

ANNO XCVII N°4 - LUGLIO/AGOSTO 2015



La **Chimica e l'Industria**

 **Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana**

CONTIENE "IL CHIMICO ITALIANO"

LA CHIMICA DEI CAMPI

LA SICUREZZA ALIMENTARE PARTE
DALLE COLTIVAZIONI

Poste Italiane S.p.A. Speciazione in abbonamento postale D.L. 353/03 (con in. L. 227/02/2004 art. 46) art. 1 comma 1 Roma Aut. C/ARM/13/2014 - ISSN 0009-4315



EDITO DA
CONSIGLIO NAZIONALE DEI CHIMICI



DU PONT

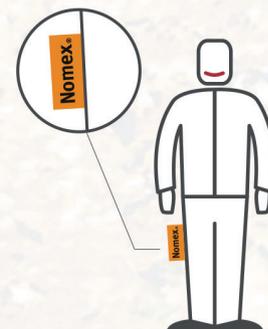
Nomex.

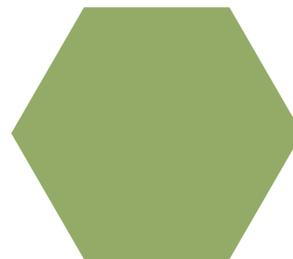
Nuovo DuPont™ Nomex® MHP. Il nostro miglior tessuto protettivo multi-rischio in assoluto.

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



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





FERTILIZZANTI: ESEMPI EMBLEMATICI DI UNA CHIMICA SOSTENIBILE

Nell'alimentazione la chimica è coinvolta soprattutto nella conservazione degli alimenti e nella loro produzione. In questi ambiti i fertilizzanti sono fra i prodotti più importanti, in particolare quelli a base di azoto e fosforo, realizzati con processi storici della chimica industriale, sin dalla nascita dell'industria chimica. Questi processi, oggi, sono caratterizzati dall'esistenza di impianti giganti, sia per le necessità delle diverse popolazioni, sia per abbattere i costi, sfruttando l'economia di scala. Le grandi dimensioni degli impianti hanno caratterizzato le problematiche di innovazione di questi processi, determinando emissioni inquinanti inaccettabili, rendendo le fermate per manutenzioni e per ricambio dei catalizzatori cause di forti perdite economiche, al pari degli elevati costi energetici; la soluzione di questi problemi ha caratterizzato i grandi sforzi di ricerca di questi ultimi anni. I processi di produzione di ammoniaca, di acido nitrico ed acido solforico sono emblematici per il miglioramento dei problemi ambientali e sono degli esempi quasi unici di chimica sostenibile, ma anche di soluzioni esemplari nel campo della catalisi industriale.

L'acido solforico è usato per il 50% nella produzione di fertilizzanti, essenzialmente come reagente per la sintesi di fertilizzanti fosfatici: solo in minima parte è utilizzato per produrre $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, usato per i terreni che hanno bisogno di zolfo. Lo zolfo utilizzato per la sua sintesi è in gran parte un rifiuto tossico della produzione di energia, a seguito della sua quasi completa eliminazione da combustibili e carburanti per evitare emissioni inquinanti; alla fine dell'utilizzo dell' H_2SO_4 lo zolfo viene trasformato in un rifiuto meno inquinante, il CaSO_4 , per ora ancora accettato. La produzione di acido solforico è stata modificata in que-



sti ultimi anni per arrivare ad emissioni quasi zero di SO_2 , responsabile della formazione di piogge acide distruttrici di vegetazioni, di costruzioni storiche e influenzanti la salute della popolazione umana e animale. Infatti nell'ossidazione di SO_2 a SO_3 , la reazione principale, si è raggiunta una conversione del 99,9%, con una selettività del 100%. Queste alte rese, e quindi emissioni quasi nulle di SO_2 , sono state raggiunte realizzando reattori con molti strati di catalizzatore diversi, da cinque a sette, sempre a base di V_2O_5 supportato su SiO_2 , ma con promotori, forme, dimensioni e composizione diverse e con un adsorbimento intermedio della SO_3 prodotta per spostare ulteriormente l'equilibrio a valori unici nell'industria chimica. Nell'ossidazione di NH_3 per la produzione di acido nitrico i problemi ambientali sono legati all'emissione di NO_x e N_2O , il cui abbattimento è stato la maggiore spinta all'innovazione in questi ultimi anni. Attualmente l'80% della produzione di acido nitrico va in fertilizzanti, con impianti fino a 1.800 t/d. L'abbattimento delle emissioni di NO_x è motivato dalla necessità di eliminare nella troposfera la formazione di piogge acide (sintesi di acido nitrico) e la produzione di ozono (della cui formazione è catalizzatore). Ciò può essere conseguito migliorandone la trasformazione, in fase liquida, ad HNO_3 negli impianti di adsorbimento ed anche introducendo catalizzatori di

riduzione a valle della sua produzione, prima delle emissioni nel camino. Per le emissioni del gas serra N_2O , 310 volte più potente della CO_2 , ci sono diverse innovazioni da scegliere, a partire dalla modifica del catalizzatore di ossidazione di NH_3 per formarne meno quantità e alla sua distruzione prima e dopo la formazione di acido nitrico con sistemi catalitici di riduzione o di decomposizione.

La sintesi dell'ammoniaca, la cui produzione va per l'80% in fertilizzanti (urea, ammoniaca, nitrato di ammonio e altri sali di ammonio), con impianti superiori ai 3.000 t/d, è caratterizzata dalla presenza di un treno di reazioni in serie a partire dalle materie prime per ottenere gas di sintesi e poi idrogeno pulito ed azoto da aria con processi diversi. La sintesi di ammoniaca è stata contraddistinta nel corso degli anni da una forte diminuzione del consumo di energia, e quindi di emissione di gas serra, che ha portato anche ad un abbattimento dei costi. In aggiunta, la sintesi di NH_3 è uno dei pochi processi chimici che evita le emissioni di CO_2 , utilizzando per ottenere *in situ*, per reazione con ammoniaca, urea, il fertilizzante ammoniacale più usato. Un altro esempio di innovazione si è avuto nella *water gas shift*, a bassa temperatura, per la quale sono state realizzate modifiche del sistema catalitico allo scopo di ridurre le elevate emissioni di VOC, in particolare di metano, sottoprodotto principale della reazione.



Tecnorifiuti **portale tecnico gestione rifiuti**

Classificazione rifiuti (Regolamento UE 1357/2014)
Banca dati Regolamento UE 1272/2008
Attribuzione codici CER
Verifica ammissibilità in discarica
Avvio a recupero

Il software di classificazione rifiuti gestisce:
Contaminazione da metalli
Contaminazione da idrocarburi
Verifica ecotossicità HP14
Presenza inquinanti organici persistenti (POP)

www.tecnorifiuti.it
info@tecnorifiuti.it

Il portale www.tecnorifiuti.it
è una proprietà della



Sogea s.r.l.

www.sogearl.net - telefono 380 781 6167

SOMMARIO



4



18



12



36



59

1. EDITORIALE

FERTILIZZANTI: ESEMPI EMBLEMATICI DI UNA CHIMICA SOSTENIBILE

Ferruccio Trifirò

4. CHIMICA &...

AMBIENTE

LA DEPURAZIONE DEL PERCOLATO IN "SITU"

Giovanni Battista Marchello - Carlo Odore

8. AMBIENTE

L'INVENTARIO DEI GAS SERRA APPLICATO AL SISTEMA DI GESTIONE INTEGRATO DEI RIFIUTI

Michela Marchi - Federico Maria Pulselli - Fabio Menghetti - Simone Bastianoni - Nadia Marchettini

13. FOTOCHIMICA

MOLECULAR ASSEMBLIES AND NANOSTRUCTURED SEMICONDUCTORS FOR PHOTOINDUCED WATER SPLITTING

Stefano Caramori - Roberto Argazzi
Vito Cristino - Nicola Dalle Carbonare
Federico Ronconi - Carlo Alberto Bignozzi

20. MATERIALI

NMR ALLO STATO SOLIDO: UNA TECNICA FONDAMENTALE PER LO STUDIO DI FARMACI E MATERIALI

Silvia Borsacchi - Marta Bonaccorsi
Marco Mais - Lucia Calucci - Elisa Carignani
Francesca Martini - Marco Geppi

35. NANOTECNOLOGIA

POMPE MOLECOLARI AZIONATE DALLA LUCE

Giulio Ragazzon - Massimo Baroncini
Serena Silvi - Margherita Venturi
Alberto Credi

40. RIVISITANDO

ALLA RICERCA DISPERATA DI UN MIRACOLO: AZIONI PROVVIDE ED ATTEGGIAMENTI EVERSIVI NELLA DIFESA DEL PIANETA TERRA
Sergio Carrà

48. FATTORI NATURALI E ANTROPICI DEL RISCALDAMENTO GLOBALE

Salvatore Mazzullo

50. THE ROLE OF THE CHEMICAL INDUSTRY IN THE DEVELOPMENT OF ROAD TECHNOLOGY

Carlo Giavarini

56. PAGINE DI STORIA

CHIMICA, STEREOCHIMICA E FANTACHIMICA NEGLI SCRITTI DI PRIMO LEVI: OLTRE IL SISTEMA PERIODICO. PARTE 2: STEREOCHIMICA
Francesco Naso

62. DALLA LETTERATURA

Silvia Cauteruccio - Monica Civera

63. TECNOLOGIE INNOVATIVE

Pierfausto Seneci

64. LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

TTIP OR NOT TTIP?
Claudio della Volpe



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 Cardelliccio
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

LA DEPURAZIONE DEL PERCOLATO IN "SITU"

IL SISTEMA INNOVATIVO MESSO A PUNTO DAI TECNICI DI ESEA SRL PER IL TRATTAMENTO "IN SITU" DEL PERCOLATO È SEMPLICE ED EFFICACE E CONSISTE NEL FAR APPLICARE ALLA DISCARICA E AL SUO PERCOLATO LE DUE SEGUENTI TECNOLOGIE COMPLEMENTARI E IN ABBINAMENTO: LA "SORBENT BARRIER" E LA "FITODEPURAZIONE ARTIFICIALE"



Frazione Cerone, Strambino (TO), discarica RSU in costruzione gestita da Società Canavesana Servizi (SCS)

Il percolato è il prodotto di dilavamento dei rifiuti depositati in discarica da parte delle acque meteoriche. Si tratta di un refluvo altamente inquinante per l'elevata concentrazione di sostanze tossico-nocive in esso presenti. Il percolato normalmente viene raccolto da un'apposita canalizzazione disposta sul fondo della discarica e per mezzo di pompe viene accumulato in serbatoi di stoccaggio. Da questi viene prelevato per mezzo di autocisterne ed inviato allo smaltimento finale presso impianti di trattamento autorizzati.

Sistema innovativo

Il sistema innovativo studiato e messo a punto dai tecnici di ESEA Srl per il trattamento in "situ" del percolato è semplice ed efficace. Esso consiste nel far applicare alla discarica e al suo percolato queste due tecnologie complementari e in abbinamento: la "sorbent barrier" e la "fitodepurazione artificiale".

Sorbent Barrier Technology

La Sorbent Barrier Technology è un sistema normalmente impiegato negli Stati Uniti per arginare l'inquinamento radioattivo derivante dal trattamento di scorie nucleari^a. Recentemente, dopo varie sperimentazioni, ESEA Srl propone la Sorbent Barrier Technology come sistema innovativo, altamente economico, per limitare sul nascere l'inquinamento causato da moltissime altre sostanze tossiche e nocive presenti nei reflui, quali ammoniaca, metalli pesanti, fenoli, tensioattivi ecc. Il concetto di base di questa tecnologia consiste nel ritenere che dalle barriere imper-

meabili, in special modo da quelle utilizzate nelle discariche, sono inevitabili le perdite di fluidi. Pertanto, perché non progettare un nuovo sistema in grado di contenere l'inquinamento intrappolando le sostanze inquinanti in modo tale da lasciare che l'acqua, così purificata, esca dal sistema?

Questa tecnologia utilizza come sorbent barrier un particolare materiale che, grazie alle sue caratteristiche di alta capacità di scambio cationico e di setaccio molecolare, è in grado di catturare, nella sua struttura, le sostanze inquinanti (sia cationi che molecole) e di lasciare quindi defluire l'acqua purificata.

La Sorbent Barrier si può usare sia nelle costruzioni discariche (o nelle discariche appena costruite) sia nelle discariche in avanzato stato di esaurimento o esaurite. In questi due ultimi casi la sorbent barrier viene utilizzata come filtro su cui inviare il percolato prima di farlo arrivare alla fitodepurazione artificiale.

Fitodepurazione artificiale (brevetto EP 1414756^b)

La fitodepurazione descritta nel brevetto europeo è un sistema innovativo che riduce drasticamente le superfici fitodepurative necessarie per la purificazione di un refluvo.

Per esempio, mentre per il trattamento di reflui di abitazione civile con il sistema tradizionale serve un'area fitodepurativa di circa 4-5 m² per abitante equivalente, con il sistema innovativo descritto nel brevetto sono sufficienti circa 1,5-1,6 m² per abitante equivalente.

Questi risultati si sono ottenuti e si ottengono inserendo nel processo di fitodepurazio-

ne due importanti novità: la zeolite naturale, materiale "attivo", in sostituzione della sabbia o della ghiaia o di altro materiale "inerte" e l'impiego, come piante palustri, di macrofite radicate micorrizate.

Trattamento di percolato da RSU mediante fitodepurazione artificiale (brevetto EP 1414756)

A sostegno di quanto sopra detto si riporta la sperimentazione, seppure parziale, del trattamento di un percolato di discarica da rifiuti solidi urbani (RSU) (manca il pre-trattamento dovuto alla sorbent barrier) mediante unicamente il sistema brevettato di "fitodepurazione artificiale".

La sperimentazione è stata effettuata presso la discarica di RSU di Magliano Alpi (CN) gestita da ACEM/AMA, in collaborazione con i tecnici sia del Consorzio sia di ESEA Srl.

L'impianto di trattamento realizzato da AMA, secondo le prescrizioni del brevetto europeo, presso la discarica di RSU di Magliano Alpi (CN), è costituito da un'area umida artificiale di fitodepurazione a flusso orizzontale sub-superficiale con macrofite emergenti radicate avente le caratteristiche riportate in Tab. 1.

Lo scavo è stato impermeabilizzato con un telo di HDPE dello spessore di 2,5 mm e protetto sotto e sopra da uno strato di tessuto non tessuto, quindi riempito da una miscela calibrata di zeolite naturale a base di chabazite e phillipsite.

Le granulometrie impiegate sono state cinque e precisamente: 15-50 mm, 6-15 mm, 4-6 mm, 2-4 mm e 0,5-2 mm.

^aLa Sorbent Barrier Technology è stata sperimentata presso la Pacific Northwest Laboratories di Hanford

^bBrevetto "Fitodepurazione artificiale" di Giovanni Battista Marchello del 14 marzo 2007



Come macrofite radicate sono state utilizzate le “*Phragmites Australis* endomicorrizate” in ragione di 4 piante per ogni m² per un totale di 200 piante.

L'area fitodepurativa così preparata viene alimentata per caduta da un serbatoio di accumulo da circa 2 m³ dove si stocca il percolato, da inviare al trattamento, dopo averlo prelevato con pompa dal serbatoio di stoccaggio interrato.

Il percolato, prima di entrare nella fitodepurazione, passa attraverso l'unità filtrante, costituita da due filtri percolatori a “sabbia”, per trattenere le eventuali particelle surnatanti presenti nel refluo.

I filtri sono da 1 m³ cadauno e funzionano alternativamente.

Questa unità è stata sistemata su una platea di cemento con un muretto di contenimento anch'esso in cemento per contenere eventuali fuoriuscite e perdite di prodotto.

La quantità totale di percolato trattato nella sperimentazione è stata di 202,2 m³.

L'uscita del refluo dall'area umida è regolata da una tubazione forata di raccolta posta sul fondo della vasca che, tramite sifone, scarica a quota -5 dalla superficie libera del letto, in modo da avere la zona umida completamente sommersa per l'altezza di 80 cm, per evitare al fluido un percorso preferenziale che causerebbe un cattivo funzionamento dell'impianto. Il refluo, all'uscita del sifone, viene raccolto in un pozzetto dal quale, mediante una pompa sommersa regolata da un galleggiante, viene rinviato ad un secondo serbatoio di stoccaggio percolato per lo smaltimento finale. Dallo stesso pozzetto si prelevano i campioni di percolato trattato da sottoporre al controllo analitico di monitoraggio.

L'area fitodepurativa sperimentale da 50 m² è entrata in esercizio con una portata di circa 0,6 m³/giorno (Fig. 1).

Si riportano in Tab. 2 i risultati analitici ottenuti dal Laboratorio Floramo Corp. Srl sui seguenti parametri: COD, BOD5, azoto ammoniacale, azoto nitrico, azoto nitroso, fosforo totale, solidi sospesi totali (SST), tensioattivi totali, ferro, manganese, nichel, piombo, rame e zinco effettuati sul “percolato” in ingresso ed in uscita dalla fitodepurazione.

In Tab. 3, si riporta il grado di abbattimento, espresso in %, ottenuto dal trattamento fitodepurativo sui principali parametri analitici.

Alla fine di agosto 2011 sono state tagliate e raccolte alcune “cannette” rappresentative dell'area fitodepurativa ed inviate unitamente

Tab. 1
Caratteristiche dell'area di fitodepurazione della discarica RSU di Magliano Alpi (CN)

Parametri	Valori
Larghezza	5,0 m
Lunghezza	10,0 m
Superficie	50,0 m ²
Profondità	0,9 m
Volume dello scavo	45,0 m ³
Volume occupato dal “medium”	42,5 m ³
Medium	zeolite calibrata
Macrofite <i>Phragmites Australis</i> micorizz.	200

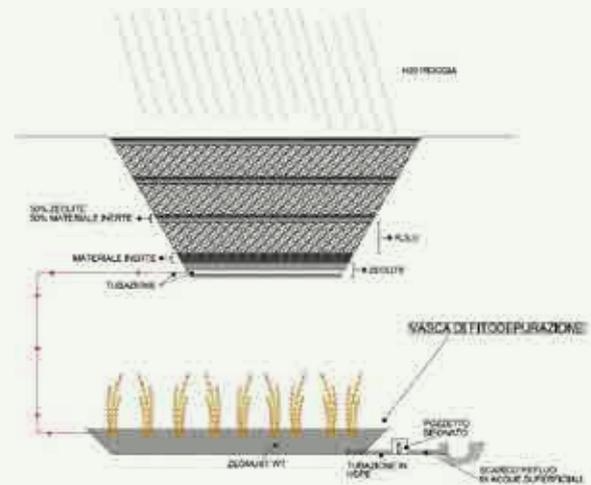


Fig. 1
Impianto pilota di fitodepurazione

Tab. 2

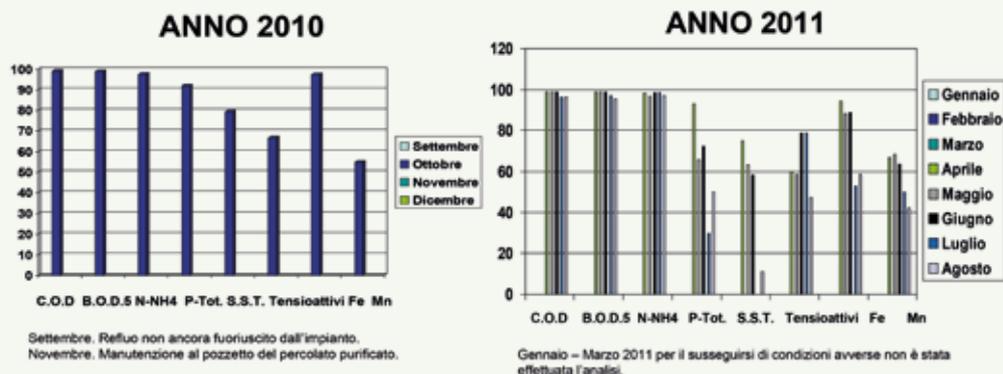
PARAMETRO ANALITICO / MESE	set-10	ott-10	apr-11	mag-11	giu-11	lug-11	ago-11	METODO
C.O.D.	mg O ₂ /l IN	8900	9600	12300	12900	15600	12950	APAT IRSA/CNR 5130 Man.29.2003
	OUT	-	108	139	130	190	490	
B.O.D ₅	mg O ₂ /l IN	1590	3560	4250	4900	8560	6950	APAT IRSA/CNR 5120 Man.29.2004
	OUT	-	41	50	53	84	210	
Azoto Ammoniacale (NH ₄)	mg/l IN	588	780	950	840	1030	890	APAT IRSA/CNR 4030-C Man.29.2005
	OUT	-	19,6	15	29,5	14,9	12,6	
Azoto Nitrico (N-NO ₃)	mg/l IN	0,85	1,2	0,85	0,99	1,25	0,85	APAT IRSA/CNR 4020 Man.29.2006
	OUT	-	10,3	3,36	5,96	4,85	2,85	
Azoto Nitroso (N-NO ₂)	mg/l IN	< 0,165	0,22	0,36	0,85	0,41	< 0,165	APAT IRSA/CNR 4020 Man.29.2007
	OUT	-	0,51	0,45	0,19	0,23	< 0,165	
Fosforo totale (P)	mg/l IN	5,69	4,85	3,25	4,85	3,52	4,85	EPA 60108:1996
	OUT	-	0,39	0,22	1,66	0,96	3,41	
Solidi Sospesi Totali (SST)	mg/l IN	19	29	36	49	36	< 5	APAT IRSA/CNR 2090-B Man.29.2009
	OUT	-	6	9	18	15	< 5	
Tensioattivi totali	mg/l IN	2,9	1,2	1	2,9	1,8	1,9	MI20333:2005
	OUT	-	< 0,5	< 0,5	1,2	< 0,05	< 0,5	
Ferro (Fe)	mg/l IN	13,96	18,53	12,22	10,58	13,85	15,96	EPA 60108:1996
	OUT	-	0,49	0,69	1,25	1,52	7,52	
Manganese (Mn)	mg/l IN	0,26	0,31	0,12	0,19	0,11	0,26	EPA 60108:1996
	OUT	-	0,14	< 0,05	0,06	< 0,05	0,13	
Nichel (Ni)	mg/l IN	0,03	0,41	0,09	< 0,01	< 0,01	< 0,01	EPA 60108:1996
	OUT	-	0,06	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	
Piombo (Pb)	mg/l IN	0,08	0,11	0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01	EPA 60108:1996
	OUT	-	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	
Rame (Cu)	mg/l IN	0,02	0,02	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	EPA 60108:1996
	OUT	-	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	
Zinco (Zn)	mg/l IN	0,05	0,09	0,06	< 0,02	< 0,02	< 0,02	EPA 60108:1996
	OUT	-	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	

Nei mesi da Novembre 2010 a Marzo 2011 non sono state effettuate rilevazioni dei parametri.

ad un campione di cannette “testimone” (cannette dello stesso periodo ma non utilizzate nella zona umida sperimentale) al laboratorio per la determinazione analitica dei seguenti parametri: fosforo totale, cromo totale, rame, nichel, piombo, boro, zinco, cadmio, arsenico e mercurio.

Si riportano in Tab. 4 i risultati analitici ottenuti sui due campioni e gli incrementi di concentrazione verificatisi nelle piante utilizzate nell'area fitodepurativa rispetto al testimone. Le cannette testimone sono della stessa età di quelle messe nella sperimentazione, ma tenute in vaso ed innaffiate con acqua potabile e/o acqua piovana.

Tab. 3
Abbattimento degli inquinanti (in %)



Tab. 4
Assorbimento di fosforo e metalli pesanti da *Phragmites Australis*

Parametri	Unità di misura	Testimone	Test	Incremento
P tot	mg/kg	4,2	160	+38 volte
Cr tot	mg/kg	0,9	11,6	+13 volte
Cu	mg/kg	6,1	81,6	+13 volte
Ni	mg/kg	1,2	21,6	+18 volte
Pb	mg/kg	0,8	14,5	+18 volte
B	mg/kg	3,1	21,9	+7 volte
Zn	mg/kg	49,9	199,0	+4 volte
Cd	mg/kg	<0,5	0,8	+2 volte
As	mg/kg	<0,5	0,7	+2 volte
Hg	mg/kg	<0,05	0,56	+10 volte

Conclusioni

Come si può constatare, da quanto sopra riportato, il nuovo sistema fitodepurativo sperimentato su un refluo piuttosto impegnativo come il percolato di discarica da RSU ha dato ottimi risultati, ottenendo abbattimenti eccezionali su tutti i parametri monitorati.

In particolare si sottolinea la grande capacità di questo sistema di abbattere l'azoto ammoniacale unitamente ai metalli pesanti, cosa impensabile da effettuare con una fitodepurazione tradizionale.

L'aumento delle concentrazioni di metalli pesanti e fosforo riscontrate nelle *Phragmites Australis* utilizzate nel sistema fitodepurativo (test) rispetto a quelle non utilizzate (testimone) dimostrano la capacità di queste piante di catturare questi elementi dal refluo, se presenti, e traslocarli nella loro parte aerea dove si concentrano.

Il loro aumento non risulta tuttavia così consistente da preoccupare per il loro smaltimento biennale, in quanto la concentrazione di questi metalli è assai lontana da quanto previsto, per esempio, per un compost, un ammendante e/o per le matrici organiche da impiegarsi nelle preparazioni di concimi organo-minerali, come riportato nel DL 29 aprile 2010, n. 75 "Riordino e revisione della disciplina in materia di fertilizzanti, a norma dell'art. 13 della legge 7 luglio 2009, n. 88".

Si ritiene pertanto che gli sfalci di queste piante possano essere correttamente smaltiti nella stessa discarica produttrice del percolato fitodepurato.

Questi ottimi risultati, ottenuti dall'impiego del solo sistema fitodepurativo, stanno a dimostrare come si potrebbero ancora migliorare le qualità del refluo in uscita qualora si utilizzasse nel trattamento anche la Sorbent Barrier Technology.

Applicando queste due tecnologie al trattamento del percolato di discarica si otterrà un refluo depurato direttamente sul luogo di produzione con caratteristiche analitiche che ottemperano alla normativa vigente per poter essere scaricato in acque superficiali o riutilizzato in discarica, annullando in questo modo i rischi ambientali legati al trasporto e riducendo i costi previsti per il suo smaltimento presso i centri autorizzati al loro ritiro per tutto il periodo di vita e di gestione della discarica (oltre 30 anni).

BIBLIOGRAFIA DI RIFERIMENTO

- [1] H. Brix, *Wat. Sci. Tech.*, 1994, **29**(4), 71.
- [2] P. Ciambelli *et al.*, Ammonium recovery from urban sewage by natural zeolites, in Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Akademiai Kiado, 1988, 501.
- [3] E. Erdem *et al.*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 309.
- [4] D.A. Hammer *Constructed Wetlands for wastewater treatment Municipal, Industrial and Agricultural*, Lewis Publishers.
- [5] L. Jianwei *et al.*, *Science of the Total Environment*, 2011, **409**, 638.
- [6] G.A. Moschiri, *Constructed wetlands*

for water quality improvement, Lewis Publishers. Inc., 1993.

[7] T. Van Nooten *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 8890.

[8] Y. Wang *et al.*, *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 735.

"In Situ" Leachate Purification

ESEA Srl technicians have developed a simple and effective innovative system for leachate treatment. It applies the two following complementary (and combined) technologies to the landfill and its leachate: "sorbent barrier" and "phytoremediation artificial".

GIOVANNI BATTISTA MARCHELLO
CARLO ODORE

ESEA SRL ENVIRONMENT AND AGRONOMY

GIANNI.MARCHELLO@LIBERO.IT
C.ODORE@MEDILABOR.COM

CHEM-MED

THE MEDITERRANEAN CHEMICAL EVENT



MILANO • 23-25 SETTEMBRE 2015 **fieramilano**city

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 Corsico (MI) Italy
Tel.: +39-02-86306866 - Fax: +39-02-86305510
E-mail: info@chem-med.eu

IN COLLABORAZIONE CON



FIERA MILANO

IN CONTEMPORANEA CON



MILANO 2015

www.chem-med.eu

L'INVENTARIO DEI GAS SERRA APPLICATO AL SISTEMA DI GESTIONE INTEGRATO DEI RIFIUTI

L'AMMINISTRAZIONE DELLA PROVINCIA DI SIENA, IN ACCORDO CON IL GESTORE UNICO DEI RIFIUTI (SIENA AMBIENTE SPA), SI È DOTATA AUTONOMAMENTE DEGLI INVENTARI DEI GAS SERRA DEGLI IMPIANTI PER LO SMALTIMENTO DEI RIFIUTI ALLO SCOPO DI OTTENERE UNO STRUMENTO DI PIANIFICAZIONE DEL SISTEMA DI GESTIONE INTEGRATO



Fig. 1
 Impianti per lo smaltimento dei rifiuti in Provincia di Siena

Gestione dei rifiuti in Provincia di Siena

Lo sviluppo di meccanismi volontari di abbattimento dei gas serra può creare buone possibilità di mitigazione dei cambiamenti climatici, mostrando nuove opportunità di sviluppo per le aziende private e le Pubbliche Amministrazioni [1]. A tale proposito, il monitoraggio presentato in questo studio ha lo scopo di mostrare che l'elaborazione di inventari dei gas serra è un valido strumento di programmazione del sistema di gestione integrato dei rifiuti. Abbiamo quantificato la variazione nel tempo delle emissioni dei gas climalteranti dalle attività svolte dalla società Siena Ambiente SpA, il gestore unico in Provincia di Siena degli impianti per lo smaltimento dei rifiuti solidi urbani (RSU) ed industriali non pericolosi, proponendo alcune strategie per la riduzione delle emissioni [2].

Gli 8 impianti per lo smaltimento dei rifiuti che compongono il sistema di gestione integrato della Provincia di Siena, sono localizzati in punti strategici del territorio e presentano la capacità di gestire tutto il rifiuto prodotto all'interno dei confini provinciali. Le strutture coinvolte, mostrate in Fig. 1, sono:

- 3 discariche (Poggio alla Billa, Torre a Ca-

stello e Le Macchiaie), dove sono conferite circa 36.500 t annue di rifiuto;

- 1 termovalorizzatore (Pian dei Foci), dove 225 t al giorno di rifiuto incenerito producono una potenza termica complessiva pari a circa 30.000.000 kcal/h;
- 2 impianti di compostaggio (Poggio alla Billa e Le Cortine), nei quali sono trattati circa 1.400 t di rifiuto al mese con 300/400 t di compost prodotto;
- 1 impianto di selezione (Le Cortine), dove sono gestite circa 55.500 t annue di rifiuto;
- 1 impianto di valorizzazione (Le Cortine), nel quale sono trattate annualmente circa 17.000 t di carta/cartone e 8.000 t di multimateriale.

In Italia, gli enti gestori di impianti per il trattamento dei rifiuti ad elevata potenzialità sono soggetti agli obblighi dell'*Emission Trading Scheme* (http://ec.europa.eu/clima/policies/ets/index_en.htm) e operano un costante monitoraggio delle emissioni di gas serra. Siena Ambiente SpA non rientra in questa categoria perché gestisce impianti di piccola taglia che non rientrano nella normativa. Tuttavia, l'elaborazione di un sistema di monitoraggio è stata considerata un prerequisito essenziale



per attuare un piano di miglioramento delle prestazioni ambientali del sistema integrato di gestione dei rifiuti. Il piano prevede un aumento della produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili e un'attenta gestione dei rifiuti in ingresso agli impianti, con una conseguente riduzione delle emissioni di gas serra in atmosfera.

Il monitoraggio presentato in questo studio si colloca nell'ambito del più ampio progetto di inventario di emissioni climalteranti su scala territoriale di cui si è dotata l'Amministrazione Provinciale di Siena a partire dal 2006 [3, 4]. Nel territorio provinciale, la percentuale di abbattimento delle emissioni di gas serra risulta superiore al 100% a partire dall'anno 2011, fattore che consente alla Provincia di Siena di essere considerata un esempio interessante per la pianificazione delle politiche ambientali, incluse quelle relative al sistema di gestione dei rifiuti.

Metodologia

Per la stima delle emissioni, è stata utilizzata una metodologia standardizzata e, quindi, riproducibile e confrontabile nel tempo. Sono state, infatti, applicate le linee guida proposte

dall'*Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) nel 2006 per la realizzazione degli inventari dei gas serra a scala nazionale, contabilizzando le emissioni di anidride carbonica (CO₂), metano (CH₄) e protossido di azoto (N₂O) [5]. Questa metodologia per la stima delle emissioni e gli assorbimenti di gas serra, oltre ad essere applicata a sistemi a scala territoriale, può essere utilizzata anche per sistemi con diverse caratteristiche, come per esempio le attività produttive ed aziendali [6, 7].

Le linee guida IPCC 2006 sono suddivise in 4 settori di emissione: 1) Energia, 2) Processi Industriali ed Uso dei Prodotti, 3) Agricoltura, Foreste ed Altri Usi del Suolo (AFOLU) e 4) Rifiuti. I settori connessi con il sistema di gestione dei rifiuti sono 1) Energia e 4) Rifiuti (gli altri due settori non sono d'interesse per questo studio). Il monitoraggio è stato eseguito in serie storica dal 2008 al 2011 per tutti gli impianti studiati, ad eccezione del termovalorizzatore, che è entrato in esercizio a partire dal 2009.

I dati di attività delle potenziali fonti di emissione sono stati raccolti direttamente all'interno della società Siena Ambiente SpA, seguendo un approccio *bottom-up*, che prevede

la raccolta dati direttamente dal sistema che emette e non usa valori medi.

Oggetto del computo sono state sia le emissioni dirette che quelle indirette: le dirette sono proprie dei siti considerati (criterio geografico), mentre quelle indirette si manifestano al di fuori degli impianti ma vengono attribuite ad essi (criterio di responsabilità). Fanno parte delle emissioni dirette quelle dovute alla degradazione, combustione e bio-ossidazione dei rifiuti, come anche quelle dovute all'uso di combustibili all'interno degli impianti. Il consumo di energia elettrica importata dalla rete nazionale fa parte delle emissioni indirette, come i combustibili utilizzati per il trasferimento degli scarti del ciclo produttivo ad altri impianti adibiti allo specifico smaltimento.

Per quanto riguarda la stima delle emissioni di CH₄ dalla decomposizione della sostanza biodegradabile conferita in discarica, abbiamo utilizzato l'*IPCC Waste Model*, dopo averlo opportunamente modificato. Sono state aggiunte alle frazioni merceologiche contabilizzate di solito, anche altri tipi di rifiuto smaltiti in discarica: la frazione leggera, lo scarto legno, il compost fuori specifica, la parte biodegradabile del combustibile da rifiuti (CDR), lo scarto umido e la frazione organica stabilizzata (FOS) ottenuti negli impianti di compostaggio e selezione.

Per determinare le emissioni di anidride carbonica dai rifiuti inceneriti nel termovalorizzatore, abbiamo utilizzato la quantità di CO₂ nei fumi di combustione rilevata da Siena Ambiente SpA per mezzo di misurazioni in continuo [8]. A questo valore sperimentale sono state sottratte le tonnellate di anidride carbonica derivate dalla combustione della frazione di carbonio non fossile presente all'interno del rifiuto trattato.

Abbiamo deciso di utilizzare il criterio di responsabilità per la stima delle emissioni dovute al consumo di energia elettrica importata dalla rete nazionale, determinando uno specifico fattore di emissione calcolato a partire dalla produzione di energia elettrica in Italia. Per la selezione degli altri fattori di emissione abbiamo adottato il manuale dei fattori di emissione nazionali [9].

Tutte le emissioni di gas serra diverse dalla CO₂ sono state trasformate in CO₂equivalente (CO₂-eq), usando i Global Warming Potentials (GWPs) a 100 anni pubblicati nell'IPCC 4th Assessment Report [10].

Tab. 1

Emissioni di gas serra dalle discariche

Settori di emissione	2008	2009	2010	2011
	t CO ₂ -eq			
Discarica di Poggio alla Billa				
Decomposizione dei rifiuti in discarica	5.328,25	5.141,75	3.955,50	3.387,50
Riscaldamento	0,00	0,00	0,00	1,42
Mezzi di trasporto interni	4,51	5,00	5,34	4,44
Macchinari da lavoro - mobili	34,72	64,95	66,60	102,85
Consumo di energia elettrica importata	14,40	18,00	15,44	15,80
Viaggi trasporto percolato	34,79	53,57	146,35	65,07
Altri viaggi	0,48	0,21	0,92	2,32
Totale Discarica di Poggio alla Billa	5.417,15	5.283,47	4.190,16	3.579,39
Discarica di Torre a Castello				
Decomposizione dei rifiuti in discarica	13.003,00	14.709,25	10.371,25	6.103,75
Mezzi di trasporto interni	2,15	2,32	2,48	3,08
Macchinari da lavoro - mobili	228,88	52,32	26,31	36,75
Consumo di energia elettrica importata	24,40	18,55	10,83	9,76
Viaggi trasporto percolato	62,06	70,89	35,71	45,97
Altri viaggi	0,11	0,23	0,48	0,19
Totale Discarica di Torre a Castello	13.320,60	14.853,55	10.447,06	6.199,50
Discarica Le Macchiaie				
Decomposizione dei rifiuti in discarica	6.732,75	6.336,98	8.126,05	4.222,67
Mezzi di trasporto interni	0,00	0,38	2,08	0,00
Macchinari da lavoro - mobili	141,23	135,87	120,91	26,72
Consumo di energia elettrica importata	23,65	23,05	15,52	11,39
Viaggi trasporto percolato	47,69	77,19	110,41	48,01
Altri viaggi	0,29	0,17	0,45	0,09
Totale Discarica Le Macchiaie	6.945,61	6.573,64	8.375,41	4.308,87

Tab. 2
Emissioni di gas serra dal termovalorizzatore

Settori di emissione	2009	2010	2011
	t CO ₂ -eq	t CO ₂ -eq	t CO ₂ -eq
Termovalorizzatore di Pian dei Foci			
Combustione dei rifiuti (recupero energetico)	28.786,87	32.643,08	34.588,46
Combustione di metano nei forni	1.539,80	1.491,36	1.219,06
Macchinari da lavoro - mobili	7,32	6,07	5,93
Motori per la produzione di energia	5,02	2,04	1,61
Consumo di energia elettrica importata	1.408,28	400,30	249,75
Viaggi trasporto ceneri pesanti e scorie, contenenti sostanze pericolose	0,00	0,00	84,93
Viaggi trasporto ceneri pesanti e scorie, contenenti sostanze non pericolose	76,04	96,35	58,92
Viaggi trasporto residui di filtrazione prodotti dal trattamento dei fumi	33,21	205,59	166,27
Viaggi trasporto rifiuti idrici	30,32	41,36	29,54
Altri viaggi	4,88	0,80	1,80
Totale Termovalorizzatore di Pian dei Foci	31.891,74	34.886,95	36.406,26

Tab. 3
Emissioni di gas serra dagli impianti di compostaggio, selezione e valorizzazione

Settori di emissione	2008	2009	2010	2011
	t CO ₂ -eq			
Compostaggio di Poggio alla Billa				
Produzione di compost	938,08	977,02	980,35	946,95
Riscaldamento	0,00	0,00	0,00	1,89
Macchinari da lavoro - stazionari	57,22	70,71	66,34	62,13
Macchinari da lavoro - mobili	67,24	77,30	84,73	80,25
Consumo di energia elettrica importata	129,58	162,02	139,00	142,21
Viaggi trasporto percolato	18,74	28,84	78,80	35,04
Altri viaggi	0,26	0,11	0,50	1,25
Totale Compostaggio di Poggio alla Billa	1.211,11	1.316,01	1.349,72	1.269,71
Compostaggio Le Cortine				
Produzione di compost	1.401,23	1.467,55	1.583,43	1.494,38
Riscaldamento	4,56	4,82	3,52	2,97
Macchinari da lavoro - stazionari	37,71	18,98	19,51	16,71
Macchinari da lavoro - mobili	96,47	85,46	64,35	64,10
Motori per la produzione di energia	0,04	0,06	0,07	0,15
Consumo di energia elettrica importata	336,23	452,52	400,88	465,43
Viaggi trasporto scarti di produzione	6,83	3,45	21,82	30,15
Viaggi trasporto percolato	25,54	27,69	23,41	18,62
Altri viaggi	0,77	0,96	6,05	1,52
Totale Compostaggio Le Cortine	1.909,37	2.061,48	2.123,04	2.094,04
Selezione Le Cortine				
Stabilizzazione rifiuto organico	407,89	739,49	1.101,52	1.067,50
Riscaldamento	4,56	4,82	3,52	2,97
Macchinari da lavoro - mobili	9,10	7,49	7,23	7,47
Motori per la produzione di energia	0,04	0,06	0,07	0,15
Consumo di energia elettrica importata	311,63	419,41	371,55	431,37
Viaggi trasporto scarti di produzione	87,28	309,34	389,77	393,80
Viaggi trasporto percolato	9,82	10,65	9,01	7,16
Altri viaggi	0,30	0,37	2,33	0,58
Totale Selezione Le Cortine	830,61	1.491,64	1.885,00	1.911,01
Valorizzazione Le Cortine				
Riscaldamento	4,56	4,82	3,52	2,97
Macchinari da lavoro - mobili	86,88	110,95	112,82	104,11
Motori per la produzione di energia	0,04	0,06	0,07	0,15
Consumo di energia elettrica importata	172,22	231,78	205,33	238,39
Viaggi trasporto scarti di produzione	15,63	21,35	19,54	37,83
Viaggi trasporto percolato	3,93	4,26	3,63	2,87
Altri viaggi	0,12	0,15	0,93	0,23
Totale Valorizzazione Le Cortine	283,37	373,38	345,85	386,56

Emissioni di gas serra dal sistema di gestione integrato dei rifiuti

Per le tre discariche, le emissioni all'anno 2011 sono in diminuzione rispetto al 2008. La decomposizione della frazione biodegradabile presenta i maggiori impatti sul clima rispetto alle altre fonti di emissione dalle discariche. Un'ulteriore sorgente di emissioni è il consumo di combustibili fossili per i macchinari da lavoro (compattatori ed escavatori cingolati) e per i trasporti (Tab. 1).

Le emissioni dovute all'incenerimento dei rifiuti coprono circa il 90% del totale dei gas serra rilasciati dal termovalorizzatore, anche se la combustione del metano per mantenere la temperatura nei forni ha un ruolo non trascurabile (Tab. 2). La forte diminuzione delle emissioni di gas serra dal 2009 al 2011 per quanto riguarda il consumo di energia elettrica importata della rete nazionale è dovuto principalmente all'uso dell'elettricità auto-prodotta all'interno dell'impianto di termovalorizzazione.

In Tab. 3 sono riportate le emissioni di gas serra derivanti dalle operazioni di selezione, valorizzazione e compostaggio dei rifiuti. Nella fase di selezione, il 50% delle emissioni è dovuto alla stabilizzazione della frazione organica del rifiuto indifferenziato mentre, riguardo agli impianti di compostaggio, il 73% è da attribuire alla produzione di compost. Le emissioni legate al consumo di energia elettrica importata dalla rete nazionale non sono trascurabili per quanto riguarda i suddetti impianti.

Le linee di compostaggio, selezione e valorizzazione mostrano delle emissioni dei gas serra per unità di rifiuto trattato poco elevate, mentre la termovalorizzazione è il tipo di smaltimento che provoca più impatti sul clima. La Fig. 2, peraltro, mostra che l'intensità di emissione (t CO₂-eq per t di rifiuto trattato) delle discariche è dello stesso ordine di grandezza di quella rilevata per il processo di termovalorizzazione; la discarica di Torre a Castello mostra per gli anni 2009 e 2010 delle emissioni per tonnellata di rifiuto smaltito addirittura più elevate rispetto al termovalorizzatore, facendo supporre che un eccessivo conferimento in discarica determina emissioni di gas serra più elevate rispetto alla combustione controllata dei rifiuti (Fig. 2).

Dai risultati aggregati (29.918 t CO₂-eq nel 2008, 63.845 t CO₂-eq nel 2009, 63.603 t



CO₂-eq nel 2010 e 56.155 t CO₂-eq nel 2011) emerge una riduzione del 12% delle emissioni totali degli impianti attivi nel sistema di gestione integrato dei rifiuti dovuta principalmente alla complessiva diminuzione dei conferimenti in discarica ed alla maggiore quantità di biogas captato dal 2009 al 2011.

Politiche ambientali e buone pratiche per la gestione dei rifiuti

Possibili scenari di miglioramento degli impatti includono una serie di azioni di mitigazione/compensazione delle emissioni di gas serra. Tra questi possono essere citati programmi tradizionali, ma anche soluzioni sito-specifiche - alcune delle quali oggetto di ricerca - che possono essere ispirate da attività di monitoraggio sistematico, come quella descritta in queste pagine:

- aumentare la produzione di energia elettrica da fonti rinnovabili (fotovoltaico) e alternative (rifiuti inceneriti e recupero di biogas dalle discariche) fino ad una riduzione delle emissioni di gas serra maggiore del 34%. Questo valore è stato stimato considerando il quantitativo di emissioni evitate grazie alla produzione locale di energia elettrica da fonti rinnovabili/alternative;
- bruciare nel termovalorizzatore frazioni merceologiche con minore contenuto di carbonio fossile, privilegiando quindi rifiuti a matrice organica. Il termovalorizzatore di Pian dei Foci è caratterizzato da temperature al limite massimo (>1.000 °C), elemento che fa prevedere rese energetiche buone nonostante una moderata riduzione del rifiuto ad alto contenuto di carbonio fossile incenerito [11];
- dotare il termovalorizzatore di uno specifico sistema per la captazione delle emissioni di CO₂ [12];
- incrementare il recupero del biogas dalle discariche, installando tubature con una maggiore potenzialità di captazione in punti strategici [13];
- attribuire alle discariche un ruolo marginale, conferendo solo gli scarti del ciclo produttivo ed i rifiuti che non possono essere smaltiti in altri modi;
- conferire in discarica frazioni merceologiche che si decompongono lentamente come la plastica e gli inerti (non si considerano inerti il legno e la carta);
- ossigenare i cumuli di rifiuto negli impianti di compostaggio e selezione, tramite il fre-

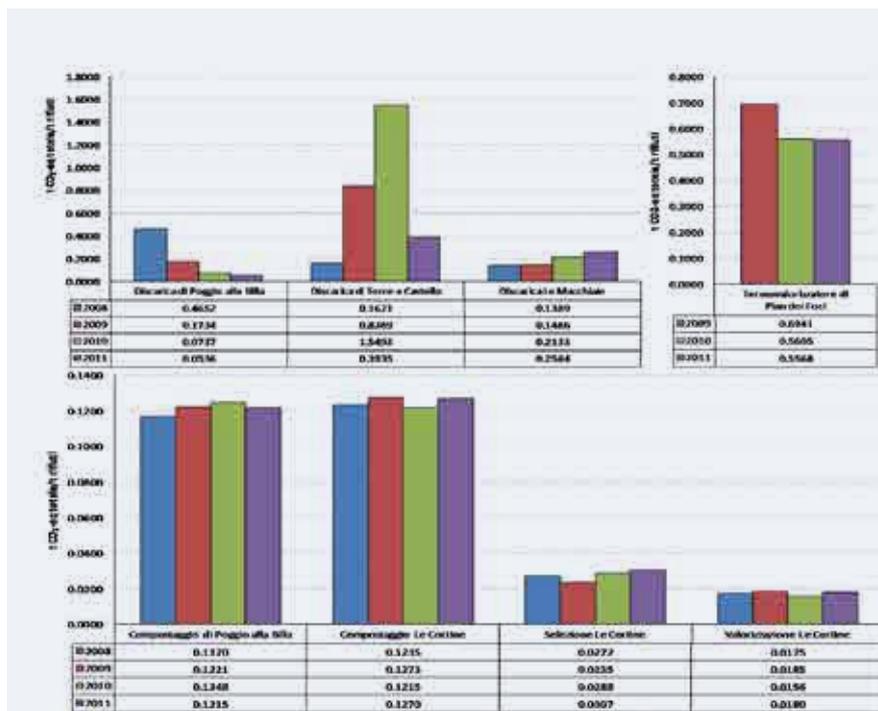


Fig. 2 Emissioni di gas serra per tonnellata di rifiuto trattato

quente rivoltamento meccanico e la verifica del corretto funzionamento dei ventilatori;

- migliorare la bio-filtrazione dell'aria delle linee produttive del compostaggio e della selezione in maniera tale da permettere il recupero di N₂O sintetizzato durante l'ossigenazione dell'ammoniaca [14];
- installare un nuovo digestore anaerobico, a integrazione dei processi di selezione e compostaggio, in maniera tale da accorciare i tempi della bio-ossidazione e produrre energia elettrica;
- utilizzare l'energia elettrica autoprodotta negli impianti in sostituzione di quella assorbita dalla rete nazionale;
- sostituire il gasolio con combustibili a minore impatto ambientale (metano e bio-combustibili prodotti da rifiuti);
- trovare l'equilibrio tra la riduzione delle emissioni di gas serra e l'aumento della produzione di energia elettrica generata in loco, affinché possano essere quantificati dei vantaggi sia economici che ambientali.

Oltre al valore etico ambientale, la riduzione delle emissioni dei gas serra dagli impianti

per lo smaltimento dei rifiuti è funzionale alla produzione dei crediti VER (*Verified Emission Reduction credits*) generati da progetti di riduzione dei gas serra che, previa verifica/validazione ISO 14064, sono potenziale oggetto di scambio sul mercato volontario dei crediti di carbonio. Questi crediti possono essere acquistati da altre organizzazioni che vogliono ridurre le loro emissioni di gas serra.



Fig. 3 Dialogo tra la comunità scientifica, il sistema normativo e politico

Conclusioni

La realizzazione della serie storica degli inventari dei gas serra degli impianti per lo smaltimento dei rifiuti del sistema di gestione integrato della Provincia di Siena fa intuire la sensibilità di questa realtà territoriale verso un problema ambientale globale come l'effetto serra di origine antropica. La stima delle emissioni climalteranti getta le basi sulle quali costruire un piano d'azione rivolto alla loro riduzione.

Gli inventari dei gas serra degli impianti presentati in questo studio sono un valido strumento di pianificazione per lo smaltimento dei rifiuti in Provincia di Siena. L'analisi proposta può essere considerata un modello da seguire per organizzazioni pubbliche e private (a differenti scale geografiche) con l'obiettivo di calibrare il sistema di pianificazione della gestione dei rifiuti in funzione dei risultati ottenuti da inventari dei gas serra standardizzati, verificati e validati ISO 14064 da un ente certificatore indipendente.

L'analisi presentata in questo studio si inserisce nell'ambito del Progetto "Siena Carbon Free", con il quale la Provincia di Siena, sulla scorta del più maturo progetto locale denominato REGES (Riduzione delle Emissioni dei Gas ad Effetto Serra, 2007-2015) [3, 4], ha fissato l'ambizioso obiettivo di raggiungere il totale abbattimento delle emissioni di anidride carbonica da parte delle aree verdi entro il 2015. La Provincia di Siena ha raggiunto il traguardo prefissato nell'anno 2011, grazie anche all'interazione reciproca tra il mondo scientifico, il sistema amministrativo e normativo. La cooperazione di queste tre distinte entità ha portato all'elaborazione di inventari di gas serra standardizzati, validati e verificati ISO 14064 e alla graduale diminuzione delle emissioni climalteranti del territorio analizzato (Fig. 3). Questi sono uno strumento ripetibile nel tempo, replicabile in altri sistemi territoriali/produttivi e capace di suggerire strategie ambientali rivolte alla riduzione delle emissioni in atmosfera [15, 16].

Gli inventari dei gas serra del sistema di gestione integrato sono una delle strategie ambientali della Provincia di Siena per ridurre le emissioni dei gas serra dovute al settore Rifiuti. Inoltre, anche l'azienda gestore del sistema integrato (Siena Ambiente SpA) potrebbe ottenere vantaggi, sia economici che ambientali, nel sottoporsi a meccanismi volontari di abbattimento dei gas serra e sce-

gliando politiche ambientali con ragionevole fiducia. L'operazione di conversione in termini di CO₂ equivalente dei dati puntuali relativi ai diversi impianti che costituiscono il sistema integrato di gestione dei rifiuti si è dimostrata fattibile e ripetibile nei diversi anni oggetto di monitoraggio. Il monitoraggio effettuato permette sia di avere un quadro di insieme dell'influenza del settore sull'inventario dei gas serra a livello di area vasta (modulo 4 "Rifiuti" della metodologia IPCC 2006 [5]), che di intervenire con appropriate politiche mirate all'ottimizzazione di ogni singola componente o impianto del sistema integrato di gestione dei rifiuti.

Ringraziamenti

Lo studio presenta i risultati di un progetto di ricerca finanziato dalla Provincia di Siena nell'ambito del programma "Ricerca in Azienda". Un ringraziamento particolare è rivolto a Siena Ambiente SpA per avere reso possibile la realizzazione del suddetto programma e aver contribuito a fornire i dati di attività.

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Gentil, T.H. Chistensen, *Waste Management & Research*, 2009, **27**, 696.
- [2] M. Marchi *et al.*, *The Sustainable City IX*, WIT Press, 2014, pp. 1291.
- [3] <http://www.provincia.siena.it/index.php/Aree-tematiche/Ambiente/Sviluppo-sostenibile/Blancio-dei-gas-serra-in-atmosfera>
- [4] <http://www.ecodynamics.unisi.it/?p=213&lang=it>
- [5] IPCC, 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, IGES, Japan, 2006.
- [6] A. Priambodo, S. Kumar, *Energy Conversion and Management*, 2001, **42**, 1335.
- [7] S. Bosco *et al.*, *Environmental Management*, NOVA Science Publishers, USA, 2008, 297.
- [8] Siena Ambiente SpA, Dichiarazione Ambientale, EMAS Report, 2012.
- [9] ANPA CTN-ACE, Manuale dei fattori di emissione nazionali, 2002.
- [10] IPCC, Climate Change - The Physical Science Basis, IPCC 4th Assessment Report, 2007.
- [11] J. Vanneste *et al.*, *Science of The Total Environment*, 2011, **409**(19), 3595.

- [12] M. Olivares-Marín, M. Maroto-Valer, *Greenhouse Gas Science and Technology*, 2012, **2**, 20.
- [13] GMI, Global Methane Initiative, Landfill Methane, 2011.
- [14] F. Amlinger, *Waste Management & Research*, 2008, **26**(1), 47.
- [15] S. Bastianoni *et al.*, *Environmental Science & Policy*, 2014, **44**, 97.
- [16] M. Marchi *et al.*, *Ecological Modelling*, 2012, **225**, 40.

The GHG Inventory Applied to the Integrated Waste Management System

The Province of Siena Administration, in agreement with the only waste operator (Siena Ambiente SpA), has independently equipped itself of the greenhouse gas inventories of the waste disposal plants in order to obtain a planning tool of the integrated management system.

MICHELA MARCHI¹ - FEDERICO MARIA PULSELLI¹ - FABIO MENGHETTI² - SIMONE BASTIANONI¹ - NADIA MARCHETTINI¹

¹DIPARTIMENTO DI SCIENZE FISICHE, DELLA TERRA E DELL'AMBIENTE
ECODYNAMICS GROUP
UNIVERSITÀ DI SIENA
²SIENA AMBIENTE SPA

MARCHI27@UNISI.IT



MOLECULAR ASSEMBLIES AND NANOSTRUCTURED SEMICONDUCTORS FOR PHOTOINDUCED WATER SPLITTING

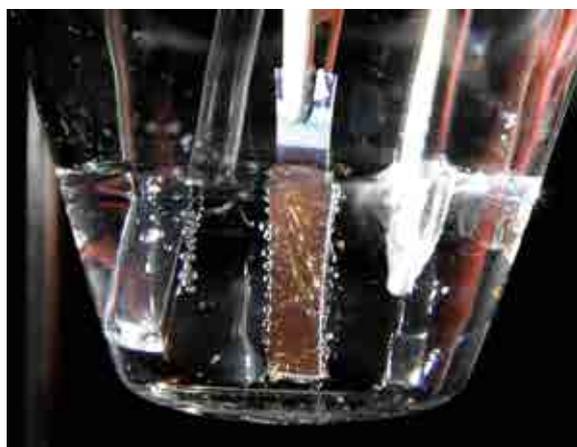


Fig. 1
Photoinduced water splitting from a triple-junction silicon solar cell (3J) modified with a $\text{Fe}^{(III)}$ water oxidation catalyst

THE CONTRIBUTION DESCRIBES THE APPLICATION OF PHOTOELECTROCHEMICAL DEVICES BASED ON n-TYPE METAL OXIDES AND TRIPLE JUNCTION PHOTOVOLTAIC CELLS, FUNCTIONALIZED WITH OXYGEN EVOLVING CATALYSTS, TO PHOTOINDUCED WATER SPLITTING. RESULTS ON THE FUNCTIONALIZATION OF SEMICONDUCTOR PHOTOANODES WITH VISIBLE ABSORBING MOLECULAR ASSEMBLIES ARE ALSO DISCUSSED

World demand for energy is projected to more than double by 2050 and to more than triple by the end of the century and incremental improvements in existing energy networks will not be adequate to supply this demand in a sustainable way [1]. Sunlight provides by far the largest of all carbon-neutral energy sources and could represent the final solution to the energetic problem. Solar energy conversion systems fall into three categories according to their primary energy product: solar electricity, solar thermal systems and solar fuels. Each of these three generic approaches has untapped capability well beyond its present usage.

In the field of photoactive nanostructured materials and interfaces, novel highly ordered semiconductor nanostructures are drawing an increasing interest, both under the fundamental and applicative point of view, due to improved charge transfer kinetics with respect to more conventional sintered nanoparticle substrates. These features, coupled to low cost and ease of fabrication, stand as a good promise for the realization of solar devices capable of solar hydrogen production at a useful rate. Solar hydrogen generation from aqueous solutions is a very attractive field of research, allowing the production of inexhaustible renewable

fuel without emission of pollutants and greenhouse gases. Compared to electricity, hydrogen is a valuable chemical which can be stored and used when needed either in fuel cells, thermal combustion or in industrially pivotal chemical reactions [2, 3]. Among the different approaches to solar water splitting currently investigated in the literature (e.g. molecular level charge separators and catalysts [4-6], photoactive colloidal systems [7, 8]), photoelectrochemical water splitting employing semiconductor electrodes is one of the most viable and efficient [9-11]. The reactions taking place at the electrodes of the photoelectrochemical cell (PEC)

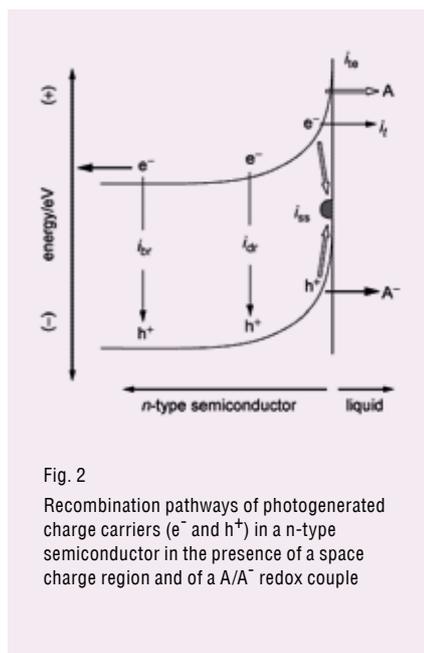
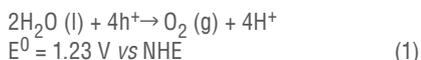


Fig. 2

Recombination pathways of photogenerated charge carriers (e^- and h^+) in a n-type semiconductor in the presence of a space charge region and of a A/A^- redox couple

are reported in Equations (1) and (2), where h^+ and e^- are, respectively, the photogenerated holes and electrons:



While the reduction of protons according to (2) is relatively straightforward, water oxidation is a thermodynamically and kinetically demanding reaction, requiring the loss of 4 electrons and 4 protons [12]. Recent advances in the field of photoelectrochemical cells applied to the solar water splitting and hydrogen production are here presented, with meaningful examples and case studies. At the molecular level, significant recent efforts have been directed towards the development of stable dye sensitizers/water oxidation catalyst assemblies and examples of these systems operating under solar irradiation are discussed.

The semiconductor-liquid interface

The phenomenology of semiconductor-liquid interface represents a very interesting and important area in science and technology [13], involving principles of electrochemistry, photochemistry, solid state theory and surface and interface science. The applications are varied, but most are focused on solar energy conver-

sion schemes, through the use of regenerative photoelectrochemical cells, which convert sunlight to electricity, or photoelectrolytic or photoelectrosynthetic cells, in which solar energy is stored into chemical fuels [14]. Other important applications involve the development of photocatalytic processes for selective photooxidation of organic compounds and for environmental remediation. Photoelectrolysis of water using sunlight [15, 16] is extremely attractive for a number of reasons:

- 1) photoproducted hydrogen is a valuable fuel and energy carrier which can be stored more easily than electricity or heat;
- 2) it is non polluting, inexhaustible and flexible with respect to energy conversion in heat (combustion) or electricity (in fuel cells);
- 3) hydrogen is a valuable chemical by itself, being used in large quantities by the industry in chemical processing like ammonia synthesis and petroleum refining.

The thermodynamic upper limit to the energy that can be extracted by the semiconductor/liquid junction is approximately equal to the band gap of the semiconductor, which is related to the open circuit photovoltage (V_{oc}). However the usable free energy collected across a semiconductor/electrolyte junction is not purely limited by thermodynamic quantities, but also by electron transfer kinetics and transport of the photogenerated charge carriers (Fig. 2). The electric field inside the space charge region may have a relevant role in assisting the charge separation at the interface. Holes are attracted towards the electrolyte by the negative charge layer, while electrons are repelled from the surface. As a consequence, photooxidation reactions can take place under illumination at the surface of an n-type semiconductor, while photoreduc-

tion can be carried out at a counter electrode (either p-type semiconductor or metal electrode) wired to the photoactive material.

Photoelectrodes based on anodically grown WO_3

Tungsten (together with Al, Ti, Zr, Bi, Ta, Nb) belongs to the group of the so called valve metals, which passivate and show a very high corrosion resistance in most common aqueous media. The composition of naturally or anodically produced oxide films is essentially identical to the WO_3 .

Due to its electrochromic properties, i.e. a reversible color change upon application of suitable electric potential, tungsten trioxide has been employed and widely used in electronic displays, smart windows, sunroofs and rear and side view mirrors [17, 18]. More recently, due to its chemical stability in acidic aqueous media and interesting photoelectrochemical properties, it has been proposed as promising candidate in water photoelectrolysis processes [19, 20].

Electrochemical anodization of metallic tungsten can be a convenient method for preparing porous photoactive substrates in which the oxide structures are tightly interconnected and strongly bound to the metal collector, both factors concurring to increase the photogenerated charge collection efficiency. The potentiostatic anodization, usually carried out at room temperature (20 ± 5 °C) for several hours (48-72 h), results in the formation of an irregular porous oxide layer 3-5 micron thick, with bundled up structures, particularly evident in SEM imaging (Fig. 3) [21], ca. 300 nm wide, longitudinally crossed by cracks which give to the surface an overall worm-like appearance.

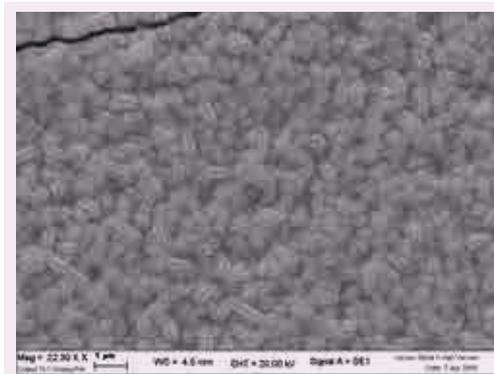


Fig. 3

Top-view SEM image of anodically grown WO_3 after the annealing process at 550 °C for 1 h in air

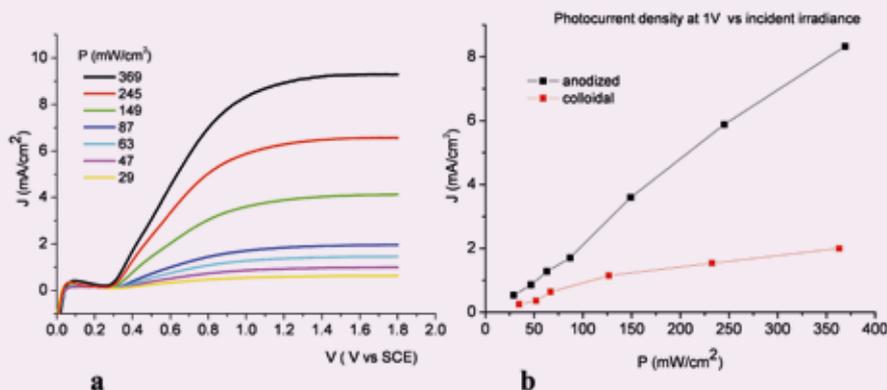


Fig. 4
 a) J-V curves in 1 M H₂SO₄ as a function of the incident irradiance (AM 1.5 G);
 b) photocurrent density taken at 1 V vs SCE vs incident irradiance: anodically grown (black) and sol/gel (red) WO₃ film

After a thermal treatment at 550 °C in air, necessary both to induce crystallinity and to establish good electrical connections between the nanostructures, small angle XRD confirmed the presence of the expected monoclinic phase of WO₃.

As demonstrated by the J-V characteristic recorded in 1 M H₂SO₄ (Fig. 4a), the typical photoelectrochemical performances of the anodically grown oxides are relevant: under varying AM 1.5 G incident irradiation the photocurrent, whose threshold at pH 0 is located at +0.3 V vs SCE, varies in a reasonably linear fashion with the incident irradiance, showing maximum values exceeding 9 mAcm⁻² under 0.37 Wcm⁻² with an average slope of 0.013 Acm⁻²V⁻¹. The advantage of the electrochemically grown WO₃ over a more conventional WO₃ electrode obtained by standard sol-gel methods (colloidal) made by sintered nanoparticles, can be clearly appreciated from Fig. 4b: while the performance of the two electrodes are quite similar at low power intensities, under strong illumination the anodically grown substrate does not show saturation and clearly outperforms the colloidal almost by a x 4 factor.

The photocurrent action spectra (IPCE = number of electrons/number of incident photons) (Fig. 5) recorded in sulfuric acid indicate an high photon to current conversion, approaching 70% in a broad region in the UV and extending deeply in the visible region,

thanks to a secondary maximum at 400 nm (IPCE_{max}=45% at 1.5 V vs SCE) whose onset is located at 490 nm. The IPCE undergoes a significant enhancement in the presence of sacrificial hole scavengers like methanol or formic acid, reaching a value close to 100% in the UV region where the light absorption is complete.

Photoelectrodes based on nanostructured hematite

Nanostructured hematite (α-Fe₂O₃), due to its band gap of ca. 2.2 eV (corresponding of λ=560 nm) and a Valence Band (VB) edge

more positive than the water oxidation potential, has become in the last years one of the most popular semiconductors employed for the fabrication of cheap and earth-abundant photoanodes [9]. Despite these essential characteristics, hematite is known to suffer of electron/hole recombination and very slow hole-transfer kinetic from the bulk oxide to the solution [22]. Some strategies to overcome these negative features commonly involve n-doping with various elements (e.g. Pt, Sn, Si) [23-25], designed to increase electron conductivity of the material, and functionalization of the electrode surface with both oxygen evolving catalyst (OEC) (e.g. IrO₂, Fe-OEC) [26, 27], and conformal overlayer (e.g. Al₂O₃, In₂O₃) [28], to improve water oxidation kinetic resulting either in a photoanodic-onset shift to less positive values or in the enhancement of the photocurrent response, or both. More recently, a new strategy to promote photoconversion efficiency of hematite electrodes has been developed, involving the introduction at the contact between the FTO and the semiconductor film of ultrathin layer of different oxides (e.g. SiO_x, Nb₂O₅, TiO₂) [29] that, having a conduction band significantly higher than hematite, act as tunneling junction. Usually such underlayers (few nanometers in thickness) are used in combination with very thin hematite films (10-30 nm), that do not guarantee high light harvesting efficiency (LHE), but are desirable due to the reduction of the photogenerated holes path to reach the semiconductor-liquid junction (SCLJ) from the bulk. This allows holes to

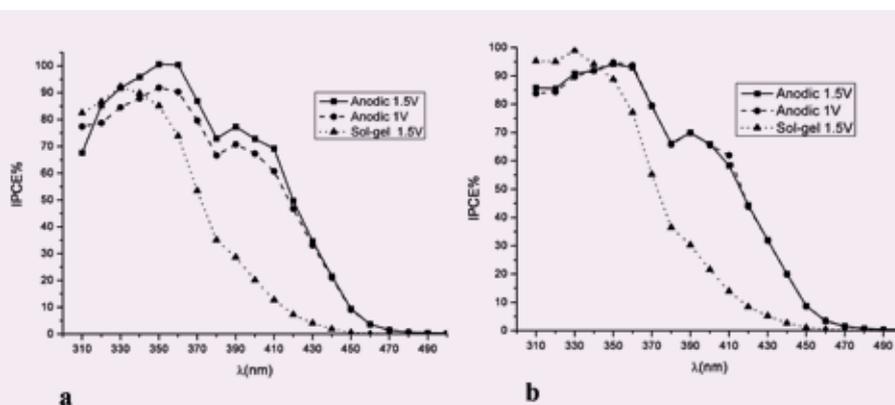


Fig. 5
 Photoaction spectra of anodically grown and sol-gel WO₃ film biased at 1.5 V vs SCE in the presence of sacrificial electron donors, a) 20% of methanol in 1 M sulphuric acid and b) 1 M formic acid/ 1 M sodium formate

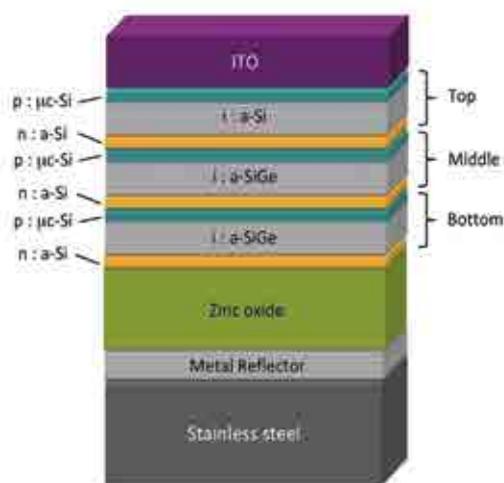


Fig. 6
Schematization of Xunlight®
3J cell

be transferred to the solution with minimized losses due to recombination, finding a compromise between deep light penetration depth ($\alpha^{-1}=118$ nm at $\lambda=550$ nm) and very short hole diffusion length (2-4 nm) [30].

Inspired by this latter strategy, we have recently developed a new photoanode design with a nanometric spin-coated iron oxide underlayer (HTL) coupled with a mesoporous hematite film deposited by electrophoresis (MPH). The electrodes equipped with the thin underlayer was observed to exhibit a four-fold improvement in photoactivity over the simple hematite porous film, reaching a stable photocurrent density of ca. 1 mAcm^{-2} at 0.65 V vs SCE under AM 1.5 G illumination. Further improvement to 1.6 mAcm^{-2} has been observed after decoration of the hematite surface with a Fe(III) oxygen evolving catalyst. These results demonstrate that by combining different iron oxide morphologies it is possible to improve the selectivity of the interfaces towards both electron collection at the back contact and hole transfer to the electrolyte, obtaining an efficient all-iron based photoelectrode entirely realized with simple wet solution procedures.

Triple junction photovoltaic cells functionalized with oxygen evolving catalysts

As previously discussed, photoelectrochemical water oxidation can successfully occur at the surface of illuminated wide-band-gap semiconductors, like TiO_2 [31, 32], WO_3 [33, 34], and Fe_2O_3 [35, 36], by exploiting the ox-

idizing power of holes lying at the top of their valence bands. However, in these systems the Solar To Hydrogen conversion efficiency (STH) is limited by both competitive electron/hole recombination and by the modest spectral sensitivity of these materials, resulting in a reduced amount of effectively harvestable sunlight.

In order to overcome these limitations, Nocera *et al.* coupled triple junction (3J) silicon-based photovoltaic cells to either electro- or photo-electrodeposited oxygen evolving catalysts (OECs), based on modified cobalt oxides (CoPi) [37]. The combination of the excellent electronic properties of silicon (optimal light harvesting, efficient charge collection) with fast water oxidation kinetics ensured by the functionalization with the OEC, yielded PECs delivering more than 3 mAcm^{-2} at 0 V vs the reversible hydrogen electrode (RHE), with STH efficiency $<5\%$, depending on the sample and electrolyte [38].

Following Nocera's work, we started investigating the functionalization of indium tin oxide (ITO) layers of 3J cells, provided by Xunlight® (Fig. 6) [39], with OECs based on Fe(III) compounds [40, 41], obtained by simple Successive Ionic Layer Adsorption and Reaction (SILAR) [42]. Catalyst electrodeposition may in fact result in silicon active layer etching, when biased at positive potentials in non-acidic pH. Besides their well-known catalytic properties in oxidation reactions [43], Fe(III) oxides are very attractive materials, for their low cost, non-toxicity and environmentally benign nature. The proposed SILAR

procedure exhibits several advantages over (photo) electrochemical depositions, since 1) it is fast; 2) it does not require electrochemical equipment or use of toxic chemicals; 3) it can be easily scaled up to large surfaces where defects in the ITO coating and its limited conductivity may cause voltage drops.

The functionalization of ITO surfaces by exploiting fast ionic reactions in aqueous media led to the *in-situ* formation of transparent discontinuous nanometric layers of first row transition metal (Fe, Ni, Co) oxides, exhibiting good catalytic properties towards oxygen evolution in basic environment. Indeed, the Fe-OEC modified ITO electrodes displayed a noticeable electroactivity towards water oxidation in $0.5 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$ solutions, with onset potential for water oxidation at ca. 0.7 V vs SCE and a JV slope $>10 \text{ mAcm}^{-2}\text{V}^{-1}$ (Fig. 1). In agreement with these interesting electrocatalytic properties, the best Fe-OEC modified triple junction cells performed water splitting with promising photoanodic stability and STH conversion efficiency of the order of 4-5% in $0.5 \text{ M Na}_2\text{CO}_3$ (pH 11.2) [44], among the highest achieved by photoelectrochemical systems based on photoanodes built with earth-abundant materials and simple chemical procedures.

Dye sensitized photoanodes

The exploitation of molecular level sensitized photoelectrodes in water splitting reactions, requiring specific dyes and surface engineering, is generally less successful than the approach based on stable high band gap semiconductors due to the lack of stability of the molecular assemblies on the SC surface and to efficient charge recombination processes. The main problem in the molecular approach is the development of visible absorbing sensitizers, having sufficient driving force to carry out both charge injection into the semiconductor and hole transfer to a catalyst, achieving the primary charge separated state. In a generic sensitized PEC design, the molecular excitation and excited state formation are followed by electron transfer injection into the conduction band of a semiconductor. In order to promote multi-electron transfer events like water oxidation, multiple redox equivalents must be concentrated in a single site or cluster. In principle, at the cathode, water or CO_2 reduction may occur, giving rise to the production of fuels.

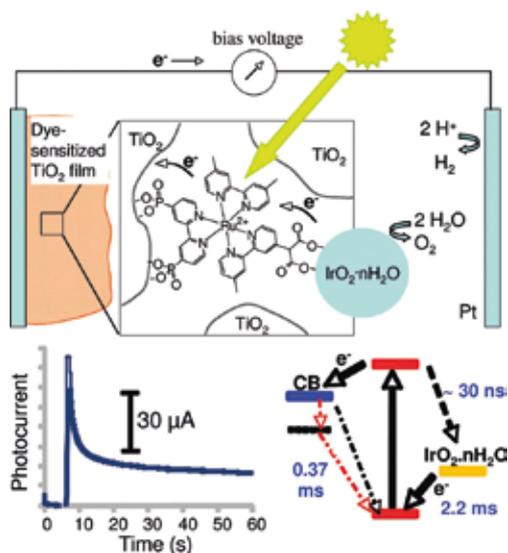


Fig. 7
Top: schematic diagram of an IrO₂ catalyzed water-splitting dye-sensitized photoelectrochemical cell (DSPEC). Bottom left: photocurrent transient showing a steady state photocurrent. Bottom right: energy diagram and time constants for the relevant interfacial electron transfer and excited state deactivation processes

An interesting configuration involves the anchoring of hydrated IrO₂ nanoparticles to a phosphonated Ru(II) sensitizer modified with malonate binding groups (Fig. 7) [6, 45]. The hole transfer to the IrO₂ takes place on a millisecond (2.2 ms) time scale, while charge recombination occurs on a sub-millisecond (0.37 ms) time scale. Thus, the competition between hole transfer and recombination is unfavorable to an effective charge separation. Nevertheless, under a small positive bias (≥ 330 mV) a stable photoanodic current of the order of few tens of microamperes is effectively detected, indicating the occurrence of photoinduced water oxidation under steady state conditions. Following a modified strategy, [(N,N'-bis(2-(trimethylammonium)ethylene) perylene 3,4,9,10-tetracarboxylic acid bisimide)(PF₆)₂] (AB005) was recently adsorbed on nanocrystalline WO₃ surfaces via aggregation/hydrophobic forces [46]. Under visible irradiation ($\lambda > 435$ nm), the excited state of AB005 underwent oxidative quenching by electron injection ($k_{inj} > 10^8$ s⁻¹) to WO₃, leaving a strongly positive hole ($E_{ox} \approx 1.7$ V vs SCE) which allows to drive demanding photo-oxidation reactions in photoelectrochemical cells. The casting of IrO₂ nanoparticles (NPs), acting as water oxidation catalysts (WOCs) on the sensitized electrodes, led to a four fold enhancement in photoanodic current, consistent with hole transfer from oxidized AB005 to IrO₂ occurring on the μ s time scale. Although the efficiency is low, these type of devices represent a successful proof of concept of water split-

ting in a sensitized PEC making use of IrO₂ nanoparticles as catalyst.

Other approaches making use of photoanodes functionalized with a chromophoric units covalently bound to a molecular catalyst [47] or functionalized through co-deposition of molecular dyes and catalysts [48] have been reported. In these cases although the efficiencies for water oxidation are reported in the range 3-4%, the long term stability still needs to be demonstrated.

Conclusions

Solar energy is the only renewable and carbon neutral energy source of sufficient scale to replace fossil fuels. Direct conversion of this energy into clean fuels is one of the most important scientific challenges of the XXI century. In this context, hydrogen production from solar water splitting, providing a potentially inexhaustible fuel source and carbon dioxide conversion to organics, is obviously attractive. Although the realization of a molecular level system mimicking natural photosynthesis for the production of solar fuels is certainly fascinating under a fundamental viewpoint, the practical efficiency achievements with respect to water splitting have been so far limited by a small driving force and kinetic complications, arising from the need of realizing a multiple proton coupled charge transfer necessary to simultaneously overcome the demanding kinetics of water oxidation and reduction. Since the experiment of Fujishima and Honda in 1972 [15], the direct use of semiconductor photoelectrodes or nanopar-

ticles have appeared to be an alternative way for achieving photoinduced water splitting, thanks to the possibility of obtaining, with a practically unitary quantum yield, highly energetic charge carriers that can induce the required electrochemical reactions at the solid/electrolyte interface. Photoanodes based on n-type metal oxides like TiO₂, WO₃ and Fe₂O₃ have been intensely studied, since, at appropriate pH, they couple ease of fabrication, high chemical stability in aqueous solution under evolving oxygen conditions and reasonably high incident light to current generation when operated in a photoelectrochemical cell. The results here reported underline that, so far, the winning strategy to obtain photoinduced water splitting in high yield is based on heterogeneous devices based on solid state semiconductors which coupled to suitable catalyst show stability and can operate under high light intensity.

REFERENCES

- [1] M.I. Hoffert *et al.*, *Science*, 2002, **298**, 981.
- [2] A.J. Nozik, R. Memming, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 13061.
- [3] R. Eisenberg, D.G. Nocera, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6799.
- [4] J.H. Alstrum-Acevedo *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6802.
- [5] K. Hanson *et al.*, *Angew. Chem.*, 2012, **124**, 12954.
- [6] W.J. Youngblood *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1966.
- [7] K. Gopidas *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 6435.
- [8] K. Maeda, K. Domen, *Photocatalysis-Topics in Current Chemistry*, Springer, 2011, 303.
- [9] F.E. Osterloh, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2294.
- [10] N.S. Lewis, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6900.
- [11] B. Seger *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 1057.
- [12] W. Rüttinger, G.C. Dismukes, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 1.
- [13] M. Ni *et al.*, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2007, **11**, 401.
- [14] M.G. Walter *et al.*, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6446.
- [15] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37.
- [16] J.A. Turner, *Science*, 1999, **285**, 1493.

[17] G.A. Niklasson *et al.*, *Electrochem. Acta*, 2011, **46**, 1967.
 [18] A. Pennisi *et al.*, *Sol. En. Mater. Sol. Cells*, 1992, **28**, 233.
 [19] C. Santato *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 10639.
 [20] A.J.J. Bard, J.H. Park, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2006, **9**, E5.
 [21] V. Cristino *et al.*, *Langmuir*, 2011, **27**, 7276.
 [22] S.R. Pendlebury *et al.*, *Chem. Comm.*, 2011, **47**, 716.
 [23] Y.S. Hu *et al.*, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 3803.
 [24] Y. Ling *et al.*, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 2119.
 [25] I. Cesar *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 772.
 [26] S.D. Tilley *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 6405.
 [27] N. Dalle Carbonare *et al.*, *ChemPhysChem*, 2014, **15**, 1164.
 [28] T. Hisatomi *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 2512.
 [29] F. Le Formal *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 1099.
 [30] K. Itoh, J.O. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, 1984, **131**, 1266.
 [31] X. Chen, S.S. Mao, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2891.
 [32] G.K. Mor *et al.*, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, 2006, **90**, 2011.
 [33] C.A. Bignozzi *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2228.
 [34] C. Santato *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 10639.
 [35] C.J. Sartoretti *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 13685.
 [36] K. Sivula *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7436.
 [37] M.W. Kanan, D.G. Nocera, *Science*, 2008, **321**, 1072.
 [38] D.G. Nocera, *Acc. Chem. Res.*, 2012, **45**, 767.
 [39] G. Hodes *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 324.
 [40] J.A. Seabold, K.-S. Choi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 2186.
 [41] Z. Li *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **347**, 6.
 [42] H. Kim *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 25429.
 [43] A.M. Balu *et al.*, *Chem. Comm.*, 2010, **46**, 7852.
 [44] V. Cristino *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 13083.

[45] J.M. Younngblood *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 926.
 [46] F. Ronconi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 4630.
 [47] L. Alibabaei *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2013, **110**, 20008.
 [48] Y. Gao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 4219.

Sensibilizzatori molecolari e semiconduttori nanostrutturati nell'ossidazione fotoindotta dell'acqua

L'articolo descrive le applicazioni di sistemi fotoelettrochimici basati su ossidi metallici semiconduttori di tipo n e celle fotovoltaiche a tripla giunzione di silicio, modificate con catalizzatori inorganici, per l'ossidazione fotoindotta dell'acqua. Sono inoltre discussi i risultati ottenuti con fotoanodi funzionalizzati con sensibilizzatori molecolari.

STEFANO CARAMORI, ROBERTO ARGAZZI, VITO CRISTINO, NICOLA DALLE CARBONARE, FEDERICO RONCONI, CARLO ALBERTO BIGNOZZI

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE E FARMACEUTICHE
 UNIVERSITÀ DI FERRARA
 G4S@UNIFE.IT



Targets in Heterocyclic Systems

Vol. 17

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

Sono disponibili anche i volumi 1-16 della serie

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

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
 - G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
 - AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
 - AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)
- Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:
- ChemPubSoc Europe Journal
 - Chemistry A European Journal
 - EURJOC
 - EURJIC
 - ChemBioChem
 - ChemMedChem
 - ChemSusChem
 - Chemistry Open
 - ChemPubSoc Europe Sister Journals
 - Chemistry An Asian Journal
 - Asian Journal of Organic Chemistry
 - Angewandte Chemie
 - Analytical & Bioanalytical Chemistry
 - PCCP, Physical

Experience the quintessence

Grazie al sistema Milli-Q® Integral,
acqua pura ed ultrapura sono finalmente a portata di mano.

- Due unità di erogazione POD per occupare meno spazio sul banco di lavoro e aumentare la praticità.
- L'esclusiva tecnologia Elix® per ottimizzare i costi di gestione e ridurre i consumi di acqua di rete.

Per maggiori informazioni www.merckmillipore.com/ultrapure



Merck Millipore is a Business of  MERCK

Merck Millipore, the M mark, Milli-Q, Elix, Millitrack are registered trademarks of Merck KGaA, Darmstadt, Germany.

NMR ALLO STATO SOLIDO: UNA TECNICA FONDAMENTALE PER LO STUDIO DI FARMACI E MATERIALI

LA SPETTROSCOPIA NMR ALLO STATO SOLIDO È UNA TECNICA ESTREMAMENTE POTENTE PER LO STUDIO DI PROPRIETÀ STRUTTURALI E DINAMICHE DI SISTEMI SOLIDI. IN QUESTO ARTICOLO, DOPO UNA BREVE INTRODUZIONE, SONO PRESENTATI ALCUNI ESEMPI DI APPLICAZIONI ALLO STUDIO DI FARMACI E MATERIALI

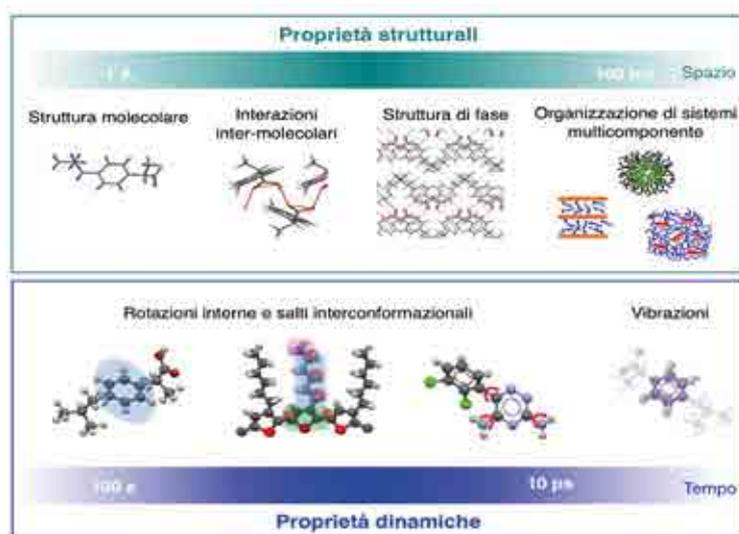


Fig. 1
Esempi di proprietà strutturali e moti molecolari caratterizzabili mediante SSNMR

La Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare allo Stato Solido (SSNMR) è oggi una delle tecniche più potenti per la caratterizzazione di sistemi in fase solida. Essa appartiene alla "famiglia" delle tecniche di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR), i cui esempi più noti, rispettivamente in ambito chimico e medico, sono la spettroscopia NMR in soluzione e la risonanza magnetica nucleare per immagini (Magnetic Resonance Imaging, MRI). Pur originando dallo stesso fenomeno fisico, queste tre tecniche presentano caratteristiche molto diverse. Mentre l'MRI è una tecnica che permette di ottenere immagini, sia l'NMR in soluzione che l'SSNMR sono tecniche spettroscopiche che forniscono informazioni "di bulk". Inoltre, l'operare su campioni in soluzione o allo stato solido rende l'NMR in soluzione e l'SSNMR due tecniche a loro volta molto diverse, sia dal punto di vista teorico che pratico. L'NMR in soluzione è diffusamente utilizzata per la caratterizzazione della struttura chimica di molecole e macromolecole disciolte in un solvente. L'SSNMR consente invece di ottenere informazioni detta-



gliate sulle proprietà strutturali e dinamiche di sistemi in fase solida su ampie scale spaziali (0,1-100 nm) e temporali (10 ps-100 s) (Fig. 1). È una tecnica non distruttiva, applicabile a qualsiasi tipo di sistema solido (cristallino, amorfo, in forma di polvere, film, vetro, gomma ecc.) che viene analizzato tal quale (Fig. 2). Pur trovando all'estero ampia applicazione nella ricerca sia accademica che industriale, in Italia la conoscenza e la diffusione di questa tecnica sono ancora relativamente limitate. Ciononostante nel nostro Paese sono presenti alcuni gruppi di ricerca, tra cui il nostro, specializzati nello sviluppo e applicazione dell'SSNMR, che si caratterizzano per una notevole produzione scientifica di livello internazionale e collaborazioni sia accademiche che industriali in Italia e all'estero. In questo articolo, dopo una breve presentazione dell'SSNMR, parleremo delle sue possibili applicazioni negli ambiti farmaceutico e dei materiali, attraverso esempi prevalentemente tratti da studi realizzati dal nostro gruppo di ricerca. Per una descrizione completa degli aspetti teorici dell'SSNMR, nonché per una casistica di studi completa si rimanda a libri di testo e alla letteratura scientifica del settore [1-4].

Breve introduzione all'SSNMR

Alla base dell'NMR vi sono transizioni tra stati di spin nucleare, in presenza di un campo magnetico esterno, indotte da radiazione elettromagnetica a bassa energia (onde radio, con frequenze tipicamente da 10 a 1.000 MHz). Questo fenomeno di *risonanza* genera negli spettri un segnale alla frequenza della radiazione assorbita (frequenza di Larmor). Il primo requisito per poter effettuare un esperimento NMR è quindi che il campione possieda dei nuclei con spin (I) diverso da zero, condizione facilmente soddisfatta dato che praticamente ogni elemento chimico possiede almeno un isotopo con spin non nullo.

In sistemi reali la frequenza di risonanza di un certo nucleo è fortemente influenzata dal suo intorno locale attraverso le interazioni di spin, quali lo schermo chimico, le interazioni dipolari e scalari con gli altri nuclei e, per i nuclei con $I > 1/2$, l'interazione quadrupolare. Negli spettri in soluzione l'interazione di schermo chimico permette di distinguere i nuclei della stessa specie (ad esempio ^1H) chimicamente non equivalenti presenti in una molecola. Allo stato solido tutte le interazioni di spin sono presenti con la loro anisotropia,

ossia con la loro dipendenza dall'orientazione della molecola o del frammento molecolare rispetto alla direzione del campo magnetico esterno. Questa è una differenza fondamentale rispetto allo stato liquido, in cui l'anisotropia delle interazioni viene invece mediata a zero dai moti molecolari isotropi e veloci. Quindi, se come succede nella maggior parte dei casi il campione solido da esaminare non è un cristallo singolo ma un campione comunemente detto di *polvere* (cioè un solido con una distribuzione isotropa di orientazioni molecolari), l'anisotropia delle interazioni di spin determina un enorme allargamento dei

sovrapposizione di segnali irrisolti. Se oggi l'SSNMR è una tecnica estremamente potente lo si deve soprattutto allo sviluppo di tecniche, dette in *alta risoluzione*, in grado di rimuovere l'anisotropia delle interazioni di spin, permettendo di ottenere spettri risolti. È opportuno a questo punto fare una distinzione tra nuclei con $I=1/2$ e $I > 1/2$ (quadrupolari): tra essi esistono importanti differenze teoriche e sperimentali e per semplicità parleremo quasi solo dei primi. Tra i nuclei con spin $1/2$ (^1H , ^{13}C , ^{31}P , ^{29}Si , ^{19}F , per citare solo alcuni dei più studiati) è inoltre opportuno distinguere tra nuclei rari e abbondanti. Limitandoci a



Fig. 2

Esempi di sistemi solidi investigabili mediante SSNMR. Nella foto piccola è mostrata una parte della strumentazione e alcuni rotori cilindrici che contengono i campioni per le misure in alta risoluzione. In generale è possibile utilizzare rotori con una capacità da 0,3 a 240 μL , in grado di raggiungere frequenze massime di rotazione MAS rispettivamente di 110 e 7 kHz

segnali. Ad esempio l'anisotropia di schermo chimico fa sì che lo stesso nucleo in molecole diversamente orientate dia luogo ad una distribuzione di segnali, larga anche diversi kHz, ognuno con un chemical shift corrispondente ad una precisa orientazione molecolare rispetto al campo magnetico. Considerata la presenza, in un sistema reale, di molti nuclei chimicamente non equivalenti e di diverse interazioni, lo spettro SSNMR diventa una

campioni non isotopicamente arricchiti, si considerano *rari* nuclei caratterizzati da una bassa abbondanza isotopica naturale e quelli che appartengono ad un elemento scarsamente concentrato nel campione (ad esempio il ^{31}P , che ha un'abbondanza isotopica naturale del 100%, in una molecola che contenga un solo atomo di fosforo). Nel caso di nuclei rari (^{13}C , ^{29}Si , ecc.) la combinazione di Magic Angle Spinning (MAS) e disaccoppiamento in

alta potenza (HPD) dai quasi onnipresenti nuclei ^1H permette di eliminare le più importanti cause di allargamento di riga e ottenere quindi spettri in alta risoluzione, caratterizzati dalla presenza di segnali stretti ai valori isotropi di chemical shift. Il MAS consiste nella rotazione del campione a frequenze elevatissime, decine di kHz, attorno ad un asse inclinato di un *angolo magico* ($54,74^\circ$) rispetto alla direzione del campo magnetico esterno, mentre l'HPD prevede l'irraggiamento ad alta potenza alla frequenza di Larmor dei nuclei ^1H . L'utilizzo di una terza tecnica, la Cross Polarization (CP), permette inoltre di aumentare molto la sensibilità dei nuclei rari ed è complementare ai più lunghi esperimenti di Direct Excitation (DE), generalmente utilizzati per ottenere spettri quantitativi.

I nuclei abbondanti (il cui esempio più comune è il nucleo ^1H) sono caratterizzati invece da forti interazioni dipolari omonucleari che fanno sì che l'ottenimento di spettri in alta risoluzione richieda l'applicazione di esperimenti più sofisticati.

Oltre alle proprietà spettrali risultano di grande utilità i tempi di rilassamento nucleari, tempi caratteristici che descrivono il ritorno all'equilibrio del sistema di spin in seguito ad una perturbazione. Questi sono fortemente legati ai moti molecolari, essenzialmente interconformazionali, attivi allo stato solido. La misura dei tempi di rilassamento e/o di alcune proprietà spettrali in funzione della temperatura e/o della frequenza e la loro analisi attraverso opportuni modelli teorici permettono una caratterizzazione dettagliata

dei moti in termini di geometria, tempi di correlazione e energie di attivazione.

Oltre all'SSNMR in alta risoluzione, è possibile anche un approccio in bassa risoluzione, che tuttora trova peculiari e importanti applicazioni. Lavorare in bassa risoluzione significa mantenere l'anisotropia delle interazioni, rinunciando alla possibilità di riconoscere segnali di siti chimicamente non equivalenti. Le applicazioni di questo approccio sono essenzialmente:

- i) lo studio delle forme di riga di nuclei presenti come siti isolati in un campione, per ottenere informazioni strutturali e dinamiche;
- ii) lo studio di campioni con orientazione omogenea (ad esempio, cristalli singoli o fibre o film con un allineamento molecolare preferenziale);
- iii) la misura di tempi di rilassamento, generalmente di nuclei abbondanti, effettuabile anche mediante strumenti Fast Field Cycling, che permettono di variare molto velocemente la frequenza di Larmor.

È opportuno infine precisare alcuni aspetti pratici. L'SSNMR richiede l'utilizzo di strumentazione dedicata, abbastanza complessa e costosa; in particolare sono necessarie elevate potenze di radiazione e, per le tecniche in alta risoluzione, apparati appositi (probe CP/MAS, sistema pneumatico per MAS, ecc.). I tempi sperimentali sono generalmente abbastanza lunghi e raramente sono disponibili protocolli di analisi standard, di facile e veloce applicazione da parte dell'utente occasionale.

Applicazioni a farmaci

Le applicazioni della spettroscopia SSNMR di interesse per il settore farmaceutico sono molteplici e, soprattutto all'estero, questo è l'ambito che ha visto la maggior diffusione di questa tecnica a livello industriale.

La problematica più diffusamente indagata è quella del polimorfismo (esistenza di diverse forme cristalline) e pseudopolimorfismo (esistenza di forme amorfe e solvati) dei principi attivi (Active Pharmaceutical Ingredients, APIs). Polimorfi diversi di un API hanno, in generale, proprietà chimiche e fisiche diverse, che possono determinare comportamenti diversi nei processi produttivi, nonché differenze nelle proprietà delle formulazioni farmaceutiche finali, quali biodisponibilità, stabilità, ma anche efficacia e sicurezza. Nello sviluppo di un farmaco è quindi fondamentale conoscerne accuratamente l'eventuale polimorfismo, come raccomandato ad esempio da EMA (European Medicine Agency) e FDA (Food and Drug Administration), che indicano anche l'SSNMR tra le tecniche adatte a chiarire questo aspetto [5, 6]. L'SSNMR è infatti uno strumento estremamente efficace per lo studio del polimorfismo: lo spettro ^{13}C (ma anche ^{31}P , ^{19}F , ecc.) SSNMR di un polimorfo ne costituisce una sorta di impronta digitale, grazie alla sensibilità del chemical shift isotropo all'intorno locale del nucleo, che varia al variare della conformazione molecolare, dell'impaccamento delle molecole nel reticolo cristallino, e di altri fattori. Nella letteratura scientifica esistono moltissimi esempi di polimorfismo di farmaci rivelato e studiato mediante SSNMR. Recentemente, combinando l'SSNMR con altre tecniche, quali DSC, PXRD e TGA, abbiamo mostrato l'esistenza di un nuovo polimorfo di Tenofovir Disoproxil Fumarato (TDF), uno degli antiretrovirali più usati nel trattamento dell'AIDS. In Fig. 3 sono riportati gli spettri ^{13}C e ^{31}P SSNMR di TDF registrati da 25 a 80 °C. L'evoluzione degli spettri ^{31}P mostra che per il TDF le molecole nell'unità asimmetrica del cristallo sono una a temperatura ambiente e due in seguito a riscaldamento. Gli spettri ^{13}C , oltre a confermare questa evidenza, hanno permesso di ottenere informazioni aggiuntive sul polimorfo che si forma a seguito del riscaldamento [7]. Un altro esempio interessante di polimorfismo rivelato da spettri ^{13}C SSNMR è quello del sale sodico di Ibuprofen, uno dei più comuni farmaci anti-infiammatori non steroidei.

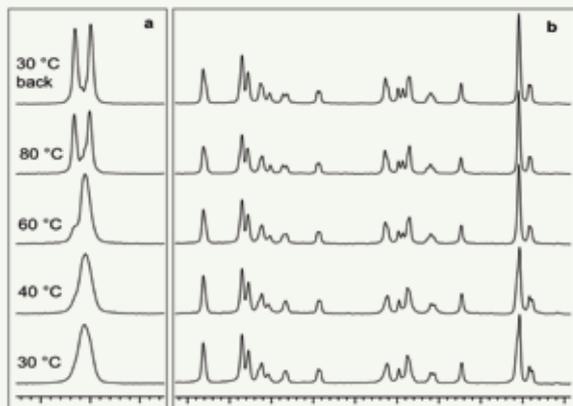


Fig. 3
Spettri a) ^{31}P DE-MAS e b)
 ^{13}C CP-MAS di Tenofovir
Disoproxil Fumarato,
registrati a temperatura
variabile, con HPD e ad una
frequenza MAS di 17 kHz

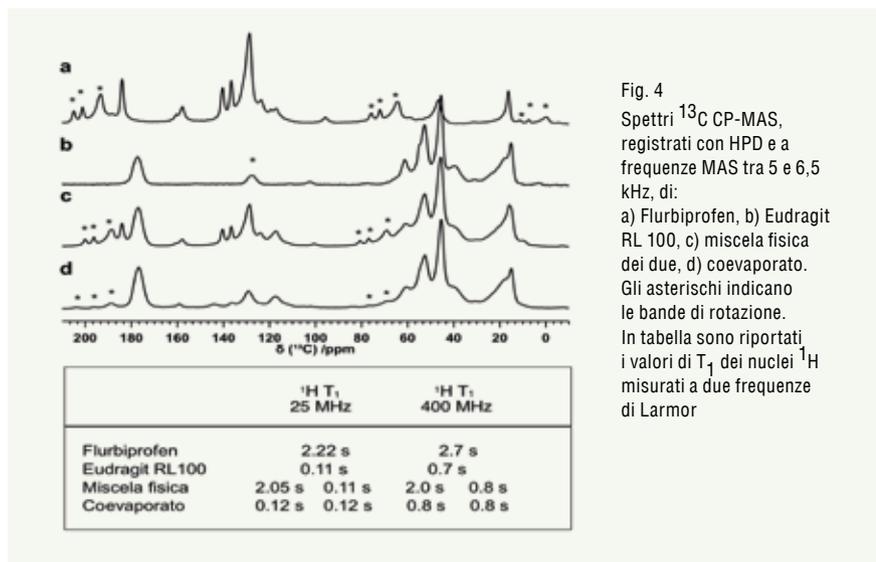


Fig. 4
Spettri ¹³C CP-MAS, registrati con HPD e a frequenze MAS tra 5 e 6,5 kHz, di:
a) Flurbiprofen, b) Eudragit RL 100, c) miscela fisica dei due, d) coevaporato. Gli asterischi indicano le bande di rotazione. In tabella sono riportati i valori di T₁ dei nuclei ¹H misurati a due frequenze di Larmor

È stato osservato che la disidratazione della forma cristallina più stabile a temperatura ambiente, ossia il bi-idrato racemo (R,S-IBU), porta alla formazione del conglomerato racemo anidro [8]. Recentemente, continuando questo studio, è emerso che questa forma anidra dà luogo a sua volta a polimorfismo se sottoposta a riscaldamento. I risultati relativi alla caratterizzazione di questo nuovo polimorfo sono stati presentati al XLIII Congresso Nazionale delle Risonanze Magnetiche (Bari, Settembre 2014) [9].

Un'altra tematica importante in ambito farmaceutico è quella delle forme amorfie. L'amorizzazione di un farmaco può essere il risultato di trattamenti meccanici, termici ecc. Le forme amorfie presentano caratteristiche spesso molto diverse da quelle cristalline, quali, ad esempio, una maggior solubilità e velocità di dissoluzione, una più elevata igroscopicità e reattività allo stato solido. La possibilità di ottenere forme amorfie è un aspetto che deve essere indagato e caratterizzato nello sviluppo di un API e, di nuovo, lo spettro ¹³C SSNMR costituisce uno strumento efficace. Lo spettro di un solido amorfo (a temperature inferiori alla temperatura di transizione vetrosa T_g) è caratterizzato da una peculiare larghezza di riga di tutti i segnali che deriva dalla distribuzione di valori di chemical shift isotropo, a sua volta dovuta all'assenza di ordine a lungo raggio e alla presenza di una distribuzione ampia di conformazioni, intorno e interazioni molecolari. Nel caso di miscele di

più fasi cristalline o di fasi cristalline e amorfie è inoltre possibile quantificare le diverse fasi presenti.

Quanto finora descritto sulla caratterizzazione del polimorfismo degli API si estende anche agli eccipienti utilizzati per la preparazione di formulazioni farmaceutiche, che, a loro volta, possono mostrare polimorfismo [10], come pure alle formulazioni finali stesse. In Fig. 4 sono mostrati gli spettri ¹³C SSNMR di Flurbiprofen, un comune antiinfiammatorio, di Eudragit RL100, un polimero acrilico utilizzato come eccipiente, della loro miscela fisica e del loro coevaporato. Dal confronto tra gli spettri emerge come il Flurbiprofen, cristallino, si mantenga pressoché invariato nella miscela fisica con Eudragit RL100, mentre subisca una notevole amorizzazione, indicata dall'allargamento dei suoi segnali, nel passaggio al coevaporato [11].

Trattando di formulazioni API/eccipiente, due altri aspetti di interesse che possono essere indagati mediante SSNMR sono il grado di mescolamento e le interazioni farmaco-eccipiente. L'SSNMR consente di indagare il grado di mescolamento di due composti su una scala dell'ordine di 1-10 nm sfruttando il fenomeno della spin-diffusion tra nuclei abbondanti della stessa specie, generalmente ¹H. Questo fenomeno ha l'importante effetto di tendere a mediare ad un unico valore i tempi di rilassamento spin-reticolo (T₁) e spin-reticolo nel sistema rotante (T_{1ρ}) dei nuclei ¹H dei due componenti di una miscela se questi sono

mescolati "intimamente", ossia su una scala di circa 10 nm per il T₁ e 1 nm per il T_{1ρ}. Nel caso delle formulazioni Flurbiprofen/Eudragit RL100 la misura dei T₁ (¹H) ha evidenziato un mescolamento intimo di farmaco e eccipiente nel coevaporato, ma non nella miscela fisica (Fig. 4). Per quanto riguarda le interazioni, ad esempio tra farmaco e eccipiente, tra due eccipienti, tra i componenti di un cocristallo [12], l'SSNMR mostra sicuramente dei vantaggi rispetto ad altre tecniche complementari, quali la PXRD o le calorimetrie: la possibilità di assegnare univocamente un segnale di uno spettro ad un sito molecolare specifico consente di caratterizzare i cambiamenti dovuti all'instaurarsi di interazioni. Inoltre, applicando esperimenti bidimensionali di correlazione è possibile evidenziare prossimità spaziali tra nuclei (dell'ordine di qualche Å) che possono fornire informazioni sulle interazioni intra- e inter-molecolari presenti [12, 13], nonché sulle proprietà conformazionali [11].

Aumentando il livello di complessità sia degli esperimenti che dell'analisi dei dati, e spesso utilizzando il supporto di calcoli teorici di strutture e chemical shift, è possibile realizzare studi strutturali estremamente raffinati quali, ad esempio, caratterizzazioni di conformazioni, di arrangiamenti e interazioni in un reticolo cristallino e misure di distanze internucleari. Ad esempio, combinando esperimenti mono e bidimensionali multinucleari con calcoli teorici di chemical shift, è stato possibile evidenziare cambiamenti caratteristici nei chemical shift dei nuclei ¹H del farmaco Naproxen dovuti a effetti di correnti di anello, a loro volta causati da un peculiare arrangiamento delle molecole nei cristalli [14]. L'insieme di questi studi più avanzati, indicato oggi col nome di *NMR Crystallography* [15], dà in generale ottimi risultati su composti a peso molecolare non troppo elevato in fasi cristalline. Sebbene attualmente l'SSNMR non possa sostituire gli studi di diffrazione di raggi X su cristallo singolo, è tuttavia cresciuto moltissimo il potenziale di questa tecnica nelle determinazioni strutturali, che risulta di grande importanza soprattutto quando sia particolarmente difficile o impossibile l'ottenimento di cristalli singoli di dimensioni adeguate ad un'analisi ai raggi X.

Infine l'SSNMR si rivela unica per la caratterizzazione dei moti interconformazionali a stato solido, in particolare per API a basso peso molecolare. Ad esempio nel nostro gruppo,

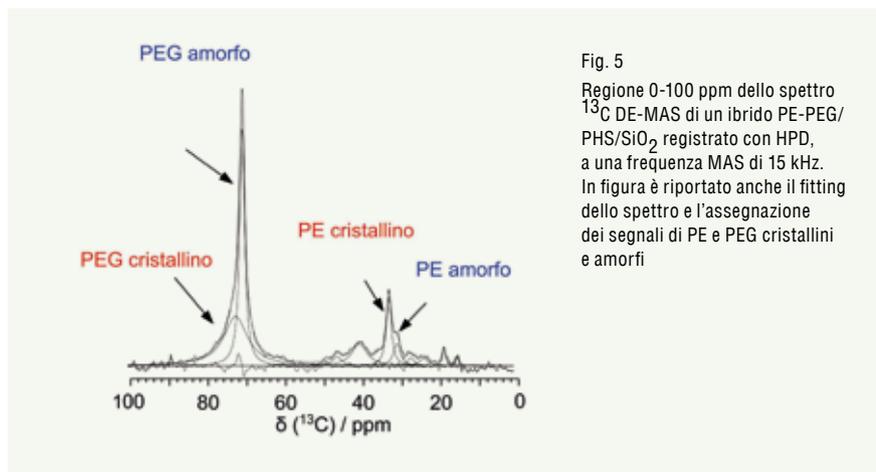


Fig. 5
 Regione 0-100 ppm dello spettro ^{13}C DE-MAS di un ibrido PE-PEG/PHS/SiO₂ registrato con HPD, a una frequenza MAS di 15 kHz. In figura è riportato anche il fitting dello spettro e l'assegnazione dei segnali di PE e PEG cristallini e amorfì

attraverso la misura di diverse osservabili realizzata combinando vari esperimenti SSNMR e l'applicazione di opportuni modelli teorici, è stato possibile arrivare alla caratterizzazione dettagliata di tutti i moti interconformazionali (rotazioni dei gruppi metilici, isobutilici, flip dell'anello aromatico, ecc.) attivi nei cristalli di Ibuprofen, in forma di acido e di sale sodico, evidenziando importanti differenze tra le due forme [16-18].

Applicazioni a materiali

Passare dal mondo dei farmaci a quello dei materiali significa spesso aumentare il grado di complessità del sistema da analizzare. Materiali per le più svariate applicazioni sono spesso caratterizzati dalla presenza di macromolecole o dalla copresenza di componenti chimicamente diverse, da una scarsa o assente cristallinità, da un notevole grado di

eterogeneità su scala nanometrica, ecc. Uno dei più importanti punti di forza dell'SSNMR risiede nella possibilità di investigare le proprietà non solo di materiali "ordinati", ma anche di sistemi che presentano un notevole grado di complessità e disordine. In particolare possono essere studiati materiali completamente organici, quali polimeri, biopolimeri e loro blend, sistemi inorganici, come silici, silicati (ad esempio argille), zeoliti, fosfati, cementi, e ibridi o compositi organici-inorganici, quali micro- e nano-particelle organiche-inorganiche, micro- e nano-compositi a base polimerica, materiali ibridi ottenuti mediante processi sol-gel, sistemi host-guest. In generale una caratterizzazione SSNMR completa di un materiale richiede l'osservazione di diversi nuclei, la misura di varie proprietà nucleari e l'analisi sinergica dei risultati ottenuti [19, 20]. Questo tipo di studio richiede



Apparato per misure SSNMR in bassa risoluzione, dotato di un campo magnetico di 0,5 T (pari ad una frequenza di Larmor dei nuclei ^1H di 21 MHz)

generalmente un notevole impegno in termini di tempo e risorse; in molti casi, invece, può essere di interesse andare ad indagare specifiche proprietà di un materiale, obiettivo raggiungibile con un'opportuna selezione di esperimenti. Di seguito cercheremo di fare una panoramica su alcune proprietà di materiali organici, inorganici e ibridi o compositi organici-inorganici che possono essere caratterizzate mediante SSNMR, attraverso esempi di studi realizzati dal nostro gruppo. I materiali organici si prestano alla realizzazione di molti esperimenti SSNMR, che passano generalmente dall'osservazione dei nuclei ^{13}C . In primo luogo spettri ^{13}C SSNMR possono essere usati per la determinazione della struttura chimica di materiali organici insolubili. Sfruttando diverse proprietà nucleari, chemical shift isotropo e interazioni dipolari in primis, è possibile inoltre ottenere informazioni sulle proprietà conformazionali: particolarmente esemplificativo è il caso delle catene alchiliche $-(\text{CH}_2)_n-$, i cui ^{13}C danno luogo a segnali a diverso chemical shift se le catene si trovano in conformazione *all-trans* (33 ppm) o scambiano velocemente tra conformazioni *trans* e *gauche* (31 ppm). Questo effetto è stato ad esempio ampiamente utilizzato per caratterizzare surfattanti intercalati in argille [21] e fasi stazionarie cromatografiche [22]. La sensibilità del chemical shift alle proprietà conformazionali rende inoltre possibile il riconoscimento di diverse fasi di un materiale. L'esempio classico è quello del polietilene, le cui fasi cristalline e amorfie (sopra la T_g), in cui le catene $-(\text{CH}_2)_n-$ si trovano, rispettivamente nelle conformazioni *all-trans* e *trans-gauche*, danno luogo nello spettro ^{13}C a segnali a 33 e 31 ppm. Un punto di forza dell'SSNMR consiste nella possibilità di rilevare domini cristallini o amorfì anche di dimensioni nanometriche, superando spesso tecniche più comunemente usate, quali la DSC. Un esempio è rappresentato dallo studio di sistemi ibridi complessi costituiti da un oligomero polietilene-polietilenglicol (PE-PEG), silice e poliidrossistirene, preparati mediante processo sol-gel. L'analisi degli spettri ^{13}C MAS quantitativi, di cui in Fig. 5 è riportato un esempio, ha permesso di evidenziare la presenza, sia per PE che per PEG, di due segnali attribuibili ai loro domini cristallini e amorfì, di dimensione nanometrica, non rilevati dalla DSC, le cui quantità sono risultate correlate in modo interessante alle proprietà di barriera all'ossigeno degli ibridi [23].

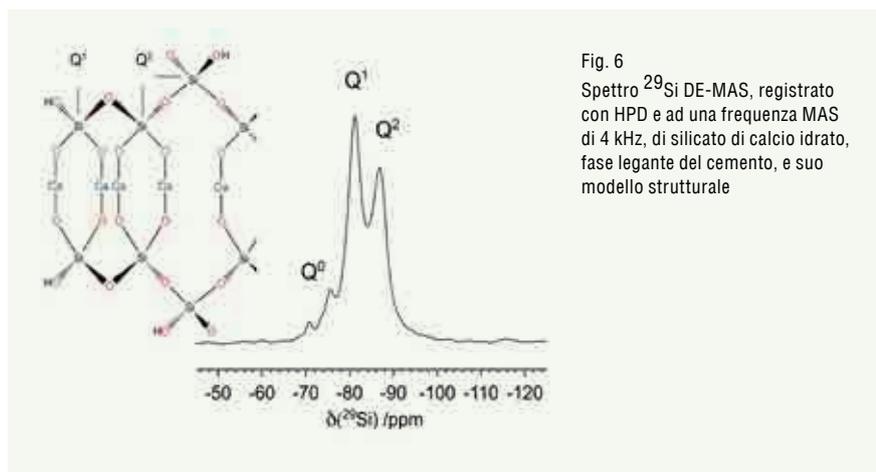


Fig. 6
Spettro ^{29}Si DE-MAS, registrato con HPD e ad una frequenza MAS di 4 kHz, di silicato di calcio idrato, fase legante del cemento, e suo modello strutturale

Un'altra possibilità offerta dall'SSNMR è quella di sfruttare alcune proprietà nucleari per ottenere spettri che contengano selettivamente segnali di domini caratterizzati da un'elevata rigidità (ad esempio fasi cristalline) o mobilità molecolare (fasi amorphe sopra la T_g). In analogia a quanto già detto per i sistemi farmaceutici, la caratterizzazione delle proprietà dinamiche anche di materiali organici polimerici è un tipo di indagine che può essere efficacemente condotta mediante SSNMR con la complicazione, sperimentale e di interpretazione, che deriva dalla maggior complessità dei sistemi in esame. Recentemente abbiamo condotto uno studio che, attraverso la misura ed analisi combinata di diversi tempi di rilassamento nucleari, ha portato alla caratterizzazione dettagliata dei moti rotazionali interni attivi nel poli(3-esiltiofene) in blend utilizzate per la preparazione di celle solari organiche [24]. Una metodologia semplice e rapida per lo studio delle proprietà di fase e dinamiche di materiali organici è quella dell'analisi dei Free Induction Decay (FID) protonici registrati a basso campo magnetico in condizioni di risonanza. L'analisi consiste nel determinare la combinazione lineare di funzioni analitiche che meglio riproduce il FID sperimentale, avendo come parametri da ottimizzare per ogni funzione il tempo di rilassamento spin-spin T_2 ed un peso proporzionale alla frazione di protoni del campione rappresentati da quella data funzione. La determinazione della miglior combinazione lineare di funzioni, dei valori dei T_2 e dei pesi delle funzioni può essere fatta sostanzialmente seguendo due approcci, uno che si basa sulla scelta del minor

numero di funzioni (scelte tra esponenziali, Gaussiane, Pake, ecc.) necessarie per ottenere il miglior fitting del FID sperimentale, l'altro che consiste nell'operare una *trasformata numerica inversa di Laplace* del FID sperimentale, determinando una distribuzione continua di funzioni esponenziali. Il confronto analitico tra le due metodologie è stato recentemente oggetto di uno studio presentato al XLIII Congresso Nazionale delle Risonanze Magnetiche [25]. La metodologia di analisi di FID ha permesso ad esempio di caratterizzare in dettaglio le proprietà di fase di materiali per applicazioni di food-packaging, consentendo, in combinazione con misure di fluorescenza, di formulare un modello esplicativo del loro comportamento termoresponsivo [26]. Passando a materiali inorganici, la maggior parte delle caratterizzazioni realizzabili con SSNMR sono di tipo strutturale e spesso coinvolgono l'osservazione di nuclei quadrupolari (^{27}Al , ^{23}Na , ^7Li , ecc.) che richiedono un approccio sperimentale e teorico abbastanza diverso da quello utilizzato per i nuclei a spin 1/2, ma costituiscono un'importantissima fonte di informazioni sulle proprietà strutturali del loro intorno (ad esempio sul tipo di coordinazione). Un nucleo a spin 1/2 che consente di ottenere utili informazioni strutturali su sistemi inorganici è il ^{29}Si , utile per indagare in dettaglio la struttura, ad esempio, di silicati e silici. Il chemical shift isotropo del ^{29}Si , estremamente sensibile all'intorno locale del nucleo, permette infatti di identificare atomi di silicio in base al numero di legami Si-O e Si-O-Si formati. In Fig. 6 è mostrato lo spettro ^{29}Si DE-MAS del silicato di calcio

idrato (CSH), fase legante del cemento, ottenuto per idratazione del silicato tricalcico (C_3S), nel quale possono essere riconosciuti i segnali dei nuclei di silicio (Q^0) del C_3S non reagito e i diversi siti (Q^1 e Q^2) di CSH.

Per quanto riguarda la vastissima famiglia dei materiali multicomponente organici-inorganici, è possibile investigare separatamente le loro componenti organiche e inorganiche come finora descritto, sfruttando anche la presenza di nuclei diversi nelle diverse componenti. Una regione molto importante in sistemi ibridi è quella dell'interfaccia organica-inorganica, che può essere caratterizzata mediante diversi esperimenti SSNMR. In casi fortunati, in cui l'interfaccia si presenti come una regione relativamente omogenea, ordinata e abbastanza semplice dal punto di vista chimico e fisico, è possibile applicare con successo esperimenti di correlazione (es. HETCOR) che permettono di rivelare prossimità spaziali tra nuclei appartenenti a componenti diverse. Nei casi più frequenti, in cui l'interfaccia si presenta come una regione eterogenea, disordinata e complessa, è comunque possibile ottenere informazioni dettagliate, ad esempio sulle interazioni chimiche e fisiche esistenti tra le varie componenti. Un caso comune è quello di silici o silicati modificati per reazione con alcossisilani, in cui viene sfruttata la sensibilità del chemical shift isotropo del ^{29}Si alla coordinazione dell'atomo di silicio. In Fig. 7 sono riportati spettri ^{29}Si di nanoparticelle di silice mesoporosa modificate con tre diversi alcossisilani. I segnali indicati con Q^1 ($\text{Si}(\text{OSi})_1(\text{OH})_{4-1}$), T^1 ($\text{RSi}(\text{OSi})_1(\text{OH}/\text{OR})_{3-1}$) e M^1 ($\text{R}_3\text{Si}(\text{OSi})_1(\text{OH}/\text{OR})_{1-1}$) derivano dai nuclei ^{29}Si della silice, dei trialcossisilani (APTES e MPTMS) e del monoalcossisilano (ETMS) [27]. Altre interazioni interfacciali caratterizzabili mediante SSNMR sono i legami a idrogeno, la cui forza e omogeneità influenzano molto, rispettivamente, il chemical shift isotropo e la larghezza di riga del segnale SSNMR dei nuclei ^1H coinvolti.

In conclusione, la spettroscopia SSNMR si pone oggi come una delle tecniche più potenti e versatili per la caratterizzazione di una grande varietà di proprietà strutturali e dinamiche di sistemi solidi, e, come parzialmente mostrato dagli esempi riportati in questo articolo, risulta di particolare utilità nei settori farmaceutico e dei materiali, sia a livello di ricerca accademica che industriale.

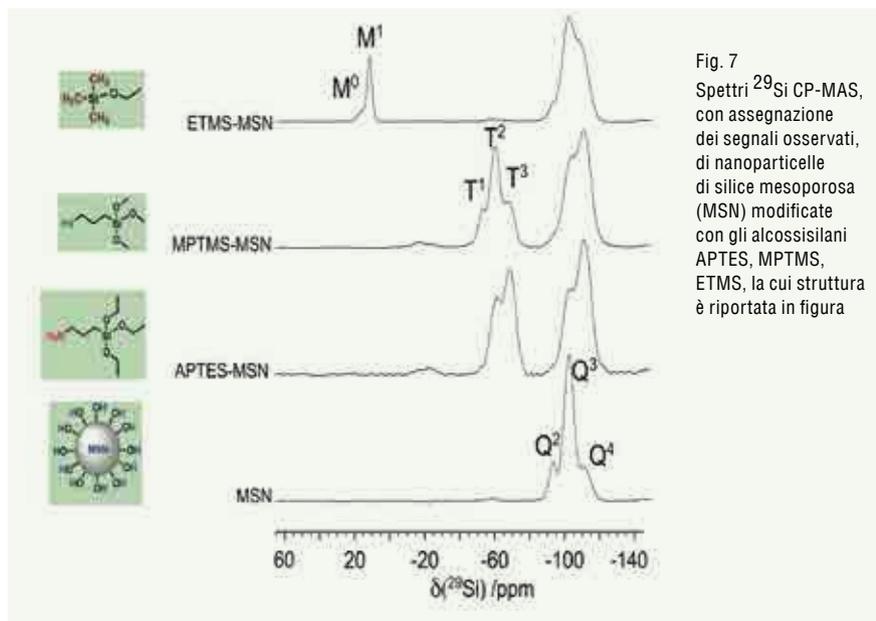
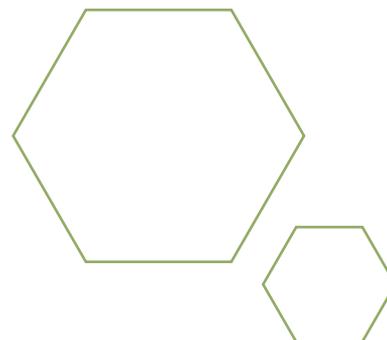


Fig. 7
Spettri ^{29}Si CP-MAS, con assegnazione dei segnali osservati, di nanoparticelle di silice mesoporosa (MSN) modificate con gli alcossisilani APTES, MPTMS, ETMS, la cui struttura è riportata in figura



BIBLIOGRAFIA

- [1] M.J. Duer, *Solid state NMR spectroscopy: principles and applications*. Blackwell Science, Oxford, 2002.
- [2] D.C. Apperley *et al.*, *Solid State NMR*, Momentum Press, New York, 2012.
- [3] K. Schmidt-Rohr, H.W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers*. Academic Press Ltd, London, 1994.
- [4] eMagRes, John Wiley & Sons Ltd, DOI:10.1002/9780470034590.
- [5] www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2009/09/WC500002823.pdf.
- [6] www.fda.gov/Cder/guidance/7590fnl.pdf.
- [7] E.C. de L. Gomes *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, 2015, **15**, 1915.
- [8] P. Rossi *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 2441.
- [9] M. Bonaccorsi *et al.*, poster presentato al XLIII Congresso Nazionale delle Risonanze Magnetiche, Bari, 2014.
- [10] M. Paris *et al.*, *Carbohydr. Polym.*, 1999, **39**, 327.
- [11] G. Mollica *et al.*, *Pharm. Res.*, 2006, **23**, 2129.
- [12] F.G. Vogt *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 921.
- [13] O. Policianova *et al.*, *Mol. Pharm.*, 2014, **11**, 516.
- [14] E. Carignani *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 17731.
- [15] R.K. Harris *et al.*, *NMR Crystallography*, John Wiley & Sons Ltd, 2009.
- [16] E. Carignani *et al.*, *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 974.
- [17] E. Carignani *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 8783.
- [18] M. Concistrè *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 512.
- [19] M. Geppi *et al.*, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 2008, **44**, 1.
- [20] M. Geppi *et al.*, *eMagRes*, 2008, DOI: 10.1002/9780470034590.emrstm1014.
- [21] S. Borsacchi *et al.*, *Langmuir*, 2007, **23**, 3953.
- [22] M. Pursch *et al.*, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, 1997, **9**, 191.
- [23] S. Borsacchi *et al.*, *Polymer*, 2011, **52**, 4545.
- [24] F. Martini *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **117**, 131.
- [25] M. Mais, M. Geppi, poster presentato al XLIII Congresso Nazionale delle Risonanze Magnetiche, Bari, 2014.
- [26] F. Martini *et al.*, *Polym. Chem.*, 2013, **5**, 828.
- [27] C. Malba *et al.*, *Dalton T.*, 2014, **43**, 16183.

Solid State NMR: a Crucial Technique to Study Pharmaceuticals and Materials

Solid State NMR spectroscopy is a very powerful technique for the characterization of the structural and dynamic properties of solid systems. In this paper, after a brief introduction, several examples of applications to the study of pharmaceutical systems and materials are presented.

SILVIA BORSACCHI¹, MARTA BONACCORSI², MARCO MAIS², LUCIA CALUCCI¹, ELISA CARIGNANI², FRANCESCA MARTINI¹, MARCO GEPPI²

¹ISTITUTO DI CHIMICA DEI COMPOSTI ORGANOMETALLICI DEL CNR, PISA

²DIPARTIMENTO DI CHIMICA E CHIMICA INDUSTRIALE UNIVERSITÀ DI PISA

MARCO.GEPPI@UNIPI.IT



PIÙ OPPORTUNITÀ PER LE AZIENDE ITALIANE: IL "PATTO" DI REMTECH CON L'INDUSTRIA E LA CHIMICA

*DAL 23 AL 25 SETTEMBRE, ALLA FIERA DI FERRARA, INDUSTRIA E CHIMICA
PROTAGONISTE DELLA IX EDIZIONE DI REM TECH (WWW.REMTECHEXPO.COM),
IL PRINCIPALE EVENTO IN ITALIA SULLA TUTELA DEL TERRITORIO.*

La centralità dei due comparti è testimoniata dalla presenza e i contributi che Confindustria e aziende quali Enel, Eni, Syndial e Q8 porteranno alla manifestazione di Ferrara Fiere (partner la Regione Emilia-Romagna, sponsor Eni Saipem) sin dal convegno inaugurale "L'Italia delle opportunità: industria, ambiente, territorio, grandi opere, sostenibilità", cui interverranno anche il Consiglio dei Ministri e il Ministero dell'Ambiente.

Nello stesso solco, la "Conferenza Nazionale dell'Industria sull'Ambiente e sulle Bonifiche - Direttiva IED e semplificazioni rete carburanti" (23 Settembre), promossa con Confindustria e con la partecipazione di Federchimica, Unione Petroliera,

MATM e ISPR.

Questi "stati generali" dell'Industria rientrano nel "Progetto Confindustria-RemTech", per rendere sistemica e continuativa la collaborazione tra il mondo imprenditoriale e l'evento di Ferrara Fiere, eletto al ruolo di problem-solver permanente delle numerose questioni ambientali che le imprese devono affrontare. Senza contare che Confindustria e RemTech stanno redigendo il primo "Position Paper sulle bonifiche dei siti contaminati".

Non meno focale il ruolo di Confindustria nell'esposizione di Ferrara dove, in partnership con UP, ospiterà la "Mostra Fotografica sui Siti Industriali", cui è collegato un premio per l'azienda che meglio avrà saputo esprimere i concetti di operosità e sostenibilità ambientale.

A RemTech, l'Industria parlerà, inoltre, per voce dei maggiori general contractor (Anas, Astaldi, Autostrade, Condotte, Expo 2015, Impregilo, Terna) che, coordinati da Italferr, il 25 Settembre prenderanno parte al convegno sulla "Sostenibilità Ambientale delle Opere Pubbliche". Sempre con il supporto di Italferr, è stato istituito il "Premio per la Sostenibilità delle Opere", per la stazione appaltante più "green".

Al servizio dell'Industria, poi, il Progetto di Internazionalizzazione di RemTech, cofinanziato dalla RER, per favorire l'incontro fra domanda e offerta, e creare occasioni di business: B2B, promozione degli strumenti tecnologicamente più avanzati, formazione degli operatori e apertura di nuove strade verso i mercati emergenti.



I MOTORI **WEG** RENDONO PIÙ EFFICIENTI I COMPRESSORI PER L'ALIMENTARE E IL FARMACETICO

LA COMPRESSIONE DEL GAS È AMPIAMENTE UTILIZZATA IN SVARIATI SETTORI IN CUI LA REFRIGERAZIONE È NECESSARIA, A PARTIRE DALL'INDUSTRIA ALIMENTARE FINO A QUELLA FARMACEUTICA. IN TALI AMBITI, QUESTA TECNOLOGIA PUÒ SVOLGERE UN RUOLO FONDAMENTALE A LIVELLO DI POTENZIAMENTO DELLA PRODUTTIVITÀ E DELL'EFFICIENZA ENERGETICA. PERTANTO, NON È DIFFICILE CAPIRE PERCHÉ PRODUTTORI GLOBALI COME MAYEKAWA SI IMPEGNINO A GARANTIRE UN FUNZIONAMENTO REGOLARE DEI PROPRI COMPRESSORI DEL GAS. L'AZIENDA SI È QUINDI AFFIDATA ALLA TECNOLOGIA WEG PER EQUIPAGGIARE LE PROPRIE UNITÀ COMPRESSORI DI CONFEZIONAMENTO DI ULTIMA GENERAZIONE CON MOTORI AD ALTA EFFICIENZA.

Mayekawa è un fornitore leader di tecnologie di congelamento e compressione con 3.500 dipendenti in tutto il mondo. L'azienda offre una gamma completa di compressori del gas per soddisfare le esigenze di numerose applicazioni che necessitano di refrigerazione. Uno degli obiettivi fondamentali di Mayekawa è fornire ai propri clienti soluzioni ad elevata efficienza e risparmio energetico per processi di progettazione linee comprendenti l'accettazione del materiale, lo scongelamento, il riscaldamento, il raffreddamento, il congelamento, il confezionamento, l'inscatolamento e lo stoccaggio dei prodotti.

Presso i propri stabilimenti in Belgio, Mayekawa è incentrata sulla produzione di unità di compressione per il confezionamento per i settori alimentare, farmaceutico e petrolchimico. Queste apparecchiature svolgono un ruolo importante nei processi di gestione termica che sono fondamentali per garantire la qualità e la sicurezza di prodotti quali farmaci liofilizzati o persino l'aroma, la qualità e il sapore degli alimenti.

Affidabilità ed efficienza garantite

Considerato il ruolo fondamentale dei compressori nei processi di gestione termica, l'efficienza e l'affidabilità sono un'assoluta priorità per Mayekawa. Per esempio, la

serie SCV rappresenta un pacchetto compressore a vite a iniezione d'olio assolutamente affidabile e di facile manutenzione che offre prestazioni elevate per tutta la durata di utilizzo. L'uso della serie SCV in migliaia di impianti di refrigerazione nel mondo ne testimonia la qualità. Oltre alla serie SCV, la serie GH di compressori a vite ad alta pressione di Mayekawa è in grado di funzionare in modo continuo a una pressione di scarica di 50 barG. Utilizzando uno speciale profilo rotore, la serie GH garantisce un'elevata efficienza di funzionamento. I compressori della serie GH sono progettati per svariati gas: idrocarburi, elio, idrogeno, CO₂, NH₃ e altri. Pertanto, questi compressori sono ideali per applicazioni quali impianti di congelamento a bassa temperatura a CO₂ con un ciclo di scongelamento. La gamma Mayekawa comprende anche i compressori della serie J che offrono un coefficiente di prestazione (COP) superiore a temperature di evaporazione più elevate grazie a una forma rotore speciale e le serie HK e HS che generano pressioni più elevate, necessario nelle applicazioni con pompe di calore.

Per poter essere azionato, ogni compressore necessita di un motore elettrico, pertanto Mayekawa esige motori elettrici affidabili che possano garantire un funzionamento regolare ed efficiente. Per soddisfare queste esigenze, l'azienda si è rivolta a WEG, che ha raccomandato i propri motori industriali aperti anti-sgocciamento (ODP), W22 super premium e W40. "I motori WEG sono rinomati per la loro elevata qualità e affidabilità, pertanto si abbinano perfettamente ai nostri compressori, che vengono utilizzati in settori dove evitare tempi di inutilizzo e mantenere elevati di livelli di produttività sono priorità assolute", commenta Michel Ernemann, responsabile acquisti presso Mayekawa Europe. "Non solo WEG





produce apparecchiature molto affidabili e sicure, ma offre anche un servizio di assistenza clienti eccezionale che grazie ad una rete mondiale è sempre pronto a fornire assistenza in tutte le nostre sedi in Europa, Africa e Medio Oriente”.

Rispetto delle normative ambientali

Oltre a garantire l'affidabilità, sostenibilità e ambiente sono anch'essi aspetti fondamentali per Mayekawa.

“Ridurre il nostro impatto ambientale è una nostra priorità e quando si tratta di scegliere motori elettrici per l'azionamento delle nostre unità di compressione per il confezionamento mettiamo l'efficienza energetica al primo posto”, afferma Michel.

“I motori WEG sono rinomati per i loro elevati standard di efficienza e ci aiutano a ottenere una totale conformità con la normativa IE3”.

Mayekawa necessitava di apparecchiature WEG per conformarsi con le più recenti norme sull'efficienza energetica. Dal mese di giugno 2011 fino ad oggi, le normative europee volte a ridurre le emissioni di CO2 hanno stabilito che i motori debbano raggiungere livelli di efficienza minimi IE2. Tuttavia, la nuova normativa entrata in vigore il primo gennaio scorso stabilisce che i motori con una potenza nominale tra 7,5 e 375 kW debbano raggiungere livelli di efficienza minimi IE3 oppure IE2, ma solo se dotati di un azionamento a velocità variabile (VSD).

Poiché i motori contribuiscono ad oltre il 40% del consumo globale di energia e al 70% del consumo energetico industriale, i motori WEG ad elevata efficienza che azionano i compressori Mayekawa sono vantaggiosi per gli utilizzatori finali in quanto favoriscono il conseguimento di importanti risparmi energetici.

Il W22 Super Premium è la sola gamma standard completa disponibile sul mercato che superi la normativa IE4 (non ancora entrata in vigore). Il motore offre una performance eccezionale in tutta la gamma di potenze da 3 kW a 355 kW e presenta fino al 40% in meno di perdite rispetto ai design precedenti. Il motore a induzione trifase è basato sul design meccanico del noto motore W22 di WEG ed è conforme ai requisiti degli utilizzatori più esigenti offrendo maggiore produttività, maggiore

durata e minore manutenzione. Queste caratteristiche lo rendono ideale per applicazioni industriali gravose comprendenti ventilatori, soffiatori, pompe e compressori.

In modo analogo ai motori W22, la gamma GDP offre elevata affidabilità e sicurezza. Questa gamma è stata appositamente progettata per fornire la massima ventilazione e dissipazione di calore e pertanto funziona a temperature inferiori per garantire cicli di vita prolungati e una manutenzione più facile. I motori W40 sono i componenti di minori dimensioni della famiglia dei motori industriali standard di WEG e sono solo adatti ad applicazioni in cui sporcizia e umidità non siano fattori importanti. WEG ha lanciato nuove misure di telai da IEC280L a IEC450 con potenza nominale da 185 a 1500 kW per basse e medie tensioni. Il livello di protezione è IP23 o IP24. Questi motori modulari sono anche caratterizzati da livelli di rumorosità e vibrazioni particolarmente bassi.

Per maggiori informazioni su WEG, visitate il sito www.weg.net/uk e per maggiori informazioni su Mayekawa, il sito www.mayekawa.eu.

METTLER TOLEDO**LANCIA LE BILANCE COMPATTE ML-T:
I PIATTI PIÙ GRANDI OFFRONO MAGGIORE
FLESSIBILITÀ DI PESATA IN SPAZI RISTRETTI**

SIA CHE SI LAVORI IN UN LABORATORIO O IN UNO STABILIMENTO DI PRODUZIONE, LO SPAZIO LIBERO È SPESSO RIDOTTO. LE LINEE COMPLETE DI BILANCE DI PRECISIONE COMPATTE ML-T METTLER TOLEDO OFFRE GRANDI FUNZIONALITÀ IN UN'UNITÀ DI DIMENSIONI RIDOTTE.



Greifensee, 5 agosto 2015 — METTLER TOLEDO è lieta di annunciare il lancio della sua linea di bilance ML-T compatte a batteria. Con piatti di pesata di dimensioni maggiori del normale, le bilance ML-T forniscono agli operatori lo spazio necessario per eseguire in tutta tranquillità le operazioni di pesata. Unita all'ingombro più ridotto della categoria, questa caratteristica fa delle bilance ML-T la scelta perfetta per le attività di pesata quotidiane in pressoché tutti gli ambienti di produzione e analisi.

I vantaggi della linea ML-T non si limitano al design salvaspazio ma nel contempo spazioso. Grazie alle applicazioni integrate e all'interfaccia intuitiva, le ML-T sono comode anche per gli operatori meno esperti.

Una guida alla pesata standard e l'ampio touchscreen a colori con spie rosso/verde offrono facilità di lettura in modo che i dosaggi rientrino nelle tolleranze. Una volta completata la pesata è possibile inviare i risultati direttamente a una stampante o trasmetterli in modalità wireless al computer, eliminando così le trascrizioni a mano e la possibilità di errori intrinseca in questo modo di procedere.

Le bilance ML-T vengono fornite cordate di solide celle di pesata MonoBloc e protezione dal sovraccarico per offrire prestazioni e affidabilità. Con funzioni aggiuntive, quali MinWeigh e LevelControl, gli operatori possono avere la certezza di non stare utilizzando una bilancia non conforme alle normative. Questa affidabilità è supportata anche da caratteristiche quali la protezione mediante password, che assicura che le impostazioni della bilancia non possano essere modificate accidentalmente o da persone non autorizzate e da un ISO-log che avverte tutti gli utenti in caso di variazioni delle impostazioni di pesata.

La regolazione automatica interna con tecnologia FACT METTLER TOLEDO ne aumenta l'affidabilità per gli operatori, contribuendo ad assicurare l'accuratezza in ogni situazione, a prescindere da variazioni della temperatura ambiente o dall'ubicazione della bilancia. L'assegnazione automatica dell'ID campione e la capacità di registrare fino a quattro valori per campione contribuiscono ad aumentare la produttività e ad assicurare la tracciabilità dei risultati, come previsto dalle normative applicabili.

Oltre ad essere compatte, affidabili e tracciabili, le bilance ML-T offrono varie opzioni di connessione, mobilità reale e facilità di pulizia. La loro gamma utile può essere ulteriormente estesa con una serie di accessori METTLER TOLEDO che contribuiscono a garantire l'accuratezza per i processi di pesata meno comuni.

Per ulteriori informazioni sulla linea di bilance ML-T METTLER TOLEDO, compatte e facili da usare, visitare i siti www.mt.com/mlt-analytical o www.mt.com/mlt-precision

CHEM-MED

THE MEDITERRANEAN CHEMICAL EVENT



INTERGEN

INTERGEN SCEGLIE CONNEXIA
PER LE ATTIVITÀ DI PR E
COMUNICAZIONE

Al via la collaborazione tra InterGen, divisione energia di IML Group specializzata nella progettazione e realizzazione di impianti di cogenerazione alimentati a gas metano o biogas, di gruppi elettrogeni e UPS statanti, e Connexia: l'agenzia milanese supporterà le attività di PR e fornirà consulenza sul media planning, con l'obiettivo di consolidare il ruolo dell'azienda nel panorama italiano della cogenerazione e della produzione distribuita di energia. A Connexia sarà affidata la gestione delle media relation, attraverso attività di PR e di consulenza in merito alla pianificazione odv, che coinvolgeranno referenti e media di settore, promuovendo le attività e i servizi dell'azienda con iniziative e appuntamenti atti a raggiungere il target di InterGen, costituito soprattutto da impiantisti ed EPC contractor, decision maker dell'industria energivora e delle ESCO.

"Abbiamo deciso di orientare la nostra comunicazione in modo da dialogare direttamente con i player del mercato con un'informazione completa di tutti i servizi che un'azienda come InterGen è in grado di offrire - riporta **Nicolò Cariboni, Amministratore Delegato di InterGen** (foto in alto) - L'obiettivo è di rafforzare il posizionamento e comunicare l'alta qualità dei nostri prodotti e servizi offerti (che vanno dalla produzione e installazione fino alla manutenzione degli impianti). La scelta di un partner come Connexia è indicatore di quanto seriamente puntiamo a questo obiettivo".

"Forti di un'expertise consolidata anche nella comunicazione B2B, l'ingresso di InterGen arricchisce il nostro portfolio clienti nel settore dell'energia. In linea con il nostro spirito eco-friendly siamo lieti di collaborare con un'azienda che fa del rispetto dell'ambiente il suo core business" - commenta **Paolo d'Ammassa, CEO & Founder di Connexia** (foto).



LA 43^{MA} EDIZIONE DI CHEM-MED/RICH-MAC 2015 È ALLE PORTE

CHEM-MED/RICH-MAC SI SVOLGERÀ DAL 23 AL 25 SETTEMBRE 2015
NEL QUARTIERE ESPOSITIVO DI FIERAMILANOCITY IN CONCOMITANZA
CON EXPO 2015.

La 43ma edizione dell'evento sarà visitabile gratuitamente (la pre-registrazione sarà attiva anche durante la manifestazione) e 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 costituiscano invece il contesto espositivo di Chem-Med.

L'importanza della manifestazione è anche confermata dalla collaborazione scientifica di GISI e dai prestigiosi patrocini di AFI, AIAS, AIDIC, AIS-ISA, ALA, ANIPLA, ASCCA, ASSICC, CNR, CPA, Ordine Interprovinciale dei Chimici della Lombardia, SCI e SISNIR.

Il nutrito calendario di convegni e workshop, con il coinvolgimento di rappresentanti di istituzioni, università, associazioni e aziende, proporrà i seguenti argomenti:

- Metodi e procedure per il controllo di qualità nell'analisi di laboratorio;
- Industria di processo: ri-pensare alla risorsa impianto in ottica Industry 4.0;
- La manutenzione quale fattore critico per l'efficienza dell'impianto e l'ottimizzazione degli asset produttivi;
- La sicurezza nell'industria di processo e la riduzione dei rischi al valore Alarp (As Low As Reasonably Possible);
- Il ruolo dell'incertezza di misura nel processo di valutazione delle conformità delle analisi chimiche: aspetti teorici, pratici e giuridici (per questo convegno è stata fatta richiesta di riconoscimento dei CFP da parte del Collegio dei Periti Industriali e dei Periti Industriali Laureati delle Province di Milano e Lodi);
- Approfondimento sui rischi ed i pericoli dovuti all'interazione tra le sostanze chimiche e l'uomo (per questo convegno è stata fatta richiesta di riconoscimento dei CFP da parte del Collegio dei Periti Industriali e dei Periti Industriali Laureati delle Province di Milano e Lodi);
- Biofood in past, present and future;
- Acqua: Innovazioni strumentali, metodologiche, applicative a tutela dell'oro blu;
- 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;
- Conoscere i difetti per migliorare la produzione: l'Analisi Termica per il controllo delle materie prime;
- La rivoluzione della micro-gas cromatografia con il nuovo micro gc fusion.

Ulteriori informazioni su Chem-Med/Rich-Mac 2015 e sulla pre-registrazione gratuita per visitare l'evento sono disponibili visitando il sito www.chem-med.eu.

EMERSON PRESENTA IL TRASMETTITORE DI PORTATA AD EFFETTO CORIOLIS PROGETTATO PER FORNIRE MIGLIORI INFORMAZIONI DI MISURA

IL NUOVO TRASMETTITORE TRASFORMA I DATI DI MISURA AD EFFETTO CORIOLIS DI MICRO MOTION IN INFORMAZIONI E ISTRUZIONI SIGNIFICATIVE PER OTTENERE UNA MAGGIORE PRODUTTIVITÀ. IL MODELLO 5700 È ADATTO AD UNA VASTA GAMMA DI APPLICAZIONI, DALLA MISURA FISCALE DI LIQUIDI E GAS AL SEMPLICE CONTROLLO DI PROCESSO.



“Il trasmettitore modello 5700 è stato progettato tenendo in considerazione l’approccio progettuale all’innovazione tecnologica di Emerson, che pone l’uomo al centro delle proprie considerazioni,” ha affermato Jason Leapley, product manager. “Abbiamo eseguito un test di usabilità per comprendere appieno le richieste di informazioni da parte degli utenti ed i reali requisiti applicativi. Ogni funzionalità del modello 5700 è stata progettata per ridurre il tempo e l’esperienza necessari per installare il misuratore ad effetto Coriolis e metterlo in funzione.”

“Il modello 5700 fa molto più che fornire una quantità di dati maggiore e consegna informazioni utili per una maggiore visibilità del processo grazie alla misurazione ad effetto Coriolis di Micro Motion,” ha affermato Bill Graber, marketing vice president Emerson per il business Micro Motion. “Il risultato ottenuto consente ai clienti di sfruttare i dati di misura ad effetto Coriolis al fine di comprendere e migliorare ulteriormente i propri ambienti operativi e raggiungere nuovi livelli di produttività.”

Il modello 5700 offre agli utenti l’accesso allo storico delle misure per favorire la risoluzione dei problemi o ottimizzare il processo. L’interfaccia grafica è stata progettata per un funzionamento intuitivo, con un’installazione, configurazione, manutenzione e risoluzione dei problemi semplificata. Il nuovo trasmettitore traduce i dati di misura ad effetto Coriolis in utili informazioni operative grazie ai file, catalogati con ora e data, relativi ai dati storici del processo, allo stato del misuratore ed ai registri per le modifiche di configurazione e allarmi.

L’architettura per l’elaborazione del segnale digitale del modello 5700 offre un tempo di risposta della portata veloce, il che lo rende ottimale per la verifica della misura fiscale e per applicazioni di batching brevi. La funzionalità per la raccolta dei dati storici migliora anche grazie alla soluzione Micro Motion Smart Meter Verification, che prevede la verifica dello stato del misuratore senza interruzione del processo – aumentando la fiducia nella misura e garantendo la conformità normativa.

Compatibile con i sensori ad effetto Coriolis serie Elite® di Micro Motion, nuovi e precedentemente installati, il Modello 5700, progettato per il montaggio in campo ed adatto per la maggior parte delle installazioni in aree pericolose, è disponibile con due opzioni di installazione integrali e remote. Attualmente include opzioni per uscite analogiche, impulsive, discrete e Modbus, e un ingresso analogico o HART®. Altre opzioni di comunicazione digitale saranno disponibili nel prossimo futuro.



il Chimico Italiano

Periodico di informazione dei Chimici Italiani

IN EVIDENZA



Expo, un calendario internazionale
Sergio Facchetti
VII

Un grande incontro tra culture differenti
Piero Galli
VIII



Expo e ritorno

Expo è ormai arrivato nel suo tempo di mezzo, all'orizzonte il Congresso nazionale della categoria, in vista i vincitori del progetto Missione Chimica, mentre le conferenze internazionali di carattere scientifico hanno tracciato e continueranno a tracciare la via all'Esposizione Universale: tutti momenti salienti, questi, della presenza del Consiglio e dell'Ordine Interprovinciale di Milano tra i padiglioni della manifestazione per ribadire come il binomio chimica-sostenibilità rappresenti un traguardo per molti versi già acquisito e che "nutrire il Pianeta" è attitudine e responsabilità anche degli stessi chimici. Concetti che saranno esposti chiaramente all'assise di ottobre i cui temi sono illustrati anche nelle prossime pagine: tre giorni, quelli del Congresso, in cui si potrà fare il punto su questi mesi di partecipazione ma soprattutto definire le nuove frontiere di un impegno futuro che si configura come necessario. Una direzione che con Milano è stata soltanto tracciata.

E inoltre

II LA VOCE DEL DIRETTORE

Basta tagli, servono innovazione e sviluppo professionale

III L'EDITORIALE DI A. ZINGALES

Expo, il sipario alzato sulla chimica nel mondo

IV PRIMO PIANO

Carta di Milano, la firma dei chimici

VII IL PUNTO DI S. FACCHETTI

Expo, un calendario internazionale

VIII L'INTERVISTA A PIERO GALLI

Un grande incontro tra culture differenti

X-XI APPROFONDIMENTO

La scienza a convegno contro le micotossine
La missione è divertirsi imparando

XIII-XIV PRESENTAZIONE CONGRESSO

Nutrire il Pianeta? Sì, grazie ai chimici
Occupazione in crescita. Il Benefit di Expo

XV IO E LA CHIMICA

Oliver Sacks: "La chimica dei miei anni"



Sanità: basta tagli, servono innovazione e sviluppo professionale

I chimici chiedono al Ministro della Salute un atto di coraggio per promuovere l'efficienza organizzativa e il processo di sviluppo voluto dalle professioni sanitarie

■
Non si è mai visto che riduzioni di tariffe e tagli orizzontali abbiano portato a miglioramenti nell'erogazioni di prestazioni di ogni tipo. Figuriamoci in sanità, ove il contributo di più professionisti contribuisce a rendere la migliore risposta all'utenza.

Occorre dire "basta ai tagli" perchè per cambiare la sanità serve innovazione organizzativa e sviluppo professionale. Ogni altra soluzione rischia solo di mettere in ginocchio i servizi alla salute destinati ai cittadini. I sindacati e gli ordini professionali delle professioni sanitarie prendono posizione contro il nuovo colpo di forbici previsto dal governo con il DL enti locali.

C'è invece la necessità evidente che il ministro della salute dia una risposta rispetto all'attuazione dell'implementazione delle competenze professionali.

Noi chimici siamo i primi a volere un Servizio sanitario nazionale più sostenibile e che effettui un vero servizio di prossimità al paziente che non può attendere mesi, o anni in alcuni casi, e non deve ricorrere alla sanità estera per avere soddisfatto un diritto costi-

tuzionalmente garantito. Tagliare non vuol dire razionalizzare ma mortificare i professionisti coinvolti ed allungare le liste di attesa e le aspettative degli utenti. Ci risulta che la sanità abbia già messo sul piatto dei tagli lineari oltre 30 miliardi nel tempo e non si possono chiedere altri sacrifici se non a scapito della qualità del Servizio sanitario nazionale.

Quello di cui il "paziente sanità" ha bisogno è una vera riorganizzazione dei percorsi di cura e dei processi di lavoro: più integrazione tra le professioni, più adeguatezza nelle prestazioni, più attenzione ai bisogni delle persone, meno sprechi e meno gerarchia inutile. Solo così si vengono a generare economie da reinvestire a vantaggio di tutti, operatori e pazienti.

Riteniamo che il Servizio sanitario nazionale non abbia bisogno di altri tagli ma di nuovi assetti organizzativi. Per questo gli ordini ed i sindacati di categoria, chimici compresi, chiedono che il ministro renda attuativa la norma sull'implementazione delle competenze avanzate: ciò che vuol dire sviluppo professionale per

tutte le professioni sanitarie, prestazioni migliori da erogare attraverso nuove attività produttive.

Partendo dalla riorganizzazione dei mezzi, delle persone e delle funzioni si razionalizza la filiera, unica strada per garantire ai cittadini e al sistema un reale recupero di efficienza senza ridimensionare i servizi. Il risultato è meno spesa inutile, meno procedure e più investimento nella presa in carico dei pazienti. Riteniamo a ragione che i tagli indiscriminati continueranno a colpire tutto il sistema, portandolo al definitivo collasso senza realizzare quello che il sistema sanitario nazionale deve portare avanti: immediata ed adeguata risposta alle esigenze dei cittadini utenti.

Occorre che il Ministro dimostri coraggio promuovendo migliore efficienza organizzativa e valorizzando il processo di sviluppo promosso dalle professioni sanitarie che hanno accettato la sfida del cambiamento.

Solo così, solo con una strategia innovativa si può ancora rendere sostenibile il Servizio sanitario nazionale e dare risposta alla popolazione tutta.



Expo, il sipario alzato sulla chimica nel mondo

L'Esposizione di Milano non è che la risultante di nostre attività consuete, necessaria a far conoscere al mondo di più e meglio quei parametri della disciplina che i chimici hanno assorbito automaticamente, ma che forse non tutti i cittadini sono in grado di riconoscere: il ruolo dei professionisti di questo settore come garante della salute

■

Un'occasione che non potevamo perdere. Questo rappresenta Expo 2015, una vetrina internazionale dove abbiamo potuto mettere in evidenza, mostrandolo concretamente, le trasformazioni quasi antropologiche che questa disciplina e i suoi professionisti stanno compiendo: sempre più spesso la chimica dovrà e potrà essere associata al concetto di sostenibilità. Se a lungo è valsa l'equazione contraria, è ormai da tempo che va affermandosi l'idea e la pratica di una chimica impegnata in prima battuta sul fronte di una produzione compatibile. Non è un caso che parliamo da anni di chimica verde, foraggiando di contenuti questo che non può essere ritenuto un semplice concetto/slogan, così come la tutela alimentare di fatto fa parte integrante del dna più profondo di noi chimici. Expo, quindi, non è che la risultante di alcune

delle nostre attività più consuete, necessaria però a far conoscere al mondo di più e meglio quei parametri della disciplina che i chimici - che la vivono quotidianamente - hanno assorbito automaticamente, ma che forse non tutti i cittadini purtroppo sono in grado di riconoscere: il ruolo dei professionisti di questo settore come garanti della salute, in ogni parte del mondo, anche solo partendo dal "semplice" controllo degli alimenti, come abbiamo approfondito in uno dei precedenti numeri della rivista. Ciò che viene dato per scontato nei Paesi avanzati non può esserlo in quelli in via di sviluppo dove un'analisi delle acque, dove una migliore e prolungata conservazione di cibo significano, di nuovo "semplicemente", vite salvate, speranze di vita. Siamo pertanto orgogliosi che il prossimo Congresso nazionale verrà ospitato

nell'ambito dell'Esposizione Universale, facendo così confluire in un unico circuito i momenti di carattere più istituzionale con i riflessi del nostro lavoro quotidiano rivolto alla terra e ai suoi abitanti. Inoltre, Expo ci ha consentito da una parte di poter sviluppare nuove riflessioni sulle frontiere della chimica con convegni di timbro internazionale che hanno alzato nuovi sipari scientifici e dall'altra di realizzare un progetto che ci ha avvicinato ancora di più ai giovani, alle scuole, "Missione Chimica", di cui abbiamo parlato in numeri precedenti e continueremo a farlo in questo. Alla fine, siamo consapevoli di rappresentare un ponte di conoscenze distribuite in maniera diffusa e circolare, un ponte che non è nato ma passa per Milano, senza però fermarsi: il cammino prosegue. Con affaccio sul mondo.

Carta di Milano, la firma dei chimici

Il Consiglio e l'Ordine Interprovinciale hanno sottoscritto il documento che impegna i contraenti a promuovere azioni per uno sviluppo più equo e sostenibile. Ma l'impegno della categoria sta assumendo un valore sempre più importante anche dal punto di vista scientifico e sociale con convegni e progetti per le scuole



■
Trasmette consapevolezza dei complessi destini del pianeta e la necessità di una cura che faccia rima con prevenzione piuttosto che con emergenza, la firma in calce alla Carta di Milano appena deliberata dal Consiglio Nazionale dei Chimici e dell'Ordine interprofessionale milanese.

Salvaguardia dell'ecosistema, diritto delle giovani generazioni a vivere esistenze prospere ed appaganti, sostenibilità ed equità: la declinazione di quell'impegno è probante, eppure la chimica non ha esitato a rilanciare quegli indirizzi che da tempo ne hanno trasformato il dna in un impulso diffuso e cogente verso le pratiche della sostenibilità. Il Cnc era approdato ad Expo attraverso una serie di iniziative di carattere scientifico e sociale che forse necessitavano di un sigillo permanente, di una consacrazione della propria attività sostenibile che guardasse all'Esposizione Universale come un punto di partenza e non di arrivo, come la prosecuzione di una campagna già avviata, ma che a Milano ha trovato un propellente nuovo e di grande efficacia ed un riflettore di vaste proporzioni.

“La chimica, come si sa, è presente nella quotidianità delle persone investendo molti campi della vita. Non sono secon-

dari quelli legati alla sostenibilità, ambientale, alimentare e sociale cui possiamo offrire un contributo di competenze ed esperienze. Questa coscienza del nostro mestiere e delle nostre responsabilità professionali ci ha indotto non solo a partecipare ad Expo, ma a deliberare

Il presidente Zingales:

“La coscienza del nostro mestiere e delle nostre responsabilità professionali ci ha indotto non solo a partecipare in primo piano ad Expo, ma a firmare la Carta con precisi impegni anche per il futuro”

la firma della Carta con precisi punti che ci impegnano a mantenere una condotta responsabile anche in futuro, anche dopo che questa grande manifestazione avrà smontato i padiglioni, ma non i principi che li ha visti far nascere”, ha spiegato il presidente del Cni Armando Zingales. Scienziati, professionisti, im-



prenditori, cittadini parlano, nel testo, la stessa adamantina lingua della solidarietà umana e del progresso: "Noi ci impegniamo a far sentire la nostra voce a tutti i livelli decisionali, al fine di determinare progetti per un futuro più equo e sostenibile; rappresentare le istanze della società civile nei dibattiti e nei processi di formazione delle politiche pubbliche; rafforzare e integrare la rete internazionale di progetti, azioni e iniziative che costituiscono un'importante risorsa collettiva; promuovere l'educazione alimentare e ambientale perché vi sia una consapevolezza collettiva della loro importanza".

Il dado sembra tratto, le conseguenze di un impegno costante e consapevole altrettanto. Del resto, Il Consiglio Nazionale dei Chimici ha voluto essere presente a Milano in termini molto concreti, confermando che la propria attività è rivolta contemporaneamente al mondo delle scienze con una serie

"L'attività dei **chimici** ad Expo è rivolta contemporaneamente al mondo delle **scienze** e quello delle **scuole** con una serie di incontri di elevato profilo **culturale** e con **Missione chimica**, un progetto di divulgazione che ha coinvolto oltre 100 istituti"

di incontri di elevato profilo culturale cui hanno aderito alcune delle personalità scientifiche più significative a livello internazionale e, all'altro capo della partecipazione, a quello delle scuole con "Missione chimica", un progetto di divulgazione che ha coinvolto istituti pronti a darsi battaglia a suon di formule e conoscenze della materia. Insomma i chimici hanno aderito ad Expo mettendo in gioco le proprie capacità e mettendosi a disposizione di chiunque passi per la Fiera disposto ad interrogarsi sul valore di un'equazione irriuale, ma ormai certificata ed acquisita: chimica uguale sostenibilità.



I principi dell'impegno

Tra i principali obiettivi previsti da questo manifesto concreto ed attuabile volto a combattere la denutrizione, la malnutrizione e lo spreco e a garantire una gestione dei processi produttivi più improntata all'equità, troviamo: il rafforzamento delle leggi in favore della tutela del suolo agricolo per regolamentare gli investimenti sulle risorse naturali, tutelando le popolazioni locali; la promozione del tema della nutrizione nei forum internazionali tra governi, assicurando un'effettiva e concreta attuazione degli impegni in ambito nazionale e un coordinamento nel settore delle organizzazioni specializzate; lo sviluppo di un sistema di commercio internazionale aperto, basato su regole condivise e non discriminatorio capace di eliminare le distorsioni che limitano la disponibilità di cibo, creando le condizioni per una migliore sicurezza alimentare globale; la valorizzazione del cibo come patrimonio culturale da preservare, difendendolo da contraffazioni e da frodi e proteggendolo da inganni e pratiche commerciali scorrette, valorizzandone origine e originalità con processi normativi trasparenti; il sostegno alla cultura della sana alimentazione come strumento di salute globale; l'aumento delle risorse destinate alla ricerca



Milano guarda al futuro:
la versione dei più piccoli

Anche i bambini hanno la loro Carta di Milano. 'Cibo buono per tutti' è il motto della carta che si rivolge alle nuove generazioni, in particolare ai bambini e ragazzi dai 5 ai 13 anni di ogni nazionalità.

Tra la fine di settembre e gli inizi di ottobre ci sarà probabilmente anche una settimana rivolta ai temi del "miniprotocollo" in tutte le scuole italiane "stiamo già lavorando con il ministro dell'Istruzione, Stefania Giannini, per organizzare questa settimana di mobilitazione sulle questioni che animano l'Expo", ha affermato il ministro dell'Agricoltura Martina. La 'Carta di Milano dei bambini' è un progetto di Fondazione Feltrinelli - Laboratorio Expo. I testi sono stati curati dalla Scuola Holden di Torino. "L'aspetto centrale della Carta riguarda l'educazione, ambientale, nutrizionale, alimentare - ha spiegato il coordinatore scientifico di Laboratorio Expo, piattaforma didattica dell'Esposizione Universale, Salvatore Veca. Le pratiche formative della buona alimentazione - continua Veca - saranno introdotte, in modo sperimentale, in alcuni istituti scolastici italiani in attesa d'essere, ci auguriamo, stabilmente inserito nel percorso curricolare della scuola". 'La Carta di Milano dei bambini' può essere firmata dai più piccoli, a Palazzo Italia e online.

Expo, un calendario internazionale

Si avvia a conclusione la *serie di conferenze* promosse dal CNC in collaborazione con *Euchems* per l'*esposizione universale meneghina*

■
Energia rinnovabile, Biomasse, qualità e sicurezza dei cibi, biodiversità e salvaguardia dell'acqua come risorsa irrinunciabile. Sono questi i temi principali del denso e prestigioso calendario di convegni, con relatori provenienti da ogni parte del mondo, che sta caratterizzando la presenza dei chimici all'Expo. L'evento, ricco e articolato, è organizzato dal CNC in collaborazione con Euchems nell'ambito della grande Esposizione Universale e definirà i temi e la fisionomia di una scienza indispensabile per l'avvenire dell'umanità, una conoscenza specialistica, quella del chimico, in grado di "nutrire" una vastissima quantità di settori centrali per la vita dell'uomo. L'iniziativa è stata inaugurata lo scorso 11 maggio, quando Bert M. Weckhusen, dell'Università di Utrecht (Debye Institute for Nanomaterials Sciences) ha tenuto, presso il Palazzo delle Stelline di Milano, una relazione dal titolo *Catalysis for the Production of Biomass - Based Building Blocks*, discutendo di risorse ecosostenibili. L'8 giugno è stata la volta di Luca Montanarella, funzionario della Commissione Europea e chair dell'ITPS (Intergovernmental Technical Panel on Soils), il quale ha concentrato la sua attenzione sull'importanza dei terreni per la sanità e la sicurezza dei cibi e sulla necessità di proteggere la terra fertile dai processi di degrado, indagando, appunto, l'origine di quasi tutto ciò che soddisfa la nostra fame. Il 23 giugno 2015, Valery S. Petrosyan dell'Università di Stato di Mosca (Dipartimento di Chimica, Centro di Ricerca "Ecologia e



Salute"), nel Padiglione UE, si è occupata del delicatissimo problema della contaminazione di alimenti e bibite ad opera di agenti intossicanti e veleni. Il 2 settembre, il prof. Fritz Frimmel del Kit (Karlsruhe Institut for Technology), riferirà sull'acqua come risorsa determinante per il pianeta, sulle tecnologie e i trattamenti utili a raffinarne la qualità e ad accrescerne la disponibilità, sul suo ruolo di fondamentale sorgente d'energia e su come fronteggiarne la carenza in aree del globo aridissime. Infine, sul versante della bio-diversità, il prossimo 29 settembre, Rosangela Marchelli, dell'Università degli Studi di Parma,

nella sua lecture, dimostrerà come la chimica possa aiutare a comprendere cosa renda un cibo piacevole e sia in grado di conservare intatto il valore nutrizionale degli alimenti. Nel crocicchio che unisce chimica e cucina, si presenterà un menù tradizionale italiano, si riveleranno i giusti livelli di cottura delle carni e come sia possibile migliorarne il gusto, si guadagnerà coscienza del colore e della tenerezza del prosciutto di Parma e si soddisferanno numerose altre curiosità, in un appassionante itinerario che ci condurrà all'interno dei più profondi segreti "molecolari" della gastronomia della penisola.

Un grande incontro tra culture differenti

È tempo di *bilanci* per l'Expo di Milano che si concluderà ad ottobre.

Piero Galli, Direttore Generale Sales & Entertainment di Expo 2015 S.p.A., sottolinea il grande *successo* dell'evento



L'Esposizione Mondiale di Milano chiuderà i battenti ad ottobre. Ci è sembrato quindi opportuno fare il punto su questo grande evento la cui riuscita è sicuramente motivo di orgoglio per il nostro Paese. Abbiamo rivolto alcune domande a Piero Galli, Direttore Generale Sales & Entertainment di Expo 2015 S.p.A.

A quattro mesi dall'inizio dell'Expo che valutazioni si sente di dare sulla riuscita dell'evento?

Expo Milano 2015 sta avendo un grande successo. Oltre ai numeri, di cui siamo molto soddisfatti, lo testimoniano le voci degli stessi visitatori. Secondo un'indagine GfK, il livello di soddisfazione è molto alto: 8,4 su una scala da 1 a 10. Inoltre 7 visitatori su 10 consigliano a loro amici di venire in Expo, e 6 su 10 manifestano l'intenzione di tornare.

Quali sono le tematiche e gli eventi che fino ad oggi hanno incontrato maggiore interesse di pubblico?

Il tema di Expo Milano 2015 "Nutrire il Pianeta, Energia per la Vita" è di per sé motivo di grande interesse da parte del pubblico. La cosa che affascina di più le persone è la scoperta di sapori inusuali e di soluzioni innovative – dal punto di vista tecnologico e scientifico - per contrastare problemi legati alla produzione agroalimentare. In Expo, tutto questo è possibile semplicemente visitando i Padiglioni dei Paesi Partecipanti. L'Esposizione Universale è un luogo di incontro di culture differenti, dove personalità illustri di tutto il mondo si danno appuntamento per affrontare i temi che affliggono il Pianeta. È una piattaforma di scambio di sapere e conoscenze unica: questa è senz'altro la cosa più affascinante.

Che contributo ha dato il mondo della chimica all'Expo, e quale può essere il ruolo del settore per una maggiore sicurezza alimentare?

L'Esposizione Universale è una vetrina per tutti i Paesi che, qui, possono proporre le soluzioni scientifiche e tecnologiche più all'avanguardia sviluppate per rispondere alle esigenze di produzione e sicurezza agroalimentare o tutela ambientale del proprio territorio. In questo contesto, le risposte elaborate a partire da ricerche in scienze chimiche e naturali trovano in Expo non solo un luogo per presentarsi al mondo, ma anche per stimolare l'acquisizione di conoscenze da applicare e riadattare a situazioni differenti. Per questo motivo, anche i contributi del settore chimico proposti possono giocare un ruolo importante nelle sfide aperte dal tema "Nutrire il Pianeta, Energia per la Vita".

Expo 2015, un primo bilancio



Un bilancio finale si potrà fare ad ottobre, ma già, dopo i primi cento giorni, è possibile trarre una prima valutazione su Expo 2015 con le cifre più o meno ufficiali. Per quanto riguarda gli ingressi i dati forniti dall'organizzazione parlano di 7,4 milioni di biglietti venduti. Non si sa quante siano state le persone reali, ma sarebbero 15 milioni i ticket venduti dai tour operator, naturalmente ancora non tutti "staccati". Sempre su questo fronte ci sarebbe stata una affluenza media di circa 720 mila arrivi al mese. Questo il flusso di visitatori per alcuni singoli padiglioni: 2 milioni di visitatori al cluster del caffè, 1 milione per Brasile e Francia, fino a 20 mila visitatori al giorno nel Padiglione Zero e circa 18 mila al giorno nel padiglione francese.

Ma come si sono spostati i visitatori per raggiungere l'Expo? La metropolitana è usata dal 25/30% delle persone a seconda delle giornate, per una media del 26% secondo l'Atm: una percentuale al di sopra delle aspettative (22%). In numeri, significa un milione e mezzo. I treni sono stati utilizzati da circa il 30% dei visitatori. E non si tratta solo di Trenord e Passante, ma anche dei Frecciarossa, Italo e le ferrovie straniere, soprattutto francesi e svizzere. Complessivamente il 40% dei visitatori si è spostato con mezzi pubblici.

Tra questi, naturalmente, arrivando non in tram o in metropolitana, ci sono stati ospiti illustri. Ad oggi sono arrivati 40 capi di Stato e 60 ministri. Molti i volti noti del panorama politico mondiale, da Cameron ad Hollande, da Putin e Rajoy. Sul piano dell'immagine la scommessa sembra vinta.



Un evento così importante che "impronta" potrà lasciare, quanto potrà influire nelle scelte future in materia di alimentazione e non solo?

Expo Milano 2015 apre un momento di confronto, che porterà sicuramente a un lascito importante. Primo fra tutti

la Carta di Milano. Questo documento si muove proprio nella direzione di valorizzare le proposte agronomiche e tecnologiche presentate dai Paesi, indicando al mondo la via da intraprendere per assicurare cibo sano, sicuro e sufficiente per tutti.

La scienza a convegno contro le micotossine

Sono nemici invisibili ma assai pericolosi. Il quinto congresso internazionale sul tema organizzato dal Cnc e dall'Istituto Superiore di Sanità sarà l'occasione per conoscere meglio e provare a sconfiggere questo sconosciuto "attentatore" della nostra tavola

Save the food, save the planet. Nutrizione e salute ambientale sono pensate come inscindibili nell'ampia kermesse meneghina della grande esposizione universale. Ma spesso è difficile avere contezza dei rischi reali che attentano alla salubrità dei nostri piatti. Non tutti sanno, infatti che la dieta di gran parte della popolazione mondiale è contaminata. L'affermazione non è figlia di facili allarmismi ma si riferisce a insidie concrete che minano, quotidianamente, la salute di commensali ignari. Si tratta delle micotossine, assai diffuse nelle derrate alimentari. E l'impatto sulla salute umana, nelle diverse latitudini, è tanto subdolo quanto devastante. Ecco perché occorre conoscerlo. Uno dei convegni scientificamente più aggiornati su questo argomento, sarà il V Congresso internazionale: le micotossine nella filiera agro-alimentare organizzato dal Consiglio Nazionale dei Chimici e dall'Istituto Superiore di Sanità e previsto per il 28-29-30 settembre prossimi. Il Congresso si articolerà in sessioni e, tra i temi, presenterà l'organizzazione della raccolta dati da parte degli operatori della filiera e dei ricercatori responsabili delle attività di controllo e di ricerca in alimenti e mangimi, le criticità ancora esistenti nello svolgimento delle attività preventive e di autocontrollo, la gestione delle emergenze da parte degli operatori della catena agroalimentare.

Infine, l'ultima giornata sarà dedicata ai metodi di analisi, con l'intento non solo di valutare l'efficienza di nuove piattaforme diagnostiche, ma anche di verificare la possibilità di una maggiore armonizzazione delle procedure d'accreditamento e definire le condizioni per



un networking tra i laboratori ufficiali basato su elevati standard di qualità e di efficienza. Sarà l'occasione per fare il punto su questo 'nemico' invisibile che si nasconde nei nostri cibi, in particolare nei cereali, nei legumi, nella frutta secca, nelle spezie, nel cacao e nel caffè verde. "Un nemico del quale si parla ancora troppo poco - dice Fernando Maurizi, Segretario del Consiglio Nazionale dei Chimici - ma che è molto dannoso per il nostro organismo. Ogni giorno lavoriamo per garantire, con analisi e controlli sempre più sofisticati, la sicurezza alimentare, ma occorre una maggiore sensibilità verso questa problematica e,

soprattutto, servono maggiori verifiche sulla filiera agroalimentare, da quella industriale a quella a chilometro zero. E la preoccupazione principale deve rimanere, sempre, la tutela della salute umana. Attualmente si contano oltre 300 diverse tipologie di micotossine, sostanze tossiche di origine fungina che alla lunga, specie in diete ricche di alimenti contaminati, possono generare malattie anche gravi quali il cancro al fegato (a causa dell'aflatossina B1) ed il cancro esofageo (dovuto al largo consumo di mais contaminato da Fumonissina B1), oltre ad interagire, potenziandole, con una vasta serie di altre patologie. Ma rischi gravi possono coinvolgere anche i bambini, fin dal livello fetale, poiché le micotossine riescono ad attraversare la barriera placentare con conseguenze serie sul funzionamento del tubo neurale. Gli ultimi studi ipotizzano addirittura una correlazione tra le micotossine e l'insorgere dell'autismo. Insomma, dei veri e propri killer silenziosi, così vengono definite le micotossine in ambito scientifico, che minano poco alla volta la nostra salute con livelli di esposizione variabili a seconda delle zone del globo ma pur sempre ad alta tossicità: più ampia nei Paesi a basso reddito, meno massiccia ma cronicizzata nel tempo nei Paesi industrializzati, nei quali i limiti di legge restringono le quantità di queste sostanze nocive presenti nei cibi, ma non le debellano ancora del tutto.

La Missione è divertirsi imparando

Sta per entrare nel vivo uno dei più appassionanti e innovativi **web game** a scopo didattico mai realizzati, il primo ad aver messo al centro la **scienza degli elementi**

■
Divertimento, interattività, competizione e apprendimento sono stati i capisaldi di "Missione Chimica" il web game che ha coinvolto le classi quarte dei licei classici e scientifici e degli istituti superiori a indirizzo chimico agrario ambientale ed è sorto dalla virtuosa sinergia tra il Consiglio Nazionale e l'Ordine Interprovinciale dei Chimici della Lombardia per rilanciare l'immagine della chimica presso gli allievi delle scuole superiori. Attraverso un'esperienza divertente, didattica e agonistica, il gioco sta illustrando agli studenti come la scienza degli elementi risulti decisiva ai fini della realizzazione di una società più sostenibile e giusta. Nello stesso tempo, sta offrendo un'opportunità di formazione



"Attraverso un'esperienza divertente, didattica e agonistica, il gioco ha raccontato agli studenti come la scienza degli elementi risulti decisiva ai fini della realizzazione di una società più sostenibile e giusta"

e apprendimento in grado di spogliare la disciplina dei luoghi comuni troppo inclini a dipingere, a tinte fosche, l'operato della scienza, come se ogni creatura del progresso avesse le fattezze mostruose degli esperimenti del Dottor

Frankeinstein. Per contribuire ad opporre, a questo immaginario mistificante e caricaturale, una più realistica visione dell'attività scientifica e di ricerca, si è scelto di sublimare nella metafora ludica le questioni cruciali delle risorse della terra, materia attorno alla quale ruota l'esposizione universale meneghina, disegnando un itinerario capace di mescolare il piacere della finzione narrativa e il sapere della scienza chimica contemporanea. Al centro, le sfide planetarie sintetizzate dall'accattivante e azzeccato titolo: Nutrire il Pianeta, energia per la vita. Il percorso ha toccato sei "missioni", guidate, ogni volta, da un personaggio diverso, ciascuna recante il nome di un'emergenza da battere o di un bene da proteggere per incamminarsi sulla via d'un mondo più abitabile grazie alle armi affidabili del sapere. Aria, acqua energia, suolo, rifiuti e salute, i sei obiettivi del videogame, rappresentano territori che la conoscenza umana dovrà presidiare, come recita la presentazione del gioco, per "la salvezza della civiltà". La fase A ha sfoltito il numero

delle classi partecipanti portandolo, dopo alcune rigide selezioni, da 128 a 16. Durante tre appassionanti round di quiz online a risposta multipla, giocabili rispettivamente dal 7 al 13 aprile scorso (primo round), dal 14 al 20 aprile scorso (secondo round) e dal 21 al 27 aprile (terzo round), si è concluso il primo atto del duello. La fase B incoronerà, in due round, le quattro classi destinate a un posto nella finalissima (la FASE 3) che in un tris di confronti decisivi, assegnerà i primi quattro posti. Le classi finaliste saranno premiate, otterranno borse di studio UE o stage in aziende prestigiose e i loro successi saranno celebrati durante Expo 2015, il 9 ottobre ad ExpoGate, lo spazio allestito di fronte al Castello Sforzesco di Milano. Il 10 ottobre 2015 parteciperanno al grande evento organizzato, per la presentazione di "Missione: Chimica!" di fronte a un pubblico internazionale. E stenteranno a credere che tutto sia nato per gioco. A gareggiare per accedere al prestigioso teatro di Expo saranno: l'ISS Savoia di Chieti (classe IV C di chimica), L'ITIS Enrico

Fermi di Modena (classi IV C e IV D di chimica), l'ITIS Enrico Mattei (IV A e IV B di chimica), il IV B del Liceo Scientifico dell'Istituto Manzini di San Daniele del Friuli, il IV B bis del Tassara Ghislandi di Breno, in Lombardia, la quarta AC dell'Istituto Sobrero a Casale Monferato, in Piemonte, la quarta di chimica ambientale dell'Istituto Cobiauchi di Verbania, la IV A di Biotecnologie Ambientali del Pacinotti di Taranto e la IV A di chimica dell'Istituto tecnico Majorana di Milazzo, la IV CMA dell'Istituto tecnico Buonarroti di Trento e la IV DSA del Liceo scientifico Quadri di Vicenza. La IV E dell'Itis De Pretto di Schio, la IV

“Le classi finaliste saranno premiate, otterranno borse di studio UE o stage in aziende prestigiose e i loro successi saranno celebrati durante Expo 2015, il 9 ottobre ad ExpoGate, lo spazio allestito di fronte al Castello Sforzesco di Milano”

G dell'Istituto Giovanni Marinelli di Udine e la IV B Bio dell'ISS “J. Monnet” di Mariano Comense completano l'elenco delle partecipanti alle fasi finali di questo singolare e appassionante duello tra scienziati in erba desiderosi di misurarsi con una disciplina affascinante e capaci di cogliere il ruolo centrale della scienza chimica. Le prossime tappe prevedono il passaggio da sedici a quattro classi, tramite due agguerriti round di quiz online. La finalissima provvederà poi ad aggiudicare, definitivamente, a ciascuno dei collettivi giunti in fondo alla competizione, il gradino di podio che meriteranno.

Storie di chimica

■ di **LUIGI CAMPANELLA**

Giuseppe Maria Ricchiuto

Giuseppe Maria Ricchiuto, titolare dell'azienda Specchiasol, pioniera dei prodotti fitoterapici in Italia ha raccontato di avere scoperto l'esistenza della propoli, la resina che le api depositano nelle arnie dell'alveare, e l'uso che ne facevano gli antichi, parlando con una collega. Gli Egizi la sfruttavano per la mummificazione, nell'Ottocento veniva data ai soldati per curare le ferite. In commercio, alla fine degli anni 70, non esisteva. La trovai ricorda ancora Ricchiuto in un mercato di paese in Croazia, dove la vendevano come antibiotico naturale.

Il passo successivo fu studiare un modo per purificarla dalla cera e altre impurità e renderla ingeribile. Brevettata nel 1990, la propoli “E.p.i.d.” (Estratto di propoli idrodispersibile decerata) fece la fortuna dell'azienda, e ne è tuttora il fiore all'occhiello. Successivamente in uno dei suoi frequenti viaggi Ricchiuto ha anche scoperto la stevia, una pianta praticamente a-calorica, ma con potere dolcificante trecento volte superiore a quello dello zucchero: nel Mato Grosso, in Brasile, è capace di crescere spontaneamente, mentre in Paraguay c'erano coltivazioni intensive già 25 anni fa. Un'altra sua bella scoperta è stata l'aloè delle Ande: in Bolivia cresce a tremila metri di altezza, in un ambiente puro e incontaminato come pochi altri. Ricchiuto va orgoglioso delle sue scoperte a sostegno della tesi che può considerarsi il sommario della sua vita: la fitoterapia è un'ottima alleata della salute.

Liliane Bettencourt

Liliane Bettencourt, ovvero Madame l'Oréal, è l'azionista di riferimento della multinazionale che produce prodotti di bellezza e profumi per moltissimi marchi. A 93 anni è la donna più ricca di Francia e d'Europa. Nella classifica mondiale femminile del 2015 occupa la seconda posizione, in quella assoluta il nono posto. Secondo la rivista Forbes, il suo patrimonio tocca quota 40, 1 miliardi di dollari (36,061 miliardi di euro). Gran parte della sua ricchezza deriva dal 25% di azioni L'Oréal. Il resto del gruppo appartiene alla Nestlé, al ministero del Tesoro francese e a investitori più piccoli.

La madre, una pianista, muore quando lei ha solo 5 anni. Il padre Eugène Schueller è il titolare di una piccola società che produce tinture per capelli. Figlio di un fornaio, Eugène ha il pallino della chimica. Dopo la laurea, inizia a lavorare per un parrucchiere che vuole proporre ai clienti prodotti innovativi. Siamo in piena Belle Époque, le signore vogliono sentirsi belle e coprire i capelli bianchi. Nella cucina di casa, Schueller mette a punto la formula di una tintura che breveterà con il nome Aureale. Un successo straordinario. Nel 1909 fonda la società francese di tinture delicate per capelli. Nasce un mercato della cosmetica di eccezionale valore economico, ma anche di delicatissimo impatto sulla sicurezza dei clienti e dell'ambiente.

Nutrire il Pianeta? Sì, grazie ai chimici

Si svolgerà all'interno del Padiglione Italia dell'Esposizione Universale 2015 la diciassettesima edizione dell'assise nazionale di categoria. Una collocazione *naturale* che rispecchia l'attività dei professionisti di questa disciplina sempre più orientata verso la *sostenibilità*, quotidiana ed ambientale, dell'*ecosistema*



■ Il Congresso durante e dentro Expo 2015. Una naturale conseguenza dell'impegno della chimica e dei suoi professionisti nell'attività di salvaguardia del pianeta. A partire dalla necessità, sempre più stretta, di nutrilo adeguatamente. In questo contesto ed in questa direzione la chimica non avrebbe potuto trovare casa ed ospitalità migliore. Per questo è sembrato ovvio, al Consiglio Nazionale stabilire il quartier generale della XVII assise nel padiglione Italia dell'Esposizione Universale: se l'attività quotidiana dei chimici è ormai irrevocabilmente orientata in direzione di una sostenibilità complessiva della terra e dei suoi abitanti il baricentro istituzionale di tale attività - il Congresso - non poteva che stabilirsi negli spazi di Expo. Dal 2 al 4 ottobre prossimi la categoria

lancerà messaggi chiari, innovativi, con l'obiettivo di valorizzare il ruolo di un settore vasto e vitale per lo sviluppo non solo del nostro paese ma dell'intero Pianeta. Un evento d'assoluta rilevanza ospiterà personalità del mondo scientifico internazionale, assieme ad autorevoli esponenti delle istituzioni.

La scienza degli elementi sarà regina dell'iniziativa ed emergerà chiaramente la figura indispensabile del chimico, preziosa sia per la sicurezza alimentare e la diffusione di una cultura dell'ecosostenibilità che per la conservazione dei valori nutrizionali dei cibi. Molti i macrotemi affrontati durante il Congresso: cibo, acqua potabile e sanità alimentare, con focus specifici sull'evoluzione tecnologica delle analisi chimiche a tutela dei cittadini, sul rapporto tra Chimica e nuove energie ed infine un richiamo di carattere ordinistico, con l'appuntamento "Il presente e il futuro delle professioni". L'ampio parterre di ospiti internazionali prevede la presenza, tra gli altri, di Fritz H. Frimmel del Dipartimento di Chimica della prestigiosa Università di Karlsruhe e la celebre Science Reporter Sylvie Coyaud.

Tra le autorità presenti ricordiamo: **Diana Bracco**, Presidente Padiglione Italia - **Giuliano Pisapia**, Sindaco di Milano, **Giorgio Squinzi**, Presidente Confindustria, **Cesare Puccioni**, Presidente Federchimica - **Carlo Sangalli**, Presidente CCIAA Milano - **Armando Zingales**, Presidente CNC.

Fra i relatori e i moderatori si possono annoverare personalità professionisti di rilievo come: **Afro Ambanelli**, Avvocato esperto in diritto alimentare - **Nicola Armaroli**, Istituto ISOF/CNR Bologna - **Paolo Belgi**, Comandante del N.A.S. Carabinieri Tutela e Salute di Roma - **Diana Bracco**, Presidente Padiglione Italia EXPO 2015 - **Marina Calderone**, Presidente CUP (Comitato Unitario Professioni) - **Elisabetta Collini**, Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Padova - **Rita Maria Maestro**, Ispettorato Centrale Qualità Repressione Frodi, Ministero delle Politiche Agricole e Forestali - **Rosangela Marchelli**, EFSA, Dipartimento di Chimica Organica ed Industriale, Università degli Studi di Parma - **Daniela Maurizi**, Amministratore Gruppo Maurizi e Segretario Ordine dei Chimici LUAM, Roma - **Ettore Novellino**, Dipartimento di Chimica Farmaceutica e Tossicologica dell'Università degli Studi di Napoli - **Annamaria Papini**, Dipartimento di Chimica "Ugo Schiff" - **Piergiorgio Righetti**, Department of Chemistry, Materials and Chemical Engineering "Giulio Natta", Politecnico di Milano - **Gianfelice Rocca**, Presidente Assolombarda - **Antonello Santini**, del Dipartimento di Farmacia dell'Università di Napoli "Federico II" - **Alberto Schiraldi**, Dipartimento di Scienze per gli Alimenti, la Nutrizione e l'Ambiente (DeFENS) dell'Università degli Studi di Milano - **Armando Zambrano**, presidente del CNI e della Rete delle Professioni Tecniche.

Occupazione in crescita. Il Benefit di Expo

Alcuni dati fanno ben sperare per l'aumento dei posti di lavoro nei settori protagonisti della manifestazione mondiale di Milano sotto la cui spinta si pensa possano aprirsi ulteriori spazi per le aziende agricole e quelle agroalimentari



■ Il vento dell'Esposizione Universale soffia i suoi effetti benefici sull'occupazione. L'attenzione alla qualità dei nostri pasti e l'accresciuta sensibilità sui temi della nutrizione sembrano dare un impulso decisivo sul fronte del mercato del lavoro. Si prevedono, in particolare, assunzioni massicce, in settori scoperti e altamente specialistici. Il 40% delle aziende agricole

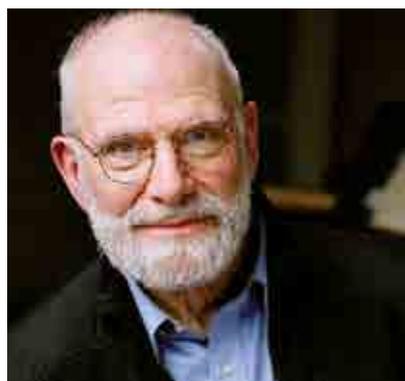
italiane, infatti, è ancora privo di addetti alla sicurezza alimentare. Fino a 500 posti da coprire nei prossimi 24 mesi, l'80% destinato a giovani e neolaureati. "Sotto la spinta dell'Expo, l'obiettivo prioritario dei prossimi anni sarà la sicurezza degli alimenti: ma il 40% delle imprese agro-alimentari italiane non si è ancora attrezzato, quindi la domanda di specialisti è

destinata a crescere molto nei prossimi mesi". Anna Miranda, consultant di Technical Hunters, fa il punto sulle ricadute occupazionali dell'Esposizione Universale di Milano e si aspetta un boom di richieste per tecnologi alimentari e biotecnologi. Sono più di 1.000 le imprese del settore che dovranno adeguarsi nei prossimi due anni", spiega "non si tratta quindi di un bisogno transitorio, ma dell'eredità di Expo, che sta contribuendo a cambiare le regole del settore. Di conseguenza ogni azienda alimentare o agricola dovrà provvedere a inquadrare stabilmente queste figure professionali che hanno soprattutto compiti di controllo sulla sicurezza degli alimenti. La nostra previsione è che potranno nascere fino a 500 nuovi posti di lavoro, l'80% dei quali destinato a giovani alle prime esperienze lavorative".

La domanda occupazionale sembra concentrarsi, in particolar modo, su tre profili. Si tratta dei tecnologi alimentari, i biotecnologi agro-industriali e i laureati in biotecnologia e chimica. I candidati ideali hanno dai 25 ai 35 anni. La chimica, garante della salute, è così decisiva da non poter conoscere crisi. Ecco perché non solo rappresenta un vitalissimo volano di progresso ma la vastità dei suoi ambiti incoraggia il sorgere di un sapere sempre più specialistico. E di professionisti che sappiano interpretarlo.

Oliver Sacks: “La chimica dei miei anni”

*Il celebre
scrittore-dottore
racconta
la sua malattia
guardando
alla Tavola
Periodica
di Mendeleev*



■ Una narrazione lucida e coinvolgente, quella della lotta contro il tumore che sta invadendo il corpo di Oliver Sacks e in questa sua quotidiana battaglia, descrive il suo tavolo da lavoro come un'oasi. Lo fa tra le pagine del New York Times, riprese e tradotte nei giorni scorsi in un articolo apparso sul Corriere della sera: “Non sono gli oggetti a dargli conforto” si legge nel pezzo “ma gli elementi chimici. Quelli della Tavola periodica di Mendeleev, con i loro numeri freddi e i nomi remoti. Mentre scrive che le metastasi stanno inesorabilmente avanzando, Sacks si sofferma su un’«affascinante scatoletta» all’altro capo della scrivania. Contiene «l’elemento 81». Mandato dagli amici inglesi quando ha compiuto 81 anni, nel 2014. Il bigliettino dice: «Happy Thallium Birthday».

Il tallio è tossico e non cura certo il cancro. Come il piombo, numero atomico 82, arrivato per l’ultimo compleanno poche settimane fa. Sul tavolo una cassetta piombata, contiene l’elemento 90, il torio, cristalli belli come diamanti e, naturalmente, radioattivi. Sacks sa che non arriverà a quota 90, alla festa del torio. Ma non importa. Ora che la morte «non è più un concetto astratto ma una presenza, sono tornato a circondarmi di metalli e minerali come quando ero ragazzo, piccoli emblemi di eternità».

Ci portiamo dentro una quarantina di elementi chimici, anche se per il 99% siamo fatti di sei soltanto. Può sorprendere che un uomo con la carica umana di Sacks abbia trovato nella Tavola periodica la sua coperta di Linus. «Fin dagli stress della Seconda Guerra Mondiale, all’età di 10 anni, gli elementi di Mendeleev sono stati miei compagni. Nelle tappe buie della vita sono sempre tornato a

rifugiarmi nella fisica, in un mondo dove non c’è vita, ma neppure morte».

Il sollievo del tallio e l’amore dei fan: «Da quando a febbraio ho scritto di avere il tumore, ho ricevuto centinaia di lettere di affetto e apprezzamento. Il segno che (malgrado tutto) ho vissuto una vita buona e utile». Per qualche mese le terapie di chemioembolizzazione «frenano» il tumore: «Ho avuto il tempo di stare con gli amici, vedere pazienti, scrivere, tornare in Inghilterra dove sono nato». Per il «compleanno del piombo», 9 luglio, è in forma. «Ma ora sono peggiorato: brividi di giorno, sudore di notte, nausea, e quel senso di sfinimento». Allora nuove cure, immunoterapia, ma prima un po’ di divertimento: un viaggio al centro di ricerca sui lemuri in Nord Carolina, una serata in campagna, «con stelle così brillanti che pensavo si vedessero solo nel deserto di Atacama». Davanti a quello «splendore ho capito quanto poco mi rimane da vivere. Ho chiesto ai miei amici Kate e Allen: “Vorrei morire sotto un cielo così”. Hanno risposto: “Ti porteremo fuori con le rotelle”».

Non gli interessano più la medicina o la biologia. «Aspetto con ansia gli articoli di fisica». Sacks parla dell’eccitazione con cui ha divorato «l’ultimo studio di Nature su un nuovo tipo di calcolo che conferma come i neutroni siano leggermente più pesanti dei protoni». Il malato terminale sembra così lontano dal medico che ha fatto delle malattie la sua narrazione, a volte discussa (per Tom Shakespeare Sacks è «l’uomo che scambiò i suoi pazienti per una carriera letteraria»). Nell’ultimo libro, *On the move*, Oliver Sacks neurologo della New York University, l’autore di opere come *Risvegli* e *L’uomo che scambiò sua moglie per un cappello*, ha raccontato

la sua vita come quella di un paziente (quando a 18 anni disse alla madre che era omosessuale e lei rispose: «Vorrei che tu non fossi mai nato»). Ma giunto a questo punto, è come se il passato non avesse importanza. Conta di più la passione per il bismuto: «Non credo che vivrò abbastanza per vedere il mio 83esimo compleanno, il compleanno del bismuto, ma trovo che ci sia una dose di speranza, qualcosa di incoraggiante, nell’aver vicino l’83». Sul suo tavolo di cura Sacks ne ha un campionario: un pezzo dall’Australia, un lingotto a forma di limousine dalla Bolivia, un cilindro e una sfera omaggio alla geometria euclidea. Nell’attenzione per quel «modesto metallo grigio», lui vede un parallelo con la sua predilezione di medico «per i malati negletti e dimenticati».

Piccoli emblemi di eternità, non tutti ben accetti. «Quasi certamente non vedrò il compleanno del polonio (l’84esimo) — scrive con ironico sollievo — né vorrei avere vicino un elemento con quella radioattività così assassina». Ma nei momenti di sconforto, quando anche il muto bismuto sembra irraggiungibile, «mi guardo un bel pezzo di berillio. È l’elemento 4». Perfetto «per ricordarmi dell’infanzia, e di quanto tempo fa è cominciata la mia vita che sta per finire».

“Le risposte elaborate a partire da ricerche in scienze chimiche e naturali trovano in Expo non solo un luogo per presentarsi al mondo, ma anche per stimolare l’acquisizione di conoscenze da applicare e riadattare a situazioni differenti”

Piero Galli, Direttore Generale Sales & Entertainment di Expo 2015

“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

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



ASSOCIATO ALL'USPI
UNIONE STAMPA PERIODICA ITALIANA

Numero chiuso in redazione il 30 - 06 - 2015



IL TUO RIFERIMENTO PER UNA PROFESSIONE SERENA



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

ECOMONDO

THE GREEN TECHNOLOGIES EXPO



Photo: communication 8

Registrati entro il 15 Ottobre su
www.ecomondo.com/ticket
inserendo il codice
promozionale "F7CMI"
e potrai accedere in fiera
GRATUITAMENTE per un giorno

Organizzato da



In contemporanea con



Con il patrocinio di



MARTEDI VENERDI

03.06

NOVEMBRE 2015
RIMINI - ITALY

19^A FIERA INTERNAZIONALE
DEL RECUPERO DI MATERIA
ED ENERGIA E DELLO SVILUPPO
SOSTENIBILE

WWW.ECOMONDO.COM

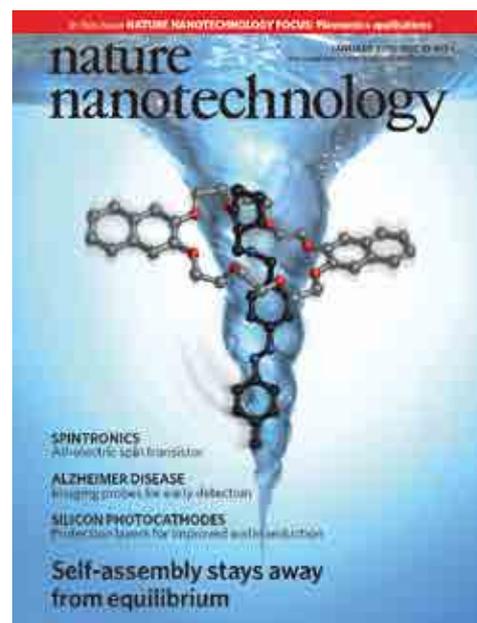


POMPE MOLECOLARI AZIONATE DALLA LUCE

LA REALIZZAZIONE DI **MOTORI MOLECOLARI** ARTIFICIALI IN GRADO DI CONVERTIRE **ENERGIA** IN LAVORO MECCANICO È UNA SFIDA AFFASCINANTE DELLA NANOTECNOLOGIA E NECESSITA DI SISTEMI CHIMICI IN GRADO DI FUNZIONARE LONTANO DALL'EQUILIBRIO. QUESTO ARTICOLO DESCRIVE LA **PROGETTAZIONE** E LA **COSTRUZIONE** DI UN SEMPLICE **SISTEMA SUPRAMOLECOLARE** NEL QUALE L'IRRADIAZIONE LUMINOSA PROMUOVE IL TRANSITO DIREZIONALE DI UN MACROCICLO LUNGO UN ASSE MOLECOLARE NON SIMMETRICO, PONENDO LE BASI PER LO **SVILUPPO** DI **POMPE MOLECOLARI ARTIFICIALI**

Da sempre l'uomo si è impegnato per la costruzione di congegni che facilitino la sua esistenza. Con l'avvento della nanoscienza e della nanotecnologia, che ambiscono a controllare la materia sulla scala dei nanometri, i chimici hanno iniziato a creare dei congegni di dimensioni molecolari che siano capaci di svolgere delle semplici funzioni. In quest'ottica una fonte di ispirazione è il mondo naturale. Infatti, grazie ai progressi della biologia molecolare, sappiamo che negli esseri viventi ci sono delle proteine che replicano il materiale genetico e trasportano sostanze all'interno della cellula o attraverso membrane, attivandosi o disattivandosi in base a stimoli esterni. Altre classi di proteine, opportunamente assemblate in grandi insiemi organizzati come le fibre muscolari, sovrintendono ai movimenti macroscopici degli organismi. Seppur ancora molto lontani dalla complessità e dalle capacità dei sistemi biologici, i chimici hanno intrapreso la costruzione di dispositivi molecolari semplici e hanno iniziato a comprendere i meccanismi alla base del loro funzionamento. Infatti le macchine molecolari non possono essere intese come mere versioni miniaturizzate dei corrispondenti congegni macroscopici, perché molte proprietà intrinseche dei sistemi nanometrici sono radicalmente diverse da quelle degli oggetti con cui abbiamo a che fare nella vita di tutti i giorni. Il settore di ricerca sulle macchine molecolari artificiali, nato nei primi anni Novanta, si è sviluppato rapidamente e oggi ha rag-

giunto un'elevata maturità, come testimoniato dalla pubblicazione di alcune monografie [1] e raccolte [2], numerose *review* [3] e centinaia di articoli scientifici sul tema. Negli ultimi anni l'approccio ingegneristico dei chimici e l'utilizzo di metodologie sempre più raffinate per la sintesi e la caratterizzazione molecolare hanno permesso di ottenere una vasta gamma di congegni nanometrici, fra cui interruttori meccanici, motori molecolari rotatori e lineari, valvole e contenitori molecolari. In questo ambito vengono spesso sfruttati sistemi supramolecolari come i rotassani e specie correlate. I rotassani, nella loro tipologia più semplice, sono specie composte da una molecola filiforme (l'asse) circondata da una molecola macrociclica (l'anello) e funzionalizzata alle estremità con gruppi ingombranti (*stopper*) che impediscono all'anello di sfilarsi. Se il componente filiforme è privo di stopper la struttura assemblata, che prende il nome di pseudorotassano, è in equilibrio con i componenti separati in soluzione. La formazione dello pseudorotassano è resa possibile dalla presenza di interazioni non covalenti fra asse ed anello, che possono essere modulate mediante uno stimolo esterno, così da controllare l'infiamento e lo sfilamento dei componenti molecolari (Fig. 1a). Questi studi hanno gettato le basi del campo di ricerca sulle macchine molecolari [4] e sono fondamentali per lo sviluppo di sistemi più complessi. Oggi il filamento e lo sfilamento di pseudorotassani mediante stimoli esterni sono



processi ben noti, che richiedono semplicemente la modulazione della stabilità termodinamica del complesso rispetto ai componenti separati. Assai meno studiate sono strategie in grado di ottenere il transito unidirezionale dell'anello lungo l'asse, ovvero di indurre l'infiamento e lo sfilamento secondo una specifica direzione (Fig. 1b). Tali strategie richiedono anche un controllo cinetico, oltre che termodinamico, dei processi di infiamento e sfilamento, e sono alla base della costruzione di motori molecolari lineari (Fig. 1c) o rotatori (Fig. 1d) basati su rotassani e catenani. Recentemente il

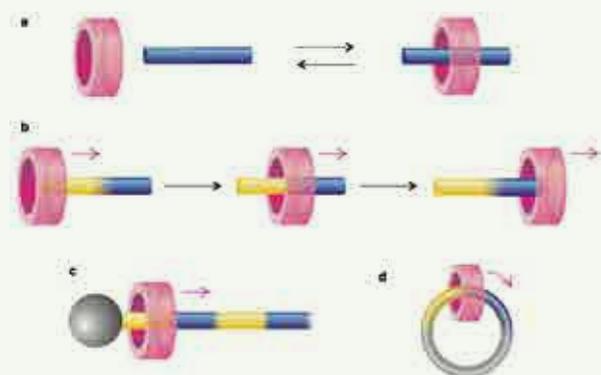


Fig. 1
Rappresentazione schematica dell'infilamento/sfilamento di un pseudorotassano (a) e del transito unidirezionale di un macrociclo lungo un asse molecolare non simmetrico (b). Inserendo il sistema mostrato nella parte (b) in un rotassano o in un catenano è possibile ottenere un motore lineare (c) o un motore rotatorio (d)

nostro gruppo di ricerca ha sviluppato un semplice sistema nel quale un macrociclo transita unidirezionalmente lungo un asse molecolare in modo ripetitivo usando la luce come unica fonte di energia. Tale sistema, che funziona in modo autonomo (cioè in condizioni sperimentali costanti e senza interventi esterni, finché la sorgente luminosa è accesa) e non genera sottoprodotti, può essere considerato il primo esempio di pompa molecolare artificiale azionata dalla luce [5]. Lo scopo di questo breve articolo è quello di introdurre il concetto di motore molecolare autonomo e di ripercorrere le tappe della ricerca che ha condotto alla realizzazione della pompa molecolare.

Dagli interruttori ai motori molecolari autonomi

La grande maggioranza dei congegni molecolari studiati fino ad oggi rientra nella classe degli interruttori (*switch*). Un sistema mole-

colare o supramolecolare si comporta da interruttore se può esistere in almeno due forme diverse, ciascuna caratterizzata da certe proprietà chimiche e fisiche, che possono essere convertite l'una nell'altra in modo reversibile in seguito all'applicazione di uno stimolo esterno. In un interruttore la trasformazione che conduce dalla forma 1 alla forma 2 avviene secondo un percorso esattamente inverso rispetto a quello della trasformazione da 2 a 1 (Fig. 2a). Questa caratteristica ha un'implicazione fisica molto importante, ovvero non è possibile sfruttare la commutazione ciclica fra gli stati di un interruttore molecolare per compiere ripetutamente lavoro su un sistema, così da allontanarlo - ciclo dopo ciclo - dal suo stato di equilibrio.

Per capire il significato di questa affermazione può essere d'aiuto un esempio della vita di tutti i giorni. Si immagini una persona che voglia usare una fune ed una carrucola per

sollevare un peso, scambiando ciclicamente la posizione relativa delle mani rispetto alla corda fra lo stato 1 (mano sinistra avanti, destra indietro) e lo stato 2 (destra avanti, sinistra indietro). Il funzionamento dell'interruttore si può paragonare alla situazione in cui la persona ha una mano incollata alla fune: indipendentemente dalla forza esercitata, essa non riuscirà ad alzare il peso perché scambiando la posizione delle mani non farà altro che abbassare il carico appena sollevato. Per raggiungere lo scopo l'operatore deve tirare la fune con una mano e togliere l'altra per riposizionarla più avanti, alternando le mani in modo da non cancellare il lavoro fatto in precedenza. Ciò significa che la conversione fra gli stati 1 e 2, corrispondenti alle posizioni relative delle mani sulla fune, deve avvenire secondo percorsi non equivalenti. Allo stesso modo in un motore molecolare la conversione fra i due stati meccanici deve avvenire attraverso configurazioni diverse (Fig. 2b), cosicché il lavoro effettuato nella prima parte del ciclo non venga annullato nella seconda parte. In base a quanto discusso si capisce che un motore è assai più complesso di un interruttore; non sorprende quindi che gli esempi di interruttori molecolari riportati in letteratura siano molto numerosi, mentre i casi di motori molecolari artificiali sono assai rari. La costruzione di motori molecolari artificiali non è solo un obiettivo di grande interesse scientifico, ma costituisce una delle sfide più avvincenti per la nanotecnologia.

Anche i motori molecolari, come quelli macroscopici, hanno bisogno di una fonte di energia per poter funzionare. Facendo riferimento alla Fig. 2, la trasformazione dallo stato 1 allo stato 2 richiede un input energetico; anche la transizione da 2 a 1 necessita di uno stimolo, da alternare al precedente se il sistema deve funzionare in modo ciclico. Tali trasformazioni possono essere causate da cambiamenti di pH, ottenuti aggiungendo acidi e basi, oppure da reazioni redox, indotte aggiungendo ossidanti e riducenti. In questi casi il funzionamento ciclico implica l'aggiunta continua di reagenti, con la concomitante formazione di prodotti di scarto che possono compromettere l'integrità del dispositivo, a meno che non vengano rimossi, come avviene nei motori molecolari naturali ed anche nei convenzionali motori a scoppio.

Una fonte di energia di grande interesse per le molecole, già ampiamente sfruttata per aziona-

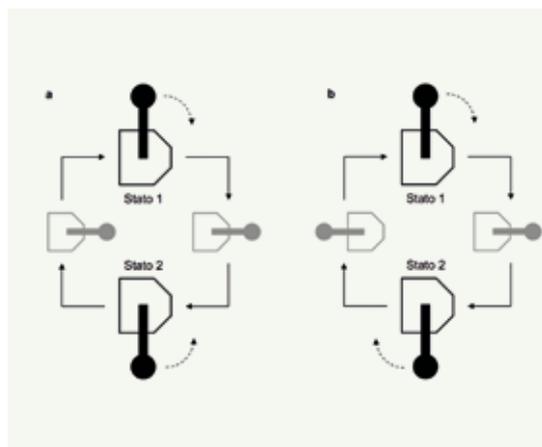


Fig. 2
In un interruttore (a) la conversione fra due stati 1 e 2 avviene attraverso la medesima trasformazione, percorsa in direzioni opposte. In un motore (b) la conversione da 1 a 2 e da 2 a 1 avviene seguendo percorsi diversi

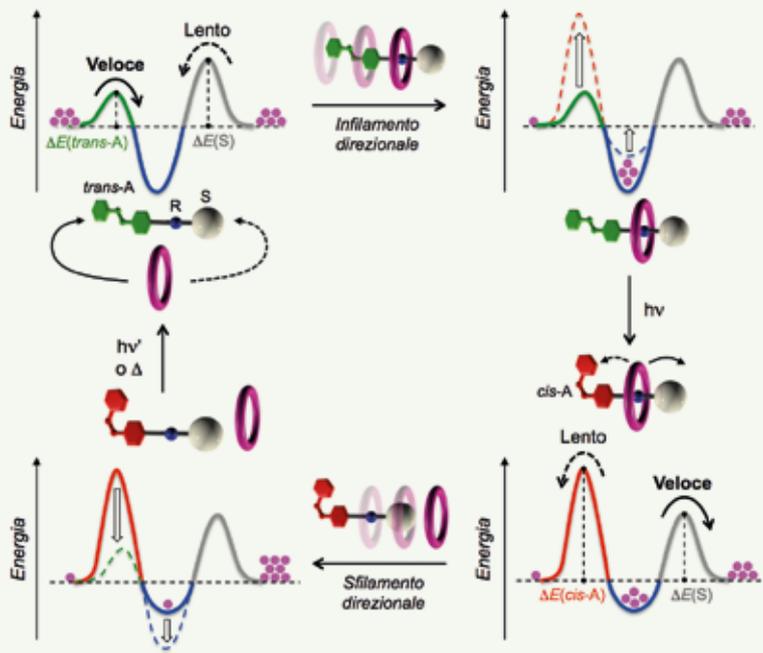


Fig. 3
Strategia per il transito fotoindotto di un macrociclo lungo un asse molecolare non simmetrico. Accanto ad ogni stato è riportata una rappresentazione semplificata dell'andamento dell'energia potenziale in funzione della distanza fra asse e anello. La modulazione periodica del massimo e del minimo di energia potenziale indotta dalla luce consente l'infilamento e lo sfilamento unidirezionale

re interruttori molecolari, è la luce. Ad esempio nei composti fotocromici le trasformazioni fra i due stati possono essere provocate da luce di lunghezze d'onda differenti, oppure una transizione è causata dalla luce, mentre quella inversa avviene in assenza di luce. La luce presenta numerosi vantaggi rispetto ad altri tipi di stimoli nell'ambito dei congegni molecolari. Poiché la luce è un "reagente" che contiene energia, ma è privo di massa, è in grado di trasformare le sostanze in modo pulito, cioè senza generare prodotti di scarto. Spesso, inoltre, i medesimi fotoni possono indurre sia la reazione da 1 a 2, sia il processo inverso. Per queste ragioni una macchina molecolare di questo tipo è di grande pregio perché può operare in maniera autonoma, ovvero in condizioni sperimentali costanti e senza l'intervento di un operatore, finché viene somministrata l'energia luminosa.

Modulazione dei profili di energia potenziale

La ricerca descritta in questo lavoro si è sviluppata con l'intento di ottenere il transito unidirezionale di un macrociclo lungo un

filo molecolare utilizzando un approccio minimalista, ovvero individuando le strutture molecolari più semplici in grado di realizzare un meccanismo basato su requisiti funzionali minimi. La strategia implementata si basa sull'uso di un asse non simmetrico composto di tre unità: un gruppo terminale azobenzenico A sensibile alla luce, uno ione ammonio che funge da sito di riconoscimento R per il macrociclo (un etere corona) e una unità non fotoattiva S. L'azobenzene è stabile nella configurazione *trans*, ma può essere convertito temporaneamente per via fotochimica nell'isomero metastabile *cis*, dotato di proprietà steriche ed elettroniche marcatamente differenti. L'unità S è scelta in modo tale da possedere un ingombro sterico intermedio fra quello dell'unità *trans*-A (lineare) e *cis*-A (piegata). La strategia individuata è rappresentata nella Fig. 3. In soluzione, per via dei legami a idrogeno fra l'anello molecolare e l'unità R situata sul filo, si ha la formazione dello pseudorotassano, che avviene con il passaggio dell'anello sull'unità *trans*-A, in virtù del minore ingom-

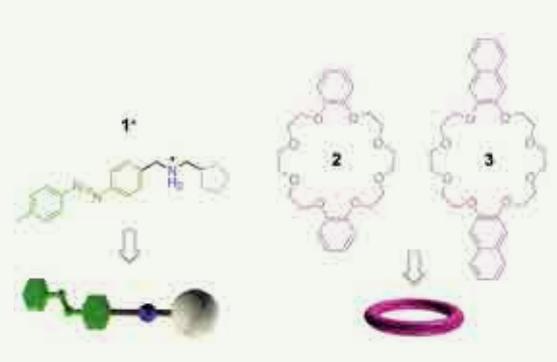


Fig. 4
Formule di struttura e rappresentazione schematica dei componenti molecolari esaminati

bro sterico rispetto all'unità S. A questo punto l'irradiazione luminosa converte l'azobenzene nella forma *cis*, causando da un lato la destabilizzazione dello pseudorotassano per l'indebolimento delle interazioni asse-anello (aumento del minimo di energia), dall'altro l'aumento della barriera da superare affinché l'anello possa passare attraverso l'unità *cis*-A, che ora è più alta di quella associata all'attraversamento dell'unità S. In questo modo la luce induce l'uscita dell'anello dal lato dell'unità S, quindi nella stessa direzione seguita nella fase di infilamento. La conversione termica o fotochimica dell'azobenzene *cis* alla forma stabile *trans* chiude il ciclo, rigenerando lo pseudorotassano di partenza. Confermando le attese, mediante misure di NMR e spettrofotometriche/fluorimetriche stazionarie (titolazioni) e risolte nel tempo è stato verificato che in acetonitrile a temperatura ambiente la fotoisomerizzazione *trans*-*cis* dell'azobenzene comporta una destabilizzazione dello pseudorotassano e il rallentamento della cinetica di infilamento e sfilamento di almeno quattro ordini di grandezza [6]. Come candidato ottimale per il delicato ruolo dell'unità non fotoattiva S è stato individuato il gruppo ciclopentilene. È stato così sintetizzato il filo non simmetrico 1⁺ (Fig. 4) ed è stato studiato il transito fotoindotto dell'etere corona dibenzo[24]corona-8 2 lungo 1⁺ [7]. Le misure cinetiche hanno dimostrato che la fotoisomerizzazione dell'unità A determina la direzione di infilamento

e sfilamento (altezza del massimo), ma l'affinità degli assi *trans* e *cis* nei confronti del macrociclo (profondità del minimo) è risultata identica; ciò significa che l'irradiazione luminosa non provoca l'espulsione del macrociclo dal filo *cis* come sperato. Per questo motivo è stato necessario usare un secondo stimolo (aggiunta di ioni K^+ , in grado di complessare il macrociclo **2**) per indurre l'anello a sfilarsi. Il transito unidirezionale è stato così ottenuto controllando le barriere cinetiche con un segnale luminoso e inducendo l'espulsione dell'anello dal filo con uno stimolo di tipo chimico.

Funzionamento autonomo sotto l'azione della luce

Sulla base di questi risultati si è cercato di migliorare ulteriormente il sistema con l'obiettivo di ottenere il transito con il solo input luminoso. A questo scopo le unità benzeniche nel macrociclo **2** sono state sostituite con unità naftaleniche (anello **3**, Fig. 4). Queste ultime, essendo fluorescenti, hanno permesso di utilizzare la spettroscopia di lumi-

diversa capacità dell'azobenzene *trans* e *cis* di dare interazioni di stacking π - π con le unità naftaleniche. Infine, allo scopo di rafforzare le interazioni fra l'asse e l'anello, si è utilizzato come solvente il diclorometano al posto dell'acetonitrile. Come auspicato, la costante di associazione del macrociclo con il filo *trans* è risultata circa quattro volte più grande di quella con il filo *cis*. Al contempo viene mantenuto il corretto ordine delle barriere relative al passaggio del macrociclo sulle unità *trans*-A, S e *cis*-A, in accordo con il fatto che i macrocicli **2** e **3** hanno cavità di dimensioni identiche.

Nel sistema di ultima generazione, dunque, la fotoisomerizzazione controlla sia l'altezza delle barriere cinetiche, sia la stabilità degli pseudorotassani, come prescritto dalla strategia discussa nella Fig. 3 [5]. I processi che descrivono il comportamento del sistema sono rappresentati nella Fig. 5, dalla quale si può notare la correlazione fra gli equilibri chimici di infilamento/sfilamento (processi orizzontali) e le reazioni di fotoisomerizzazione (processi verticali). Le misure effettua-

probabilità di percorrere il ciclo nei due sensi è identica, a meno che non venga introdotta energia nel sistema, come avviene in questo caso attraverso la luce. La somministrazione di energia, tuttavia, non è una condizione sufficiente per portare il sistema fuori dall'equilibrio.

Nelle prossime righe cercheremo di spiegare in modo intuitivo come questo sistema può funzionare in modo autonomo e come riesce a utilizzare (o meglio, dissipare) l'energia luminosa per raggiungere uno stato di non equilibrio. A tale proposito è importante ricordare che in un processo di fotoisomerizzazione come quello dell'azobenzene, una volta raggiunto lo stato stazionario sotto irradiazione luminosa (stato fotostazionario), il rapporto fra le quantità dei due isomeri è costante. La composizione del sistema allo stato fotostazionario si può esprimere con il rapporto fra le concentrazioni dei due isomeri ($K_{2,h\nu}$ e $K_{4,h\nu}$ in Fig. 5), che rappresenta una quantità matematicamente equivalente alla costante di equilibrio, ma con un significato fisico diverso poiché non è riferita ad uno stato di equilibrio termodinamico.

Osservando il ciclo di reazioni in Fig. 5 si nota che per andare dallo stato in cui anello e filo *trans* sono separati a quello in cui anello e filo *cis* sono associati esistono due percorsi alternativi, che corrispondono uno al semiciclo orario (formazione del complesso *trans* e conversione alla forma *cis*), l'altro al semiciclo antiorario (conversione del filo da *trans* a *cis* e formazione dello pseudorotassano). In un ciclo di reazioni all'equilibrio termico la stabilità relativa dello stato iniziale rispetto a quello finale è data dal prodotto delle costanti di stabilità delle reazioni che collegano i due stati e deve essere indipendente dal percorso seguito. Tale condizione, riferita al ciclo considerato, è espressa dalla relazione:

$$K_1 K_{2,h\nu} = K_{4,h\nu} K_3 \quad (1)$$

Le misure effettuate dimostrano che, sotto irradiazione a $\lambda > 400$ nm, $K_{2,h\nu} = K_{4,h\nu}$; tuttavia, poiché $K_1 > K_3$, l'equazione (1) non può essere rispettata e il complesso *cis* appare più stabile quando viene generato attraverso il semiciclo orario. Di conseguenza sotto irradiazione continua il sistema non può raggiungere uno stato di equilibrio, ma si pone in uno stato stazionario (cioè con concentrazioni costanti) nel quale il ciclo in Fig. 5

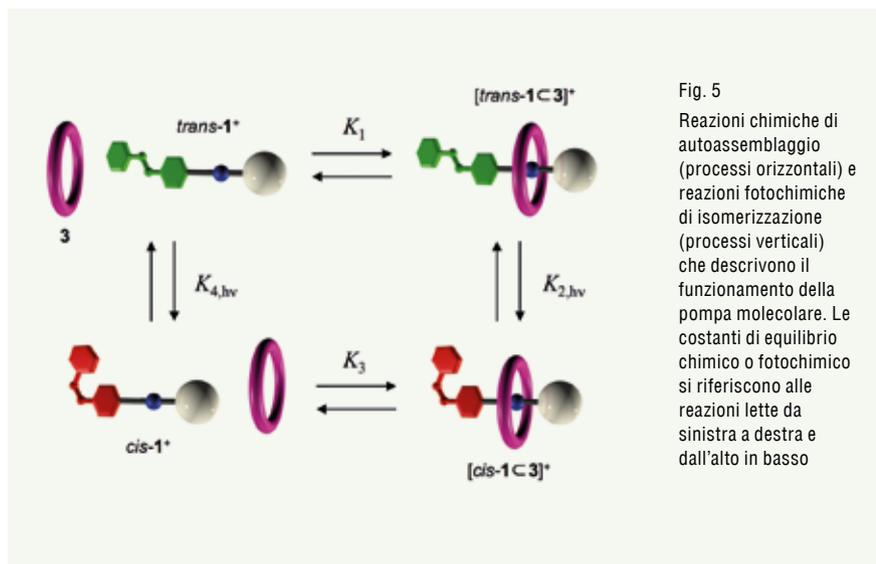


Fig. 5
Reazioni chimiche di autoassemblaggio (processi orizzontali) e reazioni fotochimiche di isomerizzazione (processi verticali) che descrivono il funzionamento della pompa molecolare. Le costanti di equilibrio chimico o fotochimico si riferiscono alle reazioni lette da sinistra a destra e dall'alto in basso

nescenza, più sensibile rispetto alle tecniche NMR utilizzate in precedenza, per studiare i processi di infilamento e sfilamento. Con la presenza di unità aromatiche di maggiori dimensioni si è cercato altresì di differenziare l'affinità dell'anello **3** nei confronti delle due forme isomeriche del filo **1***, sfruttando la

te hanno dimostrato che sotto irradiazione luminosa continua il ciclo di reazioni in Fig. 5 viene percorso con maggiore probabilità in senso orario piuttosto che in senso antiorario. Come è noto, il principio della reversibilità microscopica stabilisce che in un qualunque percorso chiuso di reazioni chimiche la



viene percorso preferenzialmente in senso orario. In ultima analisi, sulla base di quanto discusso nelle Fig. 3 e 5, l'azione dei fotoni promuove il transito unidirezionale, ripetitivo ed autonomo del macrociclo **3** lungo il filo **1**⁺, realizzando di fatto il primo esempio di pompa molecolare artificiale azionata dalla luce [8].

Come già evidenziato, ciò che rompe la simmetria e rende possibile il funzionamento autonomo è la diversa stabilità dei complessi nelle due forme isomeriche ($K_1 > K_3$). Misure approfondite hanno anche dimostrato che, per certe lunghezze d'onda d'irradiazione, l'efficienza della fotoreazione è influenzata dalla complessazione; in altre parole la fotoreattività dell'azobenzene cambia a seconda che il filo sia circondato dall'anello o meno. Irradiando a 287 o 365 nm si è trovato che la conversione alla forma *cis* è più efficiente quando il filo è complessato ($K_{2,h\nu} > K_{4,h\nu}$), enfatizzando ulteriormente l'unidirezionalità del ciclo. Tali risultati hanno implicazioni molto interessanti dal punto di vista meccanicistico che, però, non possono essere illustrate in questa sede per motivi di spazio [5].

Dall'analisi dei parametri cinetici e termodinamici misurati per i processi rappresentati in Fig. 5 si può ricavare il lavoro massimo teorico che la pompa è in grado di compiere: esso è pari a 3,0 kcal mol⁻¹, corrispondente a circa un quarto dell'energia fornita dall'idrolisi dell'ATP utilizzata dai motori molecolari naturali. Si può anche calcolare che nelle condizioni sperimentali impiegate il sistema consuma mediamente 430 fotoni di lunghezza d'onda di 365 nm per completare un ciclo, da cui si ricava un'efficienza limite di conversione dell'energia di 9×10^{-5} . Nonostante l'efficienza così bassa, questo studio dimostra in modo chiaro che la sinergia fra reazioni fotochimiche e processi di auto-assemblaggio può portare a metodi innovativi per convertire l'energia solare in energia chimica.

Conclusioni e prospettive

Gli sviluppi più recenti nel settore delle macchine molecolari rivelano l'importanza di individuare sistemi molecolari e supramolecolari capaci di operare in modo controllato lontano dall'equilibrio chimico. Lo sviluppo di una pompa molecolare artificiale azionata dalla luce seguendo un approccio minimalista ha raggiunto questo obiettivo, consentendo lo studio e la comprensione approfondita di

alcuni principi fondamentali alla base del funzionamento dei motori molecolari.

La semplicità strutturale e l'accessibilità sintetica dei componenti utilizzati sono certamente elementi utili per favorire lo sviluppo di queste ricerche e le loro eventuali applicazioni. Il sistema descritto, tuttavia, presenta alcuni limiti importanti; ad esempio la simmetria del macrociclo utilizzato rende impossibile stabilire qual è il lato della cavità interessato dall'ingresso del filo. Inoltre il congegno allo stato attuale non compie lavoro, limitandosi a dissipare l'energia luminosa in calore. La sfida principale che attende questa ricerca è quella di rendere il sistema capace di utilizzare i movimenti molecolari per creare gradienti di concentrazione o per trasportare specie chimiche lungo direzioni precise e su distanze rilevanti rispetto ai tipici cammini diffusivi in soluzione.

Ringraziamenti

Queste ricerche sono state finanziate dal MIUR (progetto PRIN InfoChem) e dall'Università di Bologna (fondo di investimento per la ricerca di base, progetto SLaMM).

BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Molecular Devices and Machines - Concepts and Perspectives for the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [2] *Top. Curr. Chem.*, 2014, **354**, 1-342, volume dedicato a macchine e motori molecolari.
- [3] E.R. Kay *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 72.
- [4] R. Ballardini *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1993, **32**, 1301.
- [5] G. Ragazzon *et al.*, *Nature Nanotech.*, 2015, **10**, 70.
- [6] M. Baroncini *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2010, **16**, 11580.
- [7] M. Baroncini *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 4223.
- [8] E. Sevick, *Nature Nanotech.*, 2015, **10**, 18.

Light-Powered Molecular Pumps

The realization of artificial molecular motors capable of converting energy into mechanical work is a fascinating challenge of nanotechnology and requires reactive systems that can operate away from chemical equilibrium. This article describes the design and construction of a simple supramolecular ensemble in which light irradiation causes the directional transit of a macrocycle along a non-symmetric molecular axle, thus forming the basis for the development of artificial molecular pumps.

GIULIO RAGAZZON, MASSIMO BARONCINI,
SERENA SILVI, MARGHERITA VENTURI,
ALBERTO CREDI

DIPARTIMENTO DI CHIMICA "G. CIAMICIAN"
E CENTRO INTERUNIVERSITARIO
PER LA CONVERSIONE CHIMICA
DELL'ENERGIA SOLARE
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

ALBERTO.CREDI@UNIBO.IT

ALLA RICERCA DISPERATA DI UN MIRACOLO: AZIONI PROVVIDE ED ATTEGGIAMENTI EVERSIVI NELLA DIFESA DEL PIANETA TERRA

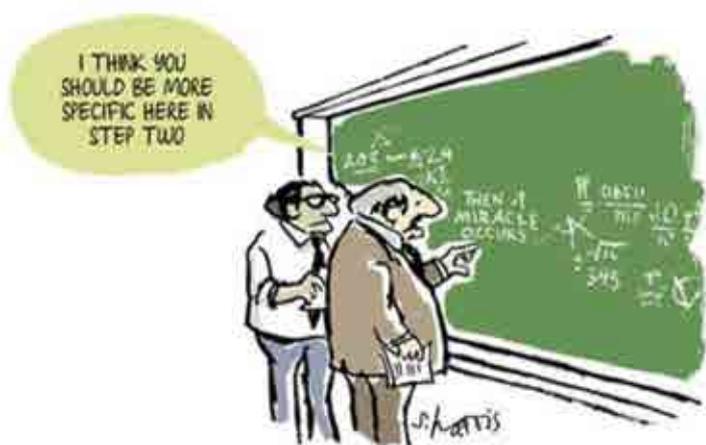


Fig. 1

“A questo punto interviene un miracolo”, ma forse è opportuno precisare meglio il significato di questa affermazione

Scienza e miracoli

Nella vignetta della Fig. 1 si osserva uno scienziato che illustra su una lavagna ad un collega una complessa dimostrazione nella quale ad un certo punto affiora la laconica affermazione: “Quindi interviene un miracolo”. Il collega reagisce manifestando l’opportunità che tale evento venga espresso in modo più specifico.

Per miracolo si intende un evento che supera i limiti della normale prevedibilità o vada oltre le possibilità dell’azione umana. Se qualcuno mi chiedesse se, sia pure eccezionalmente, ritengo che i miracoli possano verificarsi,

dovrei rispondere sinceramente che non mi sono mai imbattuto in eventi che si possano classificare come tali. Con altrettanta sincerità dovrei però aggiungere che essendo la mia esperienza limitata non mi sento di escludere che possano avere luogo.

Tuttavia se stiamo operando nell’ambito della ricerca scientifica e delle sue applicazioni, i miracoli vanno banditi: per decreto. Ciò non per ragioni epistemologiche, ma perché se per comprendere un fatto insolito nell’ambito delle nostre esperienze invocassimo un miracolo ci comporteremmo come un giocatore che usa carte truccate. Tutto questo senza

voler cadere nell’atteggiamento intellettuale chiamato scientismo, che svaluta ogni forma di sapere che non si riconduca alla scienza. Viceversa proprio partendo dalla consapevolezza che la scienza non sia in grado di risolvere tutti i problemi che nascono dall’osservazione della natura, non si devono accettare soluzioni che nascondono in forma mascherata approcci non praticabili.

Nel prosieguo mi propongo di illustrarlo prendendo come riferimento alcuni degli eventi associati ai modi con cui vengono affrontati problemi sollevati dai cambiamenti climatici.

GLI STUDI ECONOMICI EVIDENZIANO LA POSSIBILITÀ DI ORGANIZZARE LE ATTIVITÀ UMANE IN MODO TALE DA OFFRIRE UN RAGIONEVOLE BENESSERE GENERALIZZATO, GARANTENDO NEL CONTEMPO LA TUTELA AMBIENTALE. TUTTO CIÒ FRUENDO DELLE TECNOLOGIE ATTUALMENTE DISPONIBILI, PURCHÉ SI IMPONGANO A LIVELLO INTERNAZIONALE RADICALI CAMBIAMENTI STRUTTURALI RIGUARDANTI LE ATTIVITÀ UMANE, COINVOLGENDO ESSENZIALMENTE I SISTEMI POLITICO, FINANZIARIO ED ECONOMICO. IN REALTÀ PER NON IMPORRE MODIFICHE SOCIO-POLITICHE DIFFICILMENTE PRATICABILI, NON SI PUÒ PRESCINDERE DA UN PROFONDO IMPEGNO IN SETTORI DI RICERCA INNOVATIVI, ACCETTANDO IL RISCHIO ECONOMICO E TECNOLOGICO IMPOSTO DALLA LORO APPLICAZIONE

*Conferenza tenuta dall’Autore presso l’Accademia dei Lincei il 17 ottobre 2014.

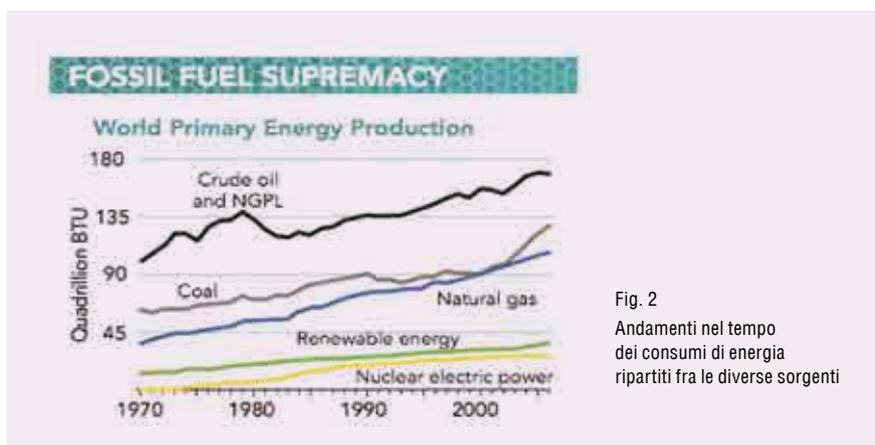


Fig. 2
Andamenti nel tempo
dei consumi di energia
ripartiti fra le diverse sorgenti

Processo all'energia

L'energia gioca un ruolo fondamentale nella crescita economica. La sua produzione a partire dal 1970, suddivisa fra le diverse fonti, è illustrata nella Fig. 2 [1].

La parte del leone è esercitata dai combustibili fossili, carbone e idrocarburi che da 300 anni hanno in gran parte rimpiazzato le fonti di energia rinnovabile, quali il vento, il sole e l'acqua, poiché coprono circa l'85% della produzione totale di energia. Pertanto l'economia industriale moderna è basata sugli idrocarburi e la sua attività principale è la combustione. Dopo la seconda guerra mondiale il consumo di energia ammontava a circa 3 TW di potenza ($TW=10^{12}$ watt), ma attualmente ne viene consumata una quantità corrispondente a circa 16 TW di potenza con aumento di circa 0,2 TW/anno e con emissione di una quantità di CO_2 che ammonta a circa 35 Gt/anno. In questo quadro risultano giustificate le preoccupazioni sul riscaldamento del pianeta dovuto alla CO_2 ed al particolato prodotti nella combustione.

Tuttavia dobbiamo prendere atto che non costituisce per tutti un motivo di preoccupazione. In un recente volume dal titolo "Windfall, the booming business of global warming" l'autore, McKenzie Funk [2] espone l'esperienza maturata in un viaggio durato sei anni per esaminare come ci si prepari a vivere in un pianeta più caldo, approfondendo l'influenza della fusione dei ghiacci, della desertificazione e dell'aumento del livello delle acque marine. Ne emerge, paradossalmente, che il modo migliore per comprendere la catastrofe imminente è quella di osservarla con gli occhi di chi la percepisce come una opportunità di intraprendere affari, trasformando una crisi globale nell'occasione di fare profitto a breve termine.

Dibattiti e proposte

Lo spinoso problema della riduzione delle emissioni di anidride carbonica è stato recentemente riesaminato da Paul Krugman, premio Nobel per l'economia, in polemica con Roger Pielke jr., climatologo dell'Università del Colorado. In uno scritto di quest'ultimo si afferma esplicitamente "Dal momento che fermare la crescita economica è una strada che nessuno prende in considerazione, in Cina o in qualsiasi altro posto, e dal momento che l'innovazione tecnologica non avviene per decreto, di fatto il concetto di un tetto alle emissioni non è realistico".

L'analisi è basata sull'impiego della identità di Kaya che può essere formulata come segue [3]:

$$\text{emissione} \equiv (\text{popolazione}) \cdot (\text{energia/popolazione}) \cdot (\text{emissione/energia})$$

Mette in evidenza che le emissioni globali di anidride carbonica dipendono dal prodotto dei tre fattori al secondo membro. Il primo esprime l'andamento della popolazione mondiale ed è in aumento nel tempo come risulta dai dati demografici. Anche il secondo tende ad aumentare, perché esprime il consumo di energia pro capite poiché contribuisce a migliorare lo *Human Development Index* (HDI) dei Paesi in fase di sviluppo che tendono a convergere verso lo stato di benessere di quelli sviluppati. Quindi, conclude Pielke, limitare le emissioni senza fermare la crescita è logicamente impossibile.

Il riferimento alla logica ha suscitato il disappunto di Krugman, il quale ha osservato che l'identità di Kaya include anche il terzo fattore in base al quale le emissioni di anidride carbonica possono essere controllate mediante

opportuni incentivi che orientino la scelta dei procedimenti di produzione dell'energia. In particolare fruendo di fonti *carbon free* quali la nucleare, l'idroelettrica, l'eolica, la solare e in minor misura la geotermica.

Quindi limitare le emissioni è logicamente possibile.

Chi ha ragione?

Che pianeta mi hai fatto?

È possibile costruire sulla terra un mondo di nostra piena soddisfazione, partendo dalla constatazione che l'attuale sistema produttivo ha portato miliardi di persone fuori dalla povertà offrendo loro un dignitoso standard di vita? Questa prospettiva era stata anticipata da Maynard Keynes nel 1932 e meriterebbe una rivalutazione, se non altro perché si tratta di una delle poche previsioni di successo effettuata nell'ambito delle scienze economiche. Il mondo, grazie alle tecnologie, frutto dell'ingegno umano, si sta avviando verso una abbondanza di beni di consumo, con il pericolo però di raggiungere un punto critico di non ritorno per i danni arrecati all'ambiente. Fruendo di questa situazione è possibile costruire un futuro sostenibile? Ci ha provato, almeno teoricamente, Peter Viktor un economista ambientale della York University di Toronto, che ha rimodellato l'economia canadese sulla base di tre approcci [4]:

- nessun cambiamento, ovvero *Business as Usual* (BUA);
- soppressione di ogni forma di crescita economica;
- transizione gestita verso una situazione di stabilità economica stazionaria che non comprometta lo stato fisico e chimico del pianeta.

I risultati ottenuti riguardano rispettivamente le emissioni di CO_2 e l'evoluzione del GDP (*Gros Domestic Product*, o PIL) estrapolato sino al 2035 [5]. Da essi emergono i seguenti scenari:

- 1) l'approccio BUA, come era già noto, porta ad un elevato aumento della CO_2 nell'atmosfera unitamente ad un aumento del reddito;
- 2) la penalizzazione della crescita genera una catastrofe economica con aumento della disoccupazione e della povertà;
- 3) l'impiego delle carbon-tax, di programmi anti povertà e della riduzione delle ore di lavoro porta ad una stabilizzazione di uno stato stazionario, con bassa livello di emissione della CO_2 e con un reddito pro capite ad un livello relativamente elevato.

In conclusione il terzo approccio sembra l'uovo di Colombo perché prospetta condizioni del tutto accettabili per la tutela del pianeta garantendo un ragionevole benessere per la società umana. In sostanza si tratta di un risultato positivo che tuttavia lascia aperti importanti quesiti sulla sua applicabilità in termini concreti anche se vengono offerte idee per conseguire l'obiettivo. In particolare il raggiungimento di un accordo internazionale, l'imposizione di leggi, regolamentazioni, tasse, sussidi, l'impiego delle nuove tecnologie ed infine in cambiamenti strutturali del sistema bancario e finanziario. Si dovrebbe quindi convincere i politici e la popolazione di tutto il mondo di cambiare il modo di vita, includendo gli abitanti dei Paesi in via di sviluppo che tendono a convergere verso lo stato di benessere dei Paesi ricchi. Si tratta in sostanza di un cambiamento epocale che potrebbe includere anche la pianificazione familiare (per decreto). È però interessante osservare che la parte scientifica del programma risulta la più facile da perseguire poiché si basa su tecnologie note. In sostanza il successo del programma riguarda più la politica che la scienza. In altri termini le "logicamente" possibili soluzioni dei problemi economico-ambientali non possono prescindere dal fatto che, come diceva Socrate per rimanere nell'ambito filosofico, per praticare il bene non è sufficiente conoscerlo: bisogna anche amarlo.

Equilibrio, stazionarietà e risorse

La termodinamica gioca un ruolo primario nella soluzione dei problemi concernenti le trasformazioni dell'energia, coinvolgendo gli stessi sistemi biologici. Recentemente ha acquistato credito anche nell'analisi dei sistemi economici che coinvolgono flussi di lavoro e di capitali [6], arricchendo il loro linguaggio attraverso l'impiego di termini, talora impiegati in modo improprio, quali equilibrio e sta-

zionarietà. Già dal 1948 John Stuart Mill per contrastare l'opinione che non esistono limiti alla crescita economica aveva preconizzato l'avvento di uno stato stazionario facendo così affiorare una prospettiva che sarebbe diventata centrale nei successivi dibattiti sullo sviluppo sostenibile. Trascurando però il fatto che le attività economiche sono basate sulla fruizione di risorse naturali, in particolare energetiche, il cui depauperamento pone un limite alle attività produttive. Ovviamente se fossero molto elevate rispetto alla quantità che viene atinta nel tempo si può presentare una situazione di pseudo stazionarietà, che lascia però aperti i rischi sull'ambiente se non

che proviene dal sole è di alta qualità poiché ha un basso contenuto entropico a differenza di quella che viene rilasciata. In altri termini il pianeta è soggetto ad un flusso di entropia con un bilancio negativo, simile a quello invocato da Schroedinger per gli organismi viventi, nel suo libro "Che cosa è la vita". Tale interessante analogia è stata colta dall'economista rumeno N. Georgescu-Roegen, ed è stata successivamente sviluppata da Henry Daly [7] osservando che, se nell'ambito di un sistema economico hanno luogo flussi circolari stazionari di materia ed energia, si può stabilire una condizione di quasi stazionarietà per l'intero sistema, pur avendo luogo un depauperamento

delle risorse, come viene illustrato nella Fig. 3.

Nella termodinamica solo una parte dell'energia chiamata libera, associata alle variabili macroscopiche soggette a moti relativamente lenti, può essere utilizzata per produrre il lavoro (meccanico, termico, elettrico, chimico...) in grado di modificare la struttura fisica e chimica dei sistemi. L'energia associata ai moti rapidi delle variabili atomiche microscopiche, espressa dal prodotto della temperatura assoluta per l'entropia, non è in grado di svolgere lavoro ed è pertanto considerata inutile. Salvo naturalmente la presenza di differenze di temperatura nel cui caso si può ricavare lavoro dall'energia termica con un rendimento sancito dal teorema di Carnot. In sostanza l'impiego dell'energia libera pone l'accento sulla qualità

dell'energia, cogliendo l'importante aspetto che solo parte di essa può essere convertita in lavoro. La presenza sul pianeta di situazioni locali di squilibrio viene espressa dal valore di una grandezza chiamata exergia [8], che, costituisce una forma dell'energia libera, che, a differenza dell'energia, non si conserva, mentre la sua variazione fornisce lavoro utile. Una risorsa energetica è costituita da materia con un elevato contenuto di exergia poiché

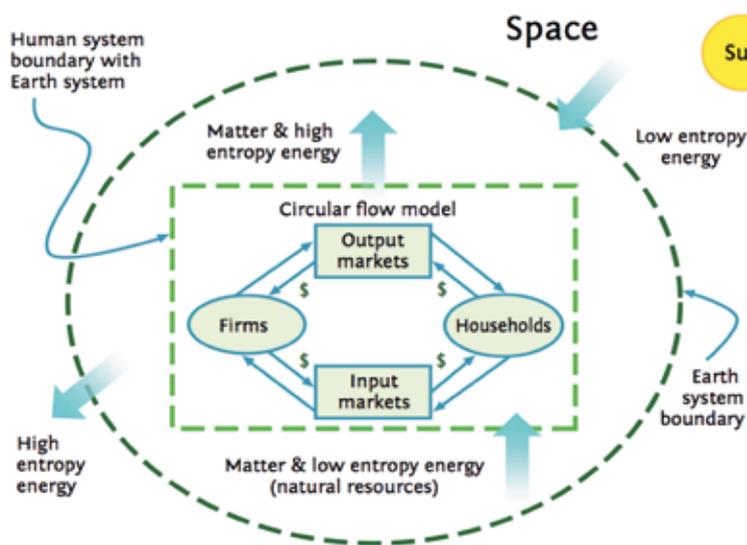


Fig. 3

L'economia è soggetta a vincoli biofisici conseguenti dal fatto che si possono individuare dei confini fra il mondo economico riguardante le attività umane (rettangolo tratteggiato) e il mondo della natura comprendente gli oceani, le foreste, i terreni e l'atmosfera, i cui confini con il cosmo sono indicati dal cerchio tratteggiato. La terra è soggetta a due flussi di uguale energia raggiante rispettivamente verso l'interno e verso l'esterno. Il primo a basso contenuto entropico ed il secondo ad alto contenuto entropico. La sostenibilità richiede che le attività economiche siano compatibili con i vincoli che il sistema esterno impone a quello interno

vengono escogitati procedimenti adeguati per contrastare gli effetti nocivi degli scarichi derivanti dai processi antropici.

Poiché in prima, e buona, approssimazione i bilanci di materia ed energia della terra si possono considerare nulli, essa dovrebbe essere assimilata ad un sistema termodinamico isolato soggetto a trasformazioni che la conducono verso uno stato di equilibrio in corrispondenza del quale cessa ogni attività. In realtà l'energia



non si trova in equilibrio con l'ambiente. La terra viene investita da un flusso di exergia proveniente dal sole che ammonta a circa 100.000 TW, raggiunge il pianeta dove viene impiegata nei processi naturali associati ai moti marini ed atmosferici, alle trasformazioni fisiche o chimiche di natura geologica e allo sviluppo dei processi biologici attraverso i quali contribuisce a ricostruire le risorse.

Crescita e sviluppo

La fotosintesi è un processo naturale, frutto dell'evoluzione, in virtù del quale gli organismi vegetali sono in grado di catturare l'energia della luce solare e convertirla in energia chimica che può essere successivamente rilasciata per alimentare le attività degli organismi viventi. In circa 4 miliardi di anni ha guidato parte del flusso di exergia proveniente dal sole verso la produzione delle complesse strutture che hanno trasformato il pianeta attraverso lo sviluppo degli organismi viventi e le corrispondenti modifiche del mondo fisico, fra le quali in particolare la comparsa e l'accumulo dell'ossigeno nell'atmosfera. Globalmente avviene la reazione fra anidride carbonica ed acqua per formare carboidrati, aventi un elevato contenuto di energia libera. La quantità di exergia proveniente dal sole impiegata nei processi fotosintetici ammonta a circa 90 TW. Lo studio in termini evolutivi e chimico-fisici della fotosintesi offre una eccellente esemplificazione di come i sistemi aperti possono essere compresi in termini di gradienti di energia ed entropia, nel cui ambito emergono sistemi complessi che si adattano al mondo esterno attraverso la fruizione di feedback endogeni. Tali gradienti operano sinergicamente nell'ambito di sistemi più ampi resistendo alla degradazione attraverso la formazione di nuove strutture, che fanno intervenire meccanismi di rigenerazione operanti in modo simile ai processi autocatalitici.

In larga misura il progresso tecnologico procede attraverso la miniaturizzazione degli impianti che richiedono una minore quantità di materiali ed un minore impiego di energia per la loro gestione [9]. Viene così confermata la distinzione fra crescita, intesa come espansione per solo accrescimento in termini materiali ed energetici, e sviluppo in cui prevale l'aumento del livello organizzativo inclusivo degli indicatori del benessere. Nella nostra società sono necessari entrambi, ma con il passare del tempo la prima deve cedere il passo al secondo.

Nel quadro precedente è legittimo ritenere che non ci siano limiti allo sviluppo, ma tuttavia perché possa proseguire al ritmo attuale è necessario che:

- esista un accumulo o un avvicendamento adeguato di risorse, tale da garantire l'approvvigionamento energetico;
- esista la capacità di impedire che un troppo intenso impiego dell'energia, in particolare attraverso la combustione, provochi indesiderate evoluzioni ambientali.

"Fine del petrolio" recita uno slogan inteso a trasmettere la preoccupazione per l'esaurimento della più importante delle risorse. Con sgomento perché se ciò si verificasse l'attuale società dovrebbe fronteggiare una crisi drammatica. In realtà la scoperta di nuovi giacimenti non tende a diminuire, mentre sta prendendo piede la prospettiva di sfruttare su larga scala il metano di cui sono impregnate alcune rocce. Dovremmo quindi chiederci perché il pianeta sia così ricco di idrocarburi e quali ne siano le conseguenze sulle strategie energetiche. Infatti anche se la produzione di idrocarburi sembra assicurata per decine di anni la sfida viene trasferita sulla sostenibilità, intesa a:

- controllare il riscaldamento globale;
- diminuire, o minimizzare, la volatilità dell'approvvigionamento dell'energia stabilizzando il clima politico;
- agevolare la transizione dai combustibili fossili alle energie alternative.

Gli approcci per fronteggiare i precedenti problemi sono stati, e sono tuttora l'oggetto di dibattiti, prese di posizione politiche, ricerche e proposte tecnologiche che si protraggono da mezzo secolo, cercando di cogliere una possibile transizione verso una era post petrolifera mantenendo sostanzialmente le attuali condizioni di vita. Con risultati modesti come viene confermato dai conflitti fra i climatologi, unitamente al sostanziale fallimento del protocollo di Kyoto [10].

Una proposta radicale concerne la cattura dell'anidride carbonica prodotta nei processi di combustione e sua successiva sequestrazione negli oceani e nel sottosuolo terrestre. Nella sostanza si tratta di trasferire a livello geo-ingegneristico alcuni processi chimico-fisici la cui gestione in laboratorio appare praticabile. Incerto appare però il suo trasferimento su una scala compatibile con la quantità di anidride carbonica liberata attualmente nella produzione di energia.

Dopo anni d'indagine che hanno coinvolto una parte della comunità scientifica mondiale sono stati attivati 4 impianti con capacità di sequestrazione ammontanti a circa lo 0,1% della CO₂ emessa. Altri impianti sono in fase di sviluppo, ma le prospettive "sono incerte anche se la promessa è grande." (*Science*, settembre 2009). Più recentemente si riconosce che "tale processo permette di intaccare le emissioni globali, ma solo nell'ambito di un ampio programma di investimenti ed incentivi. La tecnologia è pronta, ma i costi elevati ne impediscono l'attivazione" (*Nature*, maggio 2014). Un percorso diverso concerne l'incentivazione delle fonti di energia alternative ai combustibili fossili, privilegiando la produzione diretta di energia elettrica. Le scelte devono risultare sicure, cosa da alcuni ritenuta non valida per la fonte nucleare, e facilmente accessibili, cosa solo in parte valida per le fonti solare ed eolica. Infatti un loro esteso impiego trova l'ostacolo della loro periodicità e stocasticità, associate alla mancanza di tecnologie in grado di immagazzinare quantità adeguate di energia elettrica. Attualmente l'ammontare di energia prodotta dalla fonte solare è inferiore allo 0,3% della quantità globale prodotta.

Le biomasse comprendono tutti quei materiali di origine vegetale che non hanno subito un processo di fossilizzazione e che possono essere utilizzati per la produzione di energia. Rientrano nelle fonti rinnovabili perché l'anidride carbonica emessa dalla loro combustione è la stessa che le piante hanno assorbito per svilupparsi. Fra i carburanti da loro ottenuti occupa una posizione di primo piano l'etanolo che può essere direttamente impiegato senza essenziali modifiche dei motori a combustione interna. Purtroppo però l'intensificazione dell'uso dei prodotti agricoli per produrli sta depauperando le risorse naturali. Secondo stime ragionevoli questa tendenza sarebbe responsabile dell'aumento del prezzo dei prodotti alimentari influendo in modo significativo sul loro mercato. In sostanza l'impatto ambientale dei biocarburanti è complesso e controverso per l'influenza che esercita sullo sfruttamento della terra e per il rischio di compromettere la filiera agricola. Sta però emergendo la sensazione che le strade sino ad ora adottate per l'impiego delle biomasse nel settore energetico costituiscano solo una fase interlocutoria verso approcci più innovativi ancora in fase di ricerca.

Per concludere è opportuno ricordare che Vaclav Smil, persona di grande competenza sui problemi energetici, in un articolo pubblicato su *American Scientist*, May 2011, afferma: “L’entità del passaggio dai combustibili fossili alle altre fonti implica una enorme richiesta di infrastrutture dovuta alla inerentemente bassa densità di potenza dei flussi energetici che vogliamo catturare” [11].

Quasi a confermare tali affermazioni l’*Economist*, (October 2013, *How to lose half a trillion euros*), ci informa che nel giugno del 2013 in Germania il prezzo dell’elettricità è diminuito grazie agli incentivi devoluti alle rinnovabili. Tuttavia, si è presto constatato che tale crescita nella produzione elettrica tramite la sorgente solare, il cui impiego è limitato alle ore diurne, compromette la stabilità della generazione globale perché mette a repentaglio l’impiego delle consuete, tecnologie. Un riequilibrio della situazione richiede un aggiornamento della rete il cui costo previsto ammonta a circa mezzo trilione di euro.

La minaccia incombente: il trasporto

Gran parte del petrolio viene impiegato nel trasporto con un aumento nel tempo da far ritenere che le emissioni raggiungeranno un livello così elevato per cui non sarà più possibile imporre un limite alla concentrazione della anidride carbonica presente nell’atmosfera [12]. Per ovviare a questo pericolo nel 1970 presso la General Motors è stato proposto di impiegare l’idrogeno quale combustibile pulito, essendo l’elemento più abbondante nell’universo e presente in grande quantità sulla terra nell’acqua. Dimenticando però che l’acqua non è una risorsa energetica perché si trova in equilibrio con l’ambiente. L’idrogeno può essere ottenuto mediante la reazione di *steam reforming* in cui un idrocarburo, quale il metano, viene fatto reagire con acqua, ottenendo idrogeno unitamente ad anidride carbonica. Alternativamente si ottiene per decomposizione dell’acqua per elettrolisi, ma il costo dell’energia elettrica impiegata è sicuramente più elevato di quello che ci può restituire la combustione dell’idrogeno. Per rendere accattivante la proposta si è insistito sui vantaggi dell’impiego di un ciclo integrato nel quale l’elettrolisi viene alimentata con l’energia elettrica ottenuta per via solare o eolica oppure l’anidride carbonica viene eliminata per sequestrazione.

Se escludiamo qualche applicazione sporadica dopo più di quarant’anni si può solo prendere

atto del fallimento di una proposta che ha goduto di un forte supporto mediatico, veicolato da alcuni economisti, quale Jeremy Rifkin [13].

Prospettive

La crisi ambientale ha fatto riaffiorare tecnologie che appartengono al passato, quali i mulini a vento, le biomasse, le celle a combustibile, le automobili elettriche e ibride. Nel prendere atto dei modesti risultati ottenuti, nasce purtroppo la sensazione che solo l’intervento di approcci profondamente innovativi possa contribuire ad affrontare con efficacia i problemi che si stanno prospettando senza dover imporre modifiche sociali e politiche difficilmente praticabili. Questo fatto ci pone di fronte ad un fondamentale problema riguardante lo sviluppo della società umana: quali sono i presupposti perché emergano nuove svolte tecnologiche, ed in quali settori? Da parte di alcuni si sostiene che la prospettiva che si verifichi a breve tempo una situazione simile a quella dell’era industriale appare improbabile, anche se la comunità scientifica è

È difficile fare previsioni, in particolare sul futuro, ma tuttavia se prendiamo ispirazione dal passato dobbiamo constatare che la presenza di un meccanismo di feedback dell’informazione con una velocità che aumenta esponenzialmente ha favorito lo sviluppo di nuove tecnologie. Una esemplificazione significativa si ottiene dalla legge di Moore-Kurzweil, sulla evoluzione delle capacità di calcolo in funzione del tempo, come illustrato nella Fig. 4.

Si può osservare che tale aumento non si riferisce al miglioramento di una specifica tecnologia, quella dei semiconduttori, ma parte dagli abachi passando attraverso i dispositivi elettromeccanici, i relè, i tubi a vuoto, i transistor per arrivare ai circuiti integrati. Che cosa riserbi il futuro non lo sappiamo, ma possiamo azzardarci a scommettere che la curva continuerà ad impennarsi.

I previsti progressi nel calcolo porteranno sicuramente significative ricadute anche nel settore energetico per quanto concerne una migliore gestione del trasporto con vantaggi non indifferenti nel consumo dei carburanti

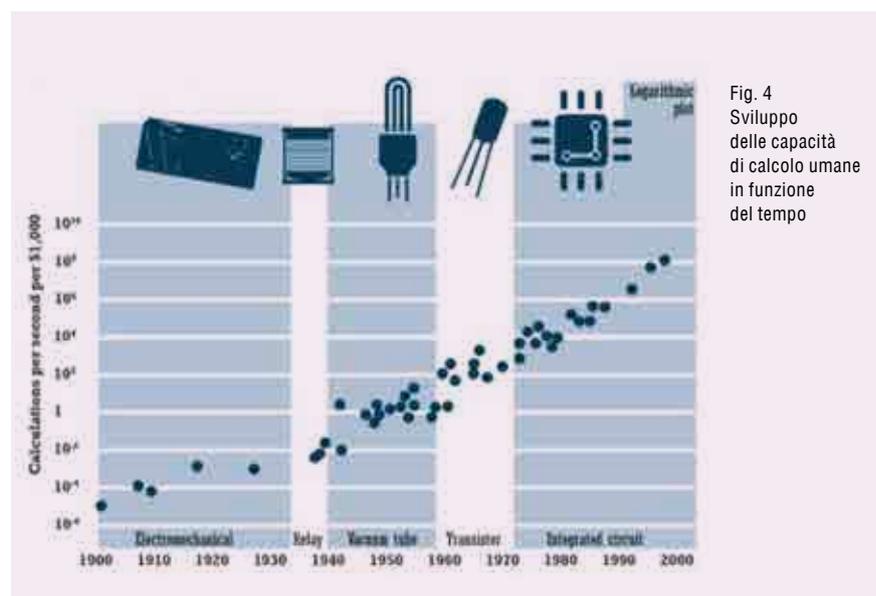


Fig. 4 Sviluppo delle capacità di calcolo umane in funzione del tempo

numerosa e fruisce globalmente di generosi finanziamenti. Da parte di altri si paventa lo sviluppo della tecnologia perché considerata responsabile dell’eccessivo consumo delle risorse naturali e del degrado ambientale sino a preconizzare l’avvento di autentiche catastrofi. Tanto da invocare una improbabile decrescita.

e quindi nella minor produzione della CO₂. Il rendimento teorico di un motore endotermico, valutato sulla base delle temperature in gioco, sfiora l’80%, mentre il rendimento reale è dell’ordine del 30%. In altri termini gran parte del combustibile che alimenta un motore a combustione interna contribuisce



alla produzione di calore che viene disperso. Esiste quindi un ampio margine operativo per migliorare la situazione, fruendo dell'incremento delle capacità di calcolo. Risulterà infatti possibile affrontare lo spinoso problema della valutazione della velocità di creazione di entropia che penalizza nei processi di combustione la resa dei motori, individuando così le condizioni per migliorarne progettazione e gestione. Una analisi ha evidenziato che l'obiettivo può essere raggiunto attraverso un grande investimento nella ricerca e quindi un aumento nel costo dei veicoli prodotti, creando quindi qualche resistenza da parte delle società produttrici di automobili. Si deve comunque tenere presente che questo approccio è quello che contempla i minori cambiamenti strutturali nel campo del trasporto ed è quindi più facilmente perseguibile a livello generale.

Poiché l'entropia è collegata con il livello di informazione di un sistema questo approccio risulta applicabile anche agli aspetti organizzativi ed economici. In particolare la sottostante struttura dei sistemi sociali può essere descritta mediante complessi *networks* di unità interagenti che ne contraddistinguono le caratteristiche topologiche, strutturali e dinamiche, evidenziando come la loro complessità sia comune alle attività intese alla gestione delle tecnologie che consentono di fronteggiare i problemi produttivi con razionalità.

I progressi in corso nell'ingegneria genetica sono ancora più rapidi e stupefacenti, come viene illustrato nella Fig. 5, e aprono interessanti prospettive in diversi settori. Ov-

viamente al primo posto si trova quello della salute, ma le potenzialità sono enormi anche nel riguardo di diversi aspetti della chimica e dei materiali, includendo la produzione di biocarburanti, con bilancio nullo di CO₂, in modo tale da non compromettere la produzione di cibo.

Ci si chiede allora se fruendo di questi risultati si possa raggiungere nell'economia quello stato stazionario, vagheggiato da Stuart Mill e riformulato successivamente da Daly. Riferendoci allo schema della Fig. 6 si osserva che per raggiungere tale obiettivo è necessario fare in modo che nel ciclo economico il flusso di exergia assorbito uguagli quello che viene impiegato dal sistema produttivo, tenendo ovviamente conto del fatale degrado energetico dovuto alla irreversibilità dei processi coinvolti.

Per conseguire l'obiettivo si devono elaborare tecnologie in virtù delle quali si riesca ad avvicinare il consumo dei combustibili fossili mediante processi che coinvolgono l'ingegneria genetica nella sintesi di nuovi combustibili. Questa affascinante prospettiva viene coltivata dalla biologia sintetica, impiegando quali catalizzatori batteri ingegnerizzati i cui circuiti metabolici vengono geneticamente modificati in modo da orientare la loro attività verso la produzione di biocarburanti [14]. Il programma è molto ambizioso e coinvolge diversi ricercatori. I lavori in corso ed i risultati sino ad ora ottenuti sono molto promettenti. Anche se si tratta di prospettive che non riguardano il futuro immediato giocheranno sicuramente un ruolo importante nelle prossime svolte tecnologiche.

Per concludere

Paul Krugman in un recente articolo sul *New York Times*, dal titolo: "Salvare il pianeta non costa niente" sostiene che gli scienziati non capiscono cosa significa crescita economica. Probabilmente ha ragione, anche perché se si giudica da come va il mondo sembra che non lo capiscano nemmeno gli economisti. Comunque non si può che essere d'accordo con la sua filosofia del "mai dire mai", purché si tenga opportunamente conto, come dicono gli scienziati, delle condizioni al contorno nel cui ambito possiamo operare.

Vaclav Smil, sostiene che la rinascita delle energie rinnovabili ha portato ad esagerate attese invece di valutazioni realistiche, perché la scala della transizione dai combustibili fossili è immensa. Tutto qui, si potrebbe dire. Se non si vuole appartenere alla schiera di coloro che invocano miracoli si deve cercare di definire quali siano i confini dell'immensità (se esistono) per operare nel modo più opportuno. Per renderci così conto che per non dover imporre modifiche sociali e politiche difficilmente praticabili si deve associare alle attività politiche un profondo impegno in settori di ricerca innovativi, accettando il rischio economico e tecnologico imposto dalla loro applicazione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.A. Kerr, *Science*, 2010, **329**, 780.
- [2] Mc Kenzie Funk, *Windfall*, Penguin, 2014.
- [3] P.E. Waggoner, J.H. Ausubel, *PNAS*, 2012, **99**, 7860.
- [4] P. Victor, *Managing Without Growth*, Edmond Edgar Publishing, 2008.

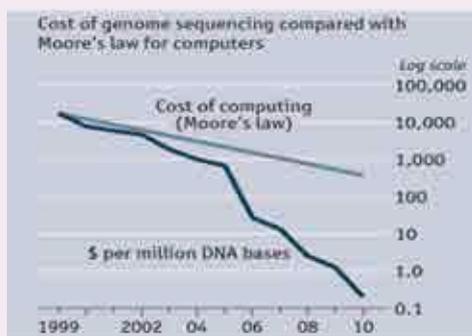


Fig. 5
La significativa diminuzione dei costi richiesti per la produzione del DNA mette in evidenza che la velocità del progresso nella biologia molecolare è nettamente superiore a quella in corso nel calcolo



Fig. 6
Ciclo economico stazionario

- [5] R. Adler, Happy Planet, *New Scientist*, 5 July 2014, 31.
- [6] A. Reine J. Foster, J. Potts, *Economical Complexity*, 2006, **3**, 354.
- [7] H. Daly, *Beyond Growth*, Beacon-Press, 1996.
- [8] A.P. Simpson, C.F. Edwards, *Energy*, 2011, **36**, 14442.
- [9] S. Carrà, *Chimica e Industria*, 2015, **97**(2), 50.
- [10] D. Helm, *Nature*, 2012, Nov. 29, **491**(7426), 663, doi: 10.1038/491663a.
- [11] V. Smil, *American Scientist*, 2011, **99**, 212.
- [12] A. Schafer, H.D. Jacoby, J.B. Heywood, I.A. Waitz, *American Scientist*, 2009, **97**, 476.
- [13] J. Rifkin, *Economia all'idrogeno*, Mondadori, 2013.
- [14] G. Stephanopoulos, *Metabolic Engineering*, Academic Press, 1998.

Desperately Looking for a Miracle: is it Possible to Save the Planet from an Announced Catastrophe?

Economic studies evidence the possibility to organize human activities so as to provide a reasonable general welfare, while ensuring environmental protection. All this taking advantage of the currently available technologies provided that radical structural changes concerning the human activities are imposed. Such an approach primarily involves the political, financial and economic systems. Actually for not imposing socio political changes hardly feasible, a deep commitment in the areas of innovative research is required by accepting the risk imposed by their economic and technological application.



Scoprite le nostre nuove soluzioni di protezione per il personale da laboratorio
+ Semplici + Sicure



Captair Smart
Cappe chimiche a filtrazione senza ricambio



Captair Smart
Armiati, ventilati e filtrazione senza ricambio



Halo
Sistema di filtrazione dell'aria



Halo Sense
Rilavatore di inquinamento per laboratorio



Sfruttate la miglior qualità di filtrazione



Una potente interfaccia di comunicazione tramite luce



Collegate i vostri apparecchi e seguite il loro funzionamento tramite cellulare, tablet o PC



L'evento verticale di riferimento

Tecnologie · Soluzioni applicate · Formazione

SAVE

Mostra Convegno delle Soluzioni e Applicazioni Verticali di Automazione, Strumentazione, Sensori.

Fiera di Verona
27-28 ottobre 2015

Sponsored by



Supported by



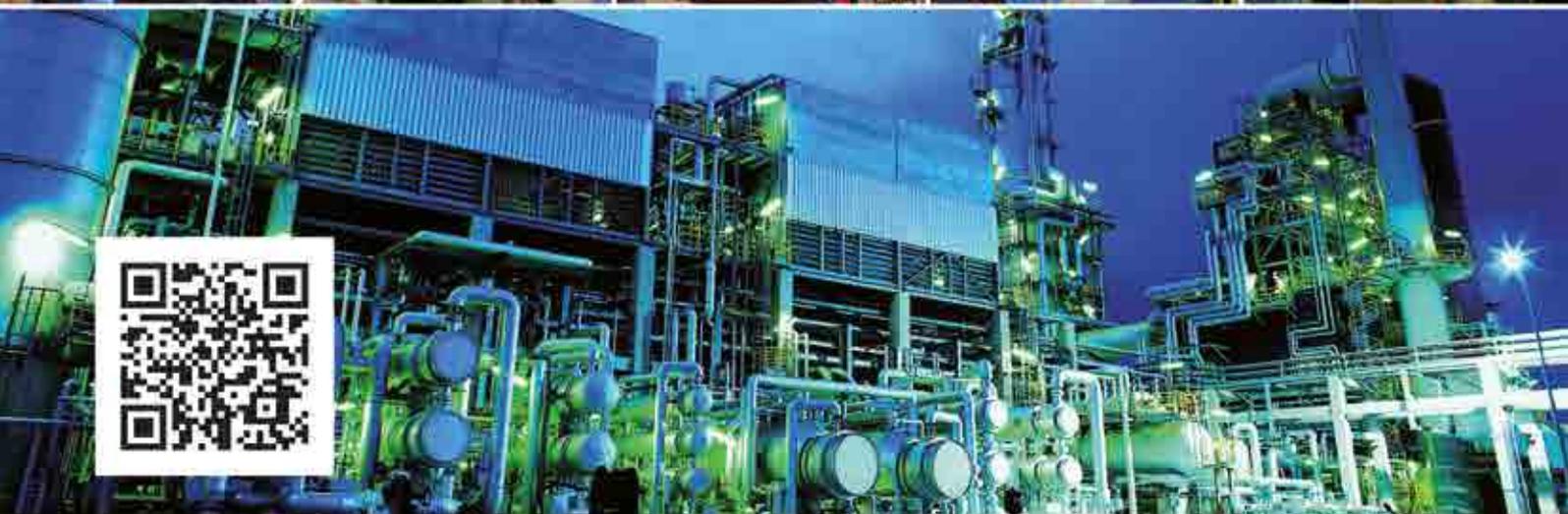
- ✓ Sistemi di controllo (DCS, PLC, PC industriali)
- ✓ Strumentazione industriale di misura e controllo
- ✓ Interfacciamento HMI
- ✓ Sensoristica
- ✓ Quadri e regolatori
- ✓ Software per l'industria
- ✓ SCADA, telecontrollo e reti tecnologiche
- ✓ Strumentazione da laboratorio
- ✓ Valvole e attuatori
- ✓ Efficienza energetica
- ✓ Motion control
- ✓ Fieldbus e comunicazione

Il miglior rapporto
qualità/prezzo

- Stand preallestiti
- Workshop tecnici
- Incontri verticali

Organizzato da

EIOiii



www.exposave.com

FATTORI NATURALI E ANTROPICI DEL RISCALDAMENTO GLOBALE

L'obiettivo di questa ricerca è la ricostruzione modellistica della serie storica dei dati di temperatura media della Terra, per il periodo 1880-2015, (fonte: http://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs_v3/). La ricostruzione è stata ottenuta mediante il calcolo della soluzione analitica di un modello paleo-climatico, come perturbazione di tre parametri che descrivono rispettivamente, la costante solare, la trasmittanza termica dell'atmosfera (effetto serra) e il fattore di attenuazione della luce solare (effetto aerosol nell'atmosfera). I risultati dell'investigazione sono una naturale conseguenza del fatto di possedere la soluzione analitica del modello paleo-climatico. La controversia riguardante la variabilità o meno della costante solare è un argomento dibattuto da oltre un secolo. In questo lavoro è stata accolta 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". La più macroscopica osservazione riguardante il suo effetto sull'andamento generale della temperatura calcolata è che essa è mediamente in aumento dal 1600 a oggi, ovvero, è in corso un fenomeno di riscaldamento medio globale ad opera dell'aumento medio secolare della costante solare. Secondo questa ricostruzione, dal minimo assoluto, in corrispondenza del minimo di Maunder (1645-1715) al massimo contemporaneo (1975-2005) l'aumento medio di temperatura della Terra è stato di circa +1,5 °C. Anche la controversia riguardante l'anidride carbonica è un problema aperto. In questo lavoro è stata accolta l'ipotesi che l'effetto serra è dovuto principalmente al vapor d'acqua atmosferico H₂O e, in via accessoria, ai gas serra CO₂ + CH₄ + O₃ + Il modello



paleo-climatico descrive l'effetto di questi componenti dell'atmosfera attraverso un parametro fisico intensivo: la trasmittanza termica. Essa rappresenta il flusso di calore in uscita, attraverso l'atmosfera, e, in questo senso, descrive l'effetto serra. Il legame esistente fra la variazione di concentrazione dei gas serra e la variazione di concentrazione del vapor d'acqua è stato ottenuto mediante il principio di conservazione della massa media atmosferica: di conseguenza, la concentrazione di background del vapor d'acqua varia con segno opposto alla variazione di concentrazione di background dei gas serra. Dalla definizione della trasmittanza si deduce, immediatamente, che all'aumentare della concentrazione dei soli gas serra, la trasmittanza diminuisce e attraverso la soluzione analitica del modello paleo-climatico si conclude che la temperatura aumenta, conformemente alle attese. Tuttavia, la contemporanea variazione della costante solare e dell'effetto serra non è sufficiente a riprodurre l'andamento osservato della temperatura media della Terra, anzi, permane e si amplia la distanza fra temperatura calcolata e temperatura osservata. È necessario invocare l'effetto di un ulteriore fenomeno, riconducibile alla variazione di attenuazione della luce solare provocata dagli aerosol atmosferici per ottenere la riconciliazione dei dati osservati con i dati calcolati. La costante

di tempo di sedimentazione degli aerosol, di circa 50 anni, implica che essi devono trovarsi ad alta quota, nella stratopausa o nella stratosfera, in modo da non essere soggetti alla variabilità degli eventi meteorologici.

L'effetto combinato della simultanea variazione secolare della costante solare, dell'effetto serra e degli aerosol stratosferici è tale da riprodurre completamente i dati osservati della temperatura media annuale della Terra. Possiamo descrivere il risultato in termini di anomalia della temperatura, per esempio, rispetto all'anno di riferimento 1975. La ricostruzione dell'anomalia di temperatura della Terra nel 2011 con il contributo dei tre fattori fornisce i seguenti risultati: la variazione della costante solare produce un contributo negativo di -0,13 °C mentre l'effetto serra contribuisce positivamente con +0,29 °C e l'effetto aerosol con +0,42 °C per una variazione positiva totale di +0,58 °C dell'anomalia.

L'articolo completo può essere reperito sul sito http://www.soc.chim.it/it/riviste/chimica_industria_online/rivista/2015/8

SALVATORE MAZZULLO

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

TURI.MAZZULLO@LIBERO.IT

REMTECH 2015

REMEDIATION TECHNOLOGIES

Bonifiche dei Siti Contaminati e Riqualficazione del Territorio



ORGANIZZAZIONE



SPONSORING



PAESINI



SEZIONI SPECIALI



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 |

THE ROLE OF THE CHEMICAL INDUSTRY IN THE DEVELOPMENT OF ROAD TECHNOLOGY

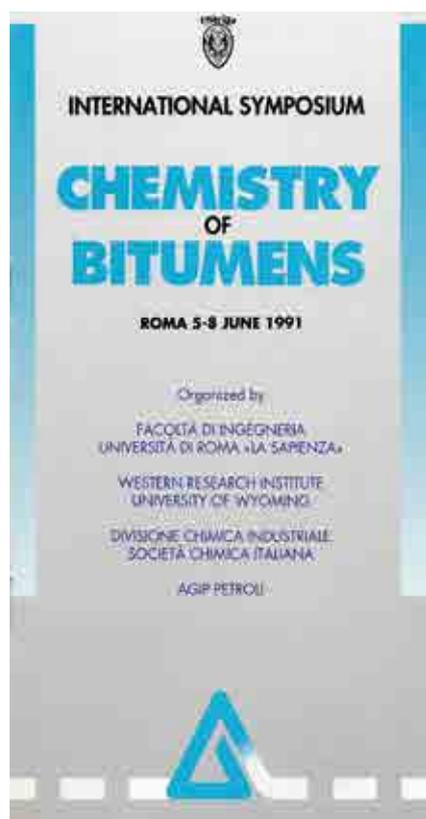


Fig. 1
The Symposium on Chemistry of Asphalt

DURING THE LAST FEW DECADES WE HAVE SEEN AN ACCELERATION IN THE INNOVATION OF ROAD TECHNIQUES. AN IMPORTANT ROLE IN THIS DEVELOPMENT WAS PLAYED BY CHEMISTRY AND THE CHEMICAL INDUSTRY. THE UNDERSTANDING OF BITUMEN CHEMISTRY HAS PERMITTED TO CHANGE AND IMPROVE BITUMEN STRUCTURE AND PERFORMANCE. THE INTRODUCTION OF BITUMEN EMULSIONS IS DUE TO A CHEMICAL APPROACH, BUT PROBABLY THE MOST EVIDENT CONTRIBUTION OF THE CHEMICAL INDUSTRY IS THE CREATION OF POLYMER MODIFIED BITUMEN; POLYMERIC MATERIALS ARE ALSO THE BINDER OF MOST COLORED PAVEMENTS. MORE RECENTLY, RECYCLING TECHNIQUES AND WARM ASPHALT MIXES HAVE BEEN INTRODUCED, MOSTLY BASED ON CHEMICAL ADDITIVES

In 1991 the first (and only) Symposium on the Chemistry of Asphalt was organized in Rome (Fig. 1). It was a success with a number of scientists from the USA in attendance, due to the recent conclusion of the SHRP program and the necessity to spread the information across Europe. Among them a Chinese gentleman: the famous T.F. Yen, inventor of the most important and famous model on bitumen constitution, based on the asphaltene dispersion in an oily phase [1] (Fig. 2). In spite of other models presented during the Symposium, with curious names such as *spaghetti and meat sauce* or the *swiss cheese model*, the Yen model is still the preferred model. Recent microscope analytical techniques such as the Scanning Electron Microscope (ESEM), confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM) and mostly

the Atomic Force Microscopy (AFM) have contributed to a deep insight into the bitumen structure and behavior (Fig. 3) and to the development of micromechanical models useful for the development of tailor-made chemical additives [2].

Since bitumen is a kind of *chemical soup*, obviously chemistry and the chemical industry have played an important role not only in its characterization, but also in developing technologies and additives for its use and improvement. Mostly in the last few decades we have seen an accelerated evolution in road technologies. Petroleum and Petrochemical Industries are involved in such processes, besides the fine-chemical Companies specialized in additive production. Let us review some of the chemical innovations related to road technology.

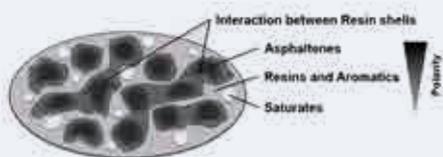


Fig. 2
Bitumen microstructure



Fig. 3
AFM analysis of bitumen showing micelles made of asphaltene core (bees) with a shell of highly polar resins

Changing the bitumen chemical structure

Probably one of the first interactions between chemistry and bitumen was the oxidation (air blowing) process created to upgrade soft residues or bitumens to products with superior viscoelastic properties. The main effect of air blowing is a dehydrogenation that converts some of the relatively low molecular weight *maltenes (resins and oils)* into *asphaltenes*. The result is an increase in the softening point and a lower temperature susceptibility, especially useful for waterproofing applications. The same result can be obtained by adding sulfur to a heated bitumen, with the evolution of H_2S (Fig. 4) [3]; in fact, the petroleum refining industry has long tried to add the byproduct sulfur to

road bitumen, without success. Two kinds of catalysts were mostly used to produce air blown bitumens: iron trichloride (mostly) and phosphorous pentoxide. The first one is the most effective [4], while P_2O_5 is not a true catalyst but influences the bitumen structure. In fact, it has been discovered that the addition of phosphoric and polyphosphoric acid induced into bitumen a shift from sol to a more gel-like structure, similar to that generated by air blowing, but with a minor influence on low temperature properties [5-7]; the $Tg\delta$ vs T plots provide useful information on bitumen colloidal state and on its viscoelastic behavior (Fig. 5) [8]. The chemical industry has since then provided a number of phosphorous additives that increase the ageing resistance

and other properties of bituminous binders. Moreover, the compatibility with polymers is greatly improved because the bitumen ability to blend with some polymers changes with its colloidal state [9].

The revolution of polymer modified bitumen

The major involvement of the chemical industry in road technology was driven by the introduction of polymer modified bitumen (PMB). The *marriage* of bitumen with polymers is not an easy one: different densities, different viscosities, no chemical affinity made the creation of a homogeneous stable mixture difficult [10].

The use of crumb rubber from worn-out tires can be considered a precursor of PMB in the U.S., with the indirect involvement of another chemical industry, the rubber and tire producers. Another precursor is surely the polypropylene (PP) petrochemical industry in Italy at the end of the fifties: the first isotactic-PP processes produced an appreciable amount of a waxy, low-molecular weight by-product (*atactic* PP), that was a waste material. Following a brilliant idea, it was mixed with bitumen (14-20% PP by weight) to produce waterproofing membranes, thus creating a flourishing business.

However, the development of the actual PMBs came together with the invention of porous asphalt (Fig. 6), that needed a superior, strong binder with elastomeric properties. The chemical industry proposed a number of

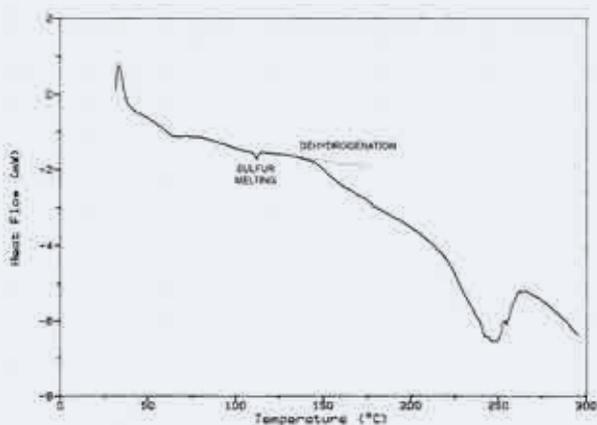


Fig. 4
DCS heating curve of bitumen plus 4% sulfur, in the presence of air: the bitumen dehydrogenation reaction (with H_2S evolution) starts after the melting of sulfur at about 145 °C

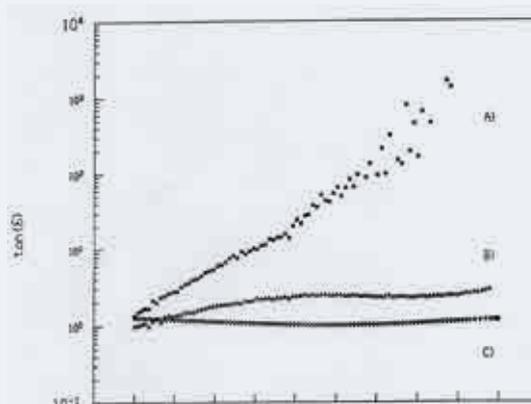


Fig. 5
Rheometric curves of a SR bitumen (A), and of the same bitumen blown (C) and treated with 3% $(HPO_3)_3$ (sample B). The curves of the oxidized and acid-treated bitumen are similar

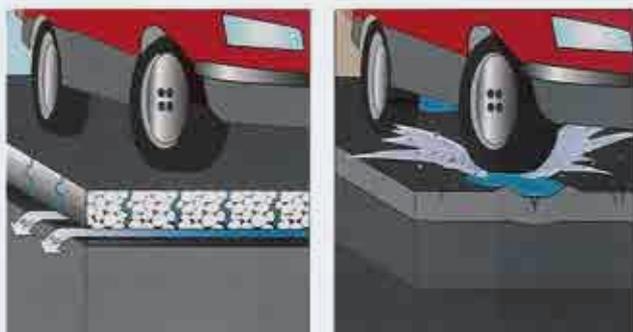


Fig. 6
Working principle of porous asphalt



Fig. 7
Small percentages of a suitable polymer create a polymeric continuous phase including the bitumen particles

polymers: EVA, EMA, SBR, SBS, SIS, EPDM [11]. The problem was the compatibility and stability of the mixture; an effective polymer had to be capable of creating a continuous phase, absorbing (incorporating) the bitumen particles (Fig. 7), also when used in small quantities (4-6%). SBS, a thermo-elastomeric polymer, has since then become the most popular, producing relatively stable mixtures. Polymeric systems crosslinking inside the bitumen structure have been also proposed. PMBs are today widely used in porous pavements (for water drainage and noise reduction) and also in high-modulus asphalt. The recent studies on *perpetual pavements* and on *thinlys* are frequently based on PMBs,

which are probably the most important innovation of the last century in asphalt pavement technology.

Polymers on the road

After about a hundred years of use, bitumen was tired of being considered a black material and tried to turn white by taking away the asphaltene skeleton, responsible for the black color. The result was a binder that was too weak; the only way to produce a colorless binder was, therefore, to ask the chemical industry for help again. In fact, actual colorless or brightly-colored *asphalt* is totally or almost totally made by using polymeric binders, having workability and behavior similar to

that of the bitumen (Fig. 8). The choice of a cheap synthetic material, competing with bitumen, is not an easy task and research is underway to solve the problem. The so-called hydrocarbon resins, a cheap tacky byproduct of the steam cracking process have been used with EVA; other polymeric systems are in use (e.g. acrylic polymers).

With the help of colored aggregates and of chemical additives, such as iron oxide, bitumen can still be used as a binder for dark-colored pavements (e.g. deep red and green). Moreover, the chemical industry produces a series of pigmented slurry surfaces in a range of colors; applied in very thin layers, they are suitable for pedestrian and



Fig. 8
A colored road



Fig. 9
The recycling process of the road pavement

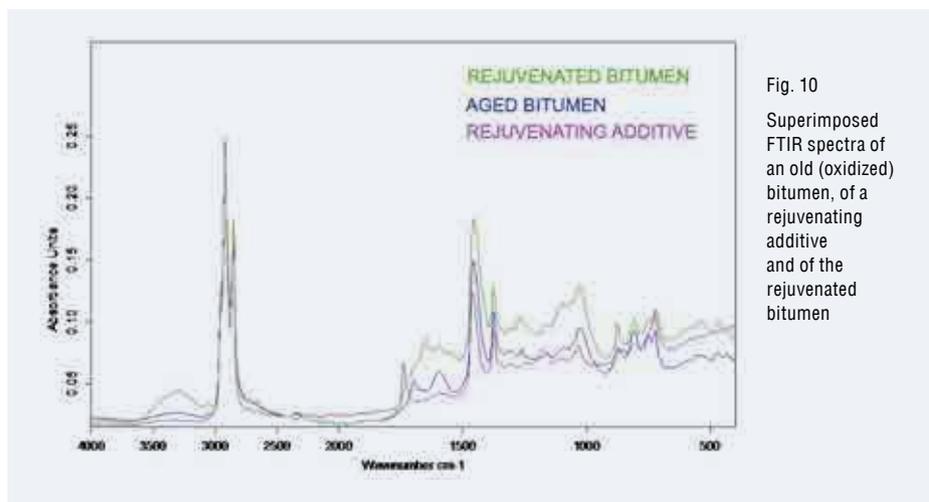


Fig. 10
Superimposed FTIR spectra of an old (oxidized) bitumen, of a rejuvenating additive and of the rejuvenated bitumen

lightly trafficked areas. Thermoplastic and thermosetting materials are used (acrylic, epoxy, polyurethane etc.) (Fig. 9).

Cold and warm techniques need chemistry

Oily and greasy substances are not water soluble; chemists found the way to finely disperse them into a stable oil-water system, that is emulsion: bitumen emulsions were thus created. The first patent by an English chemist (Alan Mackay) is dated 1922; however, bitumen emulsions became popular in the second half of the last century, especially after the first petroleum crisis (1973), with the development of the so called *cold road techniques* [12]; the use of emulsion greatly reduced fume emission and fuel consumption. In order to create an emulsion, besides a strong stirring action, it is essential to use a chemical called emulsifier, that helps to disperse the small bitumen droplets into the water phase. The emulsifier is the single most important constituent of any bitumen-in-water emulsion. The literature on emulsifiers is very large and many chemical industries produce them; the traditional types based on amines, quaternary ammonium compounds, amidoamines, alkoxyated amines (*cationic emulsions*) and fatty acids or sulphonate products (*anionic emulsions*) are now evolved to various formulations, many of them based on natural, non-toxic products. The use of bitumen emulsion as tack coat, adhesive, surface treatments, cold asphalt mixes, recycling agent, is well known. In a number of such applications the use of polymer modified emulsions is common, that is an upgrading of

the cold technology, following the wide use of PMBs in road works.

In the last two decades another approach was used to reduce fumes and energy in road making, with the introduction of the so-called *warm techniques*. Again the chemical industry played an important role proposing the use of special additives capable of lowering the viscosity of the binder and, therefore, the temperature of the traditional asphalt mix, from about 150-160 °C down to about 120 °C or less. Sasol waxes from the Fischer-Tropsch process (melting in the range 110-130 °C), are added to the bitumen to improve workability in that range. The addition of chemical zeolites lowers the paving temperature through another mechanism: the evolution of water vapor during heating, that acts as a foaming-fluidizing agent on the binder.

Adhesion agents

Typically, the adhesion of bitumen to aggregate is not a problem; however, in the presence of water, unexpected adhesion-related problems may occur. Hydrated lime (1-3% as part of the filler content), which reacts with the bitumen carboxylic acids, has traditionally been used as an anti-stripping agent. The electro-chemical balance forces the water away from the aggregate. Since then a number of chemical additives have been developed to improve adhesion, generally based on amines (especially fatty polyamines) and amine derivatives such as amides, etc.; the first papers of interest appeared in the forties, but the extended use of such additives started in the 1960's and 1970's of the last

century. It is believed that the amino groups are attracted to the aggregate surface, whilst the fatty groups remain in the bitumen; the interfacial tension is lowered. The percentage of additive varies generally between 0.3 and 0.6% on the binder.

It was probably the spreading of the anti-stripping products that prompted the development of a number of small and medium size industries specialized in their development and marketing, followed by the creation of other kinds of additives for asphalt mix and road works.

Asphalt recycling

Asphalt pavement recycling is now a common practice and can be carried out in situ or in a different way, by using hot, cold or warm techniques. The main mechanisms for the ageing of bitumen are oxidation, loss of volatiles, and molecular rearrangement; oxygen incorporation increases the polarity, allowing the formation of molecular associations. Polar aromatics and the higher molecular size fractions are converted to asphaltenes, and this hardens the bitumen. Therefore, aged bitumen contains excess asphaltenes and is depleted in polar components. The addition of fresh asphalt hot mix to re-establish aggregate gradation as well as to soften the old material, is not sufficient to restore the original characteristics of the bitumen.

Again, chemistry is helping with rejuvenating agents, largely consisting of lighter polar fractions capable of restoring the compositional balance of the recycled material. Generally, the addition of aromatics decreases the tendencies toward hardening. Commercial additives are proprietary and the composition is variable; traditionally they contain a dispersant-solvent base and a polar component, normally containing nitrogen groups, which also act as adhesion agents.

Owing to the complexity of the bitumen structure and to the small amount of added additive, it is not easy to detect any chemical reaction and formation of new chemical compounds, in spite of differences observed in FTIR spectra (Fig. 10). Without doubt, the additive interacts at an electronic and molecular level, by *disturbing* the molecular associations formed during ageing and creating new aggregations. Its action is more connected to the formation of secondary

links than to the creation of main links. The formations of molecular associations are the result of ageing and hardening: their total or partial elimination results in a *rejuvenated*, less viscous and more performing binder. New recycling practices have introduced PMB use and the application of warm techniques, so adding more *chemical value* to the recycling practice.

Chemistry for potholes

Over recent years, severe winter weather and lack of maintenance has caused significant damage to local road networks. This has manifested itself in a significant increase in the number of potholes. Potholes are one of the main local concerns, as they are highly visible defects, and the selection of the right treatment is potentially complex. The traditional cold mixes applied as a reactive maintenance are not effective; hot rolled asphalt is better, but not practical or economical to be quickly applied in many small sites.

Over the last years, the road sector has moved towards special mixtures that can be applied at room temperature and, sometimes, in wet conditions. They can contain RAP (recycled asphalt pavement) and special additives. The help is again given by chemistry, in the form of organic compositions or semi-polymeric additives capable of hardening and rapidly creating a solid and flexible mixture (e.g. polyurethane or silylated urethane prepolymers). Of course they are proprietary materials and the user does not know the exact composition, but only their performance, which is normally sensitive to an appropriate use and to laying conditions.



Anti-ice and poly-function additives

Chemicals, usually in the form of salts, are normally spread in winter on the roads to avoid ice formation. Now the chemical industry produces special additives to be added directly to the asphalt mix; they are, therefore, directly incorporated into the road pavement and delay ice formation. They are not necessarily based on inorganic salts; compounds such as urea, polyethylene glycol or other organic materials can be used. The increased demand for high performance and durable asphalt mixes has prompted the development of various additives and new mixes. Chemical-structural modification can be achieved by adding directly at the asphalt mixing plant poly-function materials capable of influencing more properties in the mix, such as modulus, adhesion, temperature, durability etc. They can contain polymers, fibers, waxes, anti-stripping agents etc. and can be tailor-made for a specific application.

Conclusions

Bitumen is a very complex material: chemistry and chemical industry have played an important role in its characterization and in developing technologies and additives for its use and upgrading. In the last few years we have seen an accelerated evolution in road techniques. Petroleum and Petrochemical industries are involved in such process, besides the Fine Chemical Companies specialized in additive production. Their contribution will probably become more important in the future.

REFERENCES

- [1] T.F. Yen, G.V. Chilingarian, *Asphalthenes and Asphalts*, 1994, Elsevier, New York.
- [2] B. Hofko *et al.*, How to understand field ageing of bitumen. Recent experimental and modeling efforts, 2014, Workshop on bitumen aging, TU Delft, September 2014.
- [3] P. De Filippis, C. Giavarini, M.L. Santarelli, *La Rivista dei Combustibili*, 1996, **50**(4), 148.
- [4] C. Giavarini, A. Tombolini, *La Rivista dei Combustibili*, 1982, **36**(3), 81.
- [5] P. De Filippis, C. Giavarini, M. Scarsella, *Fuel*, 1995, **74**(6), 836.
- [6] F. Bonemazzi, C. Giavarini, *J. Petroleum Science & Engineering*, 1999, **22**, 17.
- [7] C. Giavarini *et al.*, *Energy & Fuel*, 2000, **14**, 495.

- [8] E. Bertrand, S. Goosse, *Optimalisation de la sélection des bitumes*, Proc. Eurasphalt & Eurobitume Congr., Strasbourg, 1996, paper 5.098.
- [9] C. Giavarini *et al.*, *Fuel*, 1996, **75**(6), 681.
- [10] C. Giavarini, *Polymer-modified bitumen*, in T.F. Yen, G.V. Chilingarian "Asphalthenes and Asphalts", 1994, Elsevier, New York.
- [11] C. Giavarini *et al.*, *Transp. Research Records* n° 1535, Nat. Ac. Press, 1996, Washington.
- [12] *Bitumen Emulsions*, general information applications, Sferb, 1991, Paris.

Il ruolo dell'industria chimica nello sviluppo della tecnologia stradale

Durante le ultime decadi abbiamo assistito a un'accelerazione nell'innovazione delle tecnologie stradali. Un ruolo importante in questo sviluppo è dovuto alla chimica e all'industria chimica. La comprensione della chimica del bitume ha permesso di cambiare e migliorare la struttura e le prestazioni del bitume. Una vera rivoluzione è stata l'introduzione del bitume modificato con polimeri o addirittura la sua sostituzione con resine sintetiche. La chimica è poi entrata nei processi di riciclaggio, nelle tecnologie per ridurre le temperature e per migliorare l'adesione, ma anche per chiudere... le buche.

CARLO GIAVARINI

CARLO.GIAVARINI@UNIROMA1.IT



DA 80 ANNI
TENIAMO FEDE
ALLO STESSO
PRINCIPIO.
LA VITAMINA C.

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.

 **Cebion**[®] 
da 80 anni è vitamina C

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

CHIMICA, STEREOCHIMICA E FANTACHIMICA NEGLI SCRITTI DI PRIMO LEVI: OLTRE *IL SISTEMA PERIODICO.* PARTE 2: STEREOCHIMICA

LA STEREOCHIMICA INFLUENZÒ NOTEVOLMENTE GLI INTERESSI SIA SCIENTIFICI CHE LETTERARI DI LEVI, IL QUALE INIZIÒ AD APPASSIONARSI A QUESTO ARGOMENTO FIN DALLA TESI DI LAUREA CONCERNENTE L'INVERSIONE DI WALDEN. IL FENOMENO DELLA CHIRALITÀ, CON LE DUE IMMAGINI SPECULARI, FU PER IL CHIMICO UN CRUCIALE E MISTERIOSO EVENTO ALL'ORIGINE DELLA VITA E FORNISCE OGGI ANCHE UN'INTERESSANTE CHIAVE DI LETTURA DELL'OPERA DI TESTIMONIANZA DELLO SCRITTORE

Il lavoro svolto da Levi per adempiere gli obblighi dell'ultima fase del curriculum degli studi ebbe un profondo impatto sui suoi interessi scientifici e sui suoi scritti. A causa delle leggi razziali del 1938 il laureando Levi non avrebbe potuto svolgere una tesi sperimentale. Così, quando si rivolse al professore Giacomo Pontio (1870-1945), autorevole docente del corso di Laurea in Chimica dell'Università di Torino in quegli anni e ricercatore esperto nella chimica delle diossime (oltre cento lavori), ebbe un rifiuto netto. Il relatore scelto non era fascista, ma si sentì costretto a muoversi entro i limiti imposti dal regime. Al laureando fu quindi assegnata una tesi di laurea compilativa sull'argomento *L'inversione di Walden* [1] (Fig. 1). Questo tema, che ritorna spesso negli scavi della critica e nelle biografie di Levi, viene talvolta collegato alla "teoria dell'oscillatore doppio" o "dell'oscillazione doppia" [2, 3a] lasciando

perplesso il chimico di oggi, il quale non trova familiare la terminologia. L'inversione di Walden, che grazie al lavoro di numerosi ricercatori ha visto ormai chiarita la sua portata e delucidato il quadro meccanicistico, nel periodo della tesi appariva un processo più complesso. Iniziando il suo lavoro [1a] il laureando scrive: *Walden al quale il fenomeno parve "veramente inaudito" così si esprime: "Partendo da un dato composto, otticamente attivo, contenente un solo atomo di carbonio asimmetrico, e servendosi di vari reattivi, otticamente inattivi, è possibile ottenere a temperatura sufficientemente bassa, due diversi prodotti di sostituzione, otticamente entrambi attivi che sono fra di loro antipodi"*. Alla luce di questa premessa, i casi che lo studente prende in esame nella tesi sono costituiti da reazioni in cui vari substrati con opportuni reagenti possono dare due antipodi. Nel prosieguo del lavoro l'autore

concentra la sua attenzione sui modelli più semplici, ai quali applica una teoria proposta da Rördam [4]. Sulla base della teoria di riferimento, egli assume che, dato un composto avente un atomo di carbonio che porta i sostituenti *a, b, d, e* (*Cabde*), se si deve procedere ad una generica sostituzione del gruppo *e*, la prima fase consiste nell'allontanamento del gruppo coinvolto con formazione di "un radicale [*Cabd*]" che, per tutto il tempo durante il quale rimane libero, oscilla fra le due configurazioni antipode che possono creare il nuovo legame con un altro sostituito *f*, o dallo stesso lato da cui si è staccato *e* o da lato opposto, realizzandosi così rispettivamente o ritenzione o inversione di configurazione. Il decorso stereochimico dipenderà da vari fattori, quali il tempo che intercorre fra il distacco di *e* ed il subentrare di *f* ed il periodo di oscillazione del radicale. Usando uno schema quasi identico a quello riportato



da Levi nella tesi [2b] otteniamo quanto riportato nella Fig. 2.

Possiamo notare che non v'è indicazione di presenza di carica su alcun centro coinvolto nella reazione, né si ha indicazione di eterolisi o omolisi, in accordo con la visione di un meccanismo di validità generale, o che almeno spieghi il decorso stereochimico di uno spettro di reazioni molto ampio.

Levi, dopo aver discusso la teoria di Rördam, approfondisce la parte teorica alla luce degli studi di Giovanni Battista Bonino [5] (1899-1985), autorevole chimico fisico del novecento (Bologna, Genova), il quale ha elaborato il modello in termini quantomeccanici.

Da quanto riportato a proposito della tesi di laurea, è facile ora comprendere l'origine del termine "oscillazione doppia". Oggi l'inversione di Walden non è considerata di validità generale, ma viene riferita ad una delle più importanti reazioni della chimica organica, e più precisamente alla reazione di sostituzione nucleofila bimolecolare, etichettata SN2 da Hughes ed Ingold, i quali, all'University College di Londra, investigarono a fondo il processo e tutte le sue varianti sotto il profilo meccanicistico e stereochimico. È probabile che le scelte meccanicistiche di Levi abbiano subito l'influenza dell'interesse di Bonino sull'argomento. Infatti, nella tesi il laureando fa riferimento al lavoro che il famoso chimico fisico sta conducendo sul tema e che ancora non è stato pubblicato [1c]. Indipendentemente dagli aspetti meccanicistici e dalla loro collocazione rispetto agli altri studi che ormai fanno testo nel campo, al relatore ed al laureando va senza dubbio attribuito il grande



Fig. 1
Copertina della tesi di laurea di Levi

merito di aver affrontato un tema ampiamente sviluppato nei decenni successivi al periodo del loro impegno e che oggi costituisce uno dei capitoli della chimica organica di base [6]. Secondo la biografa Carole Angier [2], Levi sarebbe ritornato sulla sua tesi in un racconto basato sul tentativo di dimostrare sperimentalmente la validità del meccanismo proposto e della teoria ad esso associata, dalla quale nella tesi viene dedotta la possibilità di va-

riazione di decorso stereochimico al mutare delle dimensioni dei gruppi sostituenti posti sull'atomo di carbonio stereogenico. La biografa menziona un esperimento di Levi dall'esito infelice, che ricorda quello descritto ne *Il sistema periodico (Idrogeno)* [7a]. Il racconto riportato da Angier resta confuso per la cortina di incertezze che circonda *Il doppio legame*. È questo il titolo che Levi intendeva dare all'opera che idealmente voleva associare a *Il sistema periodico*. Egli lavorò al progetto in modo discontinuo senza portarlo mai a termine. L'impostazione prevista era di tipo epistolare, con lettere su temi chimici indirizzate ad una signora (da qui il possibile titolo alternativo *Chimica per signora*). Qualche capitolo circolò fra gli amici per un giudizio [8a]. Nel volume di Angier [2] ed in qualche suo articolo [9] sono presenti frequenti riferimenti a *Il doppio legame*. La ponderosa biografia, alla quale è stato dato lo stesso titolo dell'opera di Levi incompiuta e mai pubblicata, può risultare interessante e di gradevole lettura, ma è ritenuta controversa [3b, 10]. In essa, infatti, l'autrice talvolta vola sulle ali della fantasia. E ciò era apparso chiaro fin dalla pubblicazione dell'edizione originale del volume che avvenne contemporaneamente all'uscita della biografia di Levi scritta da Ian Thomson [11, 12] che, in confronto, si rivela "meno incline ad invenzioni" [3b]. A noi non resta altro che esprimere il rammarico per il fatto che *Il doppio legame* non sia stato portato a compimento e pubblicato.

Ritornando agli scritti di Levi, si può dire che egli mantenne viva e costante la sua passione per la stereochimica o, in generale, per i pro-

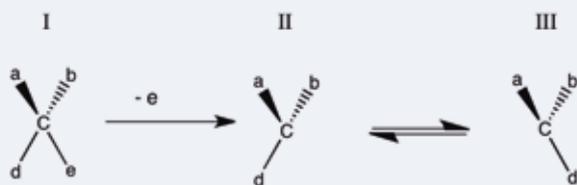


Fig. 2
Schema dell'oscillazione dell'intermedio

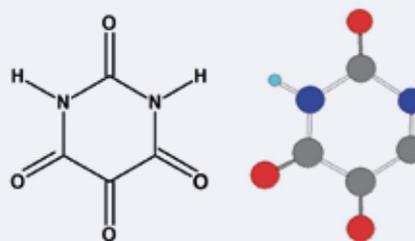


Fig. 3
Struttura dell'allossana



Fig. 4

blemi della simmetria. Questa sua inclinazione appare anche ne *Il sistema periodico (Azoto)* dove racconta che per motivi professionali si imbattè nell'allossana, di cui esalta la bellezza legata alla simmetria e, caso molto raro nei suoi scritti, ne riporta la formula. Scrive Levi [7b]: *È una struttura graziosa, non è vero? Fa pensare a qualcosa di solido, di stabile, di ben connesso. Infatti, accade anche in chimica, come in architettura, che gli edifici "belli", e cioè simmetrici e semplici, siano anche i più saldi: avviene insomma per le molecole come per le cupole delle cattedrali o per le arcate dei ponti* (Fig. 3).

L'attenzione costante verso i temi legati alla disposizione degli atomi nello spazio e relative implicazioni si manifesta in pieno anche nello scritto *L'asimmetria e la vita*, apparso nel numero di settembre 1984 di *Prometeo* e successivamente inserito anche in una raccolta di articoli e saggi [13] (Fig. 4).

È qui che Levi approfondisce con esemplare chiarezza il problema della chiralità in natura, osservandone ammirato la fondamentale importanza nel gioco della vita ed interrogandosi sull'origine. Il chimico-scrittore si spinge fino a dare suggerimenti che, a suo avviso, potrebbero aiutare a chiarire il fitto

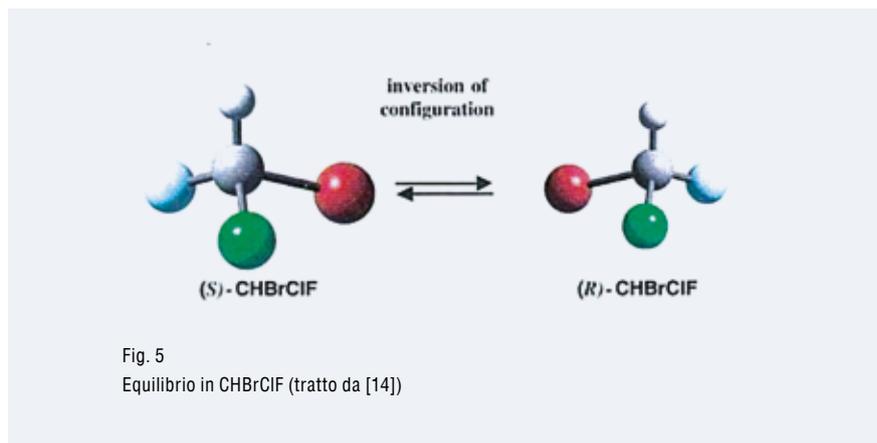


Fig. 5
Equilibrio in CHBrClF (tratto da [14])

mistero che ancora avvolge il fenomeno. Lo scritto *L'asimmetria e la vita* potrebbe (e, forse, dovrebbe) essere presentato e discusso in ogni corso di stereochimica integrandolo con aspetti che in tempi successivi ebbero un eccezionale sviluppo (ad esempio, sintesi enantioselettiva).

Nell'articolo, dopo un cenno sulla storia della stereochimica, vengono introdotti i concetti di chiralità e di configurazione, facendo uso della formula sterica generale di un amminoacido per l'esemplificazione. Introdotto così il fenomeno, Levi formula varie possibilità per la sua genesi, terminando la serie con l'ipotesi che lo fa risalire al mondo subatomico. A tal riguardo, egli ricorda il risultato della violazione della parità che nasce dall'intervento dell'interazione debole e che comporta uno squilibrio estremamente lieve a favore di uno dei due antipodi a svantaggio della piena equivalenza quantitativa della coppia. Giova qui ricordare che in anni più recenti sono stati condotti studi sperimentali e teorici [14] su una delle più semplici molecole chirali, il bromoclorofluorometano, (S) e (R)-CHBrClF. La costante d'equilibrio, spostato verso la forma (S), risulta essere eguale a 0,999999999999999316 (a 300 K) e l'eccesso enantiomerico, $(1-K)/(1+K)$, è $4,842 \times 10^{-15}$ (Fig. 5).

Concludendo sull'articolo di Levi, al termine egli richiama la sua tesi di laurea ed ancora una volta esprime la sua ammirazione verso "il problema bello e fertile" di cui taluni aspetti appaiono ai suoi occhi sconvolgenti, drammatici ed enigmatici. E l'aggettivazione certamente desta meraviglia nel lettore che conosce lo stile misurato e poco enfatico dell'autore.

La speciale attenzione dedicata da Levi alla chiralità non è certo sfuggita alla critica letteraria che in essa ha anche individuato una chiave di lettura dell'opera di testimonianza dello scrittore. Innanzitutto è Levi stesso, pensando anche a Macbeth, a fare riferimento [8b] al Lager come ad uno specchio deformante della situazione esterna, ad un mondo alla rovescia, dove *fair is foul and foul is fair; i professori lavorano di pala; gli assassini sono i capisquadra e negli ospedali si uccide*.

Fra la normalità esterna e l'orrore interno v'è specularità, sempre distorta perfino negli accadimenti di ogni giorno. Per chiarire l'idea, senza richiamare i profondi contrasti, a me sembrano di valenza anche superiore, sotto il profilo della chiarezza della visione offerta, le piccole cose: colpisce la musica della banda che ogni mattina e ogni sera accompagna gli internati, verso il lavoro o verso le baracche del lager, diffondendo allegre musicchette (che ai deportati sembrano però talvolta "infernali" [15a]), fra le quali molto spesso si sente *Rosamunda* [15b], un inno alla gioia di vivere, allora molto popolare; colpisce il camion con la pubblicità del brodo Knorr ("Beste Suppe Knorr Suppe" [8c]), che percorre una strada di campagna in prossimità del campo, dove l'internato consuma (talvolta costretto a lappare) un'improbabile brodaglia.

La chiave di lettura "stereochimica" risulta notevolmente consolidata dall'analisi di Marco Belpoliti [16], che ci propone una estrema ma efficace sintesi con l'ossimoro "simmetria non simmetrica", utilizzato quando ipotizza, con riferimento alla chiralità, che per Levi *non si tratti solo di un tema scientifico, ma che rinvii alla sua esperienza nel lager, a quel rappor-*



to tra razionalità e irrazionalità messo a dura prova dall'universo concentrazionario[...]). *Auschwitz è un mondo rovesciato enantiomorfo rispetto alla vita civile[...].*

Tutta l'opera di Levi, quella del testimone e quella del narratore, si iscrive sotto il segno di una simmetria non simmetrica, che cerca di rendere ragione con difficoltà, ma con grande intelligenza ed onestà, dell'evento sconvolgente, insieme drammatico ed enigmatico, che è stato Auschwitz.

Incidentalmente, va anche ricordato che, a prescindere dalla formazione stereochimica di Levi, la letteratura ci presenta vari esempi di mondi e persone riflesse in uno specchio con caratteristiche distorte. Ho già avuto modo di ricordare alcuni di questi esempi altrove [17]. Nel leggere l'analisi di Belpoliti si affacciano alla mente le parole scritte da Léon Bloy nella

alla rovescia abbia anche dei riferimenti negli scritti antologizzati ne *La ricerca delle radici* [19], opera che ho già avuto modo di presentare nel precedente articolo [20]. In effetti, il mito della realtà invertita appare più esplicito nel brano tratto da *I viaggi di Gulliver*, di Jonathan Swift [21], che narra del paese degli houyhnhnm (Fig. 6). Questi sono cavalli, di cui Levi così riassume le caratteristiche e le differenze rispetto al genere umano [19].

Sono savi, temperanti e generosi, non conoscono il furto, la violenza, la menzogna: anzi questi termini nella loro lingua non esistono, e per indicarli devono ricorrere a perifrasi. I loro servi sono gli yahoo: sono pigri, sporchi, bugiardi e vendicativi, ed hanno forma umana [...] Ancora una volta il processo di inversione rispetto al mondo normale è completo.

Il chimico-scrittore prosegue idealmente il

nel seguire a fondo il pensiero di Cairns-Smith. In effetti, la lettura diretta del volume pone continui interrogativi. La parte innovativa, caratterizzata da ardita fantasia, viene riportata dopo una lineare premessa costituita da elementi di chimica biorganica di base. In ogni caso, il macrodisegno che si evince è l'esistenza di vari tipi di argilla, che rivelano sorprendenti capacità di svolgere la funzione di piccoli laboratori chimici. Essi sono in grado di assimilare materiale dall'acqua dell'ambiente, crescere, suddividersi, riparare i loro guasti. Partendo da "geni cristallini", si arriva a particelle di argilla che, in analogia con acidi nucleici e proteine, possono assumere differenti tipologie di strutture con caratteristiche specifiche e in grado di essere trasferite alle particelle con cui vengono a contatto. Nelle prime fasi dell'evoluzione, si sarebbe così realizzata una vita inorganica, che sarebbe stata poi sostituita gradualmente da una vita organica sfruttando la capacità di estrarre carbonio ed azoto dall'atmosfera per "organicarli" con la cooperazione di specie catalitiche esistenti nel materiale argilloso. Avvolto da una impenetrabile nube rimane il mistero della "usurpazione" che è sfociata nella prevalenza della vita organica sull'inorganica. Forse, quest'ultima ha funzionato come sovrastruttura che l'evoluzione ha poi reso superflua privilegiando la prima.

Le idee di Cairns-Smith entusiasmano Levi tanto da suggerirgli la legittimità di accostarne l'importanza alle teorie proposte da ben altri nomi (Darwin, Newton), ove mai dovesse emergere un fondamento a loro favore. In fiduciosa attesa, egli già rimane affascinato dal solo pensiero che all'origine della vita ci possa essere la stessa argilla che Dio Padre usò per creare il primo uomo.

Da quando Levi scrisse l'articolo sull'ipotesi di Cairns-Smith sono passati circa trent'anni e la "teoria dell'argilla" trova ancora una dignitosa collocazione nelle teorie sull'origine della vita.

A conclusione di questa parte, anche per compensare lo sforzo necessario per seguire l'argilla nell'evoluzione, vorrei permettermi una breve digressione dalla chimica, pur rimanendo sempre entro il topos della simmetria. Al nostro chimico-scrittore piaceva tanto giocare anche con la simmetria delle parole ed era molto bravo nell'individuare palindromi (anilina) o, come riportato nel racconto *Calore vorticoso* [24], nel formulare frasi palindromi-

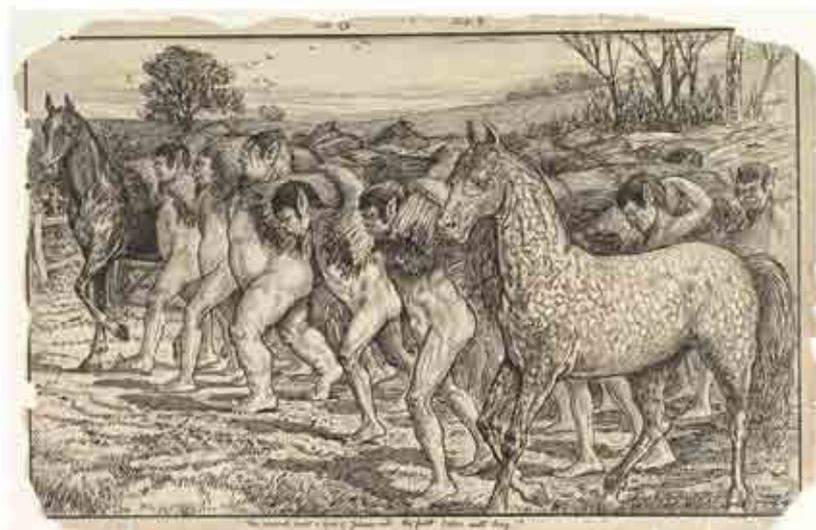


Fig. 6

Gli houyhnhnm guidano un branco di yahoo nel campo (L.J. Rhead, Metropolitan Museum of Art, New York)

sua opera *Le vieux de la montagne*, che colpiscono Borges tanto da indurlo ad inserirle nella sua *Antologia della letteratura fantastica* [18]: *Terrificante idea di Juana a proposito del testo Per Speculum in Aenigmatate; i piaceri di questo mondo sarebbero i tormenti dell'inferno, visti al rovescio in uno specchio.*

Avendo discusso in discreto dettaglio la visione (a)simmetrica dei fatti e dei sentimenti che si ravvisa nella produzione leviana, viene qui spontaneo interrogarsi se il topos del mondo

suo viaggio lungo l'affascinante e tortuosa strada che porta alla vita, di cui la chiralità è uno degli aspetti più enigmatici, con un articolo sul giornale *La Stampa*, raccolto anch'esso ne *L'asimmetria e la vita*.

L'articolo, intitolato *Argilla d'Adamo* [22], commenta con ammirazione e meraviglia il volume *Sette indizi sull'origine della vita* di A. Graham Cairns-Smith (docente di Chimica Organica presso l'Università di Glasgow) [23]. Levi ammette le difficoltà che si incontrano

che (che mutuando il linguaggio stereochimico potremmo chiamare “antipodiche”). Il suo capolavoro in questo esercizio è un rarissimo caso di palindromo bilingue:

In arts it is repose to life: è filo teso per siti strani.

Il nostro chimico-scrittore, così sobrio e riservato, pur di giocare, era capace di abbandonare il consueto castigato linguaggio, facendo ricorso a qualche termine triviale, che oggi però saremmo indotti a considerare “patrimonio” del linguaggio nazional-televisivo:

Ettore evitava le madame lavative e rotte

oppure

A Roma fottuta tutto fa mora

Il quadro esposto nel racconto suddetto, come ci si aspetta da Levi, non manca di pennellate chimiche inorganiche

O morbidi nëi pieni di bromo

o organiche

Eroina motore in Italia-Ai latini erotomani or è Congetturare sui possibili significati di un palindromo esalta il piacere del gioco [25].

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Levi, L'inversione di Walden, Tesi di Laurea in Chimica Pura, relatore prof. Giacomo Ponzio, Regia Università di Torino, 1941; (a) p. 3; (b) p. 33; (c) p. 36.
- [2] C. Angier, Il doppio legame. Vita di Primo Levi, traduzione di V. Ricci, Mondadori, Milano 2004, pp. 168-170.
- [3] E. Mattioda, Levi, Salerno, Roma, 2011; (a) cap. I, p. 19; (b) cap. II, p. 40.
- [4] H.N.K. Rördam, *J. Chem. Soc.*, 1928, 1282; 1928, 2447; 1930, 2017.
- [5] G.B. Bonino, *Gazz. Chim. Ital.*, 1931, **63**, 448.
- [6] Per un'adeguata trattazione della sostituzione nucleofila alifatica vedi M.B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure*, 6th Ed., John Wiley and Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2007, chap. 10, pp. 425-656.
- [7] P. Levi, Il sistema periodico, in P. Levi, *Opere (I)*, Einaudi, Torino, 1987; (a) p. 453; (b) p. 596.
- [8] G. Poli, G. Calcagno, Echi di una voce perduta. Incontri, interviste e conversazioni con Primo Levi, Mursia, Milano, 1992; (a) p. 338; (b) p. 37; (c) p. 178.
- [9] C. Angier, Le storie di Primo Levi: messaggi in bottiglia, in *Voci dal mondo per Primo Levi. In memoria, per la memoria*, a cura di L. Dei, Firenze University Press, Firenze, 2006, pp. 1-20.
- [10] A. De Meo, Primo Levi e la scienza come metafora, Rubbettino, Soveria Mannelli, 2011, p. 94.
- [11] I. Thomson, *Primo Levi: a life*, Henry Holt and Company, New York, 2003.
- [12] Varie recensioni sulle biografie di Angier e Thomson sono reperibili in rete; vedi ad esempio: www.clivejames.com/books/meaning/primolevi
- [13] P. Levi, L'asimmetria e la vita. Articoli e saggi 1955-1987, Einaudi, Torino, 2002.
- [14] A. Guijarro, M. Yus, *The origin of chirality in the molecules of life*, RSC Publishing, Cambridge, 2009, chap. 4, pp. 45-46.
- [15] P. Levi, Se questo è un uomo, in P. Levi, *Opere (I)*, cit. (a) p. 46; (b) p. 23.
- [16] M. Belpoliti, Prefazione, in P. Levi, *L'asimmetria e la vita. Articoli e saggi 1955-1987*, cit pp. I-XV.
- [17] F. Naso, *Chimica e Industria*, 2011, **93**, 106.
- [18] J.L. Borges, S. Ocampo, A. Bioy Casares, *Antologia della letteratura fantastica*, Einaudi, Torino 2007, p. 104.
- [19] P. Levi, *La ricerca delle radici*, Einaudi, Torino, 1997, pp. 65-70.
- [20] Parte 1: F. Naso, *Chimica e Industria WEB*, 2015, **97(7)**, luglio, DOI: 10.17374/CI.2015.97.7.1
- [21] In rif. 19 Levi cita: *Viaggi di Gulliver*, “prima versione e edizione italiana senza data né indicazione del traduttore e dell'editore, pp. 217-20 e 279-86”. I termini *houyhnhum* e *yahoo* sono usati in sostituzione di *houyhnhnm* e *yahoo*.
- [22] P. Levi, Argilla d'Adamo, in *L'asimmetria e la vita. Articoli e saggi 1955-1987*, cit., pp. 256-259.
- [23] A.G. Cairns-Smith, Sette indizi sull'origine della vita-Una *detective-story* scientifica, traduzione di P. Di Cori, S. Tozzi, Liguori, Napoli, 1986.
- [24] P. Levi, Calore vorticoso in *Storie Naturali*, raccolta P. Levi, Tutti i racconti, a cura di M. Belpoliti, Einaudi, 2005, pp. 683-684.
- [25] Su Levi giocatore vedi: S. Bartezzaghi, *Scrittori giocatori*, Einaudi, Torino 2004, cap. 2, pp. 21-76.

La parte 1 di questo lavoro è stata pubblicata su *La Chimica e l'Industria WEB* di luglio,
DOI: 10.17374/CI.2015.2.7.1

Chemistry, Stereochemistry and Chemistry Fiction in Primo Levi's Writings: Beyond *The Periodic Table*. Part 2: Stereochemistry

Stereochemistry had a great influence on both the scientific and the literary interests of Primo Levi, since when he wrote his degree thesis on the Walden inversion. The chemist considered the chirality phenomenon, coupled with the origin of chemical mirror images, as a crucial and enigmatic event that occurred at the beginning of life. The writer, upon giving a literary shape to his wish of bearing witness against nazism, has often used the couple “good and evil” in the same way of antipodal chemical structures. In the present article all the stereochemical features of Levi's work are connected and discussed.

FRANCESCO NASO

SYNCHIMIA SRL
SPIN OFF DELL'UNIVERSITÀ DI BARI
“ALDO MORO”

F.NASO@CHIMICA.UNIBA.IT



POWERING YOUR COMPANY

WWW.AGICOM.IT

La mecano-chimica: una lenta e lunga evoluzione dall'età della pietra ai giorni d'oggi

L'affascinante storia della mecano-chimica, mirabilmente descritta nella review di Takacs [L. Takacs, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 7649], trova le sue origini addirittura nella preistoria, già nell'età della pietra, dove l'uso di mortaio e pestello per la preparazione del cibo rappresentava a tutti gli effetti un processo caratterizzato da trasformazioni chimiche indotte da forze meccaniche. Nel corso dei secoli successivi, numerosi studiosi, intellettuali e filosofi si sono interessati all'attivazione meccanica di trasformazioni chimiche, sebbene ufficialmente il termine "mecano-chimica" fu introdotto per la prima volta dal premio Nobel Wilhelm Ostwald nel 1891, e solo nel 1984 Gerhard Heinicke propose la definizione, tutt'oggi accettata dalla IUPAC, di mecano-chimica: "that branch of chemistry concerned with chemical and physical changes of solids induced by the action of mechanical influence". Da allora in poi, la mecano-chimica ha visto un notevole sviluppo sia nella sintesi organica classica, che in aree di ricerca interdisciplinari tra la chimica organica ed inorganica, ad esempio nello studio di complessi organometallici e *metal-organic frameworks* (MOFs), e, più recentemente, anche nell'ambito delle nanotecnologie, come testimonia una recente review sullo sviluppo di nanomateriali avanzati mediante sintesi mecano-chimica [R. Luque, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 6698]. A questo proposito, un gruppo di Würzburg in Germania riporta un metodo mecano-chimico innovativo per la funzionalizzazione della superficie di microparticelle superparamagnetiche di magnetite in matrice di silice ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) con un complesso cristallino di zinco [F.A. Brede, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 8687]. La particolarità di questo metodo consiste proprio nella semplicità del processo con cui è stato preparato tale materiale composito. Il semplice mescolamento di ZnCl_2 e 1,2,4-*H*-triazolo con le particelle magnetiche in un mulino a sfere porta, mediante un processo a cascata, alla formazione *in situ* del complesso $[\text{ZnCl}_2(\text{TrH})_2]$ e la sua successiva cristallizzazione sulla superficie delle microparticelle. Il nuovo materiale così ottenuto, che mantiene inalterate le sue proprietà superparamagnetiche in seguito al trattamento mecano-chimico, rappresenta un potenziale sistema catalitico a base di parti-

celle metallo-organiche che può essere recuperato con l'impiego di un semplice magnete. Per concludere, segnaliamo un lavoro che affronta il problema della sintesi mecano-chimica su larga scala di complessi metallici e sistemi MOFs sfruttando la sintesi per estrusione in continuo, in assenza o in presenza di minime quantità di solvente [S.L. James, *Chem. Sci.*, 2015, **6**, 1645]. Operando con un estrusore a doppia vite (*ThermoFisher Process-11*) senza solvente o in presenza di piccole quantità di MeOH ad elevate temperature ($150\div 200\text{ }^\circ\text{C}$), è possibile ottenere due complessi a base di nichel, $\text{Ni}(\text{salen})$ e $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{PPh}_3)_2$, e tre MOFs commerciali, $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (BTC=acido 1,3,5-benzotriacico), $\text{Zn}(\text{2-metilimidazolato})_2$ e $\text{Al}(\text{fumarato})(\text{OH})$ con conversioni quantitative, elevata selettività ed alta velocità di produzione ($1\div 4\text{ kg/h}$). I sistemi MOFs così ottenuti, una volta attivati, presentano caratteristiche superficiali equivalenti a quelli dei materiali ottenuti mediante le convenzionali metodologie in soluzione. Questo studio dimostra che il processo di estrusione in continuo è in grado di riprodurre efficientemente e su più larga scala la sintesi mecano-chimica effettuata con un mulino a sfere mediante *batch process*.

Calcolo dell'energia libera di legame

In un progetto di *drug design*, la possibilità di prevedere l'affinità di legame per un potenziale *lead* o *hit* verso il corrispondente recettore offre grandissime potenzialità e vantaggi. Negli ultimi decenni, diversi metodi sono stati sviluppati a tale scopo grazie anche al potenziamento delle risorse computazionali ma, ad oggi, non esiste una tecnica, un approccio che possa soddisfare pienamente questa richiesta. Il calcolo dell'energia di legame, infatti, è soggetto a diverse sorgenti di errore riassumibili secondo Hansen [N. Hansen, *J. Chem. Theory Comput.*, 2014, **10**, 2632] in tre punti principali: il *force field* o il potenziale usati per stimare l'energia di legame, l'efficacia della tecnica di campionamento dell'interazione ligando-proteina e l'equazione usata per il calcolo dell'energia. Anche utilizzando metodi molto accurati e *time consuming* che si basano su simulazioni di dinamica molecolare, il calcolo dell'energia di legame può comunque essere poco accurato, scarsamente predittivo e dipendente dal caso specifico. Solitamente, in un progetto di *drug design*, i metodi rapidi come MM/PBSA (*molecular mechanics/Pois-*

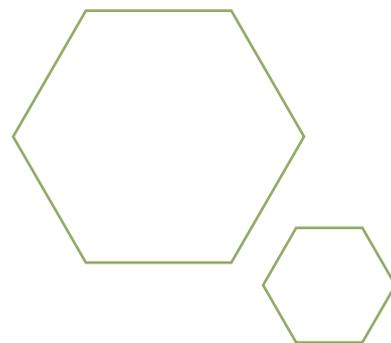
son-Boltzmann surface area) o il *docking*, detti anche *end-point* perché si basano solo sullo stato iniziale, composto e proteina non legati, e finale, complesso ligando-recettore, vengono utilizzati nella fase iniziale di screening virtuale mentre quelli più accurati ma dispendiosi in termini di tempo e risorse computazionali come FEP (*free-energy perturbation*) sono nella fase di ottimizzazione di un potenziale *lead*. In un recente lavoro [L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 2695], gli autori propongono un protocollo di calcolo basato su FEP, in cui oltre a sviluppare un *force field* ad hoc per ligandi 'druglike' (OPLS2.1) implementano un *workflow* automatico ottenendo un buon livello di predizione dell'energia libera di legame (entro 1 kcal/mol dal valore sperimentale) e migliore rispetto a MM/PBSA. Gli stessi autori (J.W. Kaus, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, disponibile on line) hanno applicato questo protocollo a composti con *multiple binding modes* separati da elevate barriere energetiche riuscendo ad identificare anche il *binding mode* più rilevante.

SILVIA CAUTERUCCIO - MONICA CIVERA

DIPARTIMENTO DI CHIMICA

SILVIA.CAUTERUCCIO@UNIMI.IT

MONICA.CIVERA@UNIMI.IT





In questo numero voglio parlarvi di *fragment-based drug discovery*, o *FBDD*, ma lo farò (dopo una breve introduzione) da un originale punto di vista, recentemente apparso in letteratura.

La FBDD è una tecnica che (soprattutto a livello di ricerca industriale) sta guadagnando "quote di mercato scientifico". Nel rimandarvi ad una recente *review* introduttiva sull'argomento [D.A. Erlanson, *Top. Curr. Chem.*, 2012, **317**, 1], ecco un breve riassunto: invece di effettuare delle campagne di *screening* su *target*/bersagli molecolari con collezioni di composti decorati (a peso molecolare fra 500 e 600 Dalton), si possono usare collezioni di frammenti, cioè piccole molecole a peso inferiore - anche di molto a volte - a 300 Dalton. Tali frammenti esercitano ridotte interazioni con un *target*, viste le piccole dimensioni; quindi, per misurare legami così deboli, servono metodi come l'NMR e la cristallografia. Parliamo di quest'ultima: se una proteina *target* è cristallizzabile, e se un frammento si lega ad essa, un cristallo dello stesso *target* contenente il frammento ci mostrerà come quest'ultimo si lega nel sito attivo, e ci permetterà di "decorare razionalmente" il frammento per introdurre gruppi che vadano ad interagire con altre parti del sito. Guardate in Fig. 1: a sinistra trovate un frammento **1** con poca (ma specifica!) attività sulla chinasi p38 α , che - attraverso ottimizzazione strutturale razionale guidata dalla cristallografia - conduce rapidamente alla molecola **2** estremamente potente, e ancora adatta per essere somministrata per via orale.

Trovate molti esempi di "decorazione" rapida ed efficiente in D.E. Scott *et al.*, *Biochemistry*, 2012, **51**, 4990: un frammento capace di legarsi ad un bersaglio spesso può essere convertito

in un *lead* potente in brevissimo tempo. Qui sta però la (legittima) domanda di un recentissimo lavoro [D. Kozakov *et al.*, *PNAS*, 2015, **112**, E2585]: siamo sicuri che l'FBDD sia in grado di operare in qualsiasi caso? Altresì detto, ogni frammento debolmente attivo può essere considerato come "bloccato" nel sito attivo del bersaglio, così che le decorazioni a seguire - razionalmente pensate a partire dal frammento "incardinato" - si traducano in un aumento di affinità? Altresì detto, non è che la debole interazione frammento-*target* può essere facilmente "spiazzata" da una decorazione che sposti il frammento decorato nel sito attivo, o addirittura ne destabilizzi il legame nel sito attivo?

A questa domanda già esistevano risposte contrastanti. Qualcuno rivendicava come la "decostruzione" di 18 *lead* strutturali in piccoli frammenti attraverso un processo graduale porti appunto ad un processo inverso all'FBDD ed a frammenti attivi che si legano al *target* nella stessa orientazione mantenuta dal *lead* "decorato" [P.J. Hajduk, *J. Med. Chem.*, 2006, **49**, 6972]. Altri mostravano l'inverso - 22 frammenti derivanti da 9 composti attivi non legano il proprio *target* nell'orientazione dei composti originali [S. Barelier *et al.*, *J. Med. Chem.*, 2010, **53**, 2577]. Come capire se un *target* è adatto all'FBDD, o se una collezione di frammenti lo è?

Il lavoro qui presentato identifica una (forse) ovvia, ma sicuramente interessante connessione tra frammenti che mantengono l'orientamento di un potente *lead* nel sito attivo e i cosiddetti *hot spot*. Questi ultimi sono zone di una proteina molto "sensibili": se mutate, portano ad un'inattivazione/perdita di funzionalità della stessa, e sono spesso responsabili delle interazioni fisio- e patologiche della stessa proteina con altre proteine. I ricercatori hanno

osservato che, se un frammento si lega in corrispondenza di un *hot spot* ($\geq 80\%$ di sovrapposizione fra un *hot spot* e l'orientazione con cui un frammento si lega ad una proteina), la successiva decorazione del frammento non altererà il modo di *binding* - determinato appunto dall'interazione con lo *hot spot*; se invece il frammento lega in zone meno rilevanti per l'intera proteina, oppure con una sovrapposizione inferiore rispetto allo *hot spot*, l'orientamento nel sito di legame dei composti di decorazione a partire dal frammento originario potrebbe variare molto, o addirittura potrebbe variare il sito di legame. Vi invito ad osservare le due strutture **3** e **4** (ed i frammenti **5** e **6-8** relativi) in Fig. 2: chi potrebbe a priori prevedere che la coppia **3-5** sia solida (mantenimento del *binding* osservato in **3** nel frammento **5**), mentre invece nessuno fra i frammenti **6-8** si lega in corrispondenza dello spazio occupato dalla simile porzione strutturale del *lead* **4**?

Quindi, effettuando uno screening di centinaia o migliaia di frammenti usando la cristallografia e l'NMR (sempre che si abbiano competenze e strumentazione adeguata a disposizione...), è consigliabile controllare se e quanto il *binding* osservato per ognuno dei frammenti "positivi" in prima battuta si sovrapponga con *hot spot* noti nella proteina: questo servirà a concentrarsi da subito su frammenti adatti all'ottimizzazione mirata ed efficiente.

PIERFAUSTO SENECI

DIPARTIMENTO DI CHIMICA
UNIVERSITÀ DI MILANO

PIERFAUSTO.SENECI@UNIMI.IT

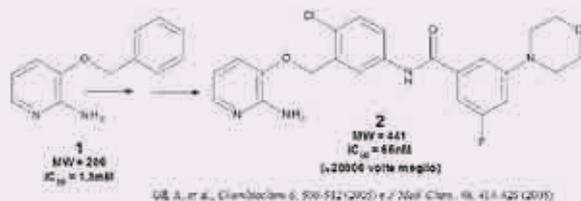


Fig. 1

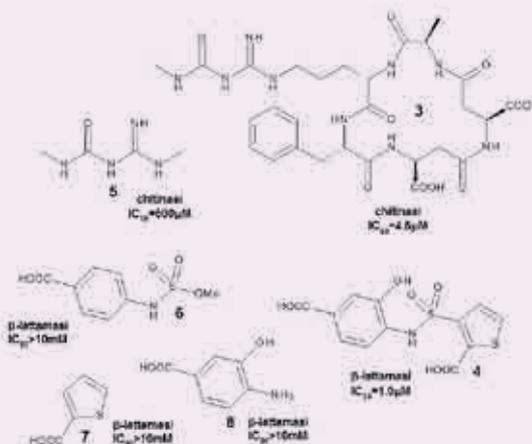


Fig. 2



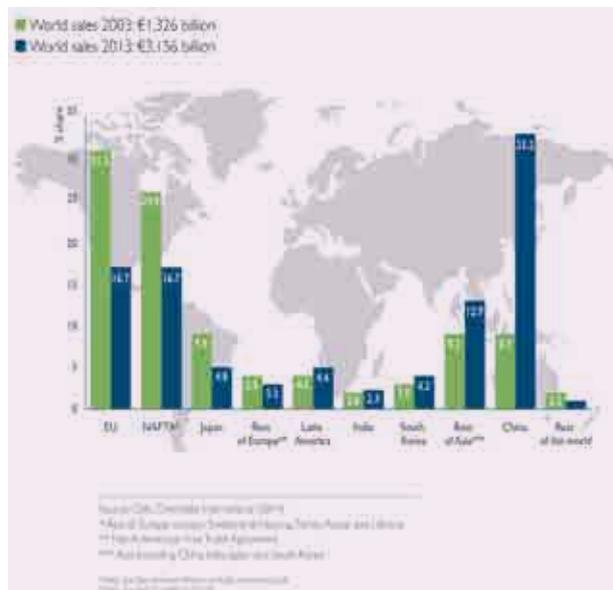
TTIP OR NOT TTIP?

Nell'ultimo numero di maggio 2015, *Nature*, la rivista scientifica più famosa del mondo, ha dedicato ben due articoli [1, 2] ad un argomento che forse nemmeno voi conoscete molto bene: TTIP, Transatlantic Trade and Investment Partnership, ossia *Accordo a due sul mercato e gli investimenti transatlantici*. Dice *Nature*, aprendo l'articolo: "The world two biggest economies are negotiating an accord"; ma questo non è proprio così vero. Negli ultimi 10 o 15 anni i rapporti di forza fra le grandi aree dell'economia mondiale sono cambiati. Prendiamo, per esempio, il settore che ci riguarda, la chimica. Secondo gli ultimi dati del Cefic, il Comitato Europeo dell'Industria Chimica, i rapporti di forza sono cambiati in modo terribile, dal 2003 al 2013 il settore è cresciuto e le aziende europee ed americane anche, ma non tanto quanto il mercato globale, come si vede dalla figura.

In pratica, nel settore chimico, in 10 anni la Cina da sola è diventata grande come USA+UE27. Una delle risposte strategiche che le grandi imprese, soprattutto americane ma anche europee, stanno cercando di sperimentare per contrastare lo strapotere Cindiano (Cindia = India + Cina), sono accordi commerciali con gli altri partner sia al di là dell'Atlantico che del Pacifico; infatti il TTIP è solo uno degli accordi in discussione, l'altro il TPP, riguarda appunto i Paesi del Pacifico eccetto Cindia. Quello che si profila come il tentativo di resistere alla crescita commerciale e industriale di Cindia presenta molti aspetti oscuri, soprattutto per il TTIP. Comunque il 22 maggio scorso il Senato americano ha approvato una legislazione che potrebbe accelerare la firma di entrambi gli accordi.

In Europa le forze politiche e i media sono all'oscuro dei contenuti dettagliati in discussione e questa strategia di demandare a degli esperti la parte di sviluppo dell'accordo è veramente una cosa insopportabile per le tradizioni democratiche di molti Paesi.

Gli articoli di *Nature* suonano l'allarme soprattutto per quanto riguarda gli aspetti tecnico-scientifici e il motivo è questo. Vincoli strettamente commerciali nel caso degli scambi fra EU ed USA sono molto limitati; diversa è la situazione di tipo normativo invece, ossia le differenti legislazioni che ciascuna delle due aree ha maturato a riguardo di merci come i



prodotti agricoli (gli USA accettano bene i prodotti OGM, l'Europa a 27 no) oppure la legislazione sui prodotti chimici: l'Europa a 27 ha iniziato la procedura REACH (Regulation (EC) 1907/2006) che porterà le grandi aziende a dover certificare che i loro prodotti siano innocui per l'ambiente e le persone; la cosa è un po' diversa negli USA dove vale il TSCA (Toxic Substances Control Act) i cui principi sono molto diversi (il TSCA non prevede e non prevederà alcuna registrazione obbligatoria per commercializzare un nuovo prodotto, cosa che invece è centrale per il REACH). Comunque un documento europeo rivela che sono in corso dei tentativi di armonizzare le reciproche legislazioni su almeno 4 aspetti: metodologie di asseveramento dei prodotti, etichettatura, collaborazione su nuovi problemi emergenti e scambio e protezione di informazioni [3]. In linea di principio accordi di tipo normativo sono benvenuti, ma quando si svolgono alla luce del sole, non quando si svolgono a porte chiuse e vengono svelati solo alla fine (se verranno svelati pienamente, la cosa non è chiara). La questione è che alcuni punti emersi, come il fatto che i grandi operatori potrebbero avere il diritto di citare per danni i governi che approvino legislazioni che mettono in dubbio i loro profitti (avete capito bene,

è già successo in almeno due casi nel passato nell'accordo NAFTA, relativo al solo continente americano) rendono il tutto kafkianamente tragico, potendo innescare una corsa al ribasso, in cui si smantellano le legislazioni più "pesanti", quelle che per esempio in Europa hanno reso più difficile la strada dell'industria chimica per le scelte unilaterali di politica climatica e ambientale come il CE-FIC lamenta [4]. La scienza, soprattutto, sarà certamente chiamata a dare i suoi pareri su molti punti o a giocare il

ruolo di ago della bilancia e questo chiama in causa in modo profondo anche il modo di fare scienza, di sviluppare metodi e procedure, di rivolgersi all'opinione pubblica, una cosa che non facciamo volentieri e che non sappiamo fare. Facciamo tutti più attenzione al TTIP; il TTIP non è iniziato per essere sospeso e in una forma o in un'altra ci obbliga, come scienziati, ad una maggiore presenza; le procedure in corso per il modo in cui si svolgono e per i principi che sottendono, di assoluta prevalenza dei profitti PRIVATI rispetto al bene pubblico, ci lasciano immaginare scenari orwelliani; in guardia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Trading places, *Nature*, 2015, **521**, 393.
- [2] Trade treaties centre on science, *Nature*, 2015, **521**, 401.
- [3] http://trade.ec.europa.eu/doclib/docs/2014/may/tradoc_152468.pdf
- [4] http://fr.zone-secure.net/13451/106811/publication/contents/templates/Cefic_F_and_F_2014-Full_report_Blanc_150dpi.pdf

CLAUDIO DELLA VOLPE

UNITN, SCI, ASPO-ITALIA

CLAUDIO.DELLAVOLPE@UNITN.IT

HUMAN HEALTH

ENVIRONMENTAL HEALTH

FAI LA DIFFERENZA PER IL NOSTRO AMBIENTE CAMPIONE DOPO CAMPIONE

11,38 – Shanghai, Cina

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

Nuovo Mixer 4320, con inverter integrato per consumi ridotti del 50%

Il design rivoluzionario del mixer Flygt 4320 accoppia un'idraulica ad alta efficienza e motori a magneti permanenti con un variatore di frequenza integrato nell'unità motore.

Il mixer Flygt 4320 offre:

- **Semplicità di installazione** perché il variatore di frequenza è integrato nel mixer sommergibile.
- **Regolazione semplice**, la velocità e la spinta vengono regolati con un piccolo pannello o controllati da remoto.
- **Motore efficiente** a magneti permanenti equivalente al livello Super Premium Efficiency IE4.
- **Elica a banana** ad alta efficienza idraulica a 2 o 3 pale diametri da 1,4 a 2,5 metri.
- **Soft start e soft stop.**
- **Diagnostica integrata** e rilevazione degli allarmi.

Mixer 4320 un'efficienza finora irraggiungibile.

Xylem Water Solutions Italia s.r.l.

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

xylem
Let's Solve Water