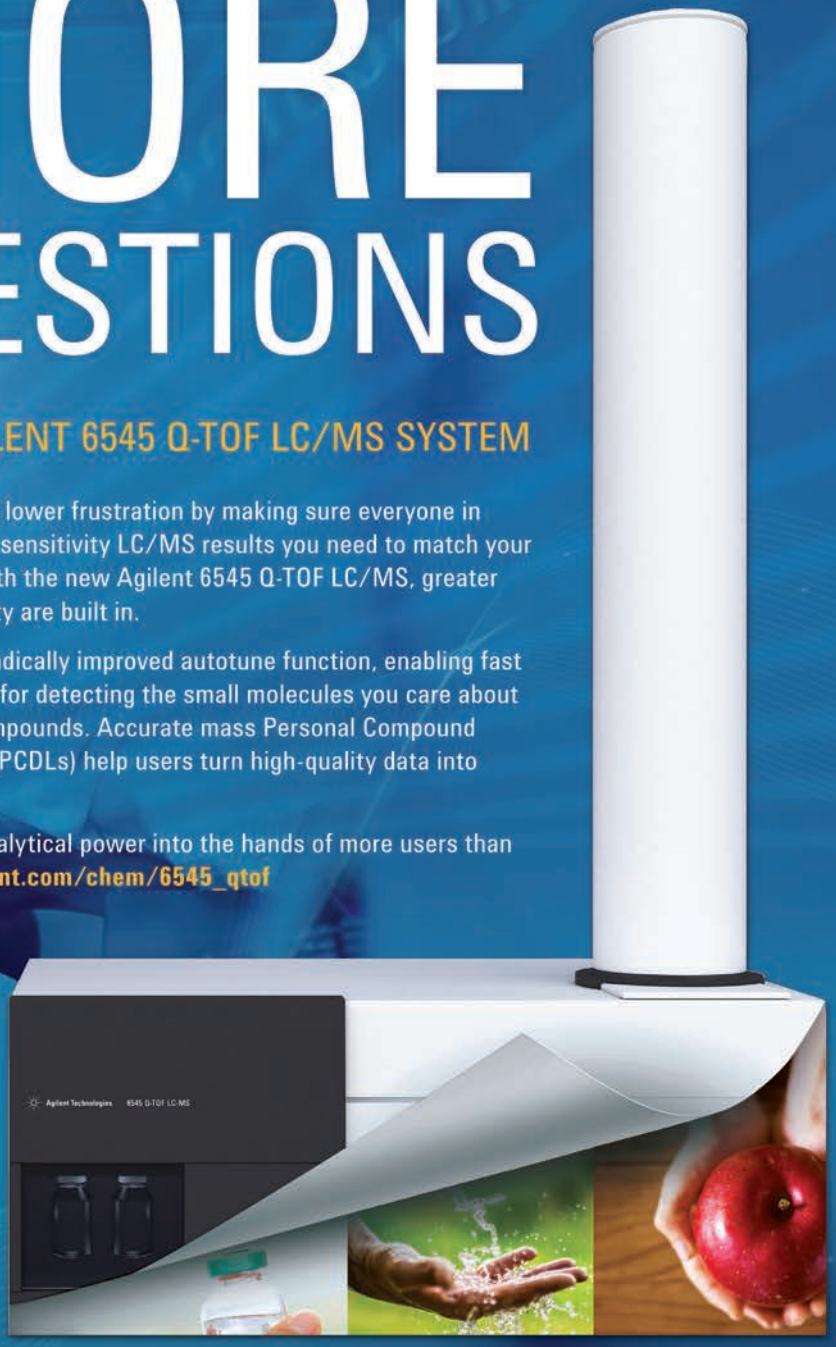
ANSWER MORE QUESTIONS

THE NEW AGILENT 6545 Q-TOF LC/MS SYSTEM

Raise productivity and lower frustration by making sure everyone in your lab gets the high-sensitivity LC/MS results you need to match your growing workload. With the new Agilent 6545 Q-TOF LC/MS, greater access and productivity are built in.

The 6545 employs a radically improved autotune function, enabling fast and easy optimization for detecting the small molecules you care about most – even labile compounds. Accurate mass Personal Compound Database & Libraries (PCDLs) help users turn high-quality data into answers you'll trust.

Put unprecedented analytical power into the hands of more users than ever. **Visit www.agilent.com/chem/6545_qtof**



© Agilent Technologies, Inc. 2015

PREMIUM SPONSOR
Progetto Chimici ad EXPO 2015

Agilent Technologies

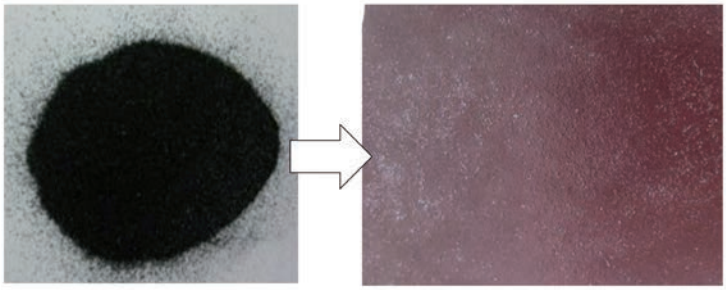
SARA MOHADDES KHORASSANI - CONSUELO MUGONI - CRISTINA SILIGARDI - ANNA MARIA FERRARI
DOI: HTTP://DX.MEDRA.ORG/10.17374/CI.2015.97.3.18

LIFE CYCLE ASSESSMENT OF A SINTERED TILE CONTAINING COPPER SLAG: IS RECYCLING ALWAYS CONVENIENT?

COPPER PRODUCTION CAUSES ENVIRONMENTAL PROBLEMS RELATED TO COPPER SLAG DISPOSAL. WITHIN THIS EXPERIMENTAL WORK, COPPER SLAG HAVE BEEN USED AS SECONDARY RAW MATERIAL FOR THE PRODUCTION OF SINTERED TILES, WHICH POTENTIAL ENVIRONMENTAL IMPACT WAS ASSESSED THROUGH THE LIFE CYCLE ASSESSMENT METHODOLOGY

Copper slag (CS) is a by-product of pyrometallurgical production of copper, generated during the melting of copper concentrates at a temperature of 1,200-1,300 °C [1]. During this process the slag containing iron and silicates are removed from the metal and then cooled. The cooling process transforms the slag in a glassy state and form an aggregate of variable dimensions.

During the last two centuries the worldwide production of copper has increased inexorably [2]. It has been estimated that between 1.6 and 2.2 ton of slag is generated for every ton of copper, creating approximately 24.6 million ton of slag each year, whose disposal causes environmental problems, together with the wastage of metal values they contain [3, 4]. For these reasons during last decades different uses of copper slags were investigated [3]. Particularly CS is mainly used to replace part of the sand or cement in concrete mixture or as abrasive material for removing rust and marine deposits on ship hulls. In spite of its potential applications, the disposal of CS in slag dumps and stockpiles is still practiced [3, 5]. The amount of generated waste have encouraged the community to find alternative solutions also considering the interesting physico-mechanical properties of CS that can be exploited to develop products with interesting final properties. This study is a part of the WASTE^3 Project, which has investigated the possibility of reuse and valorisation of CS through the production of materials for residential applications, such as enamels, tiles and heating elements [6]. In the first part of the project, of experimental character, the technical feasibility to obtain products containing high amount of CS has been studied. In the second part the environmental impacts of these products and their feasibility from an environmental point of view has been assessed.



SLAG CERAMIC TILE

In particular, the aim of the present study is to assess the environment damage caused by the production of a sintered ceramic tile containing copper slag and to concurrently compare it with that caused by the traditional procedure, i.e. without any recycled material. Finally, the results were also discussed in comparison with those obtained from a previous study where the copper slag was used to produce frits for ceramic industries. In this way, by using the LCA approach as a decision-support tool, inefficient recycling can be avoided considering that the entire WASTE^3 project aims to identify the best strategy for the copper slag management in view of the increasing interest towards the environmental sustainability.

Methodology

The analysis was conducted with the Life Cycle Assessment methodology (LCA), in order to consider the whole life cycle of the tile, from the raw materials extraction, to the end of life phase thus obtaining a “cradle-to-grave” overview.

Life Cycle Assessment (LCA) is a tool for the systematic evaluation of the environmental aspects of a product or service system through all stages of its life cycle. It is

Tab. 1
Impact categories and Damage categories in the IMPACT 2002+ method [8]

Human toxicity (carcinogens and non carcinogens effects) (kg_{eq} chloroethylene) Respiratory inorganics (kg_{eq} PM 2.5) Ionizing radiation (kg_{eq} carbon-14) Ozone layer depletion (kg_{eq} CFC-11) Photochemical oxidation (respiratory organics) (kg_{eq} ethylene)	Human Health (DALY)
Aquatic ecotoxicity (kg_{eq} triethylene) Terrestrial ecotoxicity (kg_{eq} triethylene) Terrestrial acidification/nitrification (kg_{eq} SO_2) Aquatic acidification (kg_{eq} SO_2) Aquatic eutrophication (kg_{eq} PO_4) Land occupation (mq_{eq} organic arable land x yr)	Ecosystem Quality ($PDF \cdot m^2 \cdot yr$)
Global warming (kg_{eq} CO_2)	Climate Change (kg_{eq} CO_2)
Non-renewable energy (MJ primary non-renewable) Mineral extraction (MJ Surplus)	Resources (MJ)

standardized within the ISO 14040 series [7]. Following the Life Cycle Assessment methodology, after defining the goal and scope of the analysis for each case study, it was created an inventory for each product, containing inputs and outputs in terms of resources and energy consumptions, and environmental releases.
The environmental analysis was conducted using the SimaPro 7.3.3 and SimaPro 8.0.2 software, and IMPACT 2002+ as evaluation method. IMPACT 2002+ is the impact assessment method developed by the Swiss Federal Institute of Technology - Lausanne (EPFL), that proposes a combined midpoint/endpoint approach, linking all types of life cycle inventory results (elementary flows and other interventions) via fourteen impact categories to four damage categories, as shown in the Tab. 1 [8].
Copper slag were considered not as a waste but as a co-product of copper, which exits the system from which it has been generated to produce a secondary raw material, since copper slag have also a market value. This is a common approach in recent LCA studies [9] and it allows to attribute to the slag a part of the environmental impact due to copper production, and to consider this impact in the processes where the secondary raw material is used. This attribution has been carried out with an economic allocation, considering the quantity of copper slag produced for every ton of copper, and their prices.
As result of this economic allocation, in the considered processes the 0.85% of environmental damage due to the production of primary copper was attributed to copper slag.

Inventory

Copper slag used in the experimental part of the project are produced by a foundry located in Hamburg, where copper cathodes, rods and profiles are produced from raw materials coming from mines located primarily in countries outside Europe. The slag produced is then conferred to a subsidiary society, also located in Hamburg, where they are selected to be marketed in the form of crushed stone or granular material based on iron silicate, for different uses (embankment construction, anti-freeze layer in road construction, concrete additive, mineral abrasive).
The experimental phase of the project was carried by the University of Trento, and the final product obtained is composed by 96% of CS and 4% of sodium silicate.
The study has considered all processes involved from raw material extraction to disposal of the tiles, including the use phase. The functional unit of the analyzed system is 1 m^2 of tiles.
It was assumed that the process takes place in a ceramic plant for the production of ceramic tiles, in the province of Modena (Italy), where the raw materials are transported by road, stored in silos, mixed through mechanized systems (according to the formulation required) and then introduced into the milling plant. Further steps include pressing and sintering. The sintered tiles are then finished by cutting, to assure its geometrical dimensions. The modeled processes are described in the flow chart illustrated in Fig. 1.
To estimate the emissions of particulate and gaseous pollutants arising from the different stages of the manufacturing process, primary data were used when available, together with data from literature and data from regulations in air quality control, which limits were taken as emission levels [10-12].

Manufacturing process

It was considered that raw materials are shipped to the manufacturing plant by truck and stored in silos, then mechanically conveyed to the weighting area. The storage and handling of dry bulk materials have high potential of particulates and hazardous emis-

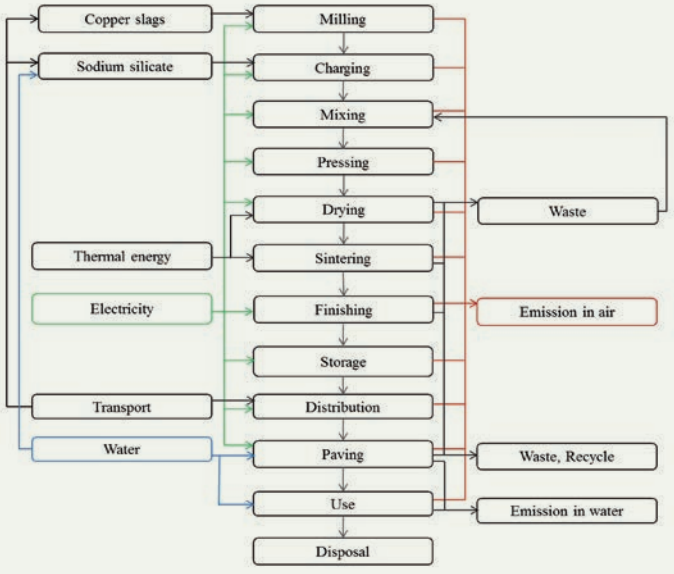


Fig. 1
Flow chart of the glazed tile manufacturing process

sions to air, consequently in this area filter systems can be used in order to reduce dust emissions below 10 mg/Nm^3 [11].
Subsequently the raw materials were mixed in a mill and then transferred to the pressing machine for the shaping. For this last step a hydraulic pressing machine with a power of 98 kW was used. A pressure of 15 MPa was applied in order to guarantee the maximum compaction of the raw materials and a production rate of 389 m^2/h of tiles. The obtained green bodies with a moisture content between 5 and 7 wt% are dried at 160 °C in order to reduce the water at 0.5 wt%.
Energy consumption at this stage is related to electricity for the plant operation as well as thermal energy used for combustion processes. The plant has a power of 43 kW, and the natural gas used is about 0,4 Nm^3 for each m^2 of produced tiles.
Half of the waste produced during this step, are recovered from the broken tiles to be reused as secondary raw material within the production cycle.
The green bodies are then sintered at 1,125 °C for 2 h in a roller kilns where the tiles advance on motor-driven rollers at a constant speed and pass though zones at different temperatures.
During this process a series of reactions take place that change the microstructure of the green body, creating the final tile with the required properties. Indeed, firing is the stage of the production cycle during which properties, shape and aesthetic and functional characteristics of the ceramic products become permanent.
The heat needed to sinter the material is supplied by natural gas-air burners located in the kiln walls and transmitted by convection. The gas required is 1,7 Nm^3 for 1 m^2 of produced tiles, while the electrical power of the kiln is 54 kW.
It was considered that the tiles broken during this phase are recovered by an external company, to be reused as secondary raw material.
The next stage is sorting the tiles and detect faulty pieces, through an instrument based on a series of pre-determined parameters which can recognize the defects that are created during the manufacturing processes. Tiles are divided into first, second and third choice, on the basis of the level of perfection achieved, to be allocated in different markets.
Then tiles are stored in cardboard boxes, which are tied with polypropylene strips. Afterwards the boxes are placed on wooden pallets and packed with a plastic film. Processes take place through mechanized systems and fork lift, so electricity and fuel consumption are taken into account. Materials used are recovered externally.

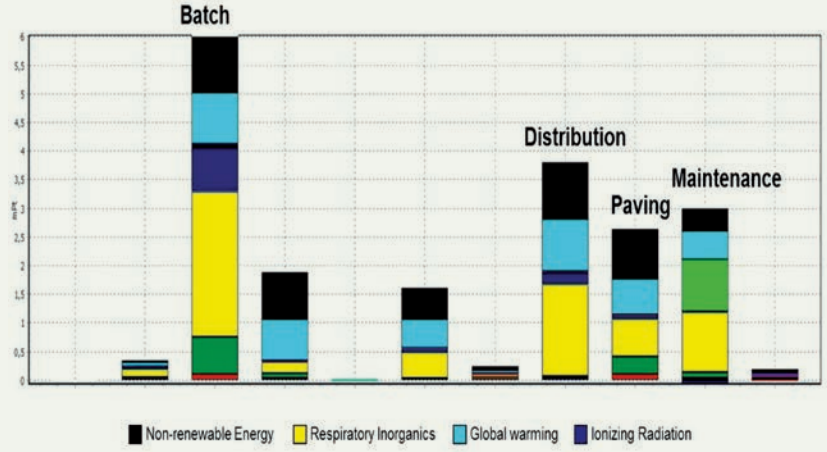


Fig. 2
Evaluation for impact categories of 1 m^2 of tile

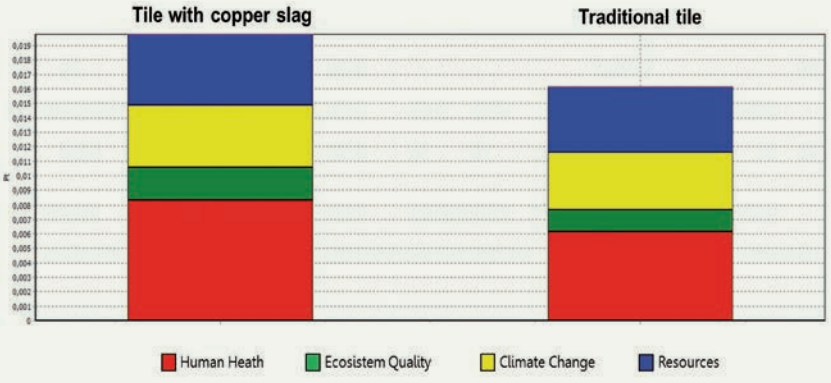


Fig. 3
Comparison by damage categories between CS tile and traditional tile

Use and end of life phase

Distribution process takes into account a supply scenario where 50% of the tiles are allocated to the European market, 20% to the North American market, 20% to the South American one, and 10% is shipped to Asia. Transport by truck and by ship were considered, taking into account average distances.
The phase of usage includes the processes of construction and maintenance of the floor tiles, whose life time is estimated at 40 years. Tiles are placed as a floor covering, with the use of adhesive and plaster. This process also considers the first cleaning operation, to remove traces of adhesive and plaster.
After the demolition of the floor, it is assumed that the tiles are allocated in a special landfill.

Tab. 2
Raw materials of traditional tile

Component	wt%
Clay	32
Feldspar	40
Sand	27.6
Fluidizer	0.4

Impact assessment

The analysis was carried out considering 1 m^2 of tile as a functional unit.
The results show that the damage is due mainly to the batch mixing process (30.44%) due to the high quantity of CS contained in the batch, as shown in Fig. 2.
The most affected damage category is the one related to Human Health (54.69%), because of the emissions of harmful substances as arsenic, sulphur dioxide and particulates which take place during copper production process.

Copper production is the major source of atmospheric arsenic and copper, about 50% of the global emissions [10], and since copper slags was considered a co-product of this process, it takes charge of part (0.85%) of the produced damage.

Comparative analysis

Another step of the study aims to assess the difference on environmental damage produced by the studied tile and a traditional one. The batch of the traditional tile considered is composed as illustrated in Tab. 2.

Also the comparative environmental assessment has been carried out with the evaluation method IMPACT 2002+ and considering as a functional unit 1 m^2 of tile. The results are shown in Fig. 3.

The total damage produced by the CS tile is 18.30% higher than the total damage produced by the traditional one. Therefore, the production of ceramic tiles using copper slag is definitively not convenient from an environmental point of view, if compared with the ceramic tiles obtained using the traditional raw materials.

However, it has been proved in a previous work [13] that the result changes by varying the final object of the work. Indeed, comparing the production of a ceramic frit using 70 wt% of CS with that of a traditional one (assuming the production of 1 ton of both) the LCA analysis demonstrated that the use of the slag as raw material leads to an environmental damage lower than 15.35%. Results are shown in Fig. 4.

Conclusions

The work demonstrated that the use of a secondary raw material is not always advantageous from an environmental point of view. Evaluating secondary raw material as a co-product of industrial processes means that the potential environmental impacts from the primary production process have to be considered.

The policy makers should therefore be aware of the possibility that replacing a virgin raw material with a waste based one not necessarily implies an increase of the environmental sustainability. Each case must be considered on its own and properly studied, with appropriate tools such as LCA methodology.

Acknowledgements

The support of LIFE+ 10 ENV/IT/419 project "Extreme energy free valorisation of copper metallurgical waste heating elements and semiconductive nanoceramic enamels, WASTE3", is gratefully acknowledged.

REFERENCES

[1] T.E. Graedel *et al., Ecological Economics*, 2002, **42**(1), 9.

[2] R.B. Gordon *et al., Resources, conservation and recycling*, 2002, **36**(2), 87.

[3] B. Gorai, R.K. Jana, *Resources, Conservation and Recycling*, 2003, **39**(4), 299.

[4] R. Hischier, Life Cycle Inventories of Metals, Ecoinvent Centre, 2009.

[5] H.W. Kua, *Transactions of the Institute of Measurement and Control*, 2013, **35**(4), 510.

[6] C. Siligardi *et al., Ceramics International*, 2015, submitted for publication.

[7] ISO 14040:2006. Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework.

[8] S. Humbert *et al.*, Impact 2002+: User Guide, Quantis, 2012.

[9] H.W. Kua, *Journal of Industrial Ecology*, 2013, **17**(6), 869.

[10] B.M. Scalet *et al.*, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Manufacture of Glass. JRC Reference Report. European Commission Joint Research Center, 2013.

[11] Giunta Regionale Direzione Generale Ambiente della Regione Emilia Romagna. Determinazione n° 004606/1999, Indicazioni alle Province per il rilascio delle autorizzazioni alle emissioni in atmosfera. Bologna, 1999.

[12] United States Environmental Protection Agency (EPA) - AP 42, Fifth edition, Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Vol. 1: Stationary Point and Area Sources. Cap 11.4 Frit Manufacturing. Research Triangle Park, N.C., 1997.

[13] S. Mohaddes Khorassani *et al.*, Analisi ambientale di smalto ceramico ottenuto da scorie derivanti dalla produzione del rame, VIII Convegno della Rete Italiana LCA, Firenze, 2014.

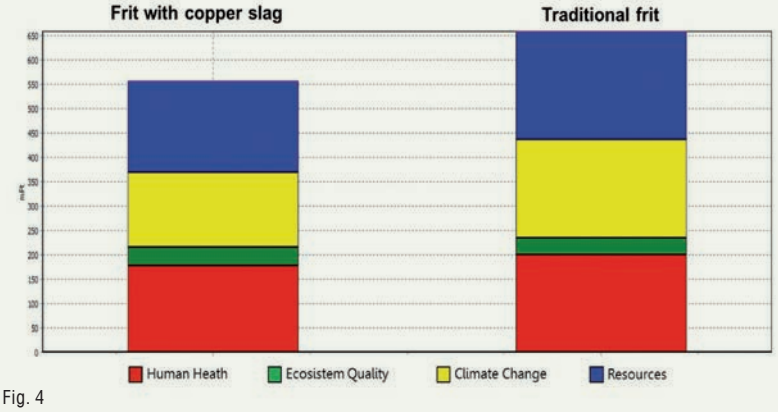


Fig. 4
Comparison by damage categories between CS frit and traditional frit

Analisi del ciclo di vita di una piastrella sinterizzata contenente scorie di rame: riciclare è sempre conveniente?

La produzione di rame è causa di problemi ambientali legati allo smaltimento delle scorie. Nell'ambito di questo studio sperimentale, le scorie di rame sono state utilizzate per la produzione di piastrelle sinterizzate, valutandone il potenziale impatto ambientale attraverso la metodologia LCA.

SARA MOHADDES KHORASSANI[1]
CONSUELO MUGONI[2] - CRISTINA SILIGARDI[2]
ANNA MARIA FERRARI[1]

[1]DIPARTIMENTO DI SCIENZE E METODI DELL'INGEGNERIA
UNIVERSITÀ DI MODENA E REGGIO EMILIA

[2]DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA "ENZO FERRARI"
UNIVERSITÀ DI MODENA E REGGIO EMILIA

ANNAMARIA.FERRARI@UNIMORE.IT

Bracco ha qualcosa di importante da festeggiare: la vitamina C degli italiani compie 80 anni (www.concertibracco.it). Un'occasione speciale per raccontare, soprattutto ai più giovani, una storia unica basata su fedeltà e fiducia. Una storia iniziata nel 1934 grazie alla lungimiranza di Fulvio Bracco, che per primo intuì le potenzialità della vitamina C appena scoperta dal premio Nobel Szent-Györgyi.

80 Cebion®
da 80 anni è vitamina C

BRACCO

STATI CARENZIALI DI VITAMINA C. È UN MEDICINALE, LEGGERE ATTENTAMENTE IL FOGLIO ILLUSTRATIVO.

GIUSEPPE GENON - DEBORAH PANEPINTO

DOI: HTTP://DX.MEDRA.ORG/10.17374/CI.2015.97.3.23

SOSTENIBILITÀ NELLA GESTIONE DEI RIFIUTI URBANI

LA DIRETTIVA EUROPEA 2008/98/EC INTRODUCE, IN TEMA DI RIFIUTI, IL CONCETTO DI GESTIONE INTEGRATA. LA GERARCHIA COSÌ INTRODOTTA PREVEDE LA REGOLA DELLE "4R": RIDUZIONE, RIUSO, RICICLO, RECUPERO. TALE GESTIONE, A FIANCO DELLA NECESSITÀ DI DARE SOLUZIONE AL PROBLEMA DELLA CORRETTA DESTINAZIONE DEL RIFIUTO, DEVE ESSERE TUTTAVIA CONDOTTA IN MANIERA SOSTENIBILE, SIA DAL PUNTO DI VISTA AMBIENTALE, DEGLI IMPATTI SECONDARI, SIA DAL PUNTO DI VISTA ECONOMICO. IN QUESTO BREVE ARTICOLO IL CONCETTO DI SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE VIENE AFFRONTATO SU DIVERSE SCALE TERRITORIALI (LOCALE E GLOBALE) FACENDO RIFERIMENTO A SPECIFICI CASI STUDIO DI INTERESSE NAZIONALE

Che cos'è la gestione integrata del rifiuto

La Direttiva Quadro sui Rifiuti 2008/98/EC [1] impone agli Stati membri una soglia minima di recupero dei rifiuti del 50% mediante raccolta differenziata, orientando in tal senso verso meccanismi di produzione sempre più indirizzati alla gestione virtuosa dei beni di consumo ed al recupero di materia. La norma in particolare stabilisce un quadro giuridico per il trattamento dei rifiuti, inclusa la definizione di materia seconda e sottoprodotto, stabilendo regole più semplici per il loro riutilizzo. Nella Direttiva viene esplicitata a livello europeo una gerarchia nelle azioni che devono essere messe in opera nella gestione dei rifiuti; tale gerarchia può essere tradotta in maniera semplificata nella regola delle "quattro R" in ordine di scelta preferenziale (Fig. 1):

- Riduzione dei rifiuti prodotti;
- Riuso dei rifiuti (ad es. apparecchi elettronici ancora funzionanti o che possono essere riparati);
- Riciclo con la conversione di rifiuti in prodotti utili;
- Recupero di materia e di energia (ad es. termovalorizzazione con produzione di energia).

In Italia la Direttiva 2008/92/EC è stata recepita con il D.Lgs. 205/2010 [2].

Il primo intervento che viene suggerito è quindi un intervento non sulla gestione ma sulla produzione dei rifiuto. Una volta che il rifiuto è stato prodotto occorrerà destinarlo nel modo migliore: il primo intervento sulla gestione è il riuso/riciclo, ove si colloca la raccolta differenziata. Tale strumento è propedeutico alla corretta gestione del rifiuto, costituendo di fatto la prima fase dell'intero processo. Parlando di raccolta differenziata occorre evidenziare che esistono in tale ambito filiere consolidate (frazione organica, vetro, carta, metallo, legno, plastica); come strumento, per ciò che riguarda la modalità di conduzione, è possibile una raccolta in strada (i cittadini devono conferire i loro rifiuti in contenitori presenti sul suolo pubblico) o una raccolta porta a porta (in questo caso non sono i cittadini a portare i rifiuti nei cassonetti ma sono gli incaricati del servizio che passano a domicilio a ritirarli).

A valle del flusso di rifiuto raccolto mediante raccolta differenziata (e conseguentemente destinato a valorizzazione) esiste tuttavia un flusso importante di rifiuto raccolto in modo

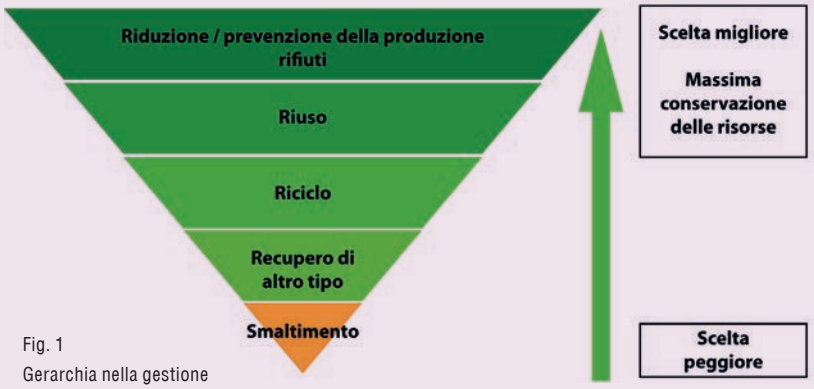


Fig. 1
Gerarchia nella gestione dei rifiuti

indifferenziato, cui devono necessariamente aggiungersi i rigetti dalla filiera di valorizzazione del differenziato; tale flusso deve trovare idonee prospettive di smaltimento. Esso, che rispetto alla produzione lorda del rifiuto è comunque una percentuale cospicua, ha ovviamente una composizione che risulta privata delle frazioni meglio valorizzabili; appare costituito fondamentalmente da una frazione combustibile, una frazione organica umida e una frazione minerale sostanzialmente inerte.

Vista tale composizione, e considerato che il secondo intervento sulla gestione è costituito dal recupero (Fig. 1), considerando peraltro l'interesse per la produzione di energia di tipo termico e termoelettrico da fonti non fossili, si propone una prospettiva di valorizzazione energetica di questa frazione.

A questo fine una prima scelta che appare oggi molto dibattuta è quella tra la valorizzazione energetica del flusso così come sopra individuato, o invece la proposizione di sistemi di separazione meccanica a valle della raccolta, sistemi che appaiono finalizzati sostanzialmente ad individuare tre frazioni, una combustibile, una frazione umida (per la quale, con ipotesi di stabilizzazione biologica anaerobica si proporrebbero pure prospettive di valorizzazione energetica indiretta) ed infine una frazione minerale, per la quale non paiono percorribili strade diverse rispetto all'immissione in discarica (Fig. 2).

Tra le due alternative sopra riportate, la prima è certamente quella oggi più diffusa, sia in Italia sia nella parte più tecnologicamente attrezzata dell'Europa, per motivi di semplicità, di convenienza economica, di liberazione dalle problematiche di flussi secondari al di fuori di quello delle ceneri; sulla seconda si appuntano oggi attenzioni ed ipotesi di sviluppo sempre più importanti, in quanto ritenuta più ambientalmente compatibile, meno impattante sul territorio in termini di infrastrutture necessarie, più orientata nel senso di sviluppo di sinergie con altre strutture impiantistiche già presenti sul territorio.

Analizzando quanto sopra descritto emerge che un sistema di gestione integrato e sostenibile del rifiuto deve essere:

1. efficiente: il programmatore ed il realizzatore del sistema di gestione integrata del rifiuto si devono preoccupare di realizzare un sistema idoneo per il corretto smaltimento;
2. economicamente sostenibile, tenendo conto del riversamento dei costi operativi sulla tariffa di smaltimento;
3. non deve creare problemi secondari sul territorio, e deve indirizzarsi verso una ottimale utilizzazione delle risorse.

Sostenibilità dei sistemi di gestione del rifiuto

Alla luce di quanto detto sopra, la sostenibilità di un sistema di gestione dei rifiuti deve essere analizzata su scale territoriali diverse: su scala globale, tenendo conto degli aspetti generali di influenza sull'ambiente e di gestione delle risorse, e su scala locale, con riferimento alla modificazione locale dell'ambiente. Su scala globale, come si dirà meglio in seguito, i principali problemi sono legati all'emissione di gas climalteranti (la CO_2 in particolare), su scala locale all'emissione di macroinquinanti specifici (quali in particolare polveri, NO_x, SO_x).

Sostenibilità su scala globale

L'aumento della concentrazione di CO_2 nell'atmosfera è una delle principali cause dell'aumento della temperatura sul pianeta, con i conseguenti effetti sul cambiamenti climatici. Per queste ragioni è cresciuto lo sforzo tecnico-scientifico, avvertito anche a livello politico, per controllare l'accumulo di CO_2 atmosferica.

In questo senso, il Protocollo di Kyoto (sottoscritto nel 1997 ed entrato in vigore nel 2005) è un accordo internazionale per contrastare

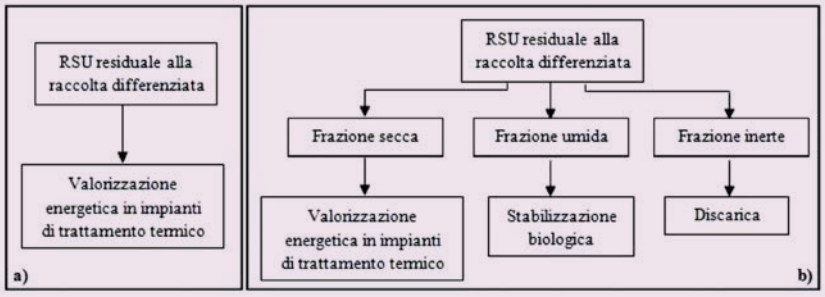


Fig. 2
a) Valorizzazione energetica del flusso tal quale; b) proposizione di sistemi di separazione meccanica a valle della raccolta differenziata

il riscaldamento climatico: impegna i Paesi sottoscrittori ad una riduzione quantitativa delle proprie emissioni di gas ad effetto serra rispetto ai propri livelli di emissione del 1990 (*baseline*), in percentuale diversa da Stato a Stato.
Si sente inoltre spesso parlare della strategia europea "20-20-20", il pacchetto clima-energia studiato per conseguire alcuni obiettivi che l'Unione Europea riteneva fondamentali e prioritari: nella prima proposta che la Commissione Europea presentò al Parlamento e al Consiglio nel gennaio del 2008 i punti cardine erano la riduzione del 20% delle emissioni di gas a effetto serra rispetto ai livelli del 1990, la diminuzione del consumo di energia del 20% rispetto ai livelli previsti per il 2020 grazie ad una migliore efficienza energetica e il raggiungimento del 20% di quota di energia ricavata da fonti rinnovabili sul consumo totale.
Una gestione corretta dei rifiuti, sia attraverso la valorizzazione di frazioni recuperabili e conseguentemente il migliore sfruttamento delle risorse, sia attraverso una produzione energetica da fonte non fossile destinata ad essere proficuamente impiegata con prospettive di cogenerazione, può essere uno degli strumenti per l'attuazione dei programmi di cui sopra.
Al fine della valutazione di merito sulla sostenibilità della gestione dei rifiuti, alcuni strumenti utilizzabili per tener conto di quanto sopra descritto sono l'analisi del ciclo di vita (LCA - Life Cycle Assessment) e lo strumento del bilancio della CO_2.
Con riferimento alla gestione dei rifiuti urbani residui dell'area torinese a valle della raccolta differenziata, è stato effettuato uno studio voluto da ATO-R Torinese e realizzato in collaborazione con il Politecnico di Torino [3], al fine di individuare modalità di gestione sostenibili per tale frazione di rifiuto, utilizzando in particolare lo strumento del bilancio della CO_2. Obiettivo dello studio era quello di pervenire all'individuazione della corretta modalità di gestione della frazione di rifiuto eccedente la capacità autorizzata per il termovalorizzatore presente nell'area torinese (capacità 420.000 t/a). Sono stati ipotizzati quattro diversi scenari di gestione (descritti in Tab. 1), tenendo conto del fatto che in tutti si è presupposta la presenza del termovalorizzatore (420.000 t/a); sono state avanzate ipotesi tecnologiche differenti per la gestione della quota di rifiuto residua (70.000 t/a), tenendo conto anche della necessità di dare destinazione al flusso di sovvalli derivanti dalla gestione del rifiuto raccolto in maniera differenziata.

Tab. 1
Caratterizzazione dei 4 scenari

	Descrizione scenario
Scenario A	540.000 t/anno (470.000 + 70.000 di sovvalli) a incenerimento (due termovalorizzatori)
Scenario B	420.000 t/anno a incenerimento diretto e 120.000 a gassificazione
Scenario C	540.000 t/anno (470.000 + 70.000 di sovvalli) a incenerimento (un termovalorizzatore)
Scenario D	470.000 t/anno RUR a TMB e successivo incenerimento della frazione secca separata e di 70.000 t/anno di sovvalli; digestione anaerobica della frazione umida separata

Come precedentemente riportato, lo strumento utilizzato al fine di definire la modalità di gestione più sostenibile da un punto di vista globale è stato il bilancio della CO_2. In Tab. 2 compaiono i risultati ottenuti (nello scenario D si è tenuto conto di diverse tecnologie per il trattamento biologico anaerobico della frazione umida separata).
Il risultato di Tab. 2 costituisce un'utile indicazione per l'ente programmatore della gestione del rifiuto per valutare la virtuosità di differenti scenari realizzativi dal punto di vista dell'effetto sia sulla produzione sostenibile di energia, sia di limitazione nella generazione di gas climalteranti.

Sostenibilità su scala locale
Dal punto di vista della sostenibilità su scala locale della installazione di nuovi impianti tecnologici per il trattamento di rifiuti, ed in particolare di inceneritori, si hanno diversi strumenti a disposizione. In particolare:
- bilancio ambientale: tale bilancio, che fa riferimento alla variazione di flussi emissivi di inquinanti in atmosfera, è ottenuto sottraendo al flusso inquinante generato da una nuova installazione il flusso inquinante che può essere evitato (tale flusso è dovuto fondamentalmente alle emissioni evitate grazie alla corretta utilizzazione dell'energia termica prodotta);

Tab. 2
Caratterizzazione dei 4 scenari

	SCEN. A	SCEN. B	SCEN. C	SCEN. D			
				ArrowBio	OWS	Valorga	BTA
Tot Energia prodotta [MWh]	1.087.619	1.062.779	1.087.619	966.543	1.092.159	927.570	878.852
Tot CO_2 prodotta [t]	841.812	841.812	841.812	853.522	866.408	850.501	846.725
CO_2 per unità di rifiuto trattata [t CO_2 / t rif]	1,56	1,56	1,56	1,58	1,60	1,58	1,57
CO_2 per unità di energia prodotta [t CO_2 / MWh]	0,77	0,79	0,77	0,88	0,79	0,92	0,96
Tot CO_2 evitata [t]	365.673	357.321	365.673	338.773	375.504	322.762	302.749
CO_2 per unità di rifiuto trattata* [t CO_2 / t rif.]	**0,88**	**0,90**	**0,88**	**0,95**	**0,91**	**0,98**	**1,01**
CO_2 per unità di energia prodotta* [t CO_2 / MWh]	**0,44**	**0,46**	**0,44**	**0,53**	**0,45**	**0,57**	**0,62**

*Il calcolo tiene conto della CO_2 evitata per via della produzione di energia elettrica e termica

- esternalità: traducendo il bilancio ambientale soprarichiamato in bilancio di esternalità apportate ed evitate, risulta possibile con tale strumento individuare il costo sociale di una nuova installazione, giungendo a definire il costo che graverà sulla società in conseguenza della soluzione gestionale individuata;
- modelli di dispersione degli inquinanti: con quest'ultimo strumento, adottando uno strumento predittivo modellistico, è possibile prevedere quale sarà la variazione della qualità dell'aria in conseguenza del fatto che venga messo in esercizio un nuovo impianto tecnologico, con il suo carico di inquinanti apportati e le possibilità di sostituzione di altre forme di produzione energetica; tale strumento può essere utilizzato anche in fase predittiva, al fine di individuare la corretta ubicazione per nuovi impianti di gestione del rifiuto.

Nel seguito si riporta un esempio tratto da uno studio condotto al Politecnico di Torino [4] relativo al confronto, dal punto di vista della compatibilità ambientale, tra due differenti assetti energetici (assetto solo elettrico ed assetto cogenerativo) per l'impianto di incenerimento di Torino. L'impianto di incenerimento di Torino è autorizzato a trattare 421.000 t/a di RSU residuali alla raccolta differenziata con un pci = 11 MJ/kg. L'impianto è costituito da tre linee gemelle, ciascuna delle quali costituita da una camera di combustione con griglia mobile raffreddata ad aria, una linea di depurazione fumi costituita da un elettrofiltro per l'abbattimento delle polveri, scrubber a secco con iniezione di bicarbonato di sodio e carbone attivo per l'abbattimento dei gas acidi e delle eventuali sostanze organiche, filtro a maniche per l'abbattimento delle polveri residue e generate, sistema SCR (Selective Catalytic Removal) per l'abbattimento degli ossidi di azoto; una sezione di recupero energetico dotata di turbina a vapore. Attualmente l'impianto funziona in assetto solo elettrico, mancando la rete di distribuzione del calore, ma è predisposto per passare in assetto cogenerativo.

Il confronto tra i due differenti scenari di recupero energetico è stato effettuato utilizzando gli strumenti sopra descritti. I risultati ottenuti sono riportati in Fig. 3 e in Fig. 4 (implementazione dei modelli di dispersione degli inquinanti, in particolare in questo caso di un modello gaussiano: AERMOD).

Analizzando i risultati ottenuti è possibile individuare un vantaggio per lo scenario cogenerativo: il risultato era abbastanza prevedibile, in questo caso infatti il flusso emissivo emesso dall'impianto di incenerimento è bilanciato, almeno in parte, da quello eliminato grazie allo spegnimento di un certo qual numero di caldaie (in seguito al recupero termico e alla successiva cessione del calore mediante rete di teleriscaldamento).

Come si vede, risulta possibile in questo caso definire le condizioni ed i criteri per la valutazione della sostenibilità locale dell'impianto previsto dal punto di vista della qualità dell'aria.

Conclusioni

La progettazione di un sistema di gestione integrata del rifiuto deve da un lato tener conto di quanto riportato nella Direttiva Europea (2008/98/EC), dall'altro lato deve essere sostenibile dal punto di vista ambientale ed economico. In particolare, dal punto di vista ambientale, debbono essere rispettati sia vincoli rispetto alla correttezza delle soluzioni ipotizzate con riferimento alla gestione delle risorse, dell'energia e del contenimento del cambiamento climatico, sia vincoli di non peggioramento della qualità ambientale locale (specie con riferimento alla qualità dell'aria).

Nella prospettiva citata in termini di sostenibilità ambientale, nel presente lavoro sono stati esaminati casi studio specifici dell'area torinese, aventi un significato di interesse certamente generale, riportando indicazioni di indirizzo nel senso della verifica della sostenibilità e della definizione degli scenari più virtuosi. Tale indicazione, da accompagnarsi a criteri di efficienza operativa nella realizzazione di un sistema idoneo per la corretta destinazione del rifiuto, ed a criteri di economicità per evitare eccessivi gravami sulla tariffa di smaltimento da trasferire al cittadino utente del servizio, porta all'individuazione delle modalità realizzative idonee perché un sistema di gestione del rifiuto possa ritenersi effettivamente sostenibile, sia nella progettazione sia nell'esercizio.

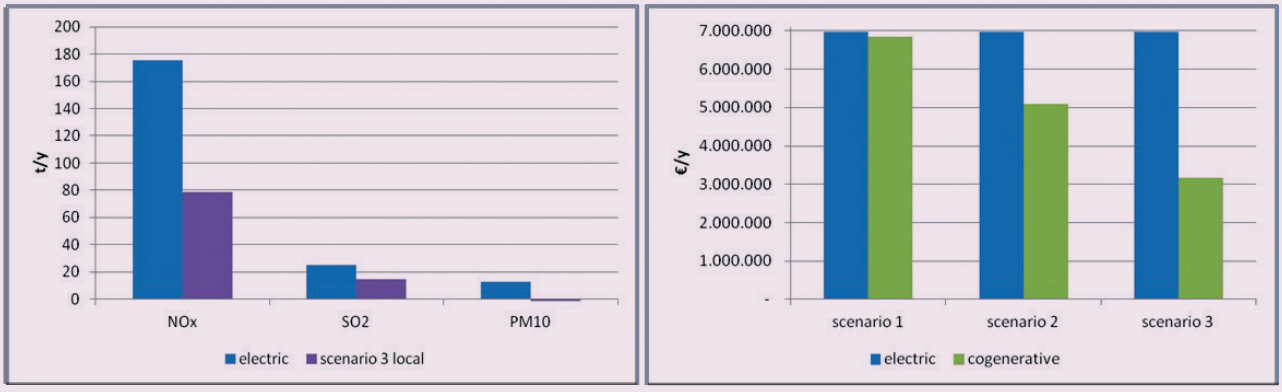


Fig. 3
a) Risultato del bilancio ambientale; b) risultato del bilancio delle esternalità

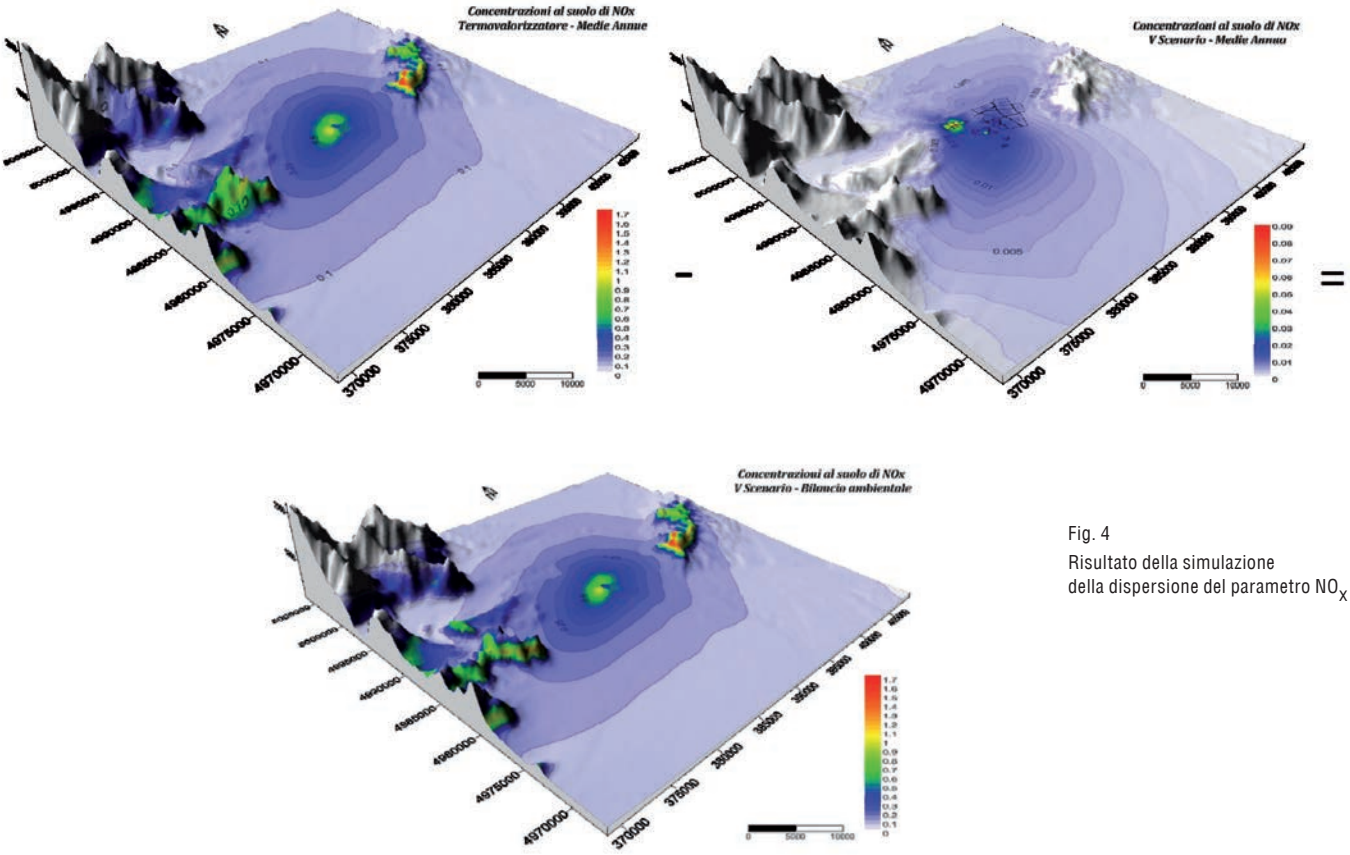


Fig. 4
Risultato della simulazione della dispersione del parametro NO_X

BIBLIOGRAFIA

[1] Waste Framework Directive, or Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste.

[2] D.Lgs 205/2010 in materia di rifiuti, entrato in vigore il 25 dicembre 2010 (pubblicato nel S.O. n. 269/L della G.U. 10 dicembre 2010)

[3] V. Tedesco *et al., Ingegneria Sanitaria Ambientale*, 2010, settembre, Quaderno 53.

[4] D. Panepinto, G. Genon, *Waste Management & Research*, 2014, **37**(2), 670.

Sustainability in the Municipal Solid Waste (MSW) Management

The European Directive 2008/98/EC introduces, from the point of view of the wastes, the concept of integrated management. The introduced hierarchy foresees the rule of the "4R": reduction, reuse, recycle and revenue. This management must lead to a correct destination of the waste, but at same time it must be conducted in a sustainable manner, both from the environmental and from the economic point of view. In this brief paper the concept of environmental sustainability, on different scale (local and globale) has been analyzed with reference to specific case studies of national interest.

GIUSEPPE GENON - DEBORAH PANEPINTO

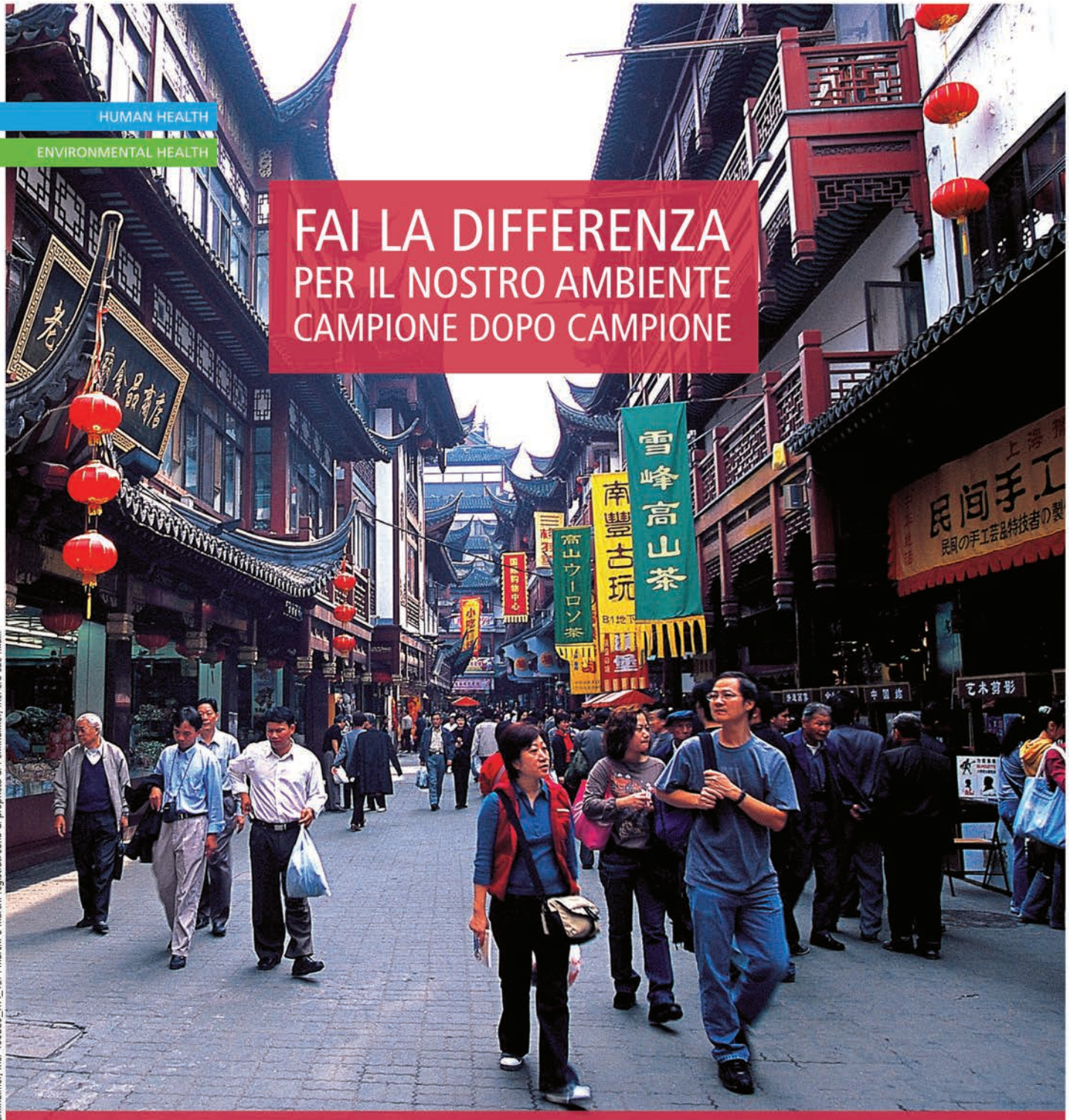
DIATI - POLITECNICO DI TORINO

GIUSEPPE.GENON@POLITO.IT

HUMAN HEALTH

ENVIRONMENTAL HEALTH

FAI LA DIFFERENZA
PER IL NOSTRO AMBIENTE
CAMPIONE DOPO CAMPIONE



11,38 – Shangai, Cina

© 2015 PerkinElmer, Inc. 400289_ITA_13. I marchi o marchi registrati sono di proprietà di PerkinElmer, Inc. e/o sue filiali.

Alterazioni del clima. Industrializzazione diffusa. Scarico di inquinanti noti e non ancora identificati nell'aria, nell'acqua e nel suolo. Queste sono solo alcune delle sfide che i laboratori ambientali devono affrontare ogni giorno. Un esempio è il laboratorio EPA di Shanghai, dove i ricercatori stanno usando i sistemi ICP-OES Optima®, ICP-MS NexION® e GC Clarus® per analizzare centinaia di campioni, spesso difficili, ogni giorno. È un buon inizio. E i cittadini di Shanghai adesso sono un po' più sicuri.

Fai la differenza per la salute dell'ambiente e delle persone.
Scopri come su www.perkinelmer.com/envirosolutions

PerkinElmer®
For the Better

LA CROCE ROSSA ITALIANA SCEGLIE **GETAC** PER UN PROGETTO INNOVATIVO E ALTAMENTE TECNOLOGICO

GETAC, AZIENDA MULTINAZIONALE LEADER NELLA PRODUZIONE DI COMPUTER E SERVER RUGGED, È STATA SCELTA DALLA CROCE ROSSA ITALIANA PER LA FORNITURA DI COMPUTER MOBILI CORAZZATI NELL'AMBITO DI UN PROGETTO CHE PREVEDE LA PREDISPOSIZIONE E L'INSTALLAZIONE DI DUE CONTAINER DI COMANDO "SOC TLC" E "MODULO TLC", UBICATI A ROMA, DA UTILIZZARE IN CASO DI EMERGENZE.

I container sono strutture e unità operative, il cuore dell'organizzazione, della gestione e del coordinamento delle attività socio- sanitarie alla popolazione in caso di calamità, emergenze e maxi-emergenze.

Tra le attività svolte dalla Croce Rossa Italiana rientrano proprio l'organizzazione e la gestione di tutte le attività di assistenza socio-sanitaria alla popolazione e l'allestimento di strutture operative per la protezione civile, in caso di interventi urgenti, in ambito sanitario e assistenziale. Attualmente la Croce Rossa Italiana può contare su un totale di circa 19.000 medici e infermieri militarizzati e impiega uomini in Afghanistan, negli Emirati Arabi Uniti e in operazioni umanitarie quali Triton.

Il progetto Struttura Sanitaria Informatizzata Campale pone la Croce Rossa Italiana tra i pionieri in questo ambito di attività. Tutte le operazioni coordinate dal Container di comando devono essere veloci e efficienti: la rapidità nella comunicazione, la raccolta dei dati e lo scambio di informazioni sono fattori essenziali per fornire un soccorso tempestivo, efficace e di successo. Spesso il personale della Croce Rossa si trova a dover coordinare operazioni di soccorso in condizioni difficilissime e in qualsiasi condizione climatica e ambientale, di conseguenza, l'utilizzo di dispositivi robusti in grado di garantire la massima efficienza anche in situazione estreme risulta essere fondamentale.

L'equipaggiamento di ogni Container prevede un Full Rugged Mobile Server Getac X500, (un server mobile COTS, dalle dimensioni di una valigetta, ma dalle elevate performance, progettato per entrare in azione rapidamente), sei notebook semi-rugged S400, un notebook full rugged B300 e sei tablet rugged F110.

La scelta dei dispositivi è ricaduta sui prodotti rugged di Getac, selezionati perché rispettano lo standard militare americano MIL-STD-810, che certifica l'utilizzo ad alte e basse temperature - 20°/+60°la resistenza alla pioggia, all'umidità, alla sabbia, alla polvere e la resistenza a urti, cadute e vibrazioni. Gli schermi HD dei dispositivi incorporano la tecnologia QuadraClear di proprietà di GETAC, che permette la leggibilità alla luce diretta del sole, la tecnologia LumiBond ™ consente invece l'utilizzo del display touch anche con i guanti. Inoltre i notebook di Getac sono dotati di una tastiera retroilluminata per essere utilizzati anche al buio.

Per una panoramica delle diverse attività e missioni in cui la C.R.I. è coinvolta, è possibile consultare la sezione documentari presente sul loro sito.

CHEM-MED/RICH-MAC CONSOLIDA IL PROPRIO RUOLO DI FIERA LEADER NEL SETTORE

L'EDIZIONE DI CHEM-MED / RICH-MAC 2015 CONFERMA IL SUO TREND POSITIVO CON OLTRE 50 ESPOSITORI CHE HANNO GIÀ ADERITO ALLA MANIFESTAZIONE. SI STA ANCHE DELINEANDO UN QUALIFICATO CALENDARIO DI INCONTRI E CONFERENZE: ECCO LE PRIME ANTICIPAZIONI.

Chem-Med/Rich-Mac torna dal 23 al 25 settembre 2015 nel quartiere espositivo di fieramilanocity in concomitanza con EXPO 2015, cui parteciperanno oltre 150 Paesi e a cui sono attesi più di 20 milioni di visitatori provenienti da tutto il mondo. Chem-Med/Rich-Mac 2015 ha già oltre 50 espositori confermati, tra cui Abreg, Carlo Erba Reagents, Erlab, Exacta+Optech Labcenter, Falc Instruments, Ika Werke, Italtrade, Merck Millipore, Nikon Instruments, Plastifer, Velp Scientifica, Witt Italia. La 43ma edizione dell'evento metterà in mostra apparecchiature, tecnologie e materiali per il laboratorio, strumentazione, controllo di processo, sistemi di automazione e impiantistica (tutti raccolti sotto lo "storico" marchio Rich-Mac) e macchinari, attrezzature e componenti per la produzione e il processing chimico-farmaceutico, tecnologie e strumentazione di verifica, di controllo e per l'automazione, camere bianche e attrezzature per ambienti in atmosfera controllata, materie prime per l'industria chimica e chimico-farmaceutica, soluzioni per la sicurezza industriale e del lavoro, che costituiscono invece il contesto espositivo di Chem-Med.

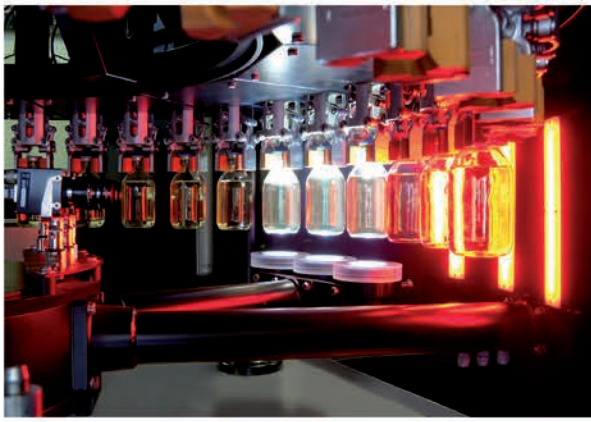
L'importanza della manifestazione è anche confermata dalla collaborazione scientifica di Gisi (Associazione Italiana Imprese di Strumentazione) e dai prestigiosi patrocini di AFI (Associazione Farmaceutici Industria), AIAS (Associazione Professionale Italiana Ambiente e Sicurezza), AIDIC (Associazione Italiana di Ingegneria Chimica), AIS-ISA (Associazione Italiana Strumentisti), ALA (Associazione Laboratori Accreditati), ANIPLA (Associazione Nazionale Italiana per l'Automazione), ASCCA (Associazione per lo Studio ed il Controllo della Contaminazione Ambientale), ASSICC (Associazione Italiana Commercio Chimico), CNR (Consiglio Nazionale delle Ricerche), CPA (Chemical Pharmaceutical Association), Ordine Interprovinciale dei Chimici della Lombardia, SCI (Società Chimica Italiana) e SISNIR (Società Italiana di Spettroscopia).
Si sta inoltre delineando un qualificato calendario di convegni e workshop, con il coinvolgimento di rappresentanti di istituzioni, università, associazioni e aziende, di cui è già possibile fornire le prime anticipazioni: "Metodi e procedure per il controllo di qualità nell'analisi di laboratorio", "La manutenzione quale fattore critico per l'efficienza dell'impianto e l'ottimizzazione degli asset produttivi", "Industria di processo: ri-pensare alla risorsa impianto in ottica Industry 4.0", "La sicurezza nell'industria di processo e la riduzione dei rischi al valore Alarp (As Low As Reasonably Possible)", "Spettroscopia NIR e NIR-imaging per monitoraggio in situ e controllo remoto in ambito agro-alimentare", "Le analisi chimiche on-line nelle acque e nei liquidi industriali. Nuove strumentazioni per il monitoraggio in continuo".

«Con l'edizione 2015 l'evento si propone sempre di più come punto di riferimento internazionale per gli operatori particolarmente interessati al grande mercato del bacino del Mediterraneo», ha dichiarato Angelo Altamura, Exhibition Manager della manifestazione fieristica, «e in particolare per aziende, università e centri di innovazione tecnologica del comparto chimico, che richiedono una manifestazione in grado di valorizzare l'importante contributo del nostro Paese al settore». Ulteriori informazioni su Chem-Med/Rich-Mac 2015 sono disponibili visitando il sito www.chem-med.eu.

CONFINDUSTRIA, PORTI, #ITALIASICURA, GENERAL CONTRACTOR: APPUNTAMENTO A **REMTECH EXPO 2015**

REMTECH EXPO (WWW.REMTECHEXPO.COM), CHE PER LA 9A EDIZIONE SI TERRÀ ALLA FIERA DI FERRARA, DAL 23 AL 25 SETTEMBRE, È L'EVENTO PIÙ IMPORTANTE IN ITALIA SUI TEMI LEGATI ALLA TUTELA DEL TERRITORIO: BONIFICA E RIQUALIFICAZIONE DEI SITI CONTAMINATI, PROTEZIONE DELLA COSTA E GESTIONE DEI SEDIMENTI (SEZIONE SPECIALE COAST), PREVENZIONE DEL RISCHIO IDROGEOLOGICO E MANUTENZIONE (ESONDA), RIUTILIZZO DEI MATERIALI INERTI E SOSTENIBILITÀ DELLE OPERE (INERTIA).

Grazie alla partecipazione delle imprese leader del settore, delle istituzioni, delle università e dei key player nazionali e internazionali, e attraverso un programma convegnistico che vede le aziende tra i propri protagonisti, la manifestazione organizzata da Ferrara Fiere Congressi (partner la Regione Emilia-Romagna e sponsor Eni Saipem) affronta le varie aree tematiche nelle quali è suddivisa con un taglio altamente specialistico, dal punto di vista tecnico, tecnologico e scientifico.
Nel calendario congressuale, sono previste numerose iniziative di profilo particolarmente elevato, dove oratori autorevoli – tra i quali esponenti di vertice delle aziende e delle autorità presenti – tratteranno le questioni di maggiore attualità e rilevanza, e le soluzioni relative allo studio e alla tutela del territorio. Da segnalare, in questo senso, la "Conferenza Nazionale dell'Industria sull'Ambiente e sulle Bonifiche", promossa in partnership con Confindustria (che sarà tra gli espositori e con cui RemTech sta collaborando alla redazione del "Position Paper sulle bonifiche dei siti contaminati"); la "Conferenza Nazionale dei Porti", con il contributo di Assoporti e delle massime Autorità Portuali, che i visitatori troveranno anche nello spazio espositivo dedicato "Porti Italia"; la "Conferenza Nazionale sul Dissesto Idrogeologico", cui prenderanno parte la struttura di missione #italiasicura e la Coalizione per la prevenzione del rischio idrogeologico; il convegno sulla "Sostenibilità Ambientale delle Opere", con il coordinamento di Italferr e gli interventi dei principali general contractor (Anas, Astaldi, Autostrade, Condotte, Expo 2015, Impregilo, Terna); il seminario formativo sulla comunicazione dell'emergenza ambientale.



ANTARES VISION

SISTEMI TRACK & TRACE E MACCHINE DI ISPEZIONE FARMACEUTICA: AD ACHEMA 2015 SFILA L'ALTA TECNOLOGIA

I sistemi Track & Trace e le macchine per l'ispezione rappresentano il focus tecnologico che orienterà la partecipazione ad Achema (dal 15 al 19 giugno 2015 a Francoforte, in Germania) di Antares Vision, leader internazionale nei sistemi completi per la tracciatura farmaceutica. Installate dalla maggior parte delle principali multinazionali del farmaco, oggi le soluzioni tecnologiche dell'azienda italiana sono presenti in oltre 50 paesi.
In fiera Antares Vision espone due linee complete per la serializzazione e l'aggregazione. In particolare, sarà possibile osservare il modulo di serializzazione Checkweigher della serie Print & Check: un concentrato di alta tecnologia software e hardware in grado non solo di stampare e verificare i dati necessari per la tracciatura su tre lati dell'astuccio, a partire dal codice Datamatrix, ma anche di eseguire funzioni tipiche del packaging, come la pesatura e l'applicazione di ologrammi e sigilli. Telecamere di ispezione separate verificano la correttezza delle operazioni di etichettatura e chiusura.
Anche per l'aggregazione - che insieme alla serializzazione è una fase fondamentale dei sistemi Track & Trace - Antares Vision offre un'ampia serie di soluzioni, fra cui il modello Matrix Station Top View in evidenza ad Achema. L'azienda italiana, inoltre, espone un'ispezionatrice della serie VRI (Visual Rotating Ispection), dedicata al controllo di polveri e liquidi. Il modello in mostra in fiera è particolarmente adatto all'ispezione di farmaci liofilizzati. Il suo sofisticato sistema di visione consente infatti di ispezionare in modo efficiente questi prodotti, che presentano tipicamente forti irregolarità.
È possibile approfondire la conoscenza delle tecnologie di Antares Vision e incontrare il suo staff tecnico non solo allo stand (Hall 3.0 D71a), ma anche nella sala conferenze Extrakt Room Hall 3C.

FIKE EUROPE INAUGURA "FIKE EUROPE ACADEMY"

FIKE EUROPE HA LANCIATO SUL MERCATO DUE NUOVI PRODOTTI ED HA CREATO FIKE ACADEMY, UNA REALTÀ UNICA NEL SUO GENERE, PER LA RICERCA NEL CAMPO DELLA PROTEZIONE CONTRO LE ESPLOSIONI DI POLVERI INDUSTRIALI E PER LO SCARICO DI SOVRAPPRESSIONI.

Fike Europe, con sede a Herentals in Belgio, è l'esperto mondiale per la sicurezza dall' esplosione di polveri industriali e da sovrapressione. Oggi, l'azienda ha ideato Fike Academy, l'unico centro di conoscenza di questo tipo nel mondo, che studia e condivide informazioni, relative ad esplosioni di polveri industriali e sovrapressione, con gli esperti di sicurezza industriale provenienti da tutto il mondo. La Fike Academy è stata fondata con la convinzione che la condivisione della conoscenza offra un importante contributo alla sicurezza del settore industriale e della società in generale. Anche le attività di Ricerca e sviluppo della società Fike hanno trovato sede nel centro ricerche. Durante la cerimonia di apertura, gli esperti di sicurezza della Fike Academy hanno illustrato ValvEx® e WarnEx®, due nuovi prodotti che offrono protezione dalle esplosioni di polvere.

Sicurezza garantita attraverso l'isolamento delle esplosioni

ValvEx® è una valvola di isolamento che impedisce alle esplosioni di diffondersi attraverso gli impianti industriali; è una valvola 'passiva', il che significa che si chiude quando si verifica un'esplosione e, a differenza di qualsiasi altra valvola, si riapre appena sono cessati i pericoli di esplosione. ValvEx® è certificata ATEX, come tale è adatta per l'utilizzo nei processi di produzione in cui si impiegano materiali combustibili. Quando questi materiali vengono lavorati, conservati o trasformati in grandi quantità spesso si formano nubi di polvere a rischio di esplosione. Gli esempi principali comprendono i processi utilizzati nei settori chimici e farmaceutici, nonché nelle industrie energetiche, alimentari e della lavorazione del legno.

La prevenzione degli incendi e delle esplosioni con il sistema WarnEx®

WarnEx® è un sistema di rilevamento di combustione senza fiamma, un sistema di sicurezza in grado di rilevare la combustione (che precede l'esplosione della polvere) in un macchinario o in un impianto. Appena la combustione viene identificata nelle sue fasi iniziali, sono adottate le azioni correttive per evitare una potenziale esplosione. WarnEx® utilizza una tecnologia di rilevamento elettro-chimica unica ed un'architettura di sistema centralizzata che consente di gestire più sensori. I costi di installazione e manutenzione di WarnEx® sono contenuti ed il sistema risulta più affidabile e stabile rispetto ai prodotti concorrenti. WarnEx® è certificato secondo ATEX. È stato progettato per l'utilizzo in ambienti di produzione in cui i processi producono combustibili solidi da mangimi, così come gli zuccheri e le farine, polveri di latte, vernici, metalli e prodotti chimici, polveri di materiali come legno, carta e tessuti.

ValvEx® e WarnEx® hanno ricevuto le certificazioni internazionali e sono stati testati nel Test

Anno XXVI - n.3
Maggio - Giugno 2015

il Chimico Italiano

Periodico di informazione dei Chimici Italiani

IN EVIDENZA

Il Chimico e il mare
Elio Calabrese
VIII

Le nuove frontiere della lotta al cancro
Luigi Campanella
XIII

E inoltre

II **L'EDITORIALE DI A. ZINGALES**
La Chimica sotto l'ombrellone

III **PRIMO PIANO**
Profondo Azzurro

V **IL PUNTO DI A. RIBEZZO**
Rispetto della terra partendo dalla tutela dell'acqua

VII **L'ESPERTO. FRANCESCO SALVO**
Tutti gli elementi per proteggere l'ambiente

X-XI **APPROFONDIMENTI: SCHIUMA DI MARE**
Le eccellenze, le criticità

XII **ATTUALITÀ**
Ecoreati, chiarezza del diritto

XV **IL VOLUME**
"Metodologie di studio"

C'è vita sotto i mari

Che la chimica sia materia in grado di favorire la tutela dell'ambiente è per fortuna concetto assimilato, ormai da tempo. Quale ambiente tuttavia? Quello marino innanzitutto, per le numerose opere di analisi ed intervento di cui essa è capace. Se è vero che non può esistere una stagionalità dell'argomento, è però vero che, con l'avvicinarsi dell'estate, il tema si trasforma in attualità. Con questo numero, allora, si coglie un'occasione: quella di illustrare e spiegare come la chimica e i suoi professionisti possano contribuire ad offrire ai cittadini maggiore sicurezza indagando le acque dei mari, dei fiumi dei laghi, consentendo agli operatori di intervenire, facendo anche prevenzione; e di certo, se la chimica dà una mano all'estate, saranno poi tutte le altre stagioni a beneficiarne.

Buone letture

di ARMANDO**ZINGALES**

La chimica sotto l'ombrellone

A stabilire se le acque sono salubri o, al contrario, se esse rappresentino un motivo di preoccupazione per la loro scarsa quando non inesistente salute, sono i professionisti di questa materia. Ed è naturale, per il tipo di attività svolte, che si sentano investiti di un ruolo attivo nella salvaguardia dell'ecosistema che fa da contorno ai mari e ai fiumi

Basta regalarsi qualche ora di riposo e godersi, se possibile, il panorama attorno, decidere di armare un amo e lanciare la canna nelle acque davanti a noi. Basta questo, basta scegliere di andarsene a pesca in una tranquilla giornata di sole per capire come la chimica svolga un ruolo determinante nella cura del mare, dei laghi o dei fiumi. Non c'è molto da discutere su questo, invero, perché a stabilire se le acque sono sane, vale a dire pulite, salubri, capaci di rappresentare l'habitat migliore possibile per la flora e la fauna che ci vive, per l'uomo che ci si "ammolla a bagnomaria" o va a farsi una nuotata; o al contrario, se esse rappresentino un motivo di preoccupazione per la loro scarsa quando non inesistente salute, sono proprio i chimici, certo insieme anche ad altre categorie. Grazie al lavoro cristallino, è il caso di dirlo, paziente e competente di analisi delle acque (basti pensare al ruolo svolto dalla categoria nelle Arpa regionali, ad esempio). Ma parlare solo di esame delle acque sarebbe riduttivo per i nostri professionisti che non possono essere ritenuti semplicemente figure cui affidarsi per delle valutazioni di carattere tecnico, essendo, piuttosto, soggetti in grado di offrire - in un'ottica purtroppo ancora troppo sottovalutata di sussidiarietà - pareri, consulenze generali e complessive, collaborando con le istituzioni nella definizione delle più diverse strategie culturali e legislative che si è chiamati a disegnare per la tutela dei mari e delle acque in generale. Il caso del conferimento delle Bandiere Blu alle località virtuose è perfettamente sincronizzato con quanto appena affermato, se è vero che i vari criteri con cui viene concesso il riconoscimento circoscrivono un territorio ben più ampio del controllo delle sole acquee ma riguardano anche altri parametri come l'inquinamento ambientale. Ed è naturale che i chimici si sentano investiti di queste responsabilità e di un ruolo attivo nella salvaguardia dell'ecosistema che fa da contorno alle acque. Un ruolo che, seppure siamo già chiamati ad esercitare, potremmo svolgere in modo ancora più proficuo. Temi come questo si manifestano soprattutto in estate ed è per questo che abbiamo voluto dedicare ora un numero alla nostra signora della chimica nella sua versione "in due pezzi" (ma anche in costume intero va bene), valorizzando le attività della nostra professione a tutela della salute nei luoghi preferiti dei nostri concittadini, spiaggia, mare e tintarelle. A proposito, impegnati nella cosmesi, siamo pronti anche a difendervi (e difenderci) dal sole. Abbronzarci, non bruciarsi, come invoca disperatamente ogni giugno la nostra pelle, e il nostro corpo.

di ANDREA**ZACCARELLI** e FABRIZIO**BALEANI**

Profondo Azzurro

Le acque europee e la sicurezza garantita dai professionisti della tutela ambientale

L'estate è alle porte e, a quanto sembra, i bagnanti europei possono dormire sonni tranquilli. Non esistono agenti inquinanti così pericolosi da sfuggire alla preziosa vigilanza delle competenze incaricate di proteggere le vacanze serene di masse di turisti desiderose d'un mare limpido. Anche attraverso l'opera di monitoraggio di uomini di scienza impegnati nell'analisi di siti specifici e preoccupati di stilare dettagliati report e provvidenziali giudizi di balneazione, la qualità delle acque che circondano il Vecchio Continente, che può contare su un sistema di gestione e controllo all'avanguardia, risulta eccellente. Cipro, Malta e Lussemburgo sono i paesi che si aggiudicano, ex aequo, la vetta nella classifica delle coste più incontaminate, seguite, a ruota, da Grecia (97%), Croazia (94%) e Germania (90%). Nell'intera Europa sono meno del 2% le zone marittime che non hanno rispettato gli standard minimi previsti. Secondo una relazione dell'Agenzia Europea dell'Ambiente che confronta la qualità delle acque di balneazione raccolte in più di 21000 siti interessati. Karmenu Vella, Commissario per l'ambiente, gli affari marittimi e la pesca, ha dichiarato:"Capita a tutti di fare i turisti e trascorrere un po' di tempo sulla spiaggia. È evidente che la sicurezza e la pulizia delle acque di balneazione sono importanti per la salute. Le acque di balneazione continuano a migliorare e questa è un'ottima notizia, per la quale occorre ringraziare le autorità europee e tutti i professionisti che dedicano la loro vita a vegliare sulla sicurezza altrui, come biologi, chimici e i tecnici dotati di saperi specialistici.

> "Capita a tutti di fare i turisti e trascorrere un po' di tempo sulla spiaggia. È evidente che la sicurezza e la pulizia delle acque di balneazione sono importanti per la salute" Karmenu Vella, Commissario per l'ambiente, gli affari marittimi e la pesca"

Hans Bruyninckx, direttore esecutivo dell'AEA, ha dichiarato: "Sono lieto di constatare che la qualità delle acque di balneazione in Europa è sistematicamente ottima. Oltre il 95% delle zone di balneazione soddisfa i requisiti minimi e l'83% ha raggiunto un livello ancor più rigoroso. Tra le zone da bollino nero si ricordano la Francia (105 zone di balneazione, 3%), da quest'anno anche l'Italia e la Spagna (67 zone di balneazione, 3%). In generale, le spiagge costiere raggiungono ottimi risultati, con quasi il 97% delle zone dell'UE che rispetta gli standard minimi e oltre l'85% classificato come di assoluto valore. In Lussemburgo e in Bulgaria tutte le zone di balneazione interne sono state giudicate d'ottima qualità, mentre, in Danimarca, il 95% delle acque di balneazione lacustri rispetta perfettamente i parametri. La Germania ha raggiunto il livello eccellente nel 92% dei quasi 2.000 siti di balneazione interna. Le autorità locali, coadiuvate da specialisti, avario titolo, della tutela ambientale, raccolgono alcuni campioni di acqua presso zone di balneazione selezionate durante la stagione. I campioni sono poi analizzati in base alle percentuali di due

"Sono lieto di constatare che la qualità delle acque di balneazione in Europa è sistematicamente ottima. Oltre il 95% delle zone di balneazione soddisfa i requisiti minimi e l'83% ha raggiunto un livello ancor più rigoroso" Hans Bruyninckx, direttore esecutivo dell'AEA"

tipi di batteri la cui presenza è indice di inquinamento da acque di scolo o da liquami di allevamento. Le acque inquinate possono essere dannose per la salute umana, causando problemi di stomaco e diarrea se ingerite. A seconda dei livelli di batteri rilevati, alle tipologie d'acqua viene assegnato uno specifico grado di valore. L'AEA elabora la relazione annuale in base ai dati della precedente stagione balneare. È dunque l'attività di vigilanza costante ad assicurare al blu che illumina le nostre stagioni assolate, oltre all'intensità, anche la necessaria tutela.

Bandiere blu. Liguria, "regina" della prossima estate

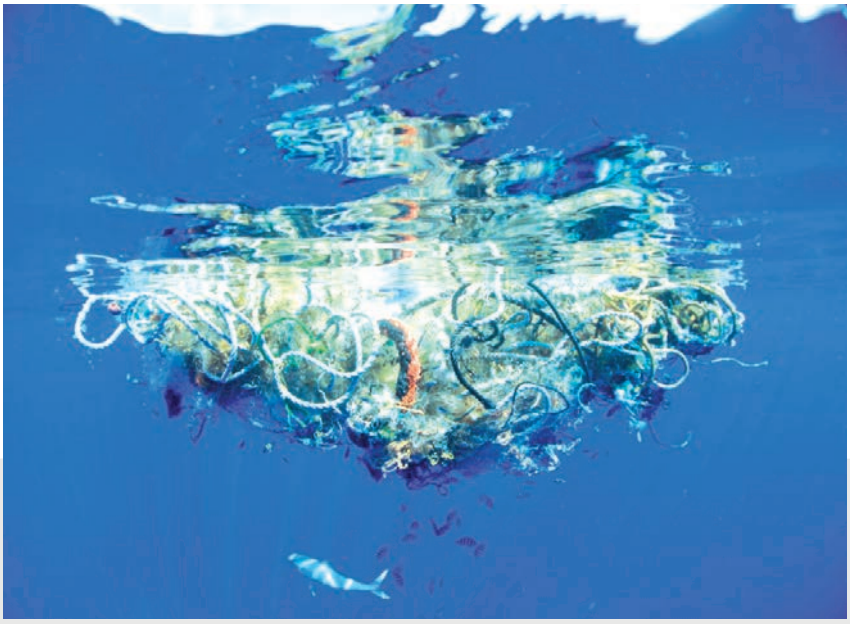
Si affacciano nel Mar Ligure la maggior parte di Bandiere Blu concentrate in una regione: saranno 23 quelle che sventoleranno infatti in Liguria. Sul podio la Toscana con 18 località e le Marche con 17. Quarta la Campania con 14 bandiere, quinta la Puglia che arriva ad 11. In tutto nel nostro Paese potranno fregiarsi delle Bandiere Blu 2015 - il riconoscimento assegnato dalla Fee (Foundation for environmental education) - 280 spiagge al top per «l'eccellente» qualità delle acque (il 7% del totale di quelle premiate a livello internazionale) ma anche per altre qualità `green´, distribuite in 147 comuni rivieraschi. In crescita le Bandiere Blu rispetto all'anno scorso. Ci sono sette comuni in più. La conquistano: Capaccio (Campania); Terracina (Lazio); Borghetto S.Spirito, Taggia, Santa Margherita Ligure (Liguria); Cannobio (Piemonte); Castellaneta (Puglia), Castelsardo, Sorso (Sardegna), Tusa (Sicilia), Rosolina (Veneto).

di ANTONIO**RIBEZZO**

Rispetto della terra partendo dalla tutela dell'acqua

La tutela dell'acqua rappresenta indubbiamente una delle priorità del nostro Paese.
Ma in un contesto di evidente ed accresciuta sensibilità della popolazione, gli strumenti legislativi appaiono talvolta confusi e poco coordinati tra di loro.
Ricordiamo che l'Italia è tra i paesi più ricchi d'acqua d'Europa con 69 laghi naturali di più di mezzo km^2 di superficie ed oltre 400 di dimensioni più piccole. Sono poi presenti 234 fiumi e centina di bacini idrici artificiali importanti.
Oltre ad alimentare fiumi e laghi, parte dell'acqua che precipita sulla superficie terrestre penetra nel sottosuolo, dove scorre anche per decenni, purificandosi e arricchendosi di sostanze preziose rilasciate dalle rocce. Nascono le acque minerali, patrimonio naturale inestimabile nel quale l'Italia ancora una volta vanta un grande primato. Basti infatti ricordare che nella nostra penisola sono presenti circa 431 sorgenti di acque minerali differenti, ciascuna caratterizzata da una propria identità, conferita dal territorio d'origine, e caratterizzate per la vendita da apposite analisi chimico-fisiche.
Ma se il territorio non viene preservato, tutelato e controllato, questo grande patrimonio viene ad essere intaccato.
Per inquinamento dell'acqua si intende qualsiasi cambiamento chimico, fisico o biologico nella qualità dell'acqua che abbia un effetto nocivo su chiunque la beva o la usi o viva in essa. E ciò perché l'inquinamento può avere delle conseguenze dannose sulla salute. Tale inquinamento dell'acqua può essere causato dalle più svariate attività umane; fabbriche, stabilimenti di trattamento delle acque reflue, miniere sotterranee, pozzi petroliferi, serbatoi per olio ed agricoltura, scaricano sostanze inquinanti in punti specifici all'interno di condutture o fognature o nell'acqua di superficie.
Vi sono poi anche cause inquinanti che non hanno un singolo luogo di scarico: alcuni esempi possono essere i depositi acidi provenienti dall'aria, dal traffico, le sostanze inquinanti sparse nei fiumi o quelle che entrano nell'acqua attraverso le falde freatiche.
V'è anche da considerare l'influenza degli scarichi in mare di acque usate per pulire i serbatoi delle petroliere e lo stesso grezzo fuoriuscito da petroliere danneggiate o naufragate; questi rappresentano le principali cause dell'inquinamento da idrocarburi. Vi è poi il deliberato rilascio di piccole quantità di derivati del petrolio da navi di vario tipo e le perdite dello stesso che si verificano nel corso delle operazioni di trivellazione presso le piattaforme petrolifere marine. Viene calcolato che per ogni mi-

lione di tonnellate di petrolio trasportate via mare, una tonnellata vada dispersa a causa di riversamenti di varia natura.
Ciò implica un grave inquinamento poiché il greggio forma sulle acque una pellicola impermeabile che impedisce lo scambio di ossigeno tra atmosfera e acqua; ed è a causa di ciò che gli animali marini restano invischiati spesso con conseguenze letali. Un' altra causa di inquinamento è dovuto alle fenomeno delle piogge acide; ciò è dovuto alla contaminazione dell'acqua piovana da parte delle sostanze tossiche presenti nell'atmosfera (anidride carbonica, anidride solforosa, biossido di azoto, acido cloridrico, ecc..). L'effetto prodotto è devastante su laghi, fiumi e flora in generale, che possono manifestare una riduzione dell'attività di fotosintesi sino ad interessare il patrimonio monumentale ed abitativo, soggetto ad un più rapido deterioramento.
E poiché la pioggia percorre grandi distanze viaggiando con le nubi, quello delle piogge acide è un problema globale. Se poi si considera che qualsiasi paese fornito di centrali elettriche o di un numero elevato di veicoli su strada contribuisce alla produzione dei gas che provocano le piogge acide, risulta evidente la dimensione mondiale del fenomeno. Le principali sostanze accusate di provocare precipitazioni acide sono l'anidride solforosa e gli ossidi di azoto: la prima emessa soprattutto da impianti industriali, aerei e in tutti i casi in cui si abbia combustione di carbone e di derivati del petrolio; i secondi legati al funzionamento dei motori degli autoveicoli e, in minor misura, alla combustione del metano. Dall'anidride solforosa si giunge, nell'atmosfera, all'acido solforico, dagli ossidi di azoto a quello nitrico; si tratta di acidi "forti" e aggressivi, in grado di provocare danni gravi ai monumenti di pietra calcarea (che l'acido solforico trasforma in gesso) come pure alla flora e, indirettamente, alla fauna (a seguito del danneggiamento di determinati habitat, in particolare di boschi e di laghi).
A dimostrazione di quanto si diceva prima circa l'ampiezza globale del problema, la caduta di piogge acide, come la presenza di nevi e di nebbie acide, sono state rilevate e nel mondo industrializzato ma anche in quei Paesi dove l'intervento dell'uomo, per la modesta densità abitativa e la scarsità di impianti inquinanti e di traffico veicolare, è ancora assai modesta. Ciò avviene per il semplice motivo che alcuni gas acidificanti possono compiere tragitti lunghissimi e ricadere lontano dalle fonti di emissione.
Non v'è chi non veda come la tutela dell'acqua rappresenti indubbiamente una delle priorità. Come detto, gli strumenti legislativi appaiono talvolta confusi e poco coordinati tra di loro.
Recentemente (decreto n.39/2015 del Ministero dell'Ambiente e della tutela del territorio) si è intervenuto con un ulteriore regolamento recante i criteri per la definizione del costo ambientale e del costo della risorsa per i vari settori d'impiego dell'acqua.
Ma in un contesto di evidente accresciuta sensibilità dobbiamo ricordare l'art.22 della "dichiarazione Universale dei Diritti umani" che fa riferimento alla "sicurezza sociale" degli individui.
Tale riferimento ha trovato una prima compiuta elaborazione nel Patto internazionale relativo ai diritti sociali, economici e culturali del 1966. Il Patto, innovativo anche per molti altri aspetti, istituisce un fondamentale legame tra i diritti umani (primo fra tutti il diritto alla vita) e la qualità dell'ambiente, impegnando gli Stati contraenti a proteggere il diritto alla salute di ciascuno attraverso "il miglioramento di tutti gli aspetti dell'igiene dell'ambiente di vita" (art. 12).
La connessione tra eco-sistema ed essere umano, in forza della quale la qualità dell'ambiente, e delle risorse naturali che esso offre, è condizione di esistenza (e dunque di sopravvivenza) della specie umana, è stata una relazione per lungo tempo rimossa e che soltanto negli ultimi decenni del secolo scorso è stata oggetto di una rinnovata riflessione politica e giuridica. In base a ciò, nessuno si può appropriare delle cose comuni ma ognuno può goderne in misura tale che non venga compromessa la loro disponibilità e l'analogo diritto di altri a goderne.
Ciò vale per beni molto diversi tra loro, come l'acqua, l'aria, l'atmosfera, il patrimonio ambientale e biologico, nonché i beni cosiddetti immateriali generati dalla ricerca intellettuale e scientifica, come i farmaci essenziali e i prodotti di interesse culturale eccezionale.
Occorre proteggere i beni comuni, prima tra tutti l'acqua, risorsa naturale necessaria per la vita di ognuno, cioè quei beni dal cui godimento nessuno può essere escluso, significa, infatti, difendere e promuovere l'uguaglianza tra gli esseri umani, in dignità e diritti, salvaguardando anche le condizioni ambientali in cui essi vivono e costruiscono le loro relazioni sociali. La scarsità di una delle risorse certamente più vitali per la nostra esistenza, dovrebbe motivare la qualificazione giuridica dell'acqua come bene comune, ma che sia anche promossa la predisposizione di strumenti idonei alla salvaguardia della risorsa poiché il rispetto della terra e del mare, parte proprio dalla tutela dell'acqua.



Tutti gli elementi per proteggere l'ambiente

Come la scienza che fu di Pasteur riesce a tutelare coste, balneazione e paesaggi marittimi? Risponde il Consigliere del Cnc Francesco Salvo

Qual è il ruolo dei professionisti della chimica nell'ambito della tutela marina?
Il professionista chimico ha da sempre rivolto una speciale attenzione all'ambiente marino, inteso come risorsa considerevole soprattutto per un paese come l'Italia con oltre 8.000 chilometri di coste ed una vocazione marittima che interessa l'intera struttura socio-economica nazionale. L'approccio del chimico, si avvale delle esperienze delle varie specializzazioni della chimica tradizionale che gli consentono di indagare sui fenomeni sia naturali che indotti dalle attività umane.

"La protezione del mare richiede una conoscenza approfondita dal punto di vista chimico, dell'ambiente marino e di cosa sia opportuno fare per migliorarlo"

Da segnalare l'importante funzione svolta dal "Consulente Chimico di Porto" negli accertamenti di valutazione dei rischi connessi, nell'industria cantieristica navale e in quella dei trasporti marittimi di merci pericolose oppure durante le operazioni di disinquinamento, lavaggio o di bonifica.

Quali sono le attività portate avanti, anche in tema di prevenzione?
Il Chimico è un professionista che opera, in particolare, nei reparti di produzione industriale. Oltre ad intervenire nelle varie fasi del processo produttivo, predispone le procedure applicative per un corretto smaltimento delle sostanze nel rispetto della normativa, dell'ambiente e quindi del mare e dei corpi idrici in generale.
Il Ministero dell'Ambiente e della tutela del Territorio, da circa dieci anni svolge il "Servizio Difesa Mare", un'attività di monitoraggio delle acque e dell'ambiente marino-costiero, che, oltre ad essere finalizzata alla conoscenza e tutela del mare e degli ecosistemi marini, ricerca cause di eventuali situazioni di degrado, elabora piani di prevenzione e lotta all'inquinamento, avvalendosi del supporto delle Agenzie Regionali per la protezione dell'Ambiente, delle Università e di Enti pubblici di ricerca, dove la competenza professionale del chimico è fondamentale.

Esiste un ambito di ricerca su questo tema e quali sono le nuove frontiere?
La protezione del mare richiede una conoscenza approfondita dal punto di vista chimico, dell'ambiente marino e di cosa è opportuno fare per migliorarlo: le attività tecnico-scientifiche e di monitoraggio dei parametri anche con l'utilizzo di satelliti, sono essenziali per approfondire e sviluppare capacità predittive sugli effetti dei fenomeni di interazione tra questo sistema ambientale e le immissioni di inquinanti che derivano da fonti primarie e secondarie. In mare finiscono le ripercussioni di tutte le nostre azioni sulla terra; l'intera umanità ha interesse a controllare affinché sia trattato in modo che non vengano alterate le sue caratteristiche e le sue risorse; quasi un quarto della CO^2 immessa nell'atmosfera è assorbita dagli oceani con conseguente aumento della acidità e della temperatura dell'acqua, pertanto in questo ambito, l'attività di ricerca sia nazionale che internazionale, è abbastanza intensa.

"L'attenzione dei ricercatori è rivolta, tra l'altro, all'individuazione di nuovi materiali ecosostenibili"

L'attenzione dei ricercatori è rivolta, tra l'altro, alla individuazione di nuovi materiali ecosostenibili per la realizzazione di scafi e sovrastrutture; all'utilizzo di vernici nanotecnologiche da applicare, ad esempio, sulla superficie degli scafi per ridurre l'attrito in mare e contro le incrostazione (antifouling ecocompatibili) che potrebbero portare, in breve tempo, a una riduzione di antivegetativi a base di composti del rame.

Il chimico e il mare

L'importanza dei professionisti della tutela ambientale e della scienza degli elementi raccontata da Elio Calabrese ex Responsabile della rete Laboratori dell'Arpa pugliese

Quali sono le competenze delle Agenzie regionali per la protezione ambientale?
Le Agenzie Regionali e Provinciali per la protezione dell'Ambiente (ARPA ed APPA) svolgono le attività tecnico-scientifiche a supporto dei compiti istituzionali di Stato, Regione e Comuni in materia ambientale. Le ARPA ed APPA svolgono un ruolo di primo piano (talvolta esclusivo) nel monitoraggio delle acque. Le stesse Agenzie hanno, nella loro mission, la tutela dell'ambiente idrico, ed in particolare quello marino e costiero. In particolare, esse offrono supporto tecnico alla Regione per l'individuazione, la delimitazione e la classificazione delle aree di balneazione, effettuano ogni anno il monitoraggio delle acque di balneazione, garantendo il campionamento e l'esecuzione delle analisi, al fine di verificare il rispetto dei limiti previsti dalla normativa e quindi l'idoneità alla balneazione;trasmettono i dati relativi al monitoraggio al Ministero, garantendone gli standard e i requisiti necessari all'implementazione della rete dati e all'elaborazione della reportistica nazionale ed europea sulla balneazione. In caso di superamento dei limiti di legge le strutture danno immediata comunicazione ai Comuni interessati affinchè questi adottino i divieti temporanei di balneazione. Contemporaneamente le agenzie predispongono i campionamenti suppletivi finalizzati alla revoca del divieto. Nei mesi più caldi effettuano il monitoraggio dell'alga tossica Ostreopsis Ovata, nei punti di campionamento individuati in collaborazione con la Regione ed elaborano un report annuale con il quale si sintetizza l'attività svolta e l'andamento della stagione. Infine, adottano varie forme di comunicazione per rendere pubblici i risultati del monitoraggio e fornire informazioni sui fenomeni di inquinamento temporaneo.

Si è mai occupato di questo argomento e in che ruolo?
Il tema della tutela dei corpi idrici è stato forse il principale della mia lunga carriera iniziata a 26 anni, al Laboratorio Provinciale di Igiene e Profilassi di Lecce, poi divenuto Presidio Multizonale di Prevenzione, alle dipendenze della ASL di riferimento. In particolare, negli ultimi vent'anni della mia carriera sono stato Direttore di vari Dipartimenti Provinciali (Brindisi, Lecce e Taranto), ricoprendo, contemporaneamente, il ruolo di Responsabile della Qualità e di Responsabile della Rete Laboratori di ARPA Puglia, in collaborazione con il Direttore Generale. Dunque ho dedicato buona parte della mia professione alla tutela del mare.

Si può dire che il contributo dei chimici sia indispensabile per la protezione e la tutela del mare?
I Chimici svolgono un ruolo centrale per la protezione e la tutela del mare, sia che siano dipendenti di un'Agenzia di Protezione Ambientale o di altra Amministrazione con mansioni di monitoraggio, vigilanza e controllo, sia quando si occupino di trattamento di acque reflue di tipo civile o industriale. Le attività di protezione e tutela del mare, infatti, richiedono un'approfondita conoscenza di tutti i processi che possono avere un impatto sulla qualità delle acque, delle tecniche di depurazione e delle attività laboratoristiche da svolgersi a supporto di tali processi. Inoltre, tutta l'attuale normativa nel campo della tutela delle acque, prevede il coinvolgimento dei Chimici, in stretta collaborazione con altre professionalità per la valutazione dello stato di qualità delle acque marine. In particolare essi hanno il compito di valutare lo stato "chimico" delle acque, per esempio con l'analisi della concentrazione dei nutrienti (composti dell'azoto e del fosforo) e degli inquinanti inorganici ed organici tra quelli previsti dalla già citata normativa di settore.

Saprebbe indicarci un caso concreto in cui le acque sono state più sicure grazie a uno scienziato che si è occupato di difenderle?
Un esempio può essere certamente lo scienziato svizzero Richard Arthur Vollenweider (1922-2007), che ha studiato nel dettaglio il fenomeno dell'eutrofizzazione delle acque. A tutt'oggi, gran parte dei valori soglia e degli indici utilizzati per valutare lo stato trofico delle acque derivano da suoi studi, e hanno consentito in molti casi di attuare adeguate misure finalizzate alla tutela dei corpi idrici. Mi piace, inoltre citare un esempio meno famoso in cui la scienza si occupa di rendere più sicure le acque di mare, come Giulia Zannier, laureata in Matematica e Dottore di Ricerca in Fluidodinamica ambientale, la quale, occupandosi di modellistica marina ha studiato il modo di applicare un modello matematico per ridurre l'impatto ambientale della macchia oleosa, in particolare nei casi di sversamenti di petrolio in mare.

ARPA
Agenzia regionale per la protezione ambientale

Le principali funzioni attribuite alle ARPA possono essere così riassunte:
- controllo di fonti e di fattori di inquinamento dell'aria, dell'acqua, del suolo, acustico ed elettromagnetico;
- monitoraggio delle diverse componenti ambientali: clima, qualità dell'aria, delle acque, caratterizzazione del suolo, livello sonoro dell'ambiente;
- controllo e vigilanza del rispetto della normativa vigente e delle prescrizioni contenute nei provvedimenti emanati dalle Autorità competenti in materie ambientali;
- supporto tecnico-scientifico, strumentale ed analitico agli Enti titolari con funzioni di programmazione e amministrazione attiva in campo ambientale (Regioni, Provincie e Comuni);
- sviluppo di un sistema informativo ambientale che sia di supporto agli Enti istituzionali e a disposizione delle organizzazioni sociali interessate.

Accanto alle funzioni tradizionali di "controllo e vigilanza", la legge 61/1994 affida al "sistema delle agenzie ambientali" nuovi compiti di monitoraggio, elaborazione e diffusione dei dati ambientali nonché l'elaborazione di proposte tecniche: limiti di accettabilità, standards, tecnologie ecologicamente compatibili, verifica dell'efficacia "tecnica" delle normative ambientali, Le ARPA e i Dipartimenti di Prevenzione delle ASL esercitano in maniera coordinata ed integrata le funzioni di controllo ambientale e di prevenzione collettiva che rivestono valenza ambientale e sanitaria.

Le cure nascoste tra le onde

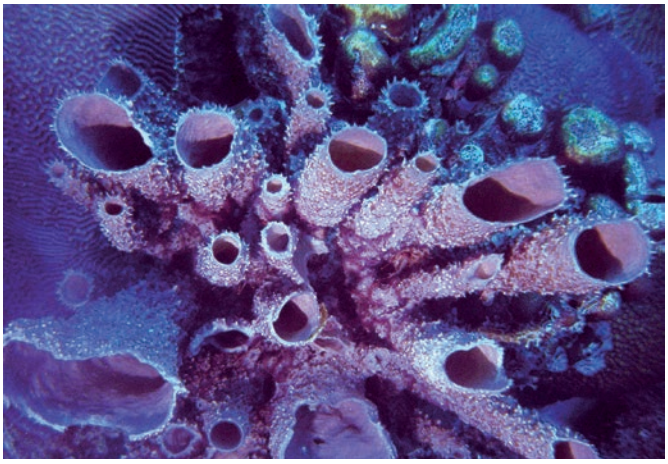
Adele Cutignano, del Cnr di Napoli, presenta gli importanti studi per ottenere nuovi farmaci ricavati dall'ambiente marino

Com'è nata la ricerca sull'utilizzo farmaceutico della flora e della fauna marina? E quali sono i suoi aspetti determinanti?
Lo studio dei prodotti naturali marini è molto più recente rispetto a quelli di origine terrestre. È solo negli ultimi 40 anni, infatti, che l'attenzione è stata rivolta all'esplorazione del mondo marino sommerso, per lungo tempo difficilmente accessibile, portando alla scoperta di una diversità chimica e biologica che non ha controparte nel mondo terrestre. In relazione a tale confronto, infatti, il mare ha probabilmente un numero di specie minore, tuttavia ospita un maggior numero di gruppi tassonomici. Questo aspetto, associato alla peculiarità dei processi biochimici marini, determina una maggiore disponibilità di prodotti strutturalmente diversi. Oltre 20000 molecole sono state già descritte dalle più diverse fonti, comprendenti alghe, invertebrati quali spugne, tunicati, cnidari, molluschi, briozoi ma anche microorganismi quali batteri e funghi ed il numero è destinato ad aumentare sensibilmente nei prossimi anni. Una tale diversità chimica ha comprensibilmente stimolato l'interesse di programmi di screening farmacologici portando già ad alcune storie di successo.

Quali farmaci o cure "si nascondono" in fondo al mare e quali patologie consentono di debellare?
Ad oggi sono stati approvati dalla FDA/EU 7 farmaci contenenti prodotti naturali marini oppure molecole ad essi ispirate, mentre altri 11 prodotti sono in fase clinica avanzata I-III. Si tratta prevalentemente di farmaci per la terapia anticancro, ma anche antivirale, antidolorifica e per la cura dell'iperlipemia. È importante sottolineare che il processo che porta all'approvazione di una molecola come farmaco dal momento della scoperta è molto lungo e può richiedere 10-15 anni. Nel periodo 1998-2008 gli studi preclinici hanno in-

Il viaggio di Goletta Verde

I prelievi e le analisi del laboratorio laboratorio mobile di Legambiente, composto, in prevalenza, da biologi e chimici, offrono dati allarmanti. I parametri indagati sono microbiologici (enterococchi intestinali, escherichia coli) e vengono determinati come "inquinati" i risultati che superano i valori limite previsti dalla normativa sulle acque di balneazione vigente in Italia (Dlgs 116/2008 e decreto attuativo del 30 marzo 2010) e "fortemente inquinati" quelli che superano più del doppio tali valori."Quando quei batteri si trovano nell'acqua – precisa Carpentieri – significa che c'è un inquinamento di tipo biologico causato da insufficiente depurazione". L'obiettivo, d'altronde, è proprio questo, andare a scovare situazioni critiche: "Difficilmente andiamo a campionare tratti di mare che non sono interessati da scarichi, foci di fiumi ed altro. Su segnalazione dei cittadini e con l'aiuto dei nostri circoli locali andiamo a campionare siti che sono interessati da canali e fiumi", cercando di informare, con i nostri esperti, sullo stato della salute di un bene comune da proteggere: il mare.



teressato a livello mondiale quasi 600 prodotti naturali marini ad attività citotossica insieme ad un altrettanto elevato numero di molecole che hanno mostrato altre attività farmacologiche (antibatterica, antifungina, antiinfiammatoria, antivirale, per citarne alcune) con azione sul sistema cardiovascolare, endocrino, immunitario e nervoso. Per comprendere le potenzialità delle risorse marine, basti pensare che in uno screening preclinico di citotossicità al National Cancer Institute circa l'1% dei campioni marini testati ha mostrato potenziale antitumorale contro lo 0,1% dei campioni terrestri.

La sua formazione è nell'ambito della chimica. Come pensa che la scienza che lei ha scelto possa incidere nella tutela dell'ambiente e del mare?
In diversi modi. Senza dubbio la scoperta di nuove molecole dal mare pone il problema dell'approvvigionamento del materiale biologico da cui le molecole stesse vengono isolate. Sebbene grazie alle innovazioni tecnologiche l'identificazione di nuove molecole è oggi possibile da piccole quantità di materiale, resta la necessità di ottenere quantità adeguate di prodotto per esplorarne le proprietà biologiche. L'idea di procedere a massicce opere di raccolta di materiale biologico non solo sarebbe difficilmente perseguibile ma è addirittura preclusa dal Piano Strategico per la Biodiversità 2011-2020, che mira a tutelare la biodiversità e la funzionalità degli ecosistemi. Assumono pertanto cruciale importanza i processi di sintesi chimica o semisintesi da prodotti di fermentazione. In questo senso, molecole biosintetizzate da microorganismi coltivabili possono essere ottenute nel completo rispetto dell'ambiente e degli equilibri ecologici marini. Da alcuni anni abbiamo orientato parte della nostra attività di ricerca sulle microalghe marine, organismi unicellulari vegetali comprendenti diatomee e dinoflagellati. Ricerche condotte di recente hanno già portato al deposito di un brevetto internazionale relativo all'utilizzo di molecole sintetiche di ispirazione naturale ad azione adiuvante per l'utilizzo in vaccini. Importante è, inoltre, il monitoraggio delle tossine microalgali, responsabili di effetti negativi sulla salute umana e sull'ambiente marino o ancora lo studio di fenomeni invasivi dei fondali da parte di specie aliene, con conseguente modifica degli habitat marini. A tal proposito, con il dr. Ernesto Mollo dell'ICB e un gruppo di ricercatori dell'Università del Salento stiamo studiando gli effetti sul sarago (Diplodus sargus), specie endemica del Mediterraneo, dell'alga invasiva Caulerpa racemosa di cui il sarago si nutre, accumulandone il metabolita principale, l'alcaloide caulerpina. I livelli di caulerpina nei tessuti del pesce sono relazionabili ad alterazioni cellulari e fisiologiche con possibili effetti negativi sulla riproduzione della specie ittica e conseguenze sia sul piano ecologico che economico.

Calabria, un primato al contrario

Dai controlli sull'inquinamento del mare, è emersa una situazione grave che riguarda la Calabria e in particolare la provincia di Vibo Valentia, la peggiore in tutta la penisola per qualità della balneazione marittima. Del resto i problemi del luogo, in questo senso, sono atavici. Il servizio di depurazione copre solo il 40% della popolazione, i reflui del 60% degli abitanti scorrono a mare o in fossi e torrenti, su 50 comuni della provincia ben 17 non sarebbero dotati di impianti e gran parte dei tronchi fognari scaricherebbero le proprie acque, senza alcun tipo di trattamento, nei corsi torrentizi che arrivano al Tirreno.

di SERGIO**SINIGALLIA**

Ecoreati, chiarezza del diritto

Approvata la legge sono arrivate le reazioni. Moderatamente positive quelle dei chimici: "Il legislatore ha scelto di incentivare l'attività di bonifica che troppo spesso ha finito per gravare sull'intero sistema Paese" ha spiegato il Presidente Zingales

La questione ecoreati è da tempo al centro dell'attenzione dell'opinione pubblica. Spesso le cronache ci propongono vicende dove l'inquinamento di interi territori emerge in modo drammatico. Responsabilità legate al passato e ad una scarsa attenzione e sensibilità su questo fronte si intrecciano anche con gli interessi enormi della malavita organizzata. Recentemente è stata varata una nuova legge in materia che ha sollevato anche le immancabili polemiche, seppur in un contesto di valutazioni favorevole. Tra questi quello del Consiglio Nazionale dei Chimici. Il Presidente Zingales ha sottolineato come il legislatore ha scelto di incentivare l'attività di bonifica che "troppo spesso ha finito per gravare sull'intero sistema Paese". Giudizio positivo anche sulla definizione di disastro ambientale, che è stato, appunto, al centro di un vivace dibattito. Ma più che provvedimenti di stampo repressivo è essenziale che ci si doti di strumenti agevoli, normative semplici e chiare, per affermare non solo una certezza del diritto ma anche una chiarezza del diritto.

Il nostro è un Paese dove notoriamente una giungla di norme, leggi e leggine rende complicata l'applicazione delle norme. Ma al di là dell'aspetto giuridico c'è da tenere conto di "un passato che non passa" per citare Furet. Cioè ci portiamo ancora in eredità una storia industriale di decenni quando la sensibilità ambientale era nulla o comunque alquanto scarsa. Naturalmente il tutto va inserito in un contesto storico in cui la priorità era far crescere il Paese dopo il disastro bellico. Ma ora lo scenario è completamente mutato. Si tratta quindi di dare una svolta. Bisogna abbinare ad una legislazione efficace e di facile applicazione, un forte cambiamento culturale, che deve coinvolgere mondo dell'impresa e del lavoro, società civile per favorire la fondamentale bonifica dei nostri territori.
"Una delle grandi opere di cui l'Italia ha bisogno per rilanciare sviluppo e benessere. Noi come chimici, continueremo a offrire il loro contributo di esperienza e conoscenza della materia", ha concluso Zingales.

"Più che provvedimenti di stampo repressivo è essenziale che ci si doti di strumenti agevoli, normative semplici e chiare, per affermare non solo una certezza del diritto ma anche una chiarezza del diritto"

"Bisogna abbinare ad una legislazione efficace e di facile applicazione, un forte cambiamento culturale per favorire la fondamentale bonifica dei nostri territori"

di LUIGI**CAMPANELLA**

Le nuove frontiere della lotta al cancro

Dai primi studi sulle cellule all'apporto delle nuove tecnologia, la battaglia della scienza contro i tumori coinvolge anche la chimica.

La crescente diffusione del cancro obbliga a guardare con sempre maggiore attenzione alla prevenzione come strategia efficace per contrastare questa malattia. La chimica può giocare un ruolo importante e sempre più significativo. C'è da augurarsi che la lotta a una piaga simile non trovi resistenze e incertezze. Nel 1926 Otto Warburg, in un lavoro scientifico pubblicato a Londra, riportò un interessante dato emerso dalle sue ricerche. Secondo quest'ultimo, le cellule tumorali hanno un diverso comportamento rispetto a quelle sane per un'alterazione metabolica, della glicolisi. Si tratta del processo con il quale le cellule utilizzano il glucosio come fonte di energia metabolizzandolo a piruvato che nelle cellule sane viene per la maggior parte convogliato all'interno dei mitocondri per essere ossidato nel ciclo di Krebs e produrre adenosinatrifosfato e soddisfare la richiesta energetica delle cellule. Nel caso delle cellule tumorali avviene invece che la maggior parte del piruvato è dirottato e produce lattato attraverso l'azione dell'enzima lattato deidrogenasi.Il lattato può essere anche prodotto dalle cellule normali, ma solo in condizioni anaerobiche, non richieste invece nel caso delle cellule tumorali capaci di produrre questa specie anche in condizioni aerobiche (eccesso di O2) con un rendimento che arriva ad essere oltre dieci volte superiore a quelle delle cellule sane. Lo sviluppo della sensoristica è processo ormai ben vivo ed attivo di alcuni decenni ed ha trovato larghe applicazioni in chimica ambientale, nella

La studiosa Silvia Giordani ha intuito le potenzialità delle nanocipolle (nanoparticelle sferiche fatte da vari strati concentrici di atomi di carbonio, conosciute anche come fullereni multistrato) a scopi diagnostici e terapeutici

chimica biologica e nelle sue numerose applicazioni (neurobiologia, farmacologia, ingegneria tissutale...). Particolarmente interessanti si sono dimostrati i biosensori enzimatici che, basandosi su enzimi, sono caratterizzati da elevata specificità rispetto ai singoli analiti. La microscopia elettronica a scansione è una tecnica applicata allo studio dei flussi cellulari e da quanto detto prima si comprende come la sua combinazione (metodo ifenato) con i biosensori enzimatici rappresenti una grande opportunità per l'individuazione di eventuali presenze di cellule tumorali: infatti fra i biosensori enzimatici più affidabili sono da ricordare quelle per il lattato e per il glucosio i quali, sulla base di quanto sopra detto sul differente comportamento delle cellule tumorali rispetto a quelle sane, consentono di determinare, insieme nello stesso flusso cellulare, le due specie, raccogliendo la preziosa informazione dell'eventuale eccesso di lattato prodotto. Un'altra ricerca proviene dalle eccellenze scientifiche del nostro Paese. È stata messa a punto una nuova tecnica utile per la diagnosi precoce sui tumori in grado di individuare le variazioni di alcune caratteristiche delle cellule come ad esempio quella del pH acido. Utilizza la combinazione di nuovi nanomateriali (nanocipolle o fullerene multistrato) per costruire "micro-navette" in grado di navigare verso le cellule, penetrare facilmente al loro interno attraverso la membrana che le circonda, senza conseguenze tossiche per le cellule stesse e senza generare processi infiammatori nei tessuti circostanti. Il progetto interdisciplinare che ha visto coinvolti i laboratori IIT di Genova, Lecce e Milano, in collaborazione anche con il Politecnico di Milano, coniuga sintesi chimica a biologia attraverso un design molecolare innovativo e l'impiego delle nanotecnologie. Pioniera è una scienziata italiana dell'Istituto Italiano di Tecnologia (IIT), Silvia Giordani, che dirige il programma di ricerca sui nanomateriali al carbonio per applicazioni biomediche e che, nel 2009, ha intuito le potenzialità delle nanocipolle (nanoparticelle sferiche fatte da vari strati concentrici di atomi di Carbonio, conosciute anche come fullereni multistrato) come interfaccia innovativa con i sistemi biologici per scopi diagnostici e terapeutici.
In particolare le nanocipolle sono in grado di penetrare all'interno di cellule cancerose e produrre fluorescenza, facilitandone l'individuazione durante una diagnosi. Le nanocipolle possono inoltre legare molecole che sviluppano fluorescenza, illuminando la superficie della navetta e permettendo la individuazione della stessa e la localizzazione nelle cellule o nei tessuti, durante il suo viaggio. Questi nano-vettori possiedono quindi eccellenti proprietà per una facile e non invasiva diagnosi di cellule cancerose o affette da altra patologia. Nel futuro, potrebbero fungere da mezzi per la teragnostica (diagnosi e terapia simultanee) individuando la cellula malata e permettendo il rilascio mirato di farmaci al suo interno.

"Dalle eccellenze del nostro paese è stata messa a punto una nuova tecnica, utile per la diagnosi precoce"

"In grado di individuare le variazioni di alcune caratteristiche delle cellule come ad esempio quella del ph acido"

di LUIGI**CAMPANELLA**

Come apprendere, significa conoscere

La nota critica di Luigi Campanella al volume "Metodologie di studio" di Maurizio Anastasio. Il libro intende rivolgersi contemporaneamente a docenti, dirigenti, responsabili della formazione, ma anche a studenti

Chi è Maurizio Anastasio

Maurizio Anastasio si laurea in Chimica presso l'Università degli Studi di Napoli "Federico II", consegue il diploma in R&D Management presso l'Università "Luigi Bocconi" di Milano, studia inglese ad Hackensack e Londra, francese a Tolone. Dipendente in diverse multinazionali, docente di Matematica e Scienze naturali nelle scuole, allo stato attuale è estemporaneo "lettore" di chimica degli insetti, agrofarmaci, feromoni in università; si dedica inoltre alla scrittura e coltiva l'interesse per le teorie psicoanalitiche

Uno dei problemi che affligge l'uomo da sempre è come conservare il patrimonio di conoscenze che la propria esperienza e gli insegnamenti ricevuti mettono a disposizione di ognuno. Questo problema è ancora più rilevante oggi, in cui siamo continuamente bombardati da notizie e informazioni che finiscono per sovrapporsi, o peggio per contrapporsi, le più recenti temporalmente scalzando le più remote, anche se, magari, più importanti. Ecco che Maurizio Anastasio in questo suo libro affronta il nodo della metodologia di apprendimento, finalizzata alla promozione dell'informazione a livello di conoscenza.
Questo passaggio è correlato a meccanismi elaborativi, associativi e integrativi da parte di ciascuno di noi che si fondano da un lato sulla plasticità del cervello umano e dall'altro sulla capacità critica e analitica di chi riceve il messaggio. Questa metodologia deve essere supportata da alcune attività qualificanti, prima fra tutte quella dell'osservazione ed, ancor più, dell'esperienza diretta: vedere meglio di leggere, fare meglio di vedere. Soltanto così si arriva a quel processo di auto generazione della società basato sulla evoluzione del discente in docente, del recettore in trasmettitore, con il conseguente trasferimento.
Il valore dell'esperienza e della conoscenza induttiva è particolarmente esaltato nella chimica e la formazione da chimico dell'autore traspare in questo ed altri aspetti affrontati nel testo.
Il libro che intende rivolgersi a docenti, dirigenti, responsabili della formazione, ma anche a studenti, per sensibilizzarli all'aspetto metodologico consta di 5 capitoli,10 allegati, numerosi riferimenti bibliografici e un elenco di termini inglesi, usati nel testo, con le relative traduzioni. Gli allegati sono rappresentati da alcune testimonianze di soggetti diversi e di diversa cultura disciplinare proprio per dimostrare che l'unità della scienza è sì una questione squisitamente culturale, ma anche metodologica.

"La protezione del mare richiede una conoscenza approfondita dal punto di vista chimico, dell'ambiente marino e di cosa sia opportuno fare per migliorarlo

Francesco Salvo, Consigliere del CNC

"Ricerche condotte di recente hanno già portato al deposito di un brevetto internazionale relativo all'utilizzo di molecole sintetiche di ispirazione naturale ad azione adiuvante per l'utilizzo in vaccini

Adele Cutignano, Cnr di Napoli

Il presente numero è stato realizzato grazie alla disponibilità dei membri del Cnc e ai rappresentanti del mondo della chimica interpellati.

Un grazie, inoltre, a:
Adele Cutignano, Cnr di Napoli

► Arrivederci al prossimo numero

Editore
Consiglio Nazionale dei Chimici

ASSOCIATO ALL'USPI
UNIONE STAMPA PERIODICA ITALIANA

Direzione, redazione e amministrazione
P.zza S. Bernardo, 106 - 00187 Roma
Tel. 06 47883819 - Fax 06 47885904
cnc@chimici.it - www.chimici.it

Direttore responsabile
Armando Zingales

Direttore editoriale
Antonio Ribezzo

Coordinamento redazionale e grafica
Segni e Suoni

Gli articoli e le note firmate esprimono soltanto l'opinione dell'autore e non impegnano il Consiglio Nazionale dei Chimici né il Comitato di Redazione (CdR). L'accettazione per la stampa dei contributi originali di interesse scientifico e professionale nel campo della chimica è subordinata all'approvazione del CdR, previa revisione di tre Referee, scelti dal CdR tra gli esperti del settore. Quanto pubblicato nel Bollettino raccoglie gli atti ufficiali del Consiglio Nazionale dei Chimici.

Stampa
Grafica Ripoli s.n.c.

Concessionaria di Pubblicità
AGICOM srl

Autorizzazione del tribunale di Roma
n. 0032 del 18 gennaio 1990

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

Numero chiuso in redazione il 30 - 06 - 2015

Center Fike negli Stati Uniti.
Fike è l'unica organizzazione al mondo che mette alla prova i prodotti, in pratica, ed è quindi in grado di offrire garanzie di qualità e sicurezza. Nel prossimo futuro, Fike Europe lancerà altri cinque prodotti appositamente studiati per garantire una maggiore sicurezza dall'esplosione di polveri e sovrapressione.

Fike Academy
Gli scienziati e gli esperti di sicurezza legati a Fike Academy sono autorità nel loro campo. Essi forniscono formazione, istruzione e dimostrazioni per i clienti, gli agenti, i distributori e naturalmente i membri dello staff Fike. In questo modo tutti possono rimanere informati e aggiornati in merito ai progressi ed all'evoluzioni in ambito di sicurezza dall'esplosione di polvere e sovrapressione. Presso la Fike Academy, gli studenti in Scienze sicurezza dell'Università di Gand e del KU Leuven possono acquisire preziose conoscenze pratiche per integrare le competenze teoriche presenti nei loro programmi di studio. Fike Academy promuove inoltre lo sviluppo di nuovi prodotti e tecniche partendo dalla ricerca di base e della ricerca applicata. A livello globale, Fike Europa è l'unica organizzazione, in questo campo di competenza, che svolge la ricerca, sviluppa i prodotti ed ha il suo centro di studi
Fike Europe ha investito 3.000.000 Đ, ampliando la sede con il nuovo edificio che ospita la Fike Academy. Fike Europe impiega 160 persone e realizza un fatturato annuo di Đ 35 milioni. L'azienda ha sede a Herentals, in Belgio (che è anche un luogo di produzione) e sei siti commerciali negli Stati Uniti, Francia, Germania, Spagna, Italia e Turchia. Fike Europe è la filiale europea di Fike, una società di famiglia americana, fondata 70 anni fa. Si tratta di un esperto mondiale e leader di mercato per la protezione contro le esplosioni di polveri industriali e per lo scarico di sovrappressioni, per la protezione antincendio e per la realizzazione di soluzioni specifiche per il settore Oil & Gas.

FAINPLAST

CON 97 MILIONI DI FATTURATO PROSEGUE IL PERCORSO DI CRESCITA. L'AZIENDA ASCOLANA CONFERMA LA SUA LEADERSHIP IN EUROPA

Un fatturato che sfiora i 100 milioni di Euro con un incremento del 4% sull'anno precedente e un aumento della capacità produttiva di oltre il 13%, sono i numeri con cui Fainplast, azienda marchigiana attiva nel settore plastico dei compound, chiude il 2014.
Del fatturato 2014 di 97 milioni, il 55% proviene dall'export, a conferma di come forte specializzazione ed elevato contenuto tecnologico del prodotto, consentono anche ad una azienda fortemente radicata sul territorio regionale, di poter competere sul mercato mondiale.
A caratterizzare il percorso di crescita di poco più di 20 anni dell'azienda marchigiana guidata da Battista Faraotti, affiancato dal figlio Daniele, è stato un incremento progressivo di valore e volumi, frutto di costanti investimenti: negli ultimi mesi sono entrati a pieno regime quelli programmati nel piano industriale 2014/2015, pari a 4 milioni di euro, in ricerca e sviluppo del prodotto, miglioramento delle linee produttive e ampliamento del 35% dello spazio disponibile nella sede ascolana.
È da qui che escono ogni anno circa 80mila tonnellate di compound, destinate ad aziende attive in vari settori merceologici in tutto il mondo. Strategie che hanno portato Fainplast a conquistare la leadership del mercato europeo. I primi mesi del 2015 hanno fatto registrare anche un incremento dell'11% del mercato Italia, a conferma di una leggera ripresa dell'economia nazionale. "I buoni risultati ci impegnano a non fermarci" spiega il presidente Battista Faraotti "la scelta di specializzarci in compound ci consente di concentrarci sull'innovazione continua del prodotto e sul servizio al cliente, per fornire materiale plastico di base di altissima qualità ai settori merceologici che richiedono elevati contenuti tecnologici come quelli dei cavi per il fotovoltaico, navi, ferrovie, settore sportivo, arredo, edilizia in generale e calzature. Per quest'ultimo la specializzazione nel compound Evatech ha fatto registrare nell'ultimo anno una crescita a volume pari al 65%". Uno sviluppo progressivo che si riflette anche sul piano occupazione, con nuove assunzioni effettuate nell'ultimo anno nell'area R&D e in quella produttiva.

AL VIA LA COLLABORAZIONE FRA CLARIANT, MATCHMYCOLOR E **KONICA MINOLTA** PER FORNIRE AI PUNTI VENDITA TINTOMETRI INTEGRATI PER VERNICI

NUOVE SOLUZIONI PER IL COLORE E LA PREPARAZIONE DI PIGMENTI PER UN SERVIZIO GLOBALE DALLA FASE CONCETTUALE INIZIALE FINO AL PRODOTTO FINALE. FRA I VANTAGGI: TEMPI VELOCI DI COMMERCIALIZZAZIONE, OTTIMIZZAZIONE DEI DATI CROMATICI, ELEVATA EFFICIENZA ECONOMICA, ACCURATEZZA E QUALITÀ

Maggio 2015 – Clariant, società leader globale nella fornitura di prodotti chimici speciali, ha scelto il software di gestione colore matchmycolor Colibri® e gli strumenti di misura colore Konica Minolta per tintometri destinati ai punti vendita. Il nuovo sistema integrato, rivolto ad un utilizzo su base mondiale, è attualmente in corso di lancio in Italia, Germania, Ungheria, china, USA, Messico, Sudafrica, India, Malesia e Brasile.

I dispenser automatici di coloranti Clariant sono già usati nei punti vendita e al dettaglio di tutto il mondo. Con l'introduzione nell'ambito della propria offerta del software di gestione colore matchmycolor Colibri e degli strumenti di misura colore Konica Minolta, Clariant fornisce ai clienti soluzioni complete per la gestione colore in grado di coprire già in un primo tempo il 97% del match rate.

Il software su cloud matchmycolor calcola la gamma colore centralmente in pochi secondi e produce istantaneamente la ricetta che diventa disponibile in tutto il mondo, mettendo così gli utilizzatori in grado di ottimizzare l'intera gamma colore o lo spazio colore. È anche molto semplice da integrare in sistemi di terze parti e i dati colore possono essere esportati ad una vasta gamma di sistemi di dosaggio/erogazione. " Grazie all'offerta unica di sistemi IT e al know how specifico sul colore, matchmycolor rappresenta il partner perfetto per Clariant," ha affermato Klaus Brychcy, Business Development Manager Tinting Systems alla Clariant. Michael Jakobi, Managing Partner alla matchmycolor LLC, conferma da parte sua che Clariant rappresenta il partner ideale per la sua società. "Le nostre due aziende lavorano in modo molto simile. Clariant opera globalmente e offre soluzioni colore personalizzate e un servizio completo in grado di fornire la preparazione dei pigmenti, il software e la tecnologia dei sistemi."

"Clariant ha scelto il fornitore leader di strumenti Konica Minolta in forza dell'accuratezza e dell'affidabilità dei suoi strumenti e del livello superiore di accordo inter-strumentale, un prerequisito fondamentale per lavorare con dati cromatici digitali," ha aggiunto Klaus Brychcy. Andreas Ullrich, Marketing & Sales Manager EMEA di Konica Minolta, ha quindi concluso affermando che, "con la sua rete globale di vendita e supporto e come principale partner redistributivo del Colibrì di matchmycolor, Konica Minolta è in grado di soddisfare in modo adeguati i livelli di servizi richiesti da una società del calibro di Clariant."

In foto / Clariant Global Integrated Point-of-Sale System

CHEM-MED

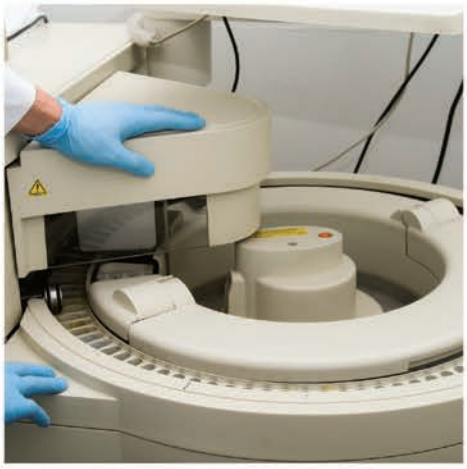
THE MEDITERRANEAN CHEMICAL EVENT

RICH MAC

MILANO • 23-25 SETTEMBRE 2015

fieramilanocity

LA FIERA INTERNAZIONALE DEDICATA A CHIMICA, STRUMENTAZIONE, CONTROLLO DI PROCESSO, SISTEMI DI AUTOMAZIONE E IMPIANTISTICA PER L'INDUSTRIA E I LABORATORI



ORGANIZZATO DA

SMARTENERGY

SMARTENERGY S.r.l.
Via Antonio Gramsci, 57 - 20032 Cormano (MI) Italy
Tel.: +39-02-66306866 - Fax: +39-02-66305510
E-mail: info@chem-med.eu

IN COLLABORAZIONE CON

FIERA MILANO

IN CONTEMPORANEA CON

EXPO MILANO 2015

www.chem-med.eu

LUISA BARBIERI - ELENA BURSI - LAURA FERRONI - ROBERTO GIOVANARDI - ISABELLA LANCELLOTTI - CRISTINA LEONELLI
CHIARA PONZONI - IVANO VASSURA
DOI: HTTP://DX.MEDRA.ORG/10.17374/CI.2015.97.3.36

PROCESSI CHIMICI ECOCOMPATIBILI PER L'ESTRAZIONE DI COMPONENTI DA RAEE

LO STUDIO DI NUOVE TECNOLOGIE PER IL RECUPERO E LO SMALTIMENTO DEI RIFIUTI DI APPARECCHIATURE ELETTRICHE ED ELETTRONICHE - RAEE È UN TEMA DI GRANDE ATTUALITÀ E INTERESSE. NEL PRESENTE LAVORO SONO PROPOSTE DUE DIVERSE METODOLOGIE CHIMICHE A BASE DI SOLUZIONI COMPLESSANTI E OSSIDANTI, LA PRIMA VOLTA ALLA DIMINUZIONE DEL CONTENUTO DI PIOMBO NEL VETRO CONO DA TUBO CATODICO, LA SECONDA AL RECUPERO DI ORO DA SCHEDE ELETTRONICHE DISMESSE

La crescente domanda di mercato per le apparecchiature elettriche ed elettroniche (AEE) porta inevitabilmente alla produzione di rifiuti, una volta che questi prodotti verranno scartati. Anche se si sono compiuti notevoli sforzi per prevenire scarti di produzione e per sostenere i processi di recupero e riciclo, vi è ancora un'enorme mancanza di efficaci tecnologie di recupero disponibili su scala industriale. Se non correttamente gestiti, dunque, i Rifiuti di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche (RAEE), rifiuti speciali il cui conferimento è regolamentato dalla legge, possono creare un significativo impatto ambientale, ma, al contempo, possono diventare preziose risorse di plastica, vetro e metalli da recuperare e re-immettere nel processo produttivo. Si tratta di quantitativi consistenti e tendenti a crescere, in considerazione del fatto che le novità introdotte dal nuovo decreto RAEE 49/2014 mirano ad incrementare la raccolta dei RAEE per raggiungere gli obiettivi europei, ovvero

il 45% dell'immesso sul mercato a partire dal 2016, quota che diventerà il 65% dal 2019.
Tra i RAEE spicca il tubo catodico (CRT) di televisori e monitor, attualmente non più prodotto nell'UE a causa della sostituzione con schermi piatti LCD/LED. Il CRT costituisce un terzo dell'intero peso di tutti i RAEE in Italia, circa 81.000 t/anno, il cui 48% è rappresentato da vetro, anche contenente importanti quantità di PbO (12-25%), come il vetro cono attualmente di difficile gestione (discarica o esportazione).
Altro approccio riguarda il recupero e il riciclo dei materiali, in particolare di quelli più scarsi e costosi, o difficili da reperire sui mercati internazionali, che ha un ruolo di primo piano e rappresenta una diversa strategia per l'approvvigionamento di materie prime. Da questo punto di vista le schede elettroniche possono essere considerate delle "miniere urbane", grazie al consistente contenuto di metalli preziosi tra cui spiccano oro, argento, stagno e piombo. Secondo gli esperti dell'e-Waste Accademy, riuniti in Ghana nel 2012 per il primo incontro mondiale per la promozione della corretta gestione e dello smaltimento dei RAEE, il materiale recuperato da questi rifiuti vale più di quello estratto dalle miniere d'oro. Per la produzione mondiale di dispositivi elettronici, dai pc agli smartphone, vengono utilizzate ogni anno in media 320 tonnellate d'oro e 7.500 tonnellate di argento, ma meno del 15% viene recuperato nei Paesi sviluppati e in quelli in via di sviluppo. Questi depositi urbani di rifiuti elettronici sono dunque da 40 a 50 volte più ricchi delle stesse miniere, come hanno confermato gli esperti del GeSI (Global e-Sustainability Initiative) e dello StEP (Solving the E-waste Problem) e-Waste Academy dall'Africa.

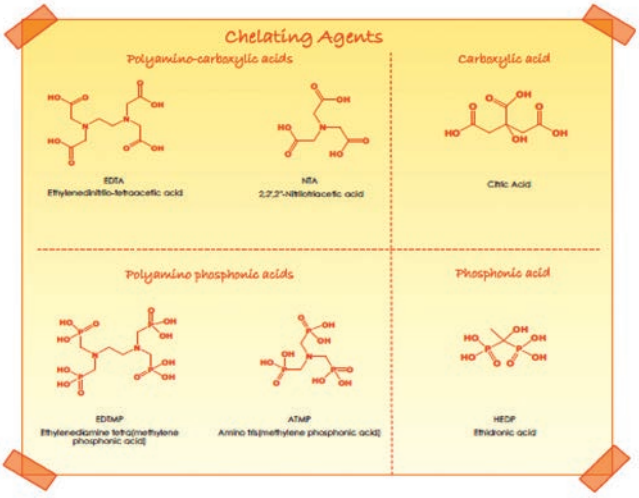


Fig. 1
Agenti complessanti carbossilati e fosfonati testati per il trattamento del vetro CRT

Caso studio 1: utilizzo di agenti complessanti per estrarre Pb superficiale da vetro da tubo catodico

Nel presente studio è stata presa in considerazione una tipologia di vetro proveniente dalla filiera dei Rifiuti di Apparecchiature Elettriche ed Elettroniche (RAEE), ossia il vetro cono da tubo catodico (CRT), contenente un'elevata concentrazione di piombo, oscillante tra il 12 e il 25% di PbO in base al produttore. Sebbene la matrice vetrosa, in senso lato, sia nota per le sue proprietà inertizzanti, lo smaltimento di questo vetro risulta problematico poiché il piombo contenuto negli strati più superficiali può essere soggetto a processi di lisciviazione da parte di agenti esterni in condizioni ambientali aggressive. Il processo di riciclo comunemente adottato richiede elevati consumi energetici, dal momento che il piombo, fortemente inglobato all'interno della matrice vetrosa, non può essere estratto in condizioni di temperatura e pressione standard. Al fine di mettere a punto un processo estrattivo efficace e a basso impatto ambientale per quanto concerne sia la procedura seguita (temperatura, tempi, cicli) che i reattivi/solventi impiegati, e allo stesso tempo per conservare la matrice vetrosa nella sua struttura originale, senza alterarne lo stato fisico, nel presente lavoro sono stati testati agenti complessanti in differenti condizioni di reazione. In particolare, sono stati considerati complessanti di tipo carbossilato (EDTA, NTA e citrato di sodio) e fosfonato (ATMP, EDTMP e acido etidronico), le cui strutture sono riportate in Fig. 1. È stata inoltre valutata l'influenza della temperatura (T ambiente e 80 °C) e del pH (pH 4 e pH 10).
Le proprietà sequestranti degli agenti carbossilati e fosfonati nei confronti dei metalli sono comunemente impiegate in diversi prodotti e applicazioni: nei detergenti per uso domestico (per impedire la precipitazione di ioni bivalenti dalla schiuma di lavaggio ed evitando così la deposizione di scorie ed incrostazioni sia sui tessuti che sui componenti della lavatrice), nel trattamento delle acque, nella disincrostazione di caldaie, nel settore della fotografia, nei fertilizzanti agricoli, nella produzione di carta e cellulosa, per la finitura di metalli, nella lavorazione della gomma, negli alimenti, prodotti farmaceutici e cosmetici [1]. In campo ambientale questi composti sono stati inoltre impiegati per estrarre metalli pesanti da matrici quali ceneri leggere da inceneritore [2], sistemi di raffreddamento di impianti nucleari [3], legno trattato con arseniato di rame cromato [4], ma solo l'EDTA è già stato impiegato per l'estrazione di metalli da vetri di scarto [5].
Dai risultati dei primi test si è potuto osservare che le migliori condizioni estrattive si presentano a 80 °C e a pH 10, poiché in ambiente alcalino i gruppi funzionali acidi vengono deprotonati, con conseguente incremento della loro capacità complessante nei confronti degli ioni metallici, e i complessanti di tipo carbossilato (NTA ed EDTA soprattutto) si sono rivelati più efficaci rispetto a quelli di tipo fosfonico. In seguito a questi primi risultati si è deciso di condurre ulteriori analisi confrontando il comportamento del miglior agente complessante carbossilato (NTA) e fosfonico (ATMP) nelle migliori condizioni operative (80 °C, pH 10). I trattamenti, di durata 1 h, sono stati effettuati su campioni di vetro di granulometria 1-4 mm e 0,5-1 mm, impiegando soluzioni di complessante 0,1 M e un rapporto in peso solido/liquido di 1:10. Per valutare l'efficacia dei trattamenti sono state condotte analisi SEM-EDS e test di rilascio (leaching) a pH controllato.

Leaching test

Per effettuare i test di leaching i campioni di vetro trattato e non trattato sono stati posti in appositi contenitori in polipropilene, con un rapporto in peso solido/liquido di 1:10. Il sistema è stato posto in agitazione per 48 h a temperatura ambiente. Fissato un valore di pH a cui eseguire la prova, lo strumento è stato impostato per mantenere il pH della soluzione entro valori compresi tra +/-0,2. Tale controllo è stato realizzato grazie all'aggiunta di appropriati volumi di acido o base (HNO_3 0,1 M e NaOH 0,1 M), variabili da 0,05 ml a oltre 1 ml. Al fine di simulare le reali condizioni di lisciviazione a cui potrebbe essere esposto il vetro, è stato indagato un intervallo di pH compreso

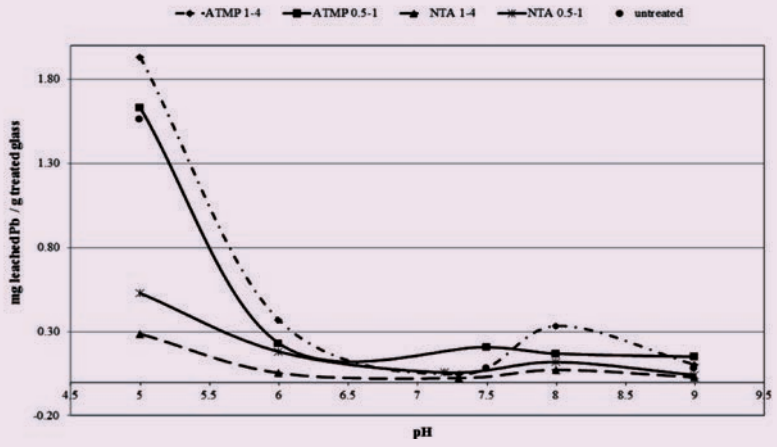


Fig. 2
Risultati dei test di leaching

tra 5 e 9. La concentrazione di piombo negli eluati è stata determinata tramite analisi FA-AAS. I risultati sono riportati in Fig. 2.
Come da letteratura [6], il maggior rilascio di piombo è stato osservato a pH acido, nel caso specifico a pH 5. È interessante notare come proprio a pH 5 il trattamento con NTA abbia prodotto una diminuzione del piombo lisciviato del 66-88% in base alla granulometria: 0,29 mg/g rilasciati dal vetro 1-4 mm trattato con NTA e 0,53 mg/g rilasciati dal vetro 0,5-1 mm trattato con NTA contro 1,56 mg/g rilasciati dal vetro non trattato. Risultati altrettanto significativi non sono stati invece ottenuti per i campioni trattati con ATMP, che hanno mostrato valori di rilascio del Pb confrontabili con quelli del vetro non trattato. Questi dati suggeriscono dunque che, rispetto all'ATMP, l'NTA presenta una maggiore capacità di complessazione nei confronti del piombo nella matrice considerata.
La granulometria sembra invece non aver avuto una forte influenza sul rilascio, poiché nel caso del trattamento con l'NTA il vetro con granulometria minore ha rilasciato di più, il contrario accade per il vetro trattato con l'ATMP. In effetti, se da un lato per la granulometria più fine si ha una maggiore superficie disponibile per la complessazione, dall'altro si ha parimenti una maggiore superficie disponibile per la lisciviazione; questi due aspetti devono dunque essersi parzialmente compensati.

La sostenibilità del processo

Il trattamento così sviluppato presenta diversi vantaggi. Innanzitutto, l'agente complessante migliore individuato è l'NTA, composto facilmente biodegradabile e removibile dalle acque reflue derivanti dal processo, mentre il solvente impiegato è acqua, a minimo impatto ambientale. Il trattamento non necessita inoltre di temperature elevate (T=80 °C) o di tempi prolungati di reazione (t=1 h).
In direzione di una maggiore sostenibilità ambientale del processo, a chiusura del ciclo è stato inoltre messo a punto un processo di rigenerazione delle soluzioni esauste, con recupero del piombo estratto sotto forma di piombo solfuro precipitato (Fig. 3).

Caso studio 2: recupero di metalli preziosi da schede elettroniche provenienti da PC dimessi

Il recupero di metalli preziosi (PM) dai RAEE è un tema di grande attualità, in quanto qualsiasi apparecchiatura elettrica ed elettronica fa uso di diversi PM per svolgere funzioni di primaria importanza. Lo smaltimento o il riciclaggio di tali apparecchiature dismesse deve quindi essere mirato al recupero dei PM, sia per questioni ambientali, sia per rendere vantaggioso economicamente il processo.
L'uso di metalli preziosi ha un'importanza primaria in certe applicazioni grazie alle loro proprietà, che conferiscono ad ognuno di essi un ruolo specifico e spesso insostituibile. In particolare l'oro trova applicazione come rivestimento di connettori grazie alla sua inerzia chimica e duttilità, che assicurano un ottimo contatto tra le superfici; viene anche usato come componente di leghe per brasatura o per rivestimenti protettivi, dove assicura la protezione dalla corrosione.
L'oro è anche uno degli elementi più rari presenti sulla Terra. La sua concentrazione è pari a circa 4 mg/t (ppb) sulla crosta terrestre e 0,01 mg/m^3 nell'acqua marina. La principale fonte dell'oro è rappresentata dalle rocce ignee e dai depositi alluvionali. Considerando che un giacimento generalmente necessita di qualche processo di arricchimento per poter diventare commercialmente sfruttabile, l'estrazione dell'oro dai suoi minerali diventa economicamente conveniente quando la concentrazione del metallo è superiore a 0,5 ppm (0,5 grammi per tonnellata di roccia). La quantità media di oro estratta dalle miniere presenti in tutto il mondo è compresa nell'intervallo 0,5 g - 15 g per tonnellata di roccia [7]. Tutto questo rende evidente che i dispositivi elettronici dismessi (e con minor rilevanza quelli elettrici) rappresentano una fonte primaria di metalli preziosi, al pari dei rifiuti da gioielleria e dei giacimenti naturali, poiché in una comune scheda elettronica si possono trovare concentrazioni dell'ordine di centinaia di parti per milione.
Il recupero dei metalli preziosi dai RAEE, ed in particolare dell'oro, generalmente prevede

Fig. 3
Precipitazione del solfuro di piombo

il trattamento termico dei rifiuti, processo durante il quale la componente combustibile (principalmente plastica) viene eliminata [7-9]. I metalli successivamente vengono recuperati e separati grazie a processi metallurgici, chimici ed elettrochimici. Questo tipo di approccio ha il vantaggio di poter trattare indistintamente varie tipologie di rifiuti, ma richiede un grande dispendio energetico. Inoltre bisogna considerare le complicazioni associate all'alta percentuale di materiali ceramici o non combustibili contenuti nei rifiuti elettronici, che quindi, a differenza di quelli da gioielleria, producono fumi e scorie e introducono nuovi problemi di smaltimento. Questo tipo di processo in Italia ha dimostrato di essere economicamente vantaggioso soltanto su larga scala.

Possibili alternative potrebbero essere trovate nell'industria mineraria. Attualmente l'oro è estratto dai suoi minerali tramite cianurazione, un processo che prevede la dissoluzione del metallo (sfruttando la grande affinità dell'oro per il cianuro) e successiva precipitazione grazie all'aggiunta di un agente riducente, come ad esempio trucioli metallici o ferro bivalente. Sebbene questo sia un processo efficiente e ben collaudato non è di certo a basso impatto ambientale, vista l'alta tossicità dei cianuri [10]. Per questo, in tutto il mondo si stanno sviluppando tecnologie alternative che, analogamente, prevedono la dissoluzione selettiva del metallo, grazie a complessi estremamente stabili che bilanciano l'inerzia dell'oro nei confronti della dissoluzione.

Negli ultimi anni presso il Dipartimento di Ingegneria 'Enzo Ferrari' di Modena è stato messo a punto un diverso approccio per il recupero dell'oro dai RAEE, basato sulla sua elevata stabilità allo stato elementare e sulla sua straordinaria resistenza all'ossidazione. Il metodo prevede il trattamento di schede elettroniche provenienti da PC dismessi con soluzioni acquose contenenti agenti ossidanti e complessanti in grado di portare in soluzione i metalli poco nobili (quali rame, ferro e stagno) e lasciare inalterati i metalli nobili (oro). Le diverse soluzioni studiate sono state valutate dal punto di vista della velocità (cinetica) del trattamento e, soprattutto, della possibilità di ripristinare il loro agente ossidante mediante l'impiego di ossigeno atmosferico (agente ossidante a basso costo e facilmente disponibile) [11].

Il metodo di recupero messo a punto si basa su un agente chimico in grado di attaccare e portare in soluzione tutti i metalli presenti nella scheda ad esclusione di quelli più nobili. Uno degli agenti chimici sperimentati è il cloruro ferrico, che si è rivelato molto efficace nella dissoluzione dei diversi metalli presenti in particolare nei confronti del rame. La reazione può essere descritta come segue:

$$nFe^{3+} + Me \rightarrow nFe^{2+} + Me^{n+}$$
$$Fe^{3+} + Au \rightarrow \textit{nessuna reazione}$$

dove il simbolo Me rappresenta un generico metallo meno nobile dell'oro.

Anche se non mostrato nella stechiometria di reazione, la presenza di cloruri contribuisce a diminuire i potenziali di riduzione grazie alla generale stabilità dei complessi formati con i cationi metallici. Trattando campioni composti da più metalli con una soluzione di concentrazione 1 M di $FeCl_3$ e 1 M HCl si osserva la rapida dissoluzione di metalli quali Fe, Sn, Pb, Al, Cu mentre i metalli più nobili non reagiscono.

L'immagine di Fig. 4b mostra un piedino di connessione di una CPU (Fig. 4a) sottoposto ad attacco con cloruro ferrico. Il supporto di acciaio interno viene completamente disciolto, lasciando inattaccato lo strato di rivestimento di oro. Questi micro-tubi hanno pareti di soli pochi micron di spessore, quindi sono estremamente fragili, ma non presentano alcun segno di corrosione.

Una valida alternativa a più basso impatto ambientale si è rivelata essere la sostituzione del $FeCl_3$ con $CuCl_2$. Per entrambe le soluzioni di attacco è stata valutata l'applicabilità per il recupero dei metalli preziosi. Per valutare la capacità di attacco sono stati misurati i tempi di dissoluzione di pezzi di dimensioni standard di rame in soluzioni d'attacco con concentrazione di ossidante e pH variabile. Si è scelto di usare pezzi di rame puro perché questo è il metallo più nobile fra quelli che si desidera portare in soluzione con questa procedura di attacco, quindi il metallo più difficile da dissolvere. I risultati ottenuti hanno mostrato che l'attacco con cloruro ferrico ha una velocità di reazione simile a quella del cloruro rameico per basse concentrazioni, mentre incrementando la concentrazione molare dei due agenti il cloruro ferrico raggiunge velocità di reazione quasi triple rispetto a quelle ottenibili con il cloruro rameico.

Uno svantaggio di questa tecnica di separazione dei metalli deriva dalla grande quantità di metalli non preziosi che è necessario ossidare; questo significa che minore è il contenuto di metalli preziosi, maggiore risulta lo "spreco" di agente ossidante. È stata quindi investigata la possibilità di rigenerare l'agente ossidante (cloruro ferrico o cloruro rameico) riportando lo stato di ossidazione del metallo ai valori originali (III per il ferro e II per il rame); il metodo economicamente più conveniente per ottenere la riossidazione dell'agente chimico impiegato, è l'uso di ossigeno (o più semplicemente aria).

La riossidazione dello ione Fe^{2+} a Fe^{3+} è termodinamicamente favorita, ma impedita cineticamente a pH neutri o acidi; non si osserva alcuna reazione gorgogliando aria o ossigeno in soluzioni di ione ferroso a tali pH, anche per diversi giorni (Fig. 5). Per

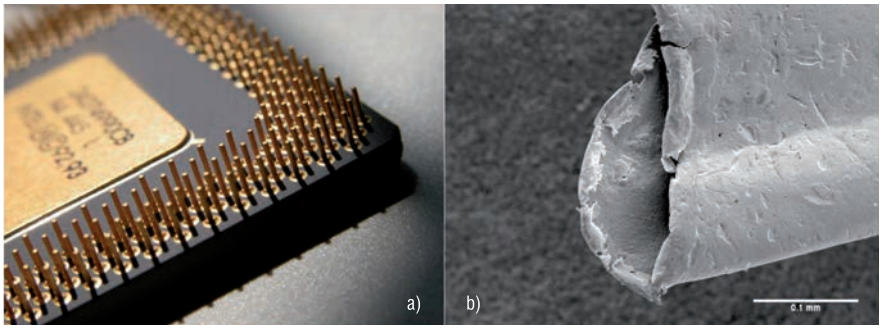


Fig. 4
(a) CPU dalla quale sono stati prelevati i piedini di connessione trattati con cloruro ferrico;
(b) immagine SEM del micro-tubo d'oro dopo trattamento con cloruro ferrico

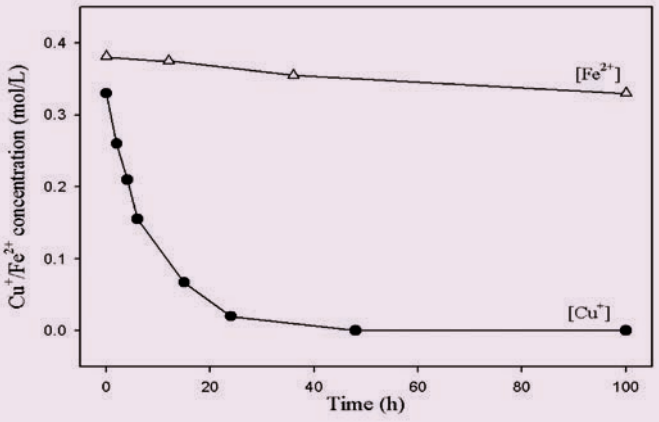


Fig. 5

Variazione delle concentrazioni di ioni Cu^{+} e Fe^{2+} a seguito della progressiva riossidazione con aria delle soluzioni di attacco esauste (• soluzione a base $CuCl_2$, Δ soluzione a base $FeCl_3$)

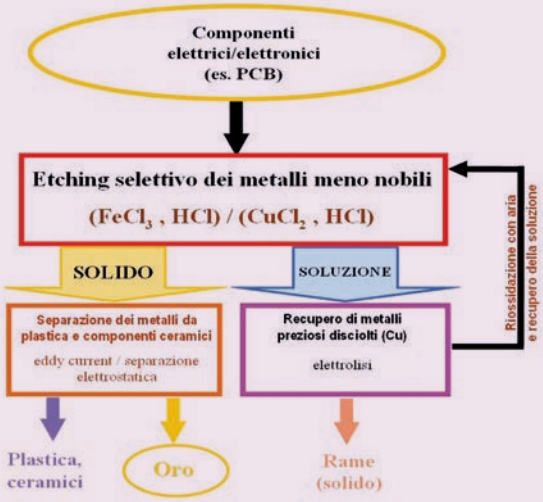


Fig. 6

Processo di recupero di oro e rame da PCB messo a punto presso il Dipartimento di Ingegneria 'Enzo Ferrari' di Modena

pH basici la reazione è invece praticamente istantanea, ma complicata dalla formazione degli idrossidi di ferro in entrambi gli stati ossidativi per concentrazioni alte, come quelle che interessano il processo di attacco. Questi idrossidi sono solidi colloidali e non sono facilmente filtrabili. Il gorgogliamento di aria in sospensioni di $Fe(OH)_2$ porta ad ossidazione, ma in modo non completo. Si è ipotizzato che questo sia dovuto alla scarsa solubilità dell'ossigeno in acqua, e alla difficoltà di diffusione in tali sospensioni. Al contrario l'idrossido ferroso filtrato ed esposto all'aria reagisce velocemente trasformandosi nell'analogo ferrico.

Il processo di rigenerazione dell'agente ossidante è invece risultato estremamente efficace sugli ioni rameosi ottenuti dalle soluzioni esauste a base cloruro rameico, e non necessita variazioni di pH rispetto al valore naturalmente assunto dalla soluzione di attacco (Fig. 5).

Considerando la maggior versatilità delle soluzioni a base $CuCl_2$, soprattutto in termini di recupero, e considerando che il progressivo arricchimento in rame della soluzione di attacco rigenerata (in quanto contiene il rame disciolto dalle schede) rende possibile un recupero per via elettrolitica del rame presente, è possibile realizzare un processo di recupero metalli preziosi (oro e rame) basato sul metodo presentato; in Fig. 6 è mostrato schematicamente il processo completo di recupero.

BIBLIOGRAFIA

[1] T. Egli, Biochemistry and physiology of the degradation of nitrilotriacetic acid and other metal complexing agents, Colin Ratledge, Biochemistry of microbial degradation, Springer Netherlands, Department of Applied Biology, University of Hull, Hull, U.K., 1994, 179.

[2] K-J Hong *et al., J. Hazard Mater.*, 2000, **75**, 57.

[3] A.L. Rufus *et al., Prog. Nucl. En.*, 2004, **44**, 13.

[4] C-H Ko *et al., Bioresour. Technol.*, 2010, **101**(5), 1528.

[5] R. Sasai *et al., Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 4159.

[6] D. Centioli *et al., Ann. Ist. Super. Sanità*, 2008, **44**(3), 252.

[7] D. Xiang *et al., Int. J Adv. Manuf. Technol.*, 2007, **34**, 1030; doi:10.1007/s00170-006-0656-6.

[8] W. Scharnhorst *et al., Sci. Total Environ.*, 2007, **373**, 576; doi:10.1016/j.scitotenv.2006.11.023.

[9] H.M. Veit *et al., Waste Manag.*, 2005, **25**, 67; doi:10.1016/j.wasman.2004.09.009.

[10] F. Korte *et al., Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2000, **46**, 241; doi:10.1006/eesa.2000.1938.

[11] L. Barbieri *et al., Environ. Chem. Lett.*, 2010, **8**, 171; DOI 10.1007/s10311-009-0205-2.

Eco-Friendly Chemical Processes for the Extraction of Components Of WEEE

The study of new technologies for recovery and disposal of Waste Electrical and Electronic Equipment - WEEE is currently a subject of great interest. In this paper two different chemical methods based on complexing and oxidizing solutions are proposed, the first aimed at the decrease of lead content in funnel glass from CRT, the second at the gold recovery from waste printed circuit boards.

LUISA BARBIERI[1] - ELENA BURSI[1]
LAURA FERRONI[3] - ROBERTO GIOVANARDI[1]
ISABELLA LANCELLOTTI[1]
CRISTINA LEONELLI[1] - CHIARA PONZONI[1]
IVANO VASSURA[2,3]

[1]DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA "ENZO FERRARI", UNIVERSITÀ DI MODENA E REGGIO EMILIA

[2]DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE "TOSO MONTANARI" UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

[3]CENTRO INTERDIPARTIMENTALE DI RICERCA INDUSTRIALE CIRI ENERGIA E AMBIENTE UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

ISABELLA.LANCELLOTTI@UNIMORE.IT

EXPOCHIMICA

MOSTRA CONVEGNO DELLA CHIMICA SPECIALISTICA IN ITALIA

25-26-27 NOVEMBRE 2015 | BOLOGNA SAN LAZZARO

CENTRO CONGRESSI UNAWAY

25 NOV — INNOVAZIONE E RICERCA

- Formulazioni
- Nanotecnologie
- Bio-materiali multifunzionali
- Grafene

26 NOV — ENERGIA ED AMBIENTE

- Nuovi scenari per la chimica sostenibile
- Responsible Care
- Energie rinnovabili
- Trasformazione di biomasse

27 NOV — SICUREZZA E SALUTE

- Linee guida del Reach
- Analisi microtermiche
- Depurazione siti inquinati
- Tecniche flow per la sintesi chimica

WWW.EXPOCHIMICA.IT

IN COLLABORAZIONE CON:

ALMA MATER STUDIORUM UNIVERSITÀ DI BOLOGNA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE "TOSO MONTANARI"

ORDINE INTERPROVINCIALE DEI CHIMICI DELL'EMILIA ROMAGNA

Società Chimica Italiana

CON IL PATROCINIO DI:

ACCADEMIA DELLE SCIENZE DELL'ISTITUTO DI BOLOGNA

ASTER

Chimica Industria

ENEA

EFCHEM

FAST

ORGANIZZATO DA:

Conference Service srl

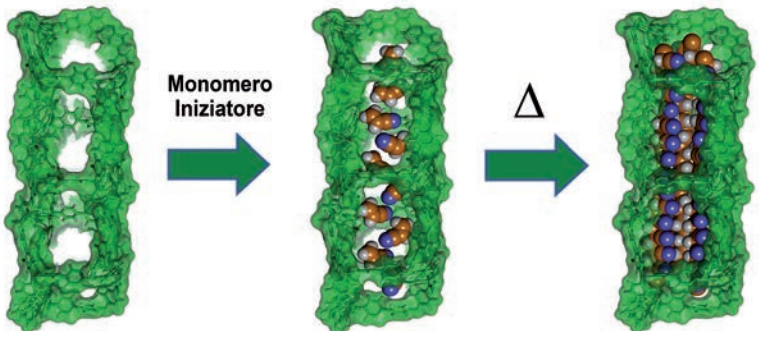
Via De' Buttieri 5a
40125 Bologna
+39 051 4298311
info@expochimica.it

SILVIA BRACCO - DONATA ASNAGHI - PIERO SOZZANI - ANGIOLINA COMOTTI
DOI: HTTP://DX.MEDRA.ORG/10.17374/CI.2015.97.3.42

POLIMERIZZAZIONI ALLO STATO SOLIDO IN MATERIALI NANOPOROSI

I MATERIALI POROSI AD ELEVATA AREA SUPERFICIALE SONO POTENTI MEZZI PER L'ASSORBIMENTO E LO STOCCAGGIO DI GAS E VAPORI, PER LA PURIFICAZIONE DI MISCELE GASSOSE E DEI GAS DI SCARICO INDUSTRIALI E PER LA CATALISI. NEL PRESENTE CONTRIBUTO VERRÀ EVIDENZIATA LA POSSIBILITÀ DEL LORO UTILIZZO COME NANOREATTORI PER LE POLIMERIZZAZIONI IN SITU ALL'INTERNO DEI PORI E LA FORMAZIONE DI MATERIALI NANOSTRUTTURATI/NANOCOMPOSITI. INOLTRE, LE STRUTTURE NANOPOROSE GARANTISCONO UN AMBIENTE DI REAZIONE ALTAMENTE SPECIFICO, IN GRADO DI CONTROLLARE LE REAZIONI DI POLIMERIZZAZIONE E LE PROPRIETÀ DEI POLIMERI COSÌ PRODOTTI. SARANNO ILLUSTRATI ALCUNI ESEMPI DI POLIMERIZZAZIONE ALLO STATO CONFINATO ALL'INTERNO DI TRE DIVERSE CATEGORIE DI MATERIALI DOTATI DI POROSITÀ PERMANENTE: I RETICOLI COVALENTI AROMATICI (POROUS AROMATIC FRAMEWORKS, PAFS), I CRISTALLI MOLECOLARI DIPEPTIDICI E I POLIMERI DI COORDINAZIONE (POROUS COORDINATION POLYMERS, PCPS O METAL-ORGANIC FRAMEWORKS MOFS)

La polimerizzazione allo stato confinato rappresenta uno degli ambiti più innovativi di applicazione dei materiali porosi ed ha attratto un considerevole interesse come metodo di sintesi di materiali funzionali [1-9]. Si tratta di un potente metodo per controllare l'architettura dei polimeri su diversi livelli gerarchici, dalla microstruttura, alla morfologia e alla generazione di nano e micro-oggetti, dando luogo a proprietà che sono molto diverse da quelle delle corrispettive fasi in massa [10-14]. Pertanto si è sviluppata un'intensa attività che, sfruttando queste nuove vie sintetiche, porta alla fabbricazione di materiali nanostrutturati, nanocompositi e polimeri interpenetrati [15-20]. In questo contesto, i pori di diverse geometrie e dimensioni presenti all'interno delle architetture offrono la possibilità di realizzare polimeri in ambienti speciali e di creare interfacce molto più estese di quelle realizzate con i metodi convenzionali. Di seguito verranno messe in evidenza alcune strategie sintetiche di polimerizzazione allo stato solido in matrici porose covalenti e metallo-organiche oltre che molecolari.



Polimerizzazioni in strutture covalenti porose

Tra le più promettenti classi di materiali porosi di nuova generazione possono essere presi in considerazione i reticoli porosi aromatici, caratterizzati da legami covalenti tra le unità costituenti (Fig. 1a). Essi sono formati da unità monomeriche rigide condensate fra loro mediante reazioni di accoppiamento, che producono strutture iper-reticolate con porosità uniforme [21-25]. La robusta struttura del reticolo poroso svolge la duplice funzione sia di matrice ospitante che di rinforzo per il polimero sintetizzato all'interno delle cavità.
È stato scelto come composto poroso covalente un derivato del tetrafenilmetano denominato PAF-1 che possiede un'elevata area superficiale (5.340 m^2/g secondo il modello BET, 7.164 m^2/g per Langmuir) e un volume dei pori di 2,6 cm^3/g determinato dalla iso-

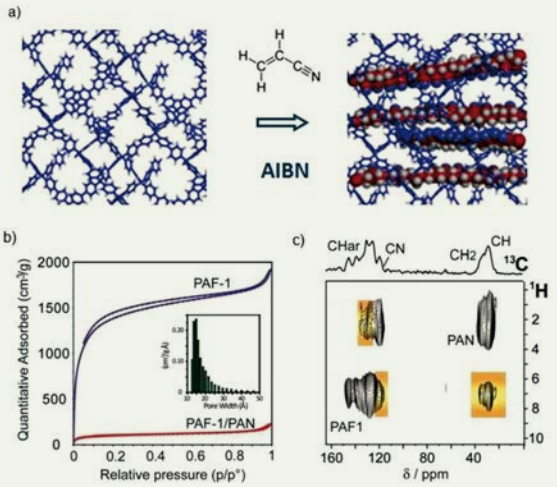


Fig. 1
a) Struttura del reticolo poroso aromatico PAF-1 e polimerizzazione dell'acrilonitrile; b) isoterme di assorbimento di N_2 a 77 K del reticolo PAF-1 (blu) e del nanocomposito PAF-1/poliacrilonitrile (rosso). Nell'inserto è mostrata la distribuzione delle dimensioni dei pori; c) NMR 2D ^{1}H-^{13}C del nanocomposito PAF-1/PAN con tempo di contatto di 2 ms

terma di azoto a 77 K (Fig. 1b). Dall'analisi dell'isoterma, calcolata con un modello DFT, si può determinare la distribuzione delle dimensioni dei pori, che è centrata a 14 Å. Come monomero per la polimerizzazione allo stato confinato, è stato scelto l'acrilonitrile in quanto il poliacrilonitrile (PAN) è in grado, attraverso trattamenti termici, di trasformarsi in un polimero *a scala* rigido e policoniugato [26]. Dopo il riempimento della matrice porosa con il monomero e l'iniziatore della polimerizzazione radicalica (AIBN), il sistema host/guest è stato trattato termicamente a 100 °C per 4 ore in atmosfera inerte dando luogo al nanocoposito PAF-1/PAN [27]. Nel nanocomposito si osserva una drastica riduzione sia dell'area superficiale, che si abbassa a 356 m^2/g, sia del volume dei pori, pari a 0,16 cm^3/g, a dimostrazione dell'occupazione dei canali da parte delle catene polimeriche. Oltre alle isoterme di azoto, sono stati condotti diversi studi per confermare la presenza del poliacrilonitrile all'interno del reticolo PAF-1. L'analisi termogravimetrica ha permesso di stimare il contenuto di polimero nel materiale nanostrutturato (55% in peso). Dagli integrali dello spettro NMR ^{13}C CP MAS la quantità di poliacrilonitrile risulta del 58% in peso e quindi in buon accordo con i dati termogravimetrici. Il contenuto di polimero incluso è eccezionalmente alto se comparato ad altri tipi di polimerizzazioni allo stato confinato [2, 6, 8, 9] e corrisponde ad un riempimento teorico dell'80% del volume del poro, considerando la densità del poliacrilonitrile e il volume totale libero del PAF-1. Proseguendo su questa linea, è stato calcolato il rapporto host/guest, che risulta di 1:2, ovvero si ha un'unità monomerica di guest per ogni faccia dell'anello aromatico dell'host.

Gli spettri NMR 2D ^{1}H-^{13}C HETCOR MAS a diversi tempi di contatto hanno permesso di evidenziare l'intimità delle catene di poliacrilonitrile con la matrice ospitante: lo spettro raccolto a tempi di contatto di 0,5 ms presenta invece diversi picchi di correlazione tra gli idrogeni aromatici dell'host (δ_H = 7,0 ppm) e i carboni del poliacrilonitrile (δ_{CH} e δ_{CH2} a 28,7 e a 34,6 ppm), dimostrando la prossimità delle catene polimeriche agli anelli aromatici del host (Fig. 1c). È importante enfatizzare che il rilevamento di picchi di correlazione intermolecolari a tempi di contatto così brevi è un fatto raro e costituisce un'ulteriore prova della vicinanza tra le catene polimeriche e le funzionalità aromatiche dei canali del PAF-1. Nonostante il polimero e la matrice abbiano scarsa compatibilità e le proprietà fisiche siano divergenti, il raggiungimento di un'interdigitazione così estesa è stato possibile grazie all'elevatissima area superficiale della matrice, nella quale il monomero è stato facilmente adsorbito. La composizione bilanciata dei due componenti (circa il 50% in peso) genera una nanostruttura complessa, nella quale i rispettivi ruoli di host e di guest possono idealmente essere scambiati [27]. In alternativa, sono stati preparati dei nanocompositi in presenza di eccesso di monomero allo scopo di ottenere materiali contenenti nanoparticelle di PAF-1/PAN disperse in una fase polimerica continua. Oltre alla fase polimerica continua sono presenti interfacce estese del polimero con la matrice che assicurano un saldo ancoraggio della fase continua alla struttura porosa. Il risultato è ancora più notevole se si considera che non sono stati utilizzati reagenti chimici per promuovere la microadesione polimero-particella.

Le potenzialità di questi nuovi nanocompositi sono molteplici, nel caso specifico il poliacrilonitrile è stato trasformato termicamente all'interno della matrice in un polimero policoniugato rigido mediante la reazione di ciclizzazione fra i gruppi nitrilici adiacenti e questo processo realizza un materiale innovativo composto da due strutture interpenetrate costituite da un polimero a catena rigida e un reticolo tridimensionale (Fig. 2). La temperatura di ciclizzazione del poliacrilonitrile allo stato confinato è di 20 °C superiore a quella di riferimento del poliacrilonitrile massivo, poiché la cinetica di trasformazione è rallentata dal fatto che le catene polimeriche sono strettamente interdigitate con il framework aromatico. La coniugazione elettronica dei doppi legami del poliacrilonitrile

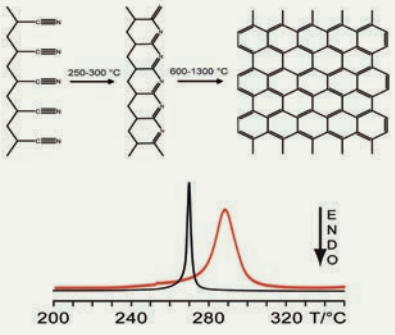


Fig.2
Trasformazione termica del poliacrilonitrile nel polimero a scala e nella forma grafitica. In basso, la DSC del nanocomposito PAF-1/PAN (in rosso) e del poliacrilonitrile puro (in nero)

a scala conferisce particolari proprietà ottiche al materiale, che passa progressivamente da un giallo luminoso all'arancione e infine ad un colore rosso-bruno [26]. L'assorbimento ottico del nanocomposito trattato termicamente spazia dal visibile al vicino infrarosso (da circa 300 a 800 nm) e permette di monitorare il procedere della reazione. Inoltre, al crescere della temperatura di trattamento, il profilo di assorbimento si intensifica a lunghezze d'onda comprese tra i 500 e gli 800 nm, che corrispondono a gap energetici tra 2,5 e 1,5 eV. A conferma di ciò, i gap energetici cadono nell'intervallo descritto per sistemi molecolari policoniugati con caratteristiche semiconduttive. È quindi possibile, all'interno di questo sistema semi-interpenetrato, trasformare le proprietà ottiche e di conduzione di uno dei due elementi costitutivi, aprendo la strada alla creazione di particolari semiconduttori organici all'interno di un reticolo covalente rigido [28].

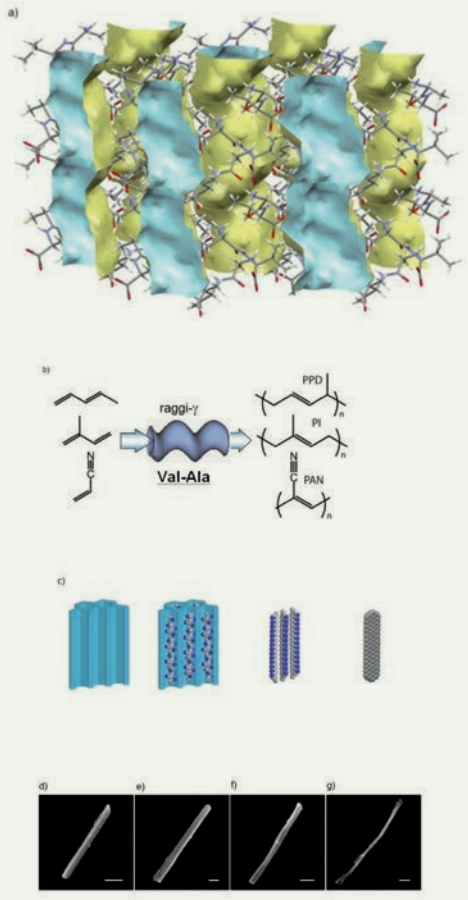


Fig.3

a) Struttura cristallina del dipeptide Ala-Val e nanocanali vuoti lungo l'asse *c* (la parete interna ed esterna dei canali è rispettivamente evidenziata in giallo e azzurro); b) rappresentazione schematica dei monomeri utilizzati per la polimerizzazione e del nanocanale del dipeptide Ala-Val; c) processo di trasformazione del PAN confinato nei nanocanali in seguito al trattamento termico fino a 1.100 °C. Immagini SEM di un singolo cristallo poroso di Ala-Val (d), dell'addotto cristallino Ala-Val/poliacrilonitrile (e), della fibrilla di polimero a scala dopo rimozione della matrice cristallina (f) e della fibrilla di carbonio grafitizzato (g)

Polimerizzazioni in strutture cristalline di origine biologica

Un'altra importante categoria di materiali porosi è quella delle matrici molecolari [29-31], tra le quali hanno un posto di rilievo i materiali cristallini di origine biologica a base peptidica. I peptidi sono costituenti fondamentali della vita e sono presenti anche nelle più semplici forme di vita [32]. La più semplice classe di peptidi è quella dei dipeptidi, che rappresentano il primo passo della condensazione degli amminoacidi. I dipeptidi formati da L-alanina, L-valina e L-isoleucina, amminoacidi idrofobici, generano una serie isostrutturale di cristalli porosi, le cui architetture sono sostenute da legami ad idrogeno (Fig. 3a). Questi composti contengono nanocanali monodimensionali rivestiti da residui idrofobici, come ad esempio gruppi metilici; questi spazi sono potenzialmente adatti come nanospazi di reazione per le polimerizzazioni allo stato confinato. Viene qui riportata la prima polimerizzazione *in situ* allo stato solido di monomeri acrilici e dienici nei cristalli dei dipeptidi. In particolare, l'acrilonitrile, il pentadiene e l'isoprene sono stati utilizzati come monomeri nei cristalli porosi della Ala-Val, della Val-Ala e della Ile-Val e della Val-Ile, che hanno canali di diametro 5,0, 4,7, 3,9 e 3,7 Å (Fig. 3b) [33, 34]. Gli addotti dipeptide/monomero sono stati preparati facendo assorbire il monomero dalla fase vapore nei campioni microporosi precedentemente evacuati [35]. La radiazione-γ, ionizzante e altamente penetrante (sorgente ^{60}Co), genera i radicali che iniziano la polimerizzazione. Gli addotti matrice-polimero preservano la loro cristallinità, dando luogo a picchi di diffrazione XRD tipici di una struttura esagonale (gruppo spaziale $P6_1$). L'analisi dei diffrattogrammi degli addotti, se comparata con quella dei cristalli dipeptidici puri, indica un leggero allargamento di volume della cella elementare dopo la polimerizzazione, indicando la presenza del polimero nei nanocanali. Nel caso dell'addotto Ala-Val/PAN il riempimento dei pori è del 90%; un alto contenuto di PAN, vicino al completo riempimento dei pori, è stato raggiunto anche nei canali cristallini più stretti della Val-Ile. Le immagini SEM mostrano dei cristalli morfologicamente inalterati dopo la polimerizzazione, con spigoli netti, indicativi dell'assenza di polimerizzazione sulle superfici cristalline o negli spazi intercristallini. L'assenza di un picco di transizione vetrosa o di fusione del polimero nel tracciato DSC [5] è indicativa dell'assenza di polimero in eccesso al di fuori dei canali cristallini. La massa molecolare del poliacrilonitrile, dopo la dissoluzione della matrice dipeptidica in ambiente acquoso, varia in un range tra i 50 e i 250 kDa. Gli spettri ^{13}C NMR dei polimeri dienici e vinilici liberati dalle matrici cristalline hanno permesso di esplorare la loro microstruttura. Lo spettro ^{13}C NMR del PAN mostra tre gruppi di segnali associati ai tre nuclei di carbonio CH, CH_2 e CH_3, rivelando una struttura regolare testa-coda, senza regiodifetti. Ognuno dei segnali dello spettro ^{13}C mostra una struttura fine: i segnali metinici, utilizzati per stimare la stereoregolarità del polimero, hanno evidenziato che il poliacrilonitrile polimerizzato nei pori dei cristalli di Ile-Val e di Val-Ile è atattico, mentre il polimero sintetizzato nei pori lievemente più ampi dell'Ala-Val è isotattico, con contenuto a livello di diadi di circa 80%. Questo risultato è rilevante in quanto il PAN isotattico può essere ottenuto allo stato confinato solo nei cristalli di urea, in cui è richiesta tuttavia una bassa temperatura di reazione a causa dell'instabilità dell'addotto urea/acrilonitrile sopra i -25 °C [36]. In questo caso invece è stato possibile sintetizzare il poliacrilonitrile con microstruttura prevalentemente isotattica già a temperatura ambiente.

Come già visto nel caso delle matrici covalenti, il PAN ha la tendenza a trasformarsi per via termica in un polimero policoniugato che, sottoposto ad ulteriori trattamenti termici a più alte temperature, aromatizza portando alla formazione di fibre grafitiche (fibre di carbonio). In particolare, le reazioni di post-modificazione termica del polimero allo stato confinato permettono di ottenere nuove strut-

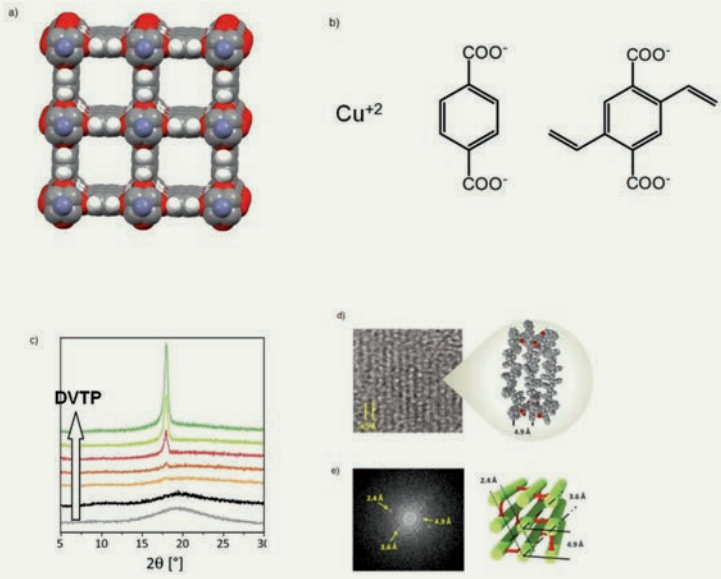


Fig. 4
a) Struttura cristallina del MOF Cu(tereftalico)trietilendiammina$_{0,5}$;
b) strutture chimiche degli elementi costitutivi del MOF;
c) diffrattogrammi da polveri del polistirene atattico reticolato
nei MOFs a diverso contenuto di DVTP (DVTP/TP= 0,01, 0,03, 0,04, 0,05 e 0,06) a confronto
con polistirene polimerizzato in soluzione
e polistirene ottenuto nel MOF non funzionalizzato; d) immagine TEM ad elevata risoluzione
del polistirene atattico reticolato che mostra
la periodicità di 4,9 Å associata alla distanza intercatena;
e) trasformata di Fourier FFT dell'immagine TEM in cui si osservano le spaziature reticolari
di 4,9, 3,6 e 2,4 Å, in accordo con un reticolo bidimensionale di costante reticolare *a*=4,9 Å

ture grafitiche altamente ordinate grazie allo "stampo" fornito dai nanocanali dipeptidici (Fig. 3c). Specificamente, le macromolecole di PAN confinate all'interno dei nanocanali sono state trasformate in catene polimeriche rigide e allineate mediante un trattamento termico a 270 °C dell'addotto dipeptide/PAN. Durante il trattamento termico la matrice è stata facilmente rimossa in quanto i dipeptidi vaporizzano a questa temperatura, liberando il polimero policoniugato dalla matrice dipeptidica senza trattamenti chimici. Il successivo trattamento termico fino a 1.100 °C in atmosfera inerte delle catene policoniugate e sufficientemente rigide ha prodotto nanofibrille grafitiche allineate a formare micro-oggetti che mantengono l'originale 'rapporto d'aspetto' e la forma dei cristalli dipeptidici [35]. La spettroscopia Raman ha confermato la natura grafitica delle fibre, con un tipico rapporto fra la banda *G* e *D* delle fibre di carbonio [37, 38].

È stato perciò dimostrato l'uso dei cristalli dipeptidici porosi (biozeoliti) che contengono canali con diversi diametri come nanoreattori per polimerizzazioni topochimiche con un controllo esteso alla tatticità e all'aspetto morfologico.

Polimerizzazioni nei sistemi metallo-organici porosi

È noto che la cristallinità nei polimeri è associata ad un elevato grado di ordine microstrutturale che richiede polimerizzazioni stereospecifiche e l'uso di particolari catalizzatori [39]. Qui mostriamo che mediante l'ordine imposto da una matrice cristallina porosa è possibile ottenere un ordine periodico delle catene polimeriche in assenza di stereoregolarità microstrutturale. Sono stati scelti sistemi cristallini porosi a base metallo-organica (*Metal-Organic Frameworks*, MOFs), preparati dall'autoassemblaggio di ioni metallici e leganti organici, e sono di grande interesse come materiali porosi grazie alla loro molteplicità di strutture e di funzioni [40-45]. L'architettura del MOF [Cu(tereftalato)trietilendiammina$_{0,5}$]$_n$ risulta particolarmente adatta a creare un ambiente favorevole alla polimerizzazione radicalica di monomeri come lo stirene, il metilmetacrilato e il vinilacetato (Fig. 4) [2, 46, 47]. In questo lavoro, la matrice metallo-organica ha giocato un ruolo ancora più importante perché i suoi nanocanali sono stati ingegnerizzati in modo che possano partecipare alla polimerizzazione per introduzione di funzionalità radicaliche attive sulle pareti. Infatti, alcuni leganti tereftalici sono stati sostituiti isostrutturalmente con unità tereftaliche contenenti unità viniliche, le quali protrudono verso lo spazio disponibile per l'adsorbimento di monomeri. Viene così realizzata la polimerizzazione radicalica di monomeri all'interno dei nanocanali in cui le catene polimeriche formatesi si allineano e vengono legate l'una all'altra mediante i leganti intercatena che fungono da pinze molecolari.

A questo scopo è stato scelto il 2,5-divinilftereftalato (DVTP) come molecola con funzioni duali che partecipa sia alla struttura metallo-organica che agli eventi di polimerizzazione, trattandosi di un ibrido fra il divinilbenzene (agente reticolante nella chimica dei polimeri) e il legante tereftalico, tipico della struttura metallo-organica (Fig. 4b). Infatti, il DVTP combina la capacità di coordinare i cationi Cu^{2+} nel MOF e di aggraffare covalentemente le catene delle poliolefine ospitate in canali adiacenti. Il DVTP può accomodarsi come difetto costituzionale nell'architettura della matrice porosa, formata prevalentemente dal legante tereftalico. Dopo diffusione del monomero (stirene o metilmetacrilato) e polimerizzazione dello stesso all'interno del MOF funzionalizzato con gruppi vinilici, le catene polimeriche appartenenti a nanocanali adiacenti risultano essere legate l'una all'altra covalentemente dalle unità di DVTP che hanno partecipato al processo di polimerizzazione. Mediante selettiva dissoluzione in EDTA della matrice si ottiene un polimero atattico e reticolato.

Il risultato sorprendente è che il profilo di diffrazione dei raggi-X mostra un picco centrato a 2θ=18°, dimostrando la presenza di un ordine periodico delle catene di polisterene reticolato (Fig. 4c) [48]. I dati XPRD per il polistirene polimerizzato nel MOF puro (non

contenente DVTP) o di un polistirene reticolato in soluzione non mostrano picchi di diffrazione nella regione 2θ a bassi angoli, ma solo scattering diffuso tipico del polistirene amorfo atattico [49]. L'intensità del picco di diffrazione cresce coerentemente con il contenuto di DVTP presente nel MOF. Il picco di diffrazione corrisponde ad una distanza interplanare *d* di 4,9 Å, in accordo con l'allineamento delle catene polimeriche opportunamente spaziate dal DVTP reagito. Inoltre, immagini TEM ad elevata risoluzione sul campione a maggior contenuto di DVTP mostrano chiaramente la presenza di catene parallele con un periodo di 4,9 Å, in accordo con i dati XRPD (Fig. 4d). L'analisi FFT mostra altre spaziature reticolari addizionali di 3,6 Å e di 2,4 Å, coerenti con un reticolo bidimensionale di costante reticolare di 4,9 Å. Questo risultato deriva dalla simmetria della matrice che impartisce alle catene polimeriche la stessa simmetria tetragonale. Sorprendentemente, l'ordine strutturale di questi nuovi polimeri si mantiene anche dopo trattamento in solventi come acetone, 1,4-diossano, cloroformio ecc. e dopo un trattamento termico a 120 °C per due ore, a dimostrazione che la reticolazione con DVTP stabilizza con successo l'impaccamento anche in presenza di stimoli esterni.
Nel complesso il nuovo nanocomposito polimerico mostra di possedere proprietà fuori dal comune. Innanzitutto, la reticolazione è interamente integrata nello stato pseudo-cristallino del polimero e mantiene allineate le catene ad una precisa distanza l'una dall'altra. Secondo, la pseudo cristallinità è realizzata in presenza di catene polimeriche atattiche, che generalmente non sono sensibili alla cristallizzazione. Terzo, le catene polimeriche sono permanentemente allineate grazie alla reticolazione tra catene adiacenti. Infine, il preciso ordine dell'host viene trasferito al materiale polimerico sia a livello molecolare che morfologico. Inoltre la presenza della cristallinità e la sua permanenza fino ad elevate temperature offre la possibilità di produrre materiali polimerici con proprietà meccaniche e termiche notevoli.

Conclusioni

In conclusione, le polimerizzazioni allo stato confinato hanno permesso di ottenere polimeri modulati nella struttura e nella morfologia mediante un intervento a livello molecolare regolato da una matrice solida. Questo presenta forti analogie con sistemi catalitici sintetici o naturali ma, a differenza di questi, si esercita un controllo su intere schiere di monomeri mediante un fenomeno topochimico. Inoltre, il polimero nativo possiede un maggior grado di ordine in quanto nasce in una matrice solida capace di trasferire un'informazione spaziale.
La straordinaria varietà delle matrici porose oggi disponibili che possono essere realizzate con sistemi organici e ibridi, la loro enorme area superficiale e la loro potenziale funzionalizzabilità con gruppi organici aprono nuove prospettive per la creazione di architetture sofisticate con precisione nanometrica, la formazione di strutture tridimensionali uniche e la preparazione di materiali nanocompositi innovativi.

BIBLIOGRAFIA

[1] T. Uemura *et al., Chem. Soc. Rev*,. 2009, **38**, 1228.
[2] T. Uemura *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6781.
[3] K. Kageyama *et al., Science*, 1999, **285**, 2113.
[4] C.G. Wu, T. Bein, *Science*, 1994, **266**, 1013.
[5] P. Sozzani *et al., Adv. Polym. Sci.*, 2005, **181**, 153.
[6] M. Farina, G. Di Silvestro, P. Sozzani, in Comprehensive Supramolecular Chemistry, J.-M. Lehn (Ed.), Vol. 6, Pergamon, Oxford, 1996, p. 371.
[7] Y. Lu *et al., Nature*, 2001, **410**, 913.
[8] M. Miyata, K. Sada, in Comprehensive Supramolecular Chemistry, J.-M. Lehn (Ed.), Vol. 6, Pergamon, Oxford, 1996, p. 147.
[9] F.C. Schilling, P. Sozzani, F.A. Bovey, *Macromolecules*, 1991, **24**, 4369.
[10] B.H. Jones, T.P. Lodge, *ACS Nano*, 2011, **5**, 8914.
[11] P. Sozzani *et al., Nature Mater.*, 2006, **5**, 545.
[12] a) N. Yanai *et al., Angew. Chem.*, 2008, **120**, 10031; b) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 9883.
[13] M. Choi, R. Ryoo, *Nature Mater.*, 2003, **2**, 473.
[14] S.A. Johnson *et al., Science*, 1999, **283**, 963.
[15] P. Podsiadlo *et al., Science*, 2007, **318**, 80.
[16] A. Seema *et al., Small*, 2010, **6**, 205.
[17] M.A. Snyder, M. Tsapatsis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 7560.
[18] H. Peng *et al., Nature Nanotechnol.*, 2009, **4**, 738.
[19] Y. Yang *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 1269.
[20] Z.-M. Wang *et al., ACS Nano*, 2010, **4**, 7437.
[21] T. Ben *et al., Angew. Chem.*, 2009, **121**, 9621.
[22] W.G. Lu *et al., Chem. Mater.*, 2010, **22**, 5964.
[23] C.D. Wood *et al., Adv. Mater.*, 2008, **20**, 1916.
[24] a) P. Kuhn *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **120**, 3499; b) *Angew. Chem. Int. Ed.,* 2008, **47**, 3450.
[25] O. Plietzsch *et al., New J. Chem.*, 2011, **35**, 1577.
[26] M.S.A. Rahaman *et al., Polym. Degrad. Stab.*, 2007, **92**, 1421.
[27] A. Comotti *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 10136.
[28] T.-C. Chung *et al., J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 1984, **22**, 1239.
[29] Y. Liu *et al., Science*, 2011, **333**, 436.
[30] P. Sozzani *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 1816.
[31] I. Bassanetti *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 9142.
[32] N. Swald, H.-D. Jakube, in Peptides: Chemistry and Biology, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
[33] C.H. Gorbitz, *Chem. Eur. J.,* 2007, **13**, 1022.
[34] A. Comotti *et al., Chem. Commun.*, 2009, 284.
[35] G. Distefano *et al., Angew. Chem. Int Ed.*, 2012, **51**, 9258.
[36] M. Minagawa *et al., Macromolecules*, 1992, **25**, 503.
[37] T.H. Ko, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, **59**, 577.
[38] E. Fitzer, *Carbon*, 1989, **27**, 621.
[39] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1998, 1413.
[40] M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 675.
[41] G. Ferey, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 191.
[42] L.J. Murray *et al., Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1294.
[43] S. Kitagawa *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334.
[44] J-R. Li, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 869.
[45] S. Cohen, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 970.
[46] T. Uemura *et al., Macromolecules*, 2008,

41, 87.
[47]T. Uemura *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 4917.
[48]G. Distefano *et al., Nature Chem.*, 2013, **5**, 335.
[49]S. Krimm, A.V. Tobolsky, *Text. Res. J.*, 1951, **21**, 805.

Solid State Polymerizations in Nanoporous Materials

Porous materials with high surface areas are powerful tools for adsorption and storage of gases and vapors, for purification of gas mixtures and industrial exhaust gases, and in the field of catalysis. In this contribution we are pointing out the possibility of their use as nanoreactors for in-situ polymerization inside the channels and the formation of nanostructured/nanocomposite materials. Furthermore, the nanoporous structures ensure a highly specific reaction environment, capable of controlling the polymerization reactions and the properties of the products. A few examples of confined polymerizations inside three different classes of permanently porous materials will be illustrated: porous aromatic frameworks (PAFs), dipeptide-based molecular crystals and porous coordination polymers PCPs (or metal-organic frameworks, MOFs).

SILVIA BRACCO - DONATA ASNAGHI
PIERO SOZZANI - ANGIOLINA COMOTTI

DIPARTIMENTO DI SCIENZA DEI MATERIALI
UNIVERSITÀ DI MILANO-BICOCCA

ANGIOLINA.COMOTTI@MATER.UNIMIB.IT

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

WELCOME TO THE NANOTECH WORLD

XI EDITION

nanoforum

MICRO, NANO & ADVANCED TECHNOLOGIES:
WHERE RESEARCH MEETS BUSINESS

29 SETTEMBRE > 2 OTTOBRE 2015

Politecnico di Milano - Campus Bovisa

www.nanoforum.it

Research Partners

POLITECNICO DI MILANO

POLITECNICO DI TORINO

SAPIENZA UNIVERSITÀ DI ROMA

Consiglio Nazionale delle Ricerche

iit ISTITUTO ITALIANO DI TECNOLOGIA

MUSNU

Patronage

CITTÀ EXPO

LE UNIVERSITÀ PER EXPO 2015

In cooperation with

AMERICAN NANO SOCIETY

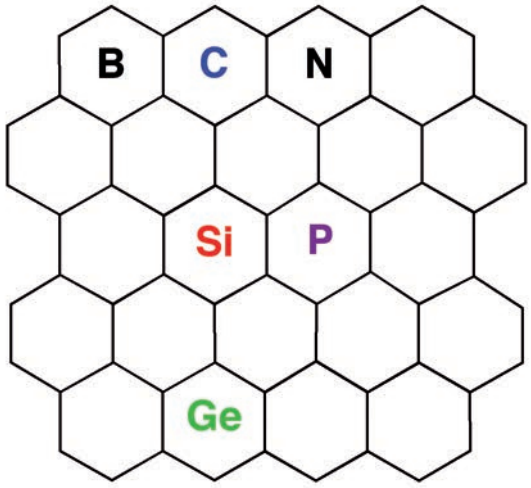
ITER, via dei Valtorta 6, 20127 Milano - tel +39 02 099 9891 - fax +39 02 3929 0580 - nanoforum@iter.it

FRANCESCO NEVE

DOI: HTTP://DX.MEDRA.ORG/10.17374/CI.2015.97.3.49

LA CARICA DEI CRISTALLI BIDIMENSIONALI

SILICENE, GERMANENE, FOSFORENE SONO SOLO ALCUNI DEI SOLIDI CRISTALLINI 2D STUDIATI NELL'ULTIMO DECENNIO SULLA SCIA DEL GRANDE CLAMORE SUSCITATO DAGLI ESPERIMENTI SUL GRAFENE. POTRANNO DIVENTARE QUESTI I MATERIALI ELETTRONICI DEL FUTURO? ESISTONO ALTERNATIVE MIGLIORI?



Solo fino a pochi anni fa, il termine grafene era quasi sconosciuto. Indicava semplicemente uno strato monoatomico "ideale" di atomi di carbonio con ibridazione sp^2, precursore di tutte le forme grafitiche di varia dimensionalità e curvatura [1]. Poi, nel 2004 sono arrivati Geim e Novoselov con la loro tecnica "casalinga" di esfoliazione meccanica della grafite (il cosiddetto metodo del nastro adesivo) [2], ed è stato finalmente possibile studiare singoli strati di grafite - sia nella versione *free-standing* che depositata su un supporto - per comprenderne le eccezionali proprietà meccaniche, ottiche ed elettroniche [3].

Oggi il grafene, inteso come solido cristallino 2D di spessore atomico o multistrato, è il materiale di gran lunga più studiato e continua a suscitare un grandissimo interesse. Un interesse accademico ma anche, e soprattutto, industriale, pur nella certezza che enormi sforzi dovranno essere prodotti per superare le attuali difficoltà produttive su larga scala [4]. L'importanza strategica del materiale è testimoniata dagli investimenti europei in materia di ricerca applicata. Graphene-Flagship, una delle due Future&Emerging Technologies (FET) Flagship Initiatives finanziate dalla EU nel 2013, è l'iniziativa di ricerca più ambiziosa mai creata in ambito europeo [5]. Essa coordina 76 diversi gruppi (61 accademici, 14 industriali, 1 fondazione) in 17 Paesi europei (l'Italia partecipa con 7 gruppi). Le dimensioni enormi del consorzio di ricerca (recentemente esteso ad altri gruppi di ricerca) si accompagnano ad un finanziamento altrettanto straordinario (1 miliardo di euro in 10 anni) da condividere con l'altra iniziativa selezionata, lo Human Brain Project.

Grafene o grafano, in cerca di un band-gap

Il grafene ideale è costituito da un unico strato di atomi di carbonio planari assemblati in una struttura esagonale. Il cosiddetto reticolo a nido d'ape (*honeycomb*) può essere visto come costituito da atomi di carbonio di tipo A e B appartenenti a due sotto-reticoli triangolari interpenetrati con due atomi per cella unitaria (Fig. 1a). La corrispondente zona di Brillouin 2-D è caratterizzata dai due punti di Dirac K e K' della cella unitaria (Fig. 1b) dove sono posizionati i cosiddetti coni di Dirac (che rappresentano la dispersione elettronica nello spazio 3D del vettore momento cristallino k). Gli elettroni π del grafene monostrato si comportano infatti come fermioni di Dirac privi di massa, quasiparticelle relativistiche che si muovono alla velocità di Fermi (v_F) pari a$\approx$1x10^6 m/s.

Fin dalla prima descrizione della struttura di banda fu chiaro che il grafene, o grafite monostrato, è un semimetallo [6], cioè un semiconduttore con separazione di banda (*band-gap*, E_g) nulla. In realtà, il band-gap del grafene ha un valore infinitesimale e il grafene monostrato è un eccezionale conduttore di elettroni e buche (con valore di mobilità degli elettroni >200.000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ per grafene *free-standing*, e >15.000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$ nella versione supportata). È sufficiente però aggiungere un secondo strato grafitico per ottenere un drastico abbassamento della mobilità delle

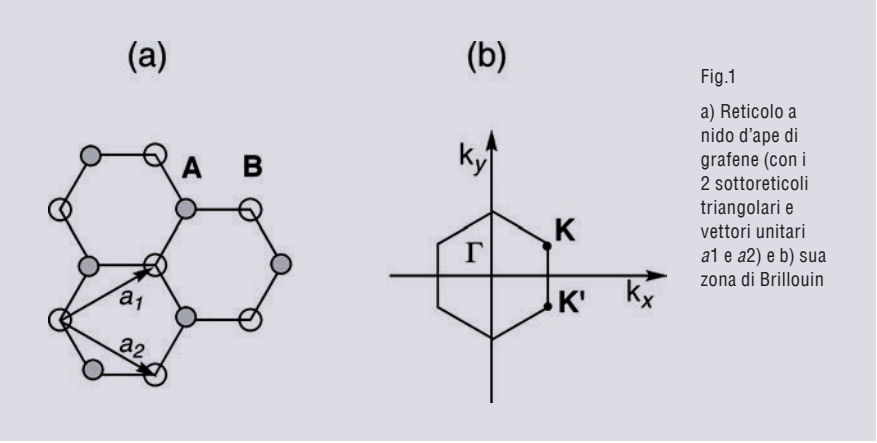


Fig.1

a) Reticolo a nido d'ape di grafene (con i 2 sottoreticoli triangolari e vettori unitari *a*1 e *a*2) e b) sua zona di Brillouin

cariche senza peraltro rimuovere il problema principale, e cioè la mancanza di un band-gap. Un semiconduttore in cui la conducibilità non può assumere un valore pari a zero non può essere "spento". Dunque, in un dispositivo elettronico a base di grafene monostrato non si può creare l'alternanza *on/off* dei segnali elettrici che è alla base dei circuiti digitali. Il modo attraverso il quale introdurre nella struttura di banda del grafene un band-gap senza perdere le sue eccezionali qualità è diventato quindi uno dei *leitmotiv* della ricerca nel settore. Accanto ai meno rischiosi metodi fisici (adsorbimento su un substrato, creazione di strutture nastriformi ecc.), metodi chimici si sono rivelati tanto efficaci quanto distruttivi. La modificazione più profonda è quella che si ottiene trasformando gli atomi di carbonio sp^2 planari in atomi tridimensionali. Il più semplice dei grafeni non planari è il cosiddetto *grafano* $\{(CH)_2\}_n$, prima previsto teoricamente [7] e successivamente ottenuto sperimentalmente [8]. Sebbene fosse stato previsto che l'esposizione diretta del grafene a idrogeno molecolare non avrebbe condotto al prodotto desiderato a causa dell'elevata energia di binding (sulla base di un valore di ≈2,4 eV/atomo previsto nel caso della grafite), il grafano è stato preparato esponendo grafene monostrato direttamente a idrogeno atomico [8]. In questo modo, gli atomi di idrogeno reattivi attaccano la superficie grafenica da entrambi i lati favorendo la formazione di atomi di carbonio sp^3 stabili. La simmetria del solido bidimensionale rimane esagonale ma l'effetto più evidente è la corrugazione (*puckering* o *buckling*) delle maglie esagonali (Fig. 2), con gli atomi di carbonio A e B che vanno a distribuirsi in due piani paralleli posizionati sopra e sotto il piano grafenico originale (ad una distanza interplanare calcolata di 0,45 Å). E se la distanza C-C risulta incrementata da 1,42 Å a 1,52 Å, la periodicità nel piano (rappresentata dalla distanza *d*) osservata nel grafano [8] risulta ridotta di ca. il 5% rispetto al valore corrispondente di 2,46 Å riportato nel grafene [9].

Il successo nella sintesi del grafano è stato però accompagnato da una abbastanza prevedibile osservazione. Il grafano mantiene alcune caratteristiche importanti del grafene (flessibilità, carattere 2D) ma diventa un isolante (o, se si preferisce, un semiconduttore a larga separazione di banda) con un E_g calcolato di 3,6-5,9 eV. Altre forme di grafano (tra cui la cosiddetta forma *nanoribbon*) sono attualmente allo studio per verificare la relazione tra struttura locale, valore della separazione di banda e possibili applicazioni [10, 11].

Silicene

Prima ancora che si cominciasse a studiare il grafene sperimentalmente, alcuni si erano già spinti a prevedere le caratteristiche elettroniche di analoghi strutturali del grafene contenenti elementi più pesanti del gruppo 14, come silicio e germanio.

La previsione teorica di un analogo del grafene contenente silicio nasceva dall'idea di verificare la possibile esistenza di nanotubi di questo elemento [12]. Tale convinzione si misurò ben presto con un risultato in qualche modo problematico. I calcoli teorici prevedevano un'instabilità significativa per uno strato perfettamente planare di atomi di silicio sp^2 con reticolo esagonale [13]. A conferma della generale scarsa tendenza a formare legami multipli, il silicio preferisce una ibridizzazione sp^3, e l'effetto netto è quello di stabilizzare uno strato monoatomico (battezzato *silicene*) con discreta corrugazione. Molto si è discusso sulla causa di questo effetto, e la spiegazione più plausibile consiste in una pseudo-distorsione di Jahn-Teller della struttura perfettamente planare [14].

Pur nella versione corrugata, per il silicene monostrato è previsto un reticolo con la stessa simmetria del grafene (Fig. 3). La differenza consiste nel fatto che gli atomi A e B dei sottoreticoli appartengono a piani paralleli separati dalla distanza *p* calcolata in 0,44-0,75 Å. L'entità di questa corrugazione può essere valutata anche attraverso il cosiddetto *angolo di puckering* (ϕ) [15], il cui valore è stato recentemente stimato in 36,8° [14].

Dunque il silicene planare non è stabile, non esiste in natura, così come in natura il silicio non presenta una fase cristallina come la grafite. Di conseguenza, oltre a non avere la possibilità di "sfogliare" un qualche tipo di silicio di bulk per ottenere silicene monostrato, uno strato monoatomico di silicene comunque preparato aderirebbe immediatamente ad una

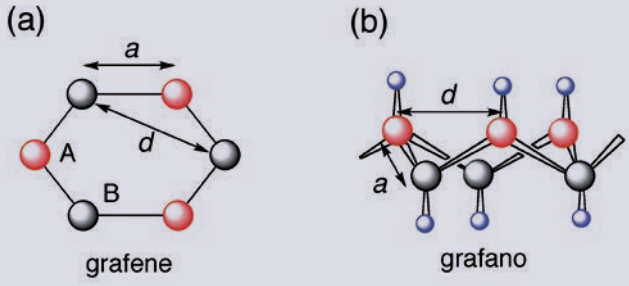


Fig. 2

Effetto di corrugazione della maglia esagonale planare del reticolo grafenico (a) in seguito a idrogenazione (b)

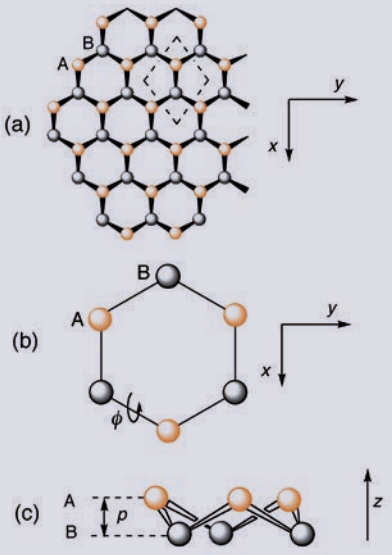


Fig. 3

Struttura di silicene. Il reticolo cristallino (a) contiene atomi di Si di tipo A e B appartenenti a maglie esagonali con parametri di corrugazione *p* e Φ (b, c)

superficie. L'importante è fare in modo che il silicio si depositi su superfici che non provochino forti interazioni o che formino dei legami diretti. Ag(111) si è rivelato un substrato molto adatto allo scopo, e ciò ha permesso di preparare sperimentalmente silicene epitassiale [16, 17] e di verificare le previsioni teoriche.

Ma se la struttura cristallina del silicene presenta una significativa differenza rispetto a quella del grafene, la sua struttura elettronica sembra essere identica. Anche per il silicene la teoria prevede un comportamento da semimetallo, band-gap nullo e trasportatori di carica, come fermioni di Dirac, privi di massa [18]. A differenza del grafene, però, la presenza di corrugazione dentro la struttura 2D introduce un vantaggio che potrebbe essere di non poco conto. La struttura di banda del solido risulta cioè modificabile attraverso l'applicazione di un campo elettrico ortogonale. Questo, provocando la rottura della simmetria tra i due sottoreticoli A e B del reticolo a nido d'ape, va ad aprire un band-gap nella struttura di banda del cristallo che risulta modulabile in funzione della forza del campo applicato [19, 20].

Germanene e germanano

Un solido bidimensionale composto di soli atomi di germanio apparentemente dovrebbe avere la stessa struttura cristallina del silicene e lo stesso comportamento da semimetallo del tipo Dirac [21]. Se esistesse, il *germanene* potrebbe avere un band-gap modulabile esattamente come il suo congenere più leggero [19]. Tuttavia, finora nessuno è riuscito a ottenere germanene depositato né tantomeno isolato.

Questa circostanza, piuttosto che rappresentare una iattura, ha spinto la ricerca in direzione di derivati più stabili. Attraverso una tecnica già nota come *deintercalazione topotattica*, alcuni ricercatori hanno indotto la trasformazione di un intercalato di Ge in un solido cristallino a strati [22]. Più in particolare, il trattamento con acido cloridrico di β-$CaGe_2$ - in cui strati di atomi di Ge legati in maniera covalente sono intervallati da ioni calcio interstiziali - ha permesso di ottenere l'idruro di germanio esteso $\{(GeH)_2\}_n$ o *germanano* [23]. Una volta preparato, il germanano di bulk (un solido nero-argenteo) può essere sfogliato meccanicamente per dare strati singoli fortemente corrugati di GeH con reticolo esagonale. Sebbene questo solido sembrerebbe non presentare più i cosiddetti coni di Dirac, la mobilità dei trasportatori di carica è prevista nell'ordine dei 18.000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$, un valore che, se confermato, sarebbe molto più elevato di quelli osservati sia nel germanano di bulk che nel Ge di bulk.

Un altro interessante aspetto del germanano è la previsione di un band-gap diretto di circa 1,6 eV (a fronte di un band-gap indiretto di 0,67 eV nel Ge), valore che ne fa un interessante semiconduttore intrinseco. Tuttavia, a differenza del grafano che perde idrogeno per annealing tornando a formare grafene, il germanano non è sufficientemente stabile nei confronti dell'ossidazione [22]. Se riscaldato a T>75 °C, il germanano comincia ad amorfizzare prima ancora di raggiungere la temperatura di deidrogenazione (circa 200 °C) [24]. Ovviamente questa caratteristica negativa potrebbe limitare l'uso di questo solido 2D in dispositivi elettronici a meno di non stabilizzarlo attraverso modificazione chimica o in abbinamento con altri solidi 2D [25].

Ultimo venne il fosforo

Oltre a prefigurare la sintesi di nuovi solidi 2D, alcuni ricercatori hanno pensato anche di guardare ai materiali già esistenti proprio nella scia di quanto fatto per il grafene. È il caso del cosiddetto *fosforo nero*, cioè della più stabile tra le varie forme di fosforo elementare - nero, bianco, rosso, violetto - il cui colore è direttamente legato ad un band-gap naturale. Con una struttura a strati simile a quella della grafite per quanto riguarda la connettività degli atomi nello strato - ma con una separazione di van der Waals molto più pronunciata di oltre 5 Å - e corrugazione nelle maglie esagonali del reticolo a nido d'ape dovuta ad atomi di P sp^3 (Fig. 4), il fosforo nero è un semiconduttore con band-gap di 0,3-0,4 eV [26]. Come nel caso della grafite, il fosforo nero può essere esfoliato meccanicamente fino ad ottenere *fosforene* monostrato o in forma aggregata costituita da pochi strati sovrapposti [27].

Che il fosforo nero possieda caratteristiche potenzialmente molto interessanti per applicazioni elettroniche è confermato dal fatto che il fosforene monostrato ha un band-gap naturale previsto di ≈2 eV, e che il suo valore può essere ulteriormente ridotto di ≈0,2 eV per ogni ulteriore strato che si va ad aggiungere al primo. Questo ha permesso di fabbricare transistor a effetto di campo (FET) utilizzando fosforo nero cristallino multistrato di spessore variabile fino a pochi nm. I risultati migliori in termini di performance del transistor (con valore di mobilità fino a 1.000 $cm^2V^{-1}s^{-1}$) sono stati osservati per uno spessore di 10 nm [28].

Sulla scorta della conoscenza ottenuta dallo studio di diverse morfologie del grafene, recentemente sono state previste e studiate

Fig. 4

Struttura lamellare del fosforo nero

strutture di fosforene a nastro. I cosiddetti *nanoribbon* di fosforene sembrano mostrare buone proprietà elettroniche e proprietà termoelettriche molto promettenti [29].

Ma la corsa alimentata dalla natura lamellare del fosforo nero è solo all'inizio. Il più recente sviluppo prevede una seconda forma lamellare di fosforo derivata dal fosforo nero. Secondo studi teorici, la presenza di determinate dislocazioni può indurre la conversione del fosforo nero a simmetria ortorombica - in cui è presente un profilo di strato con conformazione *arm-chair* - in una seconda forma lamellare a simmetria esagonale il cui profilo è del tipo a *zig-zag* [30]. In questa nuova forma, denominata *fosforo blu*, la separazione di van der Waals tra due strati successivi è di 5,63 Å, l'energia dell'interazione che tiene insieme gli strati ha un modesto valore calcolato di 6 meV/atomo, e la separazione di banda prevista per un monostrato è di ≈2 eV. I calcoli teorici supportano la conclusione che la forma esagonale possa essere altrettanto stabile di quella ortorombica, e che entrambe le forme di fosforo lamellare potrebbero essere prodotte per deposizione su un substrato che abbia la stessa simmetria e una costante di cella paragonabile. Nel caso del fosforo blu i migliori candidati potrebbero essere solidi lamellari esagonali come MoS_2 o superfici di Zr(0001), Sc(0001), mentre per depositare fosforo nero ci si dovrebbe orientare verso substrati con reticoli rettangolari [30].

Un mondo a strati

I nanomateriali bidimensionali che nell'ultimo decennio hanno attratto l'interesse di un vasto numero di ricercatori sono generalmente derivati da materiali già lamellari nella loro struttura di bulk. I casi della grafite, del nitruro di boro esagonale o *boronitrene* *h*-BN (la cosiddetta grafite bianca) e dei dicalcogenuri ME_2 (E = S, Se, Te) sono oggi i più noti [31], ma il panorama dei solidi lamellari che potrebbero essere esfoliati fino ad ottenere strutture monostrato o costituite da pochi strati è già così vasto che i prossimi anni potrebbero vedere un'esplosione di risultati in questo campo.

Già oggi c'è un campo che si sta consolidando, quello delle cosiddette *eterostrutture* di van der Waals [32]. Ci riferiamo a quei solidi mantenuti insieme da forze di van der Waals che nascono assemblando strati di materiali diversi, creando architetture inesistenti in natura, e difficilmente ottenibili solo per esfoliazione o solo per crescita epitassiale. Come ci ricorda Geim [32], il processo ricorda l'assemblaggio di mattoncini Lego che si impilano perfettamente avendo maschere preformate complementari. Se i pezzi del Lego si chiamano grafene, fluorografano ($(CF)_n$), *h*-BN, MoS_2, ecc., è possibile prefigurare e realizzare l'alternanza di strati conduttori, isolanti o semiconduttori in fogge praticamente infinite e con funzioni molto differenziabili.

Il prodotto più recente di questo nuovo filone della ricerca sul grafene è stato ottenuto depositando grafene esfoliato su MoS_2 [33]. Al contrario della grafite e dell'*h*-BN, il solido lamellare esagonale MoS_2 garantisce una scarsa interazione tra grafene e substrato anche a causa di un piccolo ma significativo mismatch tra le costanti di cella dei due materiali. Il risultato è un substrato dalla superficie inerte, pulita e minimamente invasiva. Questo, abbinato alla caratteristica di semiconduttore di MoS_2, permette al grafene di mantenere ed esprimere le sue eccezionali caratteristiche di conduttore [33].

Il gioco è appena cominciato.

BIBLIOGRAFIA

[1] F. Neve, Carbonio. Storia di un materiale del futuro, Aracne Editrice, 2011.
[2] K.S. Novoselov *et al., Science*, 2004, **306**, 669.
[3] A.H. Castro Neto *et al., Rev. Mod. Phys.*, 2009, **81**, 109.
[4] M. Peplow, *Nature*, 2013, **503**, 327.
[5] http://graphene-flagship.eu/
[6] P.R. Wallace, *Phys. Rev.*, 1947, **71**, 622.
[7] J.O. Sofo *et al., Phys. Rev. B*, 2007, **75**, 153401.
[8] D.C. Elias *et al., Science*, 2009, **323**, 610.
[9] Un valore calcolato più elevato per la costante di cella (2,51 Å) è stato riportato recentemente in H. Sahin *et al., Phys. Rev. B*, 2010, **81**, 205417.
[10] Y. Zhang *et al., J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 9356.
[11] C. Zhou *et al., Nanoscale Res. Lett.* 2014, **9**, 26.
[12] K. Takeda, K. Shiraishi, *Phys. Rev. B*, 1994, **50**, 14916.
[13] G.G. Guzman-Verri *et al., Phys. Rev. B*, 2007, **76**, 075131.
[14] D. Jose, A. Datta, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 593.
[15] A.L. Esteban *et al., J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 10440.
[16] P. Vogt *et al., Phys. Rev. Lett.*, 2012, **108**, 155501.
[17] B. Feng *et al., Nano Lett.*, 2012, **12**, 3507.
[18] L. Chen *et al., Phys. Rev. Lett.*, 2012, **109**, 056804.
[19] Z. Ni *et al., Nano Lett.*, 2012, **12**, 113.
[20] N. Drummond *et al., Phys. Rev. B*, 2012, **85**, 075423.
[21] S. Cahangirov *et al., Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 236804.
[22] E. Bianco *et al., ACS Nano*, 2013, **7**, 4414.
[23] O. Pulci *et al., Europhys. Lett.*, 2012, **98**, 37004
[24] S. Jiang *et al., J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 3185.
[25] K.J. Koski, Y. Cui, *ACS Nano*, 2013, **7**, 3739.
[26] R.W. Keyes, *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 580.
[27] H. Liu *et al., ACS Nano*, 2014, **8**, 4033.
[28] L. Li *et al., Nat. Nanotechnol.*, 2014, **9**, 372.
[29] J. Zhang *et al., Sci. Rep.*, 2014, **4**, 6052.
[30] Z. Zhu, D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.*, 2014, **112**, 176802.
[31] S.Z. Butler *et al., ACS Nano*, 2013, **7**, 2898.
[32] A.K. Geim, I.V. Grigorieva, *Nature*, 2013, **499**, 419.
[33] C.-P. Lu *et al., Phys. Rev. Lett.*, 2014, **113**, 156804.

The Surge of 2-D Materials

Following the successful experiments on graphene in the last decade, silicene, germanene, fosforene are enlarging the family of 2D crystalline materials. Will they compare to graphene in the race to become the electronic materials of the future? Is there any better alternative?

FRANCESCO NEVE

DIPARTIMENTO DI CHIMICA E TECNOLOGIE CHIMICHE

UNIVERSITÀ DELLA CALABRIA

F.NEVE@UNICAL.IT

FERRUCCIO TRIFIRÒ

LA DUALITÀ DELLA CHIMICA NELLA SECONDA GUERRA MONDIALE

SONO RIPORTATI QUATTRO CASI, LEGATI ALLA PROBLEMATICA DELLE ARMI CHIMICHE E SVILUPPATI DURANTE LA SECONDA GUERRA MONDIALE, CHE SONO UN EMBLEMATICO ESEMPIO DELLA DUALITÀ DELLA CHIMICA: LE INNOVAZIONI TECNOLOGICHE SONO UN GIANO BIFRONTE. I PESTICIDI SONO DIVENTATI POI ARMI CHIMICHE O GAS MORTALI, ED ARMI CHIMICHE ED ANTIDOTI CONTRO ARMI CHIMICHE SI SONO TRASFORMATI INVECE IN FARMACI EFFICACI

Da insetticida per il grano alle camere a gas

L'HCN era stato usato in piccole quantità come arma chimica durante la prima guerra mondiale da inglesi e francesi, ma subito abbandonato perché poco efficiente. Haber, che era stato fortemente coinvolto nell'utilizzo di armi chimiche nella prima guerra e che senz'altro era a conoscenza delle proprietà tossiche dell'HCN, dopo la prima guerra si mise a lavorare al suo utilizzo come pesticida. Brevettò nel 1924 l'utilizzo di HCN come prodotto da utilizzare come insetticida nel settore agricolo, specialmente come disinfettante nei magazzini e nei depositi di grano, assorbendolo su polpa di legno o farina fossile per farne pasticche e facilitarne il trasporto [1]. Questo insetticida a base di HCN, che venne chiamato Zyklon B, non era un'arma chimica, ma fu utilizzato dai tedeschi contro gli ebrei nelle camere a gas, perché, usato in concentrazioni elevate, portava alla morte, in quanto l'HCN evaporava facilmente dalle pasticche nelle quali era assorbito. Lo Zyklon B è stato il simbolo della Shoah (l'olocausto degli ebrei) ed è stato impiegato nei campi di concentramento di Auschwitz e di Majadanek. Lo Zyklon B era stato proposto come insetticida e disinfettante, ma a causa del suo improprio più di 6 milioni di ebrei sono morti nelle camere a gas, tra i quali alcuni parenti dello stesso Haber. Questa è una tragica ironia della vita di Haber: ebreo, propositore di armi chimiche, inventore della reazione più importante dell'umanità (la sintesi di ammoniaca), ma che, con l'insetticida da lui scoperto, ha alla fine provocato un numero di morti di gran lunga maggiore rispetto a quello delle armi chimiche da lui precedentemente proposte.

Da pesticida all'arma chimica più letale

Il Sarin, anche chiamato GB [2], è un gas nervino scoperto dai tedeschi della IG Farben nel 1938 come potente pesticida e poi utilizzato dall'esercito tedesco nel 1939 per produrre un'arma chimica. Il nome Sarin viene dai nomi degli scopritori Shrader, Anders, Rudiger e van der Linde. Il Sarin, un composto organo-fosforo-fluorurato, è una sostanza molto più tossica delle armi chimiche utilizzate o scoperte nella prima guerra mondiale, molto volatile, ma poco stabile nell'atmosfera. Adesso nel gruppo dei nervini del gruppo G ci sono, oltre il Sarin, il Soman ed il Tabun. Il Sarin non è stato utilizzato nella seconda guerra mondiale, ma è stato impiegato dagli iracheni contro i curdi nel 1987, da un terrorista giapponese nella metropolitana di Tokyo nel 1995 e dai siriani nel 2013. Recentemente un precursore del Sarin proveniente dalla Siria è transitato da Gioia Tauro per essere distrutto su una nave americana nel Mediterraneo. La dualità della chimica è molto evidente nel Sarin: partendo da un composto organofosforato facendolo reagire con un nitroaromatico si ottiene un pesticida simile al Paraoxon, facendolo invece reagire con NaF si ottiene facilmente un precursore del Sarin. Da qui si capisce come sia stato facile produrre armi chimiche in Siria e perché le produzioni chimiche a scopi civili sono sotto controllo dell'OPCW, che quindi non ha solo il compito di distruggere le armi chimiche e i loro impianti di produzione...

Da antidoto contro la Lewisite a farmaco multiuso

Nel 1940 [3] ricercatori dell'Università di Oxford misero a punto un antidoto contro l'arma chimica Lewisite, chiamato appositamente BAL (British anti-Lewisite). Il BAL era il 2,3-dimercaptopropanolo che, subito dopo la sua scoperta, fu utilizzato come chelante per il trattamento di avvelenamenti da arsenico, mercurio, piombo ed oro, contro la malattia di Wilson e disturbi neurologici.

Da arma chimica ad agente anticancro

Le mostarde all'azoto [4] sono state sviluppate come armi chimiche dopo la prima guerra mondiale fra il 1920 e 1930, sostituendo lo zolfo con l'azoto nella famosa arma chimica Iprite o mostarda all'azoto. Durante la seconda guerra molti eserciti avevano immagazzinato della mostarda all'azoto, in particolare gli americani. Una loro nave fu affondata dai tedeschi nel 1942 davanti a Bari, centinaia di civili e di militari morirono e molte altre bombe che la contengono si trovano ancora in fondo al mare. La mostarda all'azoto non fu mai utilizzata come arma chimica, ma proprio durante la seconda guerra nel 1942, presso l'Università di Yale, fu studiato il suo utilizzo per il trattamento dei linfomi. Successivamente ne fu proposto, dal Chester Beatty Research Institute, l'uso come agente anticancro, finalità per cui è tuttora utilizzato.

BIBLIOGRAFIA

[1] https://www.jewishvirtuallibrary.org/jsource/Holocaust/Zyklon.html
[2] https://www.opcw.org/about-chemical-weapons/types-of-chemical-agent/nerve-agents/
[3] http://www.chm.bris.ac.uk/motm/bal/development.html
[4] http://scienceblog.cancerresearchuk.org/2014/08/27/mustard-gas-from-the-great-war-to-frontline-chemotherapy/

CHIMICA RAVENNA

FORNITURE E PROGETTAZIONE LABORATORI
CHIMICI E SCIENTIFICI - REAGENTI - MICROSCOPIA
STRUMENTAZIONE - CERTIFICAZIONI

SUPPLY AND PLANNING FOR CHEMICAL AND
SCIENTIFIC LABORATORIES - REAGENTS MICROSCOPY
INSTRUMENTATION - CERTIFICATIONS

Ci distinguiamo dalla massa

We make the difference

Via Dismano 114/0 - Z. I. Ponte Nuovo
Ravenna 48124 - Tel. 0544 453292

www.chimicaravenna.it

ROBERTO LAURI

DOI: HTTP://DX.MEDRA.ORG/10.17374/CI.2015.97.3.55

MISURE DI SICUREZZA CONTRO L'ESPLOSIONE FISICA DEI DEPOSITI DI ACCUMULO DI BIOGAS

IN ITALIA SI STA RAPIDAMENTE SVILUPPANDO L'INDUSTRIA DEL BIOGAS E LA DIRETTA CONSEGUENZA È LA CRESCENTE ATTENZIONE AL FUNZIONAMENTO SICURO DI TALI IMPIANTI (RISCHIO DI ESPLOSIONE E DI INCENDIO). L'ARTICOLO DESCRIVE ALCUNI DISPOSITIVI DI SICUREZZA, CHE SONO RIVOLTI AD IMPEDIRE SOVRAPPRESSIONI NELLA CUPOLA GASOMETRICA, CHE POTREBBERO CAUSARE LA SUA ROTTURA (ESPLOSIONE FISICA). QUESTO FENOMENO È PERICOLOSO, POICHÉ IL BIOGAS RILASCIATO POTREBBE FORMARE ATMOSFERE POTENZIALMENTE ESPLOSIVE CON L'ARIA

Fig. 1
Cupola gasometrica integrata nel digestore anaerobico

Da anni si susseguono accordi e protocolli finalizzati a ridurre le emissioni di agenti inquinanti ed aumentare l'incidenza delle fonti di energia rinnovabile, attraverso un coordinamento dei Paesi industrializzati. In tale ambito sono noti gli obiettivi fissati dall'Unione Europea: riduzione entro il 2020 delle emissioni di gas serra del 20% rispetto al 1990, contrazione dei consumi energetici del 20% rispetto alle attuali previsioni e soprattutto incremento dell'utilizzo di energie rinnovabili, portandolo a coprire il 20% della quota globale di energia prodotta. Nel novero delle fonti rinnovabili rientra il biogas, generato dalla digestione anaerobica delle biomasse. Nel corso degli ultimi dieci anni la realizzazione di impianti di produzione di tale vettore energetico si è notevolmente diffusa in molti Paesi europei, tra i quali l'Italia. Lo sviluppo del biogas nel nostro Paese è stato caratterizzato da una massiccia presenza nelle regioni settentrionali in cui, al 2012, si concentrava il 77% degli impianti costruiti e l'81% della potenza elettrica installata [1]. Il crescente numero di tali insediamenti produttivi nel nostro territorio ha determinato una forte attenzione agli aspetti di sicurezza legati all'esercizio di tali impianti (rischio di incendio e di esplosione), derivante anche da incidenti accaduti (citiamo quelli avvenuti a Casalpoglio (MN) [2] il 12 maggio 2012 e a Lendinara (RO) [3] il 2 maggio 2013), che fortunatamente non hanno avuto serie ripercussioni sulla salute delle persone, ma solamente danni di natura economica.

Da tale contesto prende spunto il presente lavoro teso a descrivere delle soluzioni tecniche, che permettono di ridurre l'insorgere di sovrappressioni pericolose per l'integrità strutturale (esplosione "fisica") dei depositi di accumulo di biogas (palloni e cupole gasometriche). Infatti in queste unità produttive le possibili cause di esplosione sono riconducibili o all'accensione della miscela aria/biogas o ad un incontrollato incremento della pressione del biogas stoccato, che, qualora non fossero adottate delle specifiche misure di sicurezza, potrebbe provocare l'esplosione fisica dell'unità di stoccaggio con conseguente fuoriuscita di una nube

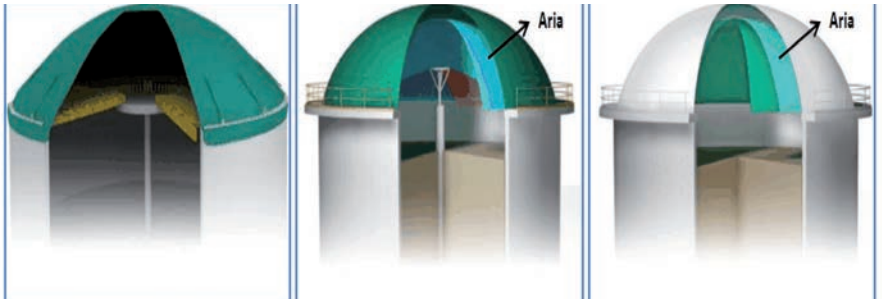


Fig. 2
Cupola a singola membrana (a sinistra), a doppia membrana (al centro) e a tripla membrana (a destra)

gassosa (il biogas può contenere una percentuale di metano, che può raggiungere il 65-70% in volume), che, in presenza di una sorgente di innesco efficace, potrebbe esplodere, generando effetti imprevedibili. La trattazione ha come oggetto i depositi di accumulo integrati (cupole gasometriche) nel digestore anaerobico, poiché costituiscono la tipologia costruttiva più diffusa nella nostra Nazione.

La prevenzione delle sovrappressioni pericolose per l'integrità strutturale delle unità di stoccaggio del biogas

All'interno dei reattori anaerobici vige, durante il loro esercizio, una sovrappressione di alcuni millibar (5-10), necessaria per massimizzare la resa del processo [4] ed evitare infiltrazioni di aria, che potrebbero generare atmosfere potenzialmente esplosive [5] nel digestore, data la presenza di biogas. Tra le cause più diffuse di innalzamenti della pressione del vettore energetico stoccato vi sono i guasti al gruppo di cogenerazione, che impediscono l'utilizzo del biogas, determinando un surplus nell'unità reattore/cupola gasometrica (Fig. 1).
Per evitare l'insorgere di sovrappressioni, che potrebbero provocare l'esplosione fisica dell'unità di stoccaggio, si devono adottare delle adeguate misure di prevenzione:
1) sensoristica per il monitoraggio della pressione del biogas stoccato;
2) valvola di sicurezza a guardia idraulica;
3) torcia di emergenza.
Le cupole a singola membrana sono le più soggette all'esplosione fisica ed al rilascio diretto in atmosfera del gas, mentre in quelle costituite da una doppia o tripla membrana, in caso di rottura della membrana interna (a contatto diretto con il biogas) a causa di eccessive sovrappressioni, si avrebbe rispettivamente o il contatto immediato con l'aria di compensazione o la presenza della miscela gassosa nello spazio di separazione dall'aria (Fig. 2).

La misura della pressione del biogas stoccato

La produzione di biogas (miscela gassosa costituita prevalentemente da metano e da anidride carbonica) viene monitorata attraverso il sensore di pressione. La cupola è solitamente realizzata con fibre di poliestere, aventi inserti in PVC, è flessibile ed il suo volume varia in funzione della pressione e della quantità generata di biogas. Per assicurare continuità alla misura della sovrappressione si ricorre ad una strumentazione ridondata, che consente, in caso di anomalie di funzionamento del trasduttore di pressione, la pronta entrata in esercizio di un altro sensore previsto per fronteggiare tale evenienza. Sulla base delle condizioni operative del fermentatore e della pressione massima ammissibile dell'unità di stoccaggio vengono individuate, per quanto concerne la misura della pressione, due soglie di allarme:
1) allarme di alta pressione;
2) allarme di altissima pressione (valore inferiore alla pressione di progetto della cupola gasometrica).
A questi due allarmi corrispondono diverse azioni, finalizzate ad evitare l'insorgere di sovrappressioni, che potrebbero minare l'integrità del deposito di accumulo. L'allarme di alta pressione del biogas stoccato determina l'attivazione della valvola di sicurezza a guardia idraulica, che consente di rilasciare la miscela gassosa in atmosfera, provocando un decremento del livello di pressione all'interno dell'unità digestore/cupola. Qualora l'intervento della valvola di sicurezza non fosse sufficiente a scongiurare il raggiungimento del valore, che farebbe scattare l'allarme di altissima pressione, il sistema di controllo interverrebbe, interrompendo l'apporto di energia termica al reattore (viene interrotta la produzione di biogas) ed attivando la torcia di emergenza al fine di smaltire il surplus del vettore energetico.

La valvola di sicurezza a guardia idraulica

Questo dispositivo di sicurezza, finalizzato a controllare la sovrappressione presente nel reattore anaerobico, è caratterizzato da semplicità costruttiva e di funzionamento [6]. Infatti è costituito da un volume chiuso, realizzato in acciaio inox e parzialmente riempito di

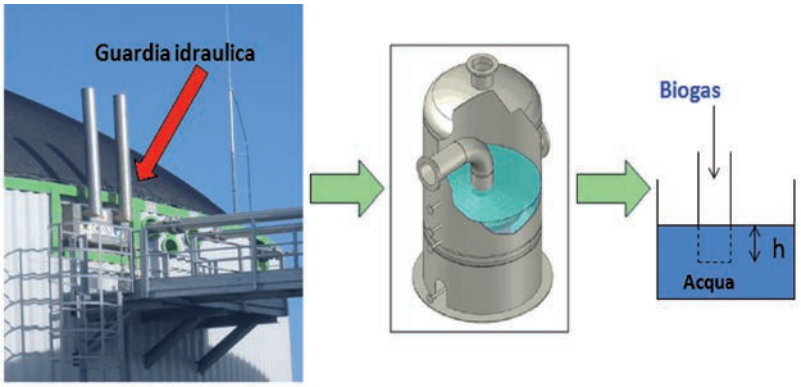


Fig. 3
Valvola di sicurezza a guardia idraulica

acqua. Il tubo di inserimento del biogas, collegato alla superficie superiore della guardia idraulica, viene immerso nel liquido (Fig. 3) fino a fissare il valore della sovrappressione ammissibile (p_{amm}=ρgh).
Quando la pressione del biogas è maggiore della pressione idrostatica generata dalla colonna di acqua di altezza pari ad h, esso gorgoglia e viene espulso attraverso i camini esalatori della guardia, che hanno la funzione di evitare il contatto diretto del gas con il personale, che lavora nell'impianto. Il sistema deve essere provvisto di una modalità di riempimento automatico, che consente, in ogni situazione, la presenza del corretto livello del liquido all'interno del corpo valvola. Ciò è ottenibile con dei sensori, che misurano il livello dell'acqua, e con l'impostazione di soglie di basso ed alto riempimento (i valori accettabili di esercizio sono compresi tra i due valori limite individuati). Infatti un'altezza del liquido inferiore al valore limite di basso riempimento faciliterebbe un rilascio in atmosfera della miscela gassosa non necessario ai fini del ripristino nella cupola gasometrica della sovrappressione ammissibile e ciò penalizzerebbe la resa energetica del processo ed aumenterebbe la frequenza di generazione di un'atmosfera potenzialmente esplosiva nelle vicinanze dei camini. Viceversa un livello superiore a quello di alto riempimento ostacolerebbe l'espulsione del gas e favorirebbe l'incremento della pressione nell'unità di stoccaggio.

La torcia di emergenza

La torcia di emergenza entra in funzione quando viene raggiunto l'allarme di altissima pressione, mentre nelle normali condizioni di esercizio dell'impianto la portata di biogas viene convogliata al gruppo di cogenerazione. Il suo azionamento consente di smaltire il surplus di gas e di ripristinare il valore prestabilito della sovrappressione nel digestore anaerobico [7]. Le tipologie impiantistiche (Fig. 4) presenti sul mercato sono essenzialmente:
1) torcia semi-chiusa;
2) torcia chiusa.

Torcia di emergenza: funzionamento e strumentazione di sicurezza

Tra le torce di emergenza quelle chiuse sono le più utilizzate in quanto consentono un funzionamento più sicuro, poiché la fiamma è completamente confinata. Il processo di combustione in una torcia chiusa è controllato attraverso la temperatura della fiamma, il tempo di residenza nella zona di combustione, la turbolenza di miscelazione dei componenti gassosi necessaria per completare la reazione di ossidazione e l'ossigeno disponibile. La combustione si sviluppa in una camera isolata e in un ambiente controllato e ciò assicura che le radiazioni, la fiamma ed il rumore siano impercettibili nelle aree limitrofe, riducendo fortemente la possibile esposizione degli operatori a tali fenomeni. Il biogas entra nella torcia mediante la tubazione di alimentazione, attraversando un arrestatore di fiamma, che deve essere installato lungo il collettore di mandata per limitare eventuali ritorni di fiamma, causati da malfunzionamenti dell'impianto, attenuandone la propagazione e arriva al bruciatore dove, per mezzo dell'accenditore ad alta energia, avviene l'accensione della fiamma e quindi la combustione. Lungo il condotto di mandata sono presenti la valvola di regolazione della portata di biogas ed il misuratore di portata (Fig. 5). Le camere di combustione delle torce sono generalmente costruite in acciaio inox ed il loro interno viene isolato termicamente con delle fibre ceramiche (materiale refrattario), che consentono di raggiungere temperature operative di circa 1000-1.200 °C. Le torce chiuse sono usualmente costituite da:
- struttura di supporto;
- camera di combustione con isolamento interno per alte temperature;
- bruciatore pilota;
- accenditore elettrico con controllo di fiamma a UV;
- termocoppia per il controllo continuo della temperatura di combustione;
- arrestatore di fiamma Atex;
- valvola di regolazione automatica Atex;
- gruppo di bruciatori;
- pannello di controllo elettrico.

Al fine di evitare l'esplosione fisica dell'unità di accumulo è fondamentale assicurare l'intervento della torcia, qualora fosse richiesto. Ciò è ottenibile predisponendo sul dispositivo di sicurezza un doppio sistema di accensione in grado di fronteggiare eventuali anomalie di funzionamento. Per garantire elevati standard di sicurezza della torcia durante il suo esercizio devono essere presenti nell'apparato di controllo:
- visualizzatore della temperatura di combustione;
- indicatore della portata di biogas;
- spie luminose per il controllo del funzionamento dei vari componenti;
- indicazione delle ore di funzionamento della torcia;
- unità di controllo della fiamma collegata al visualizzatore;
- spie di allarme;
- allarme di altissima temperatura di combustione (T>1.250 °C).

Al funzionamento sicuro ed efficiente del dispositivo concorre anche la regolare effettuazione delle operazioni di manutenzione, che prevedono verifiche routinarie degli equipaggiamenti meccanici (giunti, valvole ecc.), dei sistemi elettrici e di sicurezza (arrestatore di fiamma). Le torce presenti in commercio sono

Fig. 4
Torcia semichiusa (foto a sinistra) e torcia chiusa (foto a destra)

Fig. 5
Arrestatore di fiamma, valvola di regolazione e misuratore di portata

in grado di bruciare portate volumetriche di biogas, che raggiungono i 3.000 Nm^3/h (la scelta viene eseguita sulla taglia dell'impianto) con un contenuto di metano nel vettore energetico compreso tra il 25 ed il 60% in volume.

Utilizzo della torcia in luoghi con atmosfere potenzialmente esplosive

Particolare attenzione deve essere rivolta alla progettazione ed alla costruzione delle torce di emergenza che vengono installate negli impianti di produzione di biogas poiché potrebbero operare in aree in cui si potrebbero generare, in seguito a rilasci della miscela gassosa, atmosfere potenzialmente esplosive. A tal proposito deve essere osservata la rispondenza della torcia ai requisiti sanciti dalla Direttiva 94/9/CE (Direttiva Atex). In questa ottica sono fondamentali alcuni aspetti relativi:

1) alla progettazione;
2) alla fabbricazione;
3) alla messa in servizio.

Per quanto concerne il primo punto, nella progettazione della torcia il fabbricante deve seguire il principio della sicurezza integrata contro le esplosioni [8]. Ciò si traduce nell'attuare tutte le misure necessarie per:

- impedire che il dispositivo di sicurezza diventi una sorgente efficace di innesco (sorgenti di natura elettrica e non);
- evitare che l'apparecchio stesso produca delle atmosfere potenzialmente esplosive.

A quanto riportato va aggiunta, durante la fase di progettazione, l'analisi delle condizioni ambientali, in cui la torcia si troverà ad operare. Passando alla costruzione, risulta basilare la scelta dei materiali. Infatti, nei limiti delle condizioni di esercizio previste dal fabbricante, tra i materiali impiegati e l'area, che potrebbe essere interessata da un'atmosfera potenzialmente esplosiva, deve essere fortemente limitata ogni reazione, che possa danneggiare la situazione esistente per quanto concerne la prevenzione delle esplosioni. Inoltre la torcia deve riportare una marcatura (includendo sia la marcatura CE che quella εx, attestante il possesso dei requisiti necessari per il suo impiego in luoghi con atmosfere potenzialmente esplosive) conforme ai dettami della Direttiva 94/9/CE. Relativamente alla messa in servizio il dispositivo di sicurezza deve essere consegnato al gestore dell'impianto corredato di un manuale d'uso, riportante almeno:

- le istruzioni per effettuare senza rischi l'installazione, l'esercizio, la manutenzione (ordinaria e straordinaria) e la regolazione;
- le condizioni particolari di funzionamento, relative agli errori più frequenti, desunti dall'esperienza maturata;
- le caratteristiche degli strumenti, che possono essere installati sulla torcia;
- i parametri di progetto (pressione, temperatura di combustione, portata volumetrica di biogas ecc.) dell'apparecchio.

Conclusioni

La valvola di sicurezza a guardia idraulica entra in funzione ogni volta che la pressione del biogas stoccato supera il valore della pressione stabilita dal battente idrostatico, mentre l'azionamento della torcia di emergenza è legato all'attivazione del segnale di allarme di altissima pressione. Questa ridondanza delle misure di prevenzione contro l'insorgere di sovrappressioni pericolose per l'integrità strutturale del deposito di accumulo, abbinata ad una sensoristica ridondata per il monitoraggio della pressione, costituisce un'affidabile ed efficace soluzione per ridurre la probabilità di esplosione fisica della cupola.

BIBLIOGRAFIA

[1] C. Fabbri *et al.*, *L'Informatore Agrario*, 2013, 11.
[2] www.gazzettadimantova.it
[3] www.ilgazzettino.it
[4] D. Deublein, A. Steinhauser, Biogas from waste and renewable resources, Wiley, 2008.
[5] T. Chrebet, J. Martinka, *Annals of Faculty Engineering Hunedoara*, International Journal Of Engineering, 2012, 39.
[6] R. Lauri *et al.*, Biorefinery safety: the biogas industry, IFIB 2013 Workshop on industrial biotechnology and bioeconomy, Napoli, 22-23 ottobre 2013.
[7] R. Lauri *et al., Chem. Eng. Trans.*, 2013, **32**, 199.
[8] Direttiva 94/9/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio concernente il ravvicinamento delle legislazioni degli Stati Membri relative agli apparecchi e sistemi di protezione destinati ad essere utilizzati in atmosfera potenzialmente esplosiva.

Safety Measures against Physical Explosion of Biogasholders

In Italy the biogas industry is rapidly developing and the direct consequence is the growing attention to the safe operation of these plants (explosion and fire risk). The paper describes some safety devices, which are intended to prevent overpressures (in the gas dome), that could result in the destruction of the biogasholder (physical explosion). This phenomenon is dangerous, because the released biogas could form explosive mixtures in combination with the air.

ROBERTO LAURI

INAIL RICERCA, CERTIFICAZIONE E VERIFICA DIPARTIMENTO INNOVAZIONI TECNOLOGICHE E SICUREZZA DEGLI IMPIANTI, PRODOTTI ED INSEDIAMENTI ANTROPICI - ROMA

R.LAURI@INAIL.IT

MARCO TADDIA

August Kekulè (1829 – 1896)

UN SOGNO CONTROVERSO

NEL 1865 AUGUST KEKULÉ PUBBLICÒ L'IPOTESI SULLA STRUTTURA DEL BENZENE CHE LO RESE FAMOSO E SULLA QUALE SI FONDA QUELLA ACCETTATA ATTUALMENTE. PARE CHE L'IDEA GLI FOSSE VENUTA IN SOGNO MA NON TUTTI SONO CONVINTI

A pochi mesi dalla firma, da parte di Napoleone III, di un decreto proposto dal ministro della Pubblica Istruzione Duruy che riconosceva la *Société chimique de Paris* come istituzione di pubblica utilità (27 novembre 1864), una circostanza fortunata consentiva al *Bulletin* della Società stessa di ospitare un articolo passato alla storia [1]. Era firmato dal chimico tedesco August Kekulé, che nel 1865 soggiornò più volte a Parigi, ed era intitolato "*Sur la constitution des substances aromatiques*". Si celebra quest'anno il 150° anniversario di pubblicazione dell'articolo citato e, con qualche approssimazione, il 150° della formula del benzene, attribuita solitamente allo stesso August Kekulé (Darmstadt, 1829 - Bonn, 1896). In effetti la formula del benzene che in parte preludeva a quella attuale la pubblicò l'anno dopo [2], mentre quella che ci è famigliare vide la luce solo nel 1872 [3]. Tuttavia, l'articolo del 1865 conteneva esplicitamente l'idea alla base della formula attuale anche se la traduzione grafica (a "salsicce") lasciava parecchio a desiderare. Sentiamo lo stesso Kekulé: "*L'ensemble de ces faits doit évidemment conduire à admettre qu'il y a dans toutes les substances aromatiques un groupe commun, une espèce de noyau formé de six atomes de carbone…on peu admettre…que plusieurs atomes de carbone …se combinent alternativement par une et par deux affinités*" e ancora "*Si l'on admet…que les deux atomes qui terminent cette chaîne se combinent entre eux, on aura une chaîne fermée possédant encore six affinitès non saturées*" [1]. Da qui emerge chiaramente l'idea della costituzione del nucleo benzenico come catena chiusa a sei atomi di carbonio, uniti da legami semplici alternati a legami doppi, oltre alla "valenza" residua impegnata dagli atomi di idrogeno.

Molti si chiedevano in che modo Kekulé avesse intuito quella formula. Quando gli fu chiesto se la cavò dicendo che l'aveva sognata.

Il primo sogno lo fece a Londra, nel 1854 [4]. Era una sera d'estate e si stava recando in visita a un amico a bordo di un omnibus a cavalli. Era seduto nella parte superiore del veicolo, quella scoperta. A un tratto (forse) si assopì e "vide" gli atomi danzare vorticosamente e creare catene inusuali che si allungavano trascinando quelle più corte. La seconda volta, come ricorda Rocke nell'articolo commemorativo uscito a gennaio [5], fu a Gand, nel 1861, quando Kekulé si addormentò davanti al caminetto e vide chiaramente gli atomi unirsi in file sinuose e ricurve, a guisa di serpenti. Uno di questi, curiosamente, afferrò con la bocca la sua stessa coda. Kekulé fu impressionato da questa visione e, una volta sveglio, riprese a lavorare alle sue formule ipotetiche tentando di riprodurre ciò che aveva visto in sogno.

Kekulé raccontò il sogno del serpente molti anni dopo, durante la Benzolfest del 1890 organizzata in suo onore alla Great Hall di Berlino. Alla luce degli studi storici la narrazione di Kekulé ha suscitato parecchi dubbi, fino a considerarla un caso di *research misconduct*. Si è osservato [6-7] che altri, prima di Kekulé, erano arrivati alla formula del benzene come "anello" chiuso, innanzitutto il francese August Laurent (1808-1853) e l'austriaco Johann Josef Loschmidt (1821-1895) [8]. Kekulé conosceva i rispettivi contributi ma non diede loro importanza (*Confusions-Formel*). Secondo i critici, citando semplicemente i propri sogni non pagò il debito che aveva nei loro confronti. Un'altra circostanza da spiegare è quella del sogno sull'omnibus. Questo era un mezzo tutt'altro che confortevole, molto rumoroso, affatto idoneo a conciliare il sonno e propiziare i sogni. A seguito dei lavori di Wotiz e coll., la contestazione al sogno di Kekulé finì anche sul *New York Times* [9]. Oggi [5] si sottolinea la differenza qualitativa fra il contributo di Kekulé e quelli dei predecessori, in particolare di Loschmidt. Ciò basterebbe a scagionarlo dall'accusa di plagio volontario, rendendo ragione degli onori a lui tributati.

BIBLIOGRAFIA

[1] A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. Paris*, 1865, **3**, 98.
[2] A. Kekulé, Lehrbuch der organischen Chemie, vol. 2, Enke, Erlagen, 1866, p. 496.
[3] A. Kekulé, *Ann. Chem.*, 1872, **162**, 77.
[4] A.D. Dayan, *Bull. Hist. Chem.*, 2006, **31**(1), 28.
[5] A.J. Rocke, *Angew Chem Int. Ed. Engl.*, 2015, **54**(1), 46.
[6] R.J. Seltzer, *C&EN*, 1985, Nov. 4, 22.
[7] The Kekulé Riddle: A Challenge for Chemists and Psychologists, J.H. Wotiz (Ed.), Cache River Press, Vienna, Ill, 1993.
[8] J. Loschmidt, Chemische Studien I, Carl Gerold's Sohn, Vienna, 1861.
[9] M.W. Browne, *The New York Times*, Aug. 16, 1988.

MARCO TADDIA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA "G. CIAMICIAN"
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA
MARCO.TADDIA@UNIBO.IT

SALVATORE MAZZULLO

VARIAZIONE SECOLARE DELLA COSTANTE SOLARE E RISCALDAMENTO GLOBALE

La costante solare rappresenta il flusso totale di calore solare alla distanza media orbitale della Terra dal Sole, cioè a un'unità astronomica. La controversia riguardante la sua variabilità o meno nel tempo è un argomento dibattuto da oltre un secolo. All'inizio del XX secolo lo Smithsonian Astrophysical Observatory (APO) promosse un vasto programma di misurazioni dal 1902 sino al 1962 per stabilire se la costante solare fosse realmente costante oppure variabile nel tempo, cioè, se la denominazione "costante solare" fosse un termine improprio. Circa sessant'anni di misurazioni, da vari punti della superficie terrestre, non sono stati sufficienti per dirimere la questione. Le conclusioni del programma APO furono che la costante solare sembrava essere effettivamente costante, con una variabilità inferiore allo 0,1% limitatamente al periodo 1923-1954, cioè sulla scala di alcune decadi, senza peraltro escludere un'eventuale variabilità su scala secolare. Il valore della costante, riferito al 1923, è di circa 1385,35 W/m^2. In considerazione del fatto che questa controversia persiste ancora oggi, l'intera questione è stata rivista e riesaminata in questo lavoro, dove viene sviluppata una nuova ipotesi a favore della sua variabilità *su scala secolare* che possiamo formulare come segue: "La costante solare è proporzionale alla media mobile, su un periodo di 33 anni, dell'andamento temporale delle macchie solari". A supporto di questa ipotesi vengono date giustificazioni *a priori* di carattere fenomenologico e giustificazioni *a posteriori* di tipo topologico (previsione del minimo del 1910), climatico (previsione della piccola glaciazione associata al minimo di Maunder) analitico/numerico (solo questa media, fra le tante possibili, possiede le caratteristiche idonee per la riconciliazione dei dati stazionari terrestri dello Smithsonian APO (1923-1954) e dei dati satellitari (1975-2005) oscillanti). Secondo questa

nuova ricostruzione, il suo valore massimo moderno è di 1366±1 W/m^2 mentre il valore minimo, assunto in corrispondenza del minimo di Maunder (1645-1715) è di 1349 W/m^2. Si stima, pertanto, che durante questi 400 anni di osservazioni delle macchie solari, a partire dal minimo di Maunder sino al massimo moderno, la variazione della costante solare sia stata di 17 W/m^2 pari a +1,25%. È naturale chiedersi quale sia l'impatto della variazione secolare della costante solare sul fenomeno del *riscaldamento globale*. In questo lavoro, la risposta è stata ottenuta mediante un modello paleo-climatico della Terra, le cui previsioni sono che l'effetto prevalente della variazione secolare della costante solare è stato quello di provocare un riscaldamento medio del pianeta di circa 1,5 °C in 400 anni. Questo previsione è sufficiente per affermare, in via teorica, che, su scala secolare, il clima è scandito, prevalentemente anche se non esclusivamente, dal volgere del ciclo delle macchie solari. Una base di dati sperimentali, cui utilmente riferirsi, per analizzare quantitativamente il fenomeno del riscaldamento globale è l'anomalia di temperatura della Terra, registrata dal 1880 a oggi: mediamente si osserva un progressivo aumento di temperatura a partire dal 1910 per un ammontare di poco più di 1 °C (fonte: http://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs_v3/). Dal confronto fra il profilo calcolato di temperatura della Terra e il profilo osservato sperimentalmente, si nota che:

1) la temperatura teorica è costantemente inferiore o uguale alla temperatura media osservata della Terra;
2) la curva sperimentale e la curva teorica presentano entrambe un minimo relativo in corrispondenza dell'anno 1910.

Questo fatto costituisce un punto a favore del modello paleo-climatico e delle sue capacità predittive. La sola variazione secolare della costante solare non è sufficiente a riprodurre compiutamente i dati sperimentali di temperatura ma è necessario invocare la presenza di altri fenomeni. Data la struttura matematica del modello paleo-climatico e della soluzione analitica, i parametri fisici che possono essere responsabili degli effetti mancanti sono il fattore di attenuazione dell'energia solare nell'attraversamento dell'atmosfera e la trasmittanza dell'atmosfera della Terra, cioè il coefficiente di scambio termico globale. Questi parametri racchiudono cumulativamente in sé l'effetto combinato della variazione di spessore e composizione dei cosiddetti gas serra, degli aerosol e del particolato sospeso, oggetto del dibattito in corso sui fenomeni responsabili del riscaldamento globale. La valutazione quantitativa degli effetti dei due parametri richiede una separata indagine.

L'articolo completo può essere reperito sul sito http://www.soc.chim.it/it/riviste/chimica_industria_online/rivista/2015/6

SALVATORE MAZZULLO

SCI TASK FORCE ESPERA:
ETICA E SCIENZA PER L'AMBIENTE

TURI.MAZZULLO@LIBERO.IT

POLIZZA RC PROFESSIONALE OBBLIGATORIA PER TUTTI I LIBERI PROFESSIONISTI.

DIASS srl, broker assicurativo specializzato ed affermato nel campo della **Responsabilità Civile Professionale**, propone soluzioni specifiche e competitive con le principali Compagnie Assicuratrici nazionali ed internazionali.

La procedura per la ricerca e l'attivazione della polizza più idonea è semplice e rapida.

Viene eseguita interamente a mezzo e-mail con il completo supporto (anche telefonico) del team Diass durante ogni passaggio. Diass monitora costantemente le condizioni proposte dal mercato assicurativo ed assiste i propri clienti nella globalità delle loro esigenze.

Per qualsiasi informazione, chiarimento o preventivo è possibile contattarci ai seguenti recapiti:

DIASS s.r.l. Insurance Brokers
Via del Rione Sirignano, 7
80121 - **Napoli** - Italy
tel. 081 240 40 30 - fax 081 240 41 20

Via di Santa Costanza, 13
00198 - **Roma** - Italy
tel. 06 862 031 89 - fax 06 811 517 50

Responsabile Settore
Valeria Di Somma
mail: valeria.disomma@diass.it
www.diass.it

INSERZIONE A PAGAMENTO

A CURA DI SILVIA CAUTERUCCIO - MONICA CIVERA

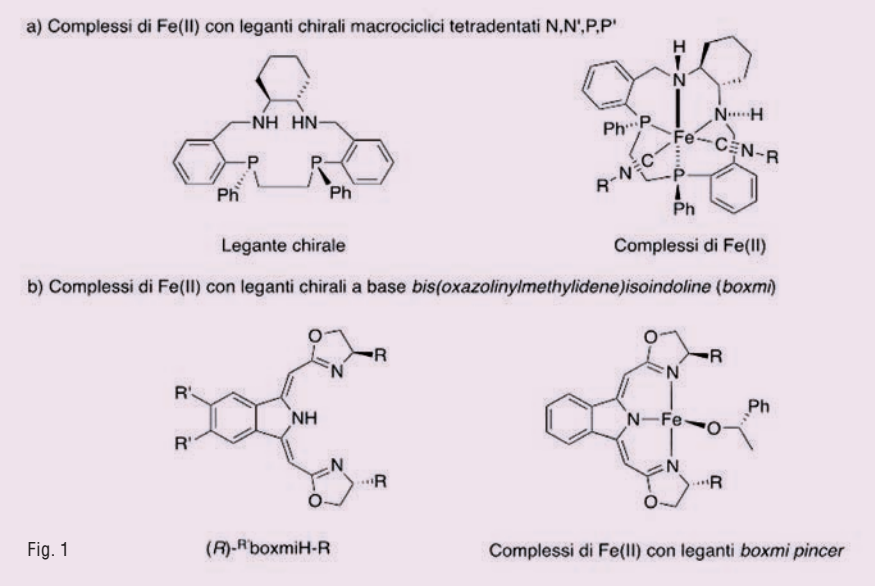


Fig. 1

L'età del ferro in sintesi organica

Negli ultimi dieci anni la catalisi applicata alla sintesi organica sembra stia vivendo una vera e propria "*età del ferro*", come testimonia la recente *review* di Knölker [H.-J. Knölker, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 3170, doi.org/10.1021/cr500425u), che, con oltre 1.600 riferimenti bibliografici, fornisce un *update* puntuale e sistematico della *review* pubblicata da Bolm nel 2004 [C. Bolm, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 6217] sull'impiego di catalizzatori a base di sali e/o complessi organometallici di ferro nella sintesi di molecole organiche. Il ferro è diventato un obiettivo della ricerca per molti processi catalitici, grazie soprattutto alla sua abbondanza, basso costo e bassa tossicità rispetto ad altri metalli di transizione. Tra le molteplici tipologie di reazioni catalizzate dal ferro, sta suscitando notevole interesse lo sviluppo di catalizzatori omogenei chirali a base di ferro in reazioni di riduzione asimmetrica, quali ad esempio l'idrogenazione e l'idrosililazione di doppi legami, che sono trasformazioni tipicamente catalizzate da complessi a base di metalli preziosi (Rh, Ru, Ir o Pt). Sebbene le *performance* dei catalizzatori con ferro in termini di attività/enantioselettività non riescano ancora ad essere competitive con gli analoghi catalizzatori con metalli nobili, notevoli passi avanti sono stati fatti recentemente nella riduzione asimmetrica di chetoni aril alchil sostituiti. Ad esempio, una classe di complessi chirali di Fe(II) contenenti un legante macrociclico a simmetria C_2 (Fig. 1a), è capace di ridurre efficientemente (80-99%) e con elevata enatioselettività (*ee* fino al 99%) un'ampia gamma di (etero)aril alchil chetoni, enoni ed immine in presenza di ^{i}PrOH/NaO^{t}Bu a 40 °C, utilizzando un carico catalitico fino allo 0,1% [A. Mezzetti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 5171]. Se da una parte la natura dei due gruppi isonitrilici coordinati al ferro influenza significativamente l'attività e la selettività di questi complessi, la struttura macrociclica del legante chirale tetradentato permette la formazione di complessi mononucleari stabili e diamagnetici di ferro(II), prevenendo l'eventuale decomposizione a nanoparticelle, che è un effetto osservato spesso nella catalisi del ferro. Ottimi risultati sono stati raggiunti anche in reazioni d'idrosililazione di aril alchil chetoni [L.H. Gade, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 2456] con complessi chirali di ferro(II) contenenti leganti monoanionici *boxmi pincers* (Fig. 1b). Per concludere, segnalo due lavori molto interessanti sull'impiego di sistemi catalitici con ferro per la sintesi di derivati boronici, quali preziosi intermedi nelle reazioni di Suzuki: i) la borilazione diretta di legami C-H di areni, catalizzata da $Fe(Me)_2(dmpe)_2$ [dmpe: bis(dimetilfosfinoetano)] con irraggiamento UV [C. Darcel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 4062]; ii) la diborilazione di alchini interni con bis(pinacolato) di boro in presenza di $FeBr_2$ in quantità catalitica, a dare i corrispondenti alchenil diboronati di stereodefinita configurazione *cis* [M. Nakamura, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 4257].

Dinamica molecolare applicata alle *Intrinsically Disordered Proteins* (IDP)

Queste proteine, data la mancanza di una struttura terziaria definita ed ordinata, sono molto difficili da caratterizzare. Tuttavia è proprio questa malleabilità e flessibilità che le rende capaci di legarsi a diversi partner proteici e modulare la funzionalità della cellula, specialmente in molte patologie umane. Vista la potenzialità terapeutica delle IDP e la scarsità di molecole esistenti capaci di interagire con queste proteine, lo sviluppo di *tools* computazionali capaci di identificare possibili *hot spot* di legame potrà contribuire notevolmente allo sviluppo di nuovi farmaci. In un recente lavoro [G.H. Zerze, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, disponibile on line) due approcci di dinamica molecolare che utilizzano un efficace campionamento dello spazio conformazionale vengono utilizzati per studiare la proteina hIAPP, un IDP di 37 amminoacidi solubile in condizioni fisiologiche ma che si deposita nel pancreas e forma amiloidi in pazienti che soffrono di diabete di tipo II: T-REMD (*temperature replica exchange molecular dynamics*) e BEMD (*bias exchange metadynamics*). La prima è una tecnica che studia il sistema a diverse temperature, o repliche, eseguendo un '*random walk*', uno scambio tra repliche basato su un criterio di tipo Metropolis. La seconda esegue simulazioni di metadinamica su diverse repliche alla stessa temperatura ma con *Collective Varibles* diverse, ovvero le generiche coordinate a cui viene aggiunto un '*bias factor*' per aumentare il campionamento, applicando uno scambio di tipo Metropolis. Entrambe le tecniche convergono agli stessi risultati: in soluzione hIAPP è disordinata e predilige motivi non strutturati come *coil* e *turn*, mentre elementi come β-sheet α-helix sono scarsamente popolati. Interessante sembra proprio la propensità ad α-helix di alcuni residui a promuovere l'aggregazione e la formazione di amiloidi, quindi l'aver identificato quali siano i residui responsabili di tale caratteristica strutturale può essere sfruttato per lo sviluppo di piccole molecole in grado di inibire l'oligomerizzazione. Già in un lavoro del 2013 [A. Mishra, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 2688) sulla base di una struttura cristallografica di hIAPP, vennero identificati alcuni residui con motivo ad elica e progettati peptidomimetici capaci di legarsi a tale sito ed inibire la formazione di oligomeri in vitro.

SILVIA CAUTERUCCIO - MONICA CIVERA

DIPARTIMENTO DI CHIMICA

SILVIA.CAUTERUCCIO@UNIMI.IT
MONICA.CIVERA@UNIMI.IT

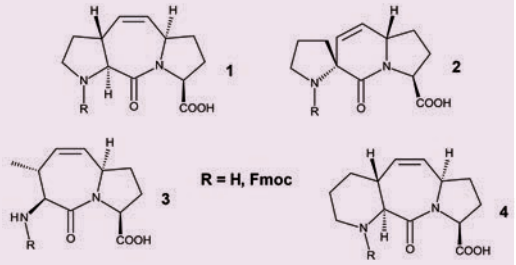


Fig. 1

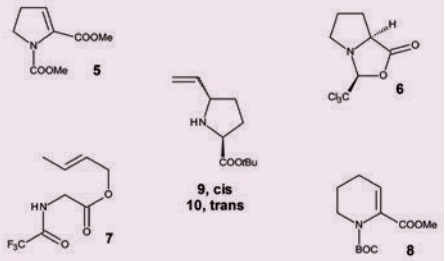


Fig. 2

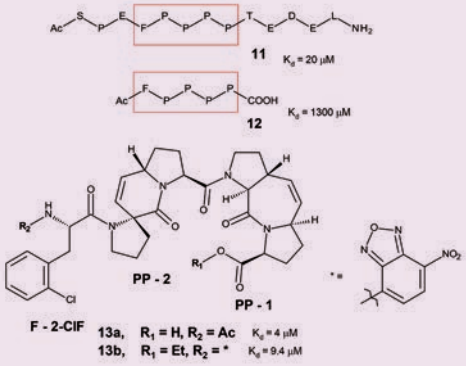


Fig. 3

La ricerca di "mattoncini" (*building blocks*, BB) utili per l'assemblaggio razionale di modulatori attivi su una vasta classe di *target* terapeutici riguardanti varie malattie è perseguita da vari gruppi di ricerca che, come Percival, a volte intravedono un tale sacro Graal, senza però riuscire a metterci sopra le mani. Una recente pubblicazione [R. Opitz *et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2015, **112**, 5011] mi sembra meritevole di citazione al riguardo.

Gli autori riportano la sintesi di quattro BB che mimano due corte sequenze tetrapeptidiche contenenti due proline (PPxx, composti **1** e **2**; PxxP, composti **3** e **4**, Fig. 1). Tali sequenze di riconoscimento - dette *proline-rich segments* (PRS) - sono coinvolte in molte interazioni fra proteine (*protein-protein interactions*, PPI) di rilevanza terapeutica, difficili da modulare con piccole molecole organiche. Nel dettaglio, proteine contenenti PRS interagiscono con altre proteine contenenti *PRS-recognizing domains* (PRD); il nucleo PRS è essenziale per tale riconoscimento (e in particolare, ogni prolina non è rimpiazzabile con altri amminoacidi), pur se di per sé stabilisce con ogni PRD un'interazione debole. Il "rafforzamento" di tale interazione è demandato ai residui che affiancano il dominio PRS.

La sintesi dei BB è realizzata a partire dai reagenti **5**-**8** (usati rispettivamente per i BB **1**-**4**) condensati con la 5-allilprolina *t*-butilestere *cis* **9** (sintesi di **1**, **3** e **4**) o *trans* **10** (sintesi di **2**, Fig. 2). La sintesi di ogni BB richiede dagli 8 ai 12 passaggi di reazione a partire da reattivi commerciali, ed una o più separazioni cromatografiche di diastereoisomeri; ciononostante, gli autori rivendicano la sintesi di svariati grammi di ogni BB protetto da uno Fmoc carbammato base debole-labile sull'unico NH (Fig. 2).

Il lavoro dei colleghi di Berlino riporta in dettaglio lo sviluppo di un peptidomimetico a basso peso molecolare (**13a**, MW=678) più potente della sequenza peptidica di riconoscimento di un batterio patogeno (listeriosi, peptide **11**, Fig. 3). Se l'interazione misurata appare simile fra **11** e **13a**, si consideri che quest'ultimo mima "solo" la sequenza FPPPP di **11**, e non le interazioni aggiuntive degli altri residui; se paragonato quindi con il pentapeptide acetilato **12**, l'aumento di potenza è dell'ordine di 2.000 volte (Fig. 3).

La sequenza FPPPP (**12**) è stata rimpiazzata in **13a** da una 2-clorofenilalanina (amminoacido F - 2-ClF), da un BB **2** (dipeptide PP iniziale - **2**), e da un BB **1** (PP terminale - **1**); il *fit* ottimale di **2** ed **1** rispettivamente per il secondo ed il primo dipeptide PP è spiegata e razionalizzata. Il potente acido **13a** ha però limitata biodisponibilità/penetrazione cellulare; il composto **13b** (Fig. 3), in cui l'acido è esterificato e l'acetammide è rimpiazzata da un'ammide contenente un benzossadiazolo 4-sostituito, è internalizzabile in cellule, potente e selettivo per l'interazione desiderata. Pur se la "generalità" dell'approccio è tutta da dimostrare (gli autori riportano un successo/sintesi di *small peptidomimetics* più potenti del peptide di riferimento in due casi, su cinque esaminati), e pur se composti come **13a** probabilmente abbisognano di ulteriori "decorazioni" per aumentarne la potenza (gli autori lo considerano un vantaggio per "diversificare" gli attivi, ma si rischia di salire troppo con il MW), la filosofia di lavoro usata è attraente: chi volesse provarne l'applicabilità (magari con BB modificati ed innovativi, per poter pubblicare/brevettare) contribuirà a verificarne il futuro potenziale applicativo.

Per finire, citazioni in libertà. Un saggio di affinità basato sull'NMR di cellule di *E. coli* geneticamente modificato, realizzato in modalità *high throughput* su 92 molecole promettenti, permette di classificarne la potenza antibatterica appunto in *real time* in cellula [J. Ma *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 4764]. Una *viewpoint*/prospettiva sull'evoluzione della protezione brevettuale di composti biologicamente attivi [H. Tostmann, *ACS Med. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 364], scritta da un *patent attorney* dell'EPO, dovrebbe essere letta da molti per capire come e perché muoversi in tali "acque agitate". Conoscete infine la *stemistry*? Si tratta della *stem cell chemistry*, cioè della capacità di influenzare la crescita, la differenziazione e la migrazione di cellule staminali da parte di piccole molecole organiche/*small molecules*. Il settore gode di una certa popolarità, ed è stato recentemente recensito [S.G. Davies *et al., J. Med. Chem.*, 2015, **58**, 2863]: buona lettura!

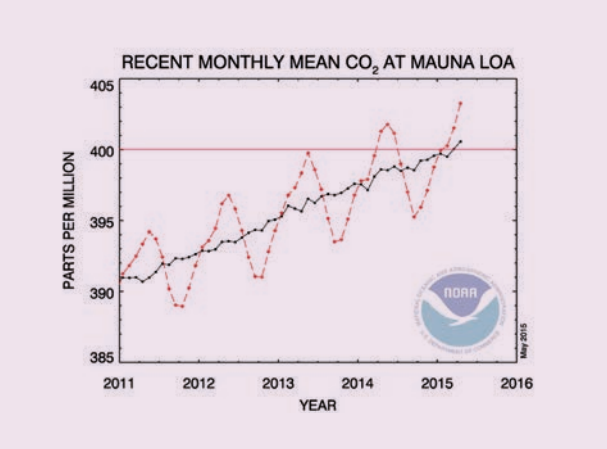
PIERFAUSTO SENECI

DIPARTIMENTO DI CHIMICA

PIERFAUSTO.SENECI@UNIMI.IT

CLAUDIO DELLA VOLPE

400 PPM, 7,2 MILIARDI



Nei giorni scorsi si è tornati a parlare di superamento di 400 ppm di CO_2 nell'atmosfera terrestre. Dato che i mass media, questa rubrica e il-blog-della-SCI hanno dedicato all'argomento più di un articolo vorrei chiarire perché questo avviene e quale differenza c'è tra i diversi superamenti. A questo scopo possiamo partire dai dati registrati a Mauna Loa che rappresenta, nel mezzo del Pacifico, una stazione di riferimento per questo tipo di misure. Il grafico qui riportato rappresenta in rosso i dati mensili più recenti e in nero i valori medi (media mobile su sette cicli adiacenti) sui quali mi sono permesso di tirare una retta orizzontale a 400 ppm, un valore non raggiunto da milioni di anni.

Si vede bene cosa è avvenuto. Nell'estate 2013 il valore massimo mensile ha sfiorato ma non superato il limite; l'anno successivo come registrato da tutti gli osservatori il limite fu superato e i valori rimasero sopra la soglia per qualche mese tornando sotto soglia con il periodo autunnale dell'emisfero nord; questa ampia variazione, che è conosciuta come il "respiro di Gaia", dipende dal ciclo fotosintetico globale ed è la somma di due distinti cicli fotosintetici nei due emisferi. Infine, nel primo quarto di quest'anno i valori sono tornati a crescere durante la primavera dell'emisfero nord e hanno ancora una volta superato il limite; stavolta però lo stesso ha fatto la media mobile. Mentre il ciclo tornerà a diminuire durante l'autunno, e per breve periodo tornerà ancora una volta sotto soglia, la media mobile non tornerà MAI PIÙ sotto soglia per molti anni (secoli o millenni) e questo dipenderà da NOI, sia nel senso che le nostre attività di combustione e di agricoltura ne sono responsabili, sia nel senso che il tempo che passerà sopra soglia dipende dalle nostre azioni future in campo energetico e produttivo.

Durante il 2014 la quota di energie rinnovabili è cresciuta in modo notevole; se consideriamo il solo fotovoltaico, per esempio, la quantità di potenza installata nel mondo è arrivata a sfiorare il 31 dicembre scorso i 180 GWp. La capacità installata delle turbine eoliche è arrivata a oltre 280 GWp nella medesima data, per un totale di 460 GWp. Se si pensa però che la potenza primaria media necessaria è dell'ordine di 15.000 GW CONTINUI, siamo ancora lontani dall'obiettivo, la strada per una energia totalmente "pulita" è ancora lunga, ma l'abbiamo intrapresa. Ovviamente le percentuali di energia effettivamente fornite sono ancora basse: si stima che solo il 20% dell'energia elettrica mondiale sia globalmente fornita da sorgenti rinnovabili (nel nostro Paese abbiamo sfiorato il 40% lo scorso anno) ma l'energia elettrica è solo una parte dell'energia primaria e tale valore scenderebbe a circa il 13% del totale di primaria (dati 2008) contro l'81% di fossile e il 6% circa di nucleare.

Dobbiamo anche considerare che una parte del problema climatico viene dall'aver sconvolto il ciclo dell'azoto (e se è per questo anche del fosforo) e alterato il bilancio del metano. Le responsabilità di un'agricoltura superindustrializzata e poco rispettosa dell'ambiente sono evidenti. D'altra parte siamo anche 7,2 miliardi di persone e questo dato è quello più rilevante. Malgrado sia tabù parlare di sovrappopolazione il dato di fatto è che questo dà un contributo decisivo ai problemi. Anche se scegliessimo un'economia rispettosa dell'ambiente e non basata sull'impossibile crescita infinita i numeri sono contro di noi. D'altronde, consideriamo che la medesima crescita infinita che si invoca per l'economia è condizionata dalla crescita della popolazione (un grande esercito di riserva serve a mantenere basso il costo della forza lavoro). Fermare la crescita infinita corrisponde anche a fermare quella della popolazione.

Alcuni processi naturali in corso sono irreversibili e non potremmo fermarli anche se smettessimo subito di produrre gas serra: la fusione dell'Antartide occidentale, la distruzione dei ghiacci del Polo nord e dei grandi ghiacciai continentali, la riduzione del permafrost siberiano, l'emissione del metano dai depositi oceanici comportano tutti contributi irreversibili e difficilmente valutabili.

Queste cose mi preoccupano molto più dei dati economici: questi dipendono almeno in parte da un'infrastruttura mentale e sociale che possiamo cambiare e che cambieremo perché è insostenibile; quelli della biosfera, a partire dalla distruzione degli ambienti naturali e dalla scomparsa di migliaia di specie, non sono, ahimè, alla nostra portata, non tutti almeno.

C'è una natura biofisica dell'economia, che mette in gioco il nostro rapporto di ricambio con la biosfera, che deve essere riconosciuta al più presto dalle istituzioni politiche ed economiche: essa impone un cambiamento dell'organizzazione produttiva che non può continuare a crescere indefinitamente. L'unica cosa che può crescere è il nostro adeguamento al carico massimo del pianeta, ottenibile fermando la crescita quantitativa della produzione e della popolazione e redistribuendo le risorse in modo equo.

Questa apparente utopia è l'unica strada per il futuro.

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

100% 09:00

AGICOM® S.r.l.
CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

POWERING YOUR COMPANY

WWW.AGICOM.IT

Modernizzare gli impianti. Ridurre lo spazio di installazione. Migliorare l'efficienza.

I/O Remoti serie LB e FB

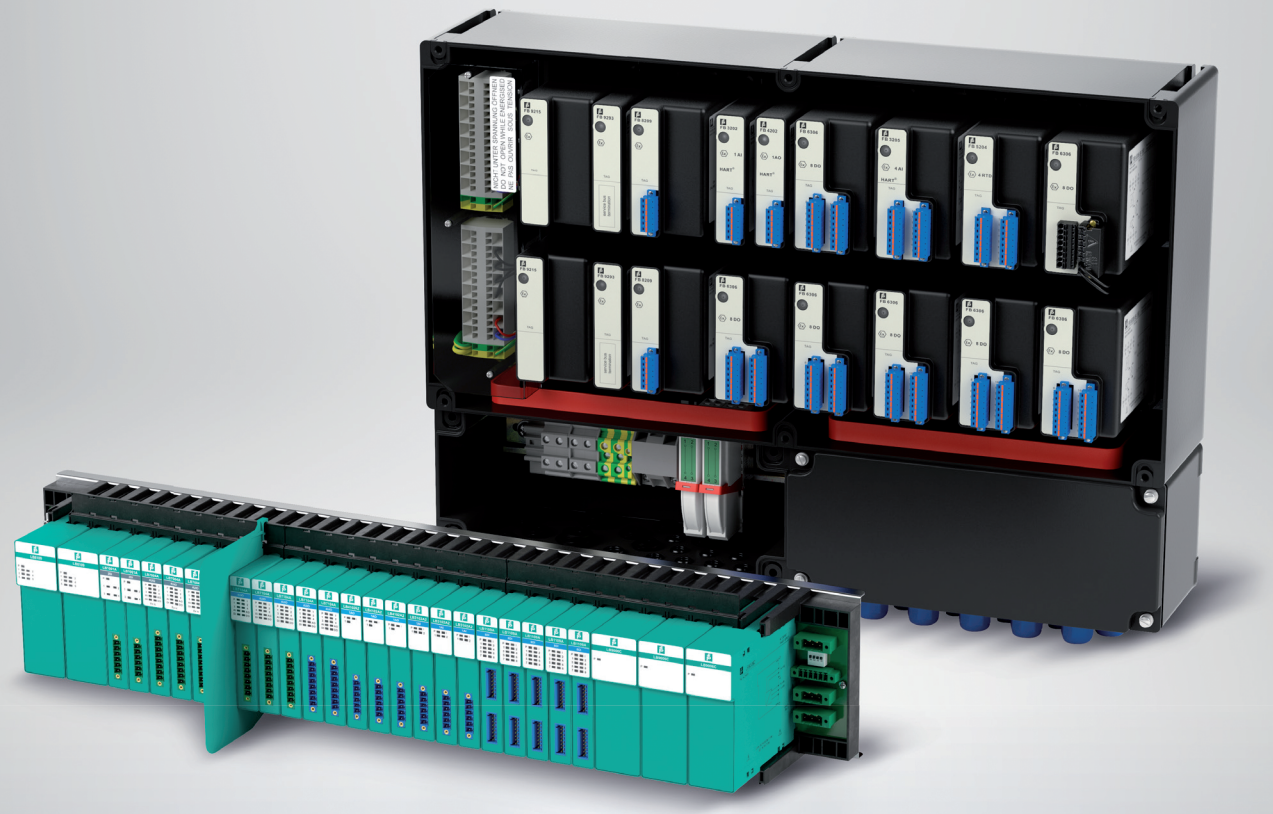
Sistemi di I/O remoti LB per zona 2 o Classe I, Div. 2 o zona 22 o area sicura

- Sistema compatto con ingombro minimo
- Manutenzione del cablaggio e dei dispositivi in campo
- I Moduli I/O consentono connessioni verso il campo a sicurezza intrinseca e per area sicura

FB remote I/O systems for Zone 1

- Robust system for harsh environments
- Preservation of field level
- I/O modules offering intrinsically safe and increased safety field connections

www.pepperl-fuchs.com/rio



Your automation, our passion.

PEPPERL+FUCHS