

anno I - N° 5 - SETTEMBRE/OTTOBRE 2017



La Chimica e Industria online

 Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

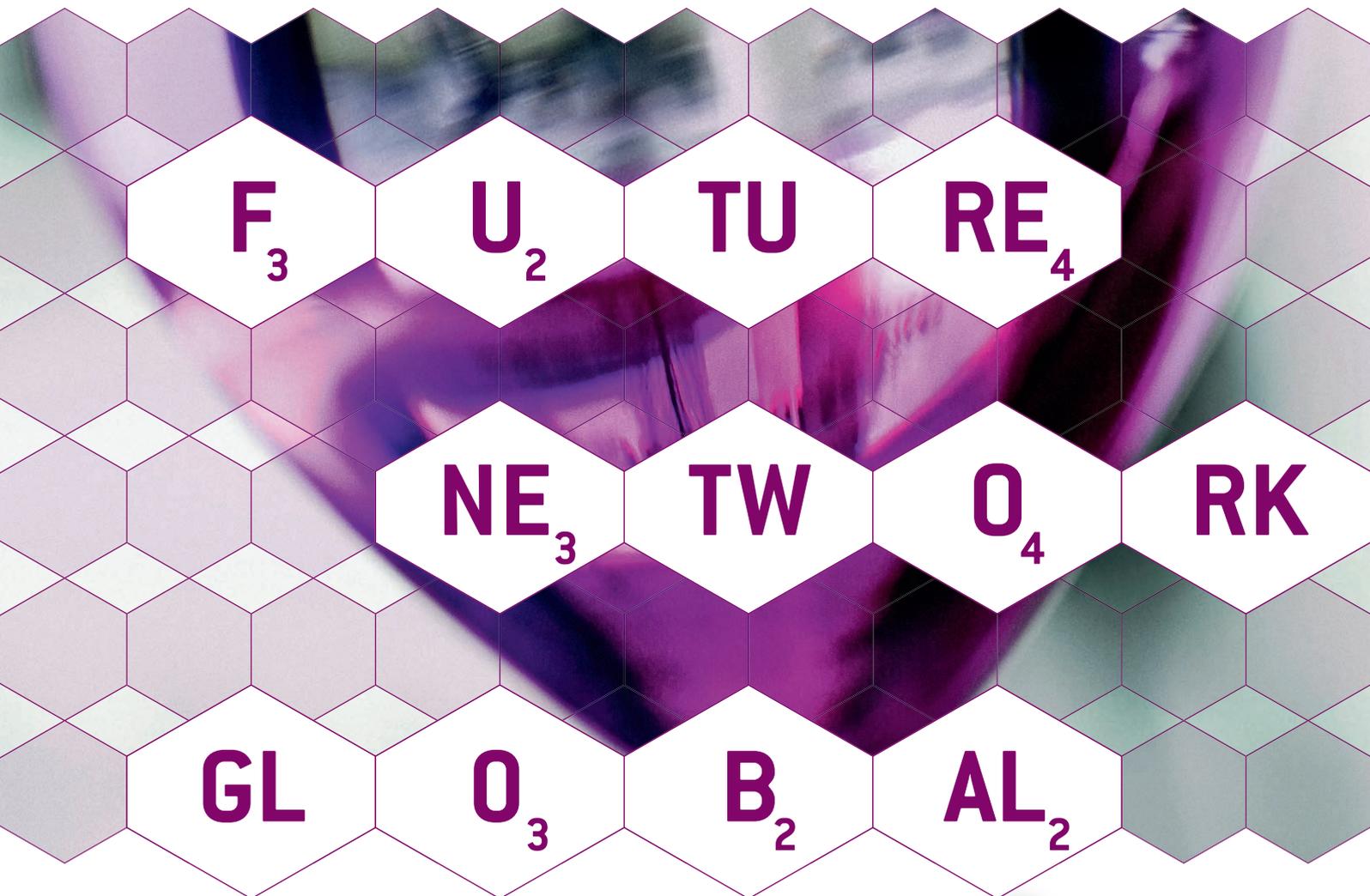


ISSN 2283-544X

In questo numero si parla di:
green chemistry, giovani e Società Chimica Italiana



Messe München
Connecting Global Competence



The World's No. 1

The largest laboratory trade fair in the world features the entire range of products and solutions for industry and research laboratories.

The first-rate scientific analytica conference, world premieres, the latest product developments, unique Live Labs, special shows, forums and Focus Days await you!

Contact: Monacofiere, Tel. +39 02 4070 8301, visitatori@monacofiere.com

SEE YOU IN
2018

April 10–13, 2018 | analytica exhibition
April 10–12, 2018 | analytica *conference*

26th International Trade Fair for Laboratory Technology,
Analysis, Biotechnology and analytica conference
www.analytica.de



analytica



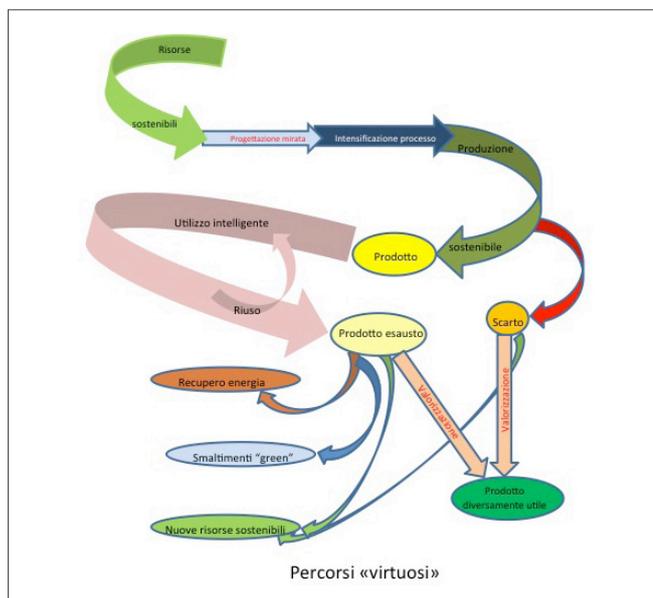
ORESTE PICCOLO
COORDINATORE DI GC-CS E CONSULENTE INDUSTRIALE
CONTACT@SCSOP.IT

RIFLESSIONI SULLA CHIMICA VERDE E SOSTENIBILE

Cosa è la chimica verde e sostenibile? Certo non è una nuova chimica, e forse neppure un nuovo modo di fare chimica. Direi che è un atteggiamento mentale nel fare chimica, cioè nello studiare la materia e le sue trasformazioni, ponendosi queste domande: quanto quello che sto facendo è sostenibile economicamente ed eticamente, rispettoso dell'ambiente e di chi ci vive, preoccupato dell'uso delle risorse e del loro depauperamento, in particolare con l'attenzione per le possibili difficoltà per le generazioni future... e cercando di darsi risposte coerenti e non di comodo. In effetti non è un modo di pensare totalmente nuovo, anche se viene sottolineato il problema derivante dalla diminuzione delle risorse disponibili e la preoccupazione per le future generazioni, essendo in gran parte già implicito in questo pensiero di A.W. von Hofmann (1884): *"In una industria chimica ideale non si parla di rifiuti ma solo di prodotti. Più una industria chimica reale utilizza efficacemente i suoi rifiuti, più si avvicina al suo ideale e maggiore è il suo profitto"*. È ben noto che l'aumento della domanda di beni di

consumo da una popolazione mondiale crescente sta impattando in modo sempre più preoccupante sulle risorse disponibili. Esse sono spesso derivanti da fonti non rinnovabili o sono localizzate in regioni del globo talvolta relativamente poco accessibili o il loro approvvigionamento risulta sempre più dispendioso economicamente e ambientalmente. Da qui una possibile e frequente risposta è l'utilizzo di fonti





rinnovabili e “bio”; tuttavia sarebbe corretto chiedersi quanto sostenibile, ecologicamente rispettoso ed eticamente corretto, sia l’uso di materie prime lontane dall’industria di trasformazione oppure biomasse che sottraggono terra coltivabile idonea per il nutrimento della popolazione (per non parlare poi dell’assurdo di usare biomasse già adatte al cibo). E chiedersi anche quanto i prodotti ottenuti in questo modo, alla fine del loro ciclo di utilizzo, siano realmente degradabili in materiale innocuo ed in tempi compatibili con la loro nuova riimmissione nell’ambiente (in caso contrario si avrebbe comunque un accumulo). I problemi quindi, se visti in una prospettiva a 360 gradi, possono essere molto più complessi e richiedere soluzioni non semplicistiche o “alla moda”. È chiaro che vivendo in un mondo reale e non ideale bisogna cercare le migliori soluzioni di compromesso, sforzandosi di produrre sempre meno scarti, grazie a tecnologie produttive più efficienti.

Un’altra risposta ai problemi di cui sopra, ed ora molto in voga, anche nel linguaggio di chi forse non sa esattamente cosa voglia dire, è l’auspicio di una “economia circolare”. Personalmente preferisco il termine “economia del riciclo”, in quanto la circolarità richiederebbe, a mio avviso, un utilizzo degli scarti all’interno dello stesso processo; in ogni caso si sta parlando di un’economia dove si valorizza lo scarto che va inteso come uno stato di essere momentaneo, in attesa di una sua rinascita in qualcosa d’altro che può essere utile. Ispirandosi e parafrasando

un noto pensiero di Lao-tzū, si dovrebbe dire che “ciò che lo scarto chiama fine del mondo, la chimica verde e sostenibile chiama farfalla”.

È opportuno quindi individuare non solo idonee biomasse da coltivazione agroforestale o di origine marina vicine all’industria di trasformazione, ma anche, e soprattutto, i loro scarti come pure i rifiuti della catena alimentare non più utilizzabili come cibo e le biomasse da depurazione civile ed industriale. Queste risorse rinnovabili possono formare gradualmente le basi delle future bioraffinerie producendo i medesimi mattoni primari oggi derivanti dalle raffinerie petrolifere o alternative materie di base e prodotti a più alto valore aggiunto. Analogamente scarti quali quelli derivanti da marmitte catalitiche esauste e dai contenitori metallici alla fine del loro utilizzo, i rifiuti elettronici, etc. possono essere considerati le nuove miniere da cui estrarre metalli.

Infine potenziare la raccolta e ridare nuova vita alla carta usata, ai materiali in vetro e in plastica sono sicuramente attività che, se gestite correttamente ed in modo sostenibile, permettono un minore consumo di risorse vergini. Localmente poi si possono individuare altre tipologie di scarto possibili che possono permettere di produrre nuovi materiali ecologicamente attraenti.

In questo numero, dedicato alla chimica verde e sostenibile, alcuni colleghi industriali ed accademici, hanno presentato interessanti contributi per valorizzare scarti, per utilizzare nel modo migliore processi produttivi, anche grazie a tecnologie e solventi innovativi, per sostituire prodotti pericolosi preservando l’efficacia di formulazioni di grande uso, per individuare nuove sostanze atte a preservare beni culturali, per ottenere metodi analitici efficienti e nello stesso tempo meno impattanti dal punto di vista occupazionale ed ambientale.

Ognuno nel proprio ambito lavorativo di ricerca e di produzione ha cercato di fare chimica con un atteggiamento mentale ispirato ai principi suesposti. La varietà di tematiche, analogamente a quanto succede normalmente nei *workshops*, che il Gruppo Interdivisionale di Green Chemistry-Chimica Sostenibile della Società Chimica Italiana organizza annualmente, fa sì che ciascuno possa trovare argomenti stimolanti, magari al di fuori dei suoi normali interessi, e spunti per migliorare anche l’approccio alla propria attività lavorativa.

QUANDO FINISCE IL SUV,
COMINCIA STELVIO.



ALFA ROMEO STELVIO

Val. Max. consumi ciclo combinato (l/100 km) 7. Emissioni CO₂ (g/km) 161.

La meccanica delle emozioni



Copertina: per gentile concessione PLASTICA ALFA, Caltagirone (CT)



EDITORIALE

- 3** RIFLESSIONI SULLA CHIMICA VERDE E SOSTENIBILE
Oreste Piccolo

CHIMICA & GREEN CHEMISTRY

- 9** TRATTAMENTI SOSTENIBILI PER LA PROTEZIONE E IL CONSOLIDAMENTO DI LEGNO E CARTA
Laura Bergamonti, Claudia Graiff, Clelia Isca, Giovanni Predieri, Pier Paolo Lottici, Rosa Di Maggio, Sabrina Palanti, Lara Maistrello, Matteo Montanari
- 18** L'EVOLUZIONE DELLA 'COLLA BIANCA'
Luigi Mora
- 24** IMMOBILIZZAZIONE DI STRUTTURE ORGANOCATALITICHE PRIVILEGIATE PER APPLICAZIONI IN PROCESSI BATCH E FLUSSO CONTINUO
Graziano Di Carmine, Olga Bortolini, Pier Paolo Giovannini, Alessandro Massi, Daniele Ragno
- 32** LA SIMBIOSI INDUSTRIALE COME STRUMENTO PER LA GREEN ECONOMY
Luciano Falqui, Josephine Pace
- 40** DEEP EUTECTIC SOLVENTS: LIQUIDI IONICI "GREEN" DI NUOVA GENERAZIONE
Elena Tommasi, Daniele Pirini, Chiara Samorì, Paola Galletti, Emilio Tagliavini, Silvia Tabasso, Giorgio Grillo, Giancarlo Cravotto

- 48** I SOTTOPRODOTTI DELLA LAVORAZIONE DELLA VISCIOLA COME POTENZIALI COADIUVANTI NEL TRATTAMENTO DELL'IPERGLICEMIA
Mariano Paliotta, Luna Centioni, Roberto Ciccorigli, Katya Carbone

- 52** CHIMICA ANALITICA AMBIENTALE PIÙ VERDE
Alessandro Sassolini, Elisa Colangeli, Maurizio Guidotti, Rossana Cintoli

- 60** PROCESSO SOSTENIBILE PER LA PRODUZIONE DI BIODIESEL DA OLI VEGETALI ESAUSTI
Carmelo Drago, Antonio Cammalleri, Nicola D'Antona, Rosa La Mattina, Valeria La Parola, Leonarda Francesca Liotta, Maria Luisa Testa, Giovanni Nicolosi

SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA

- 64** PERCHÉ CONTINUARE IL PERCORSO IN SCI AL TERMINE DELL'ESPERIENZA ACCADEMICA?
Federico Bella, Lorenzo Botta, Alessandro Buchicchio, Raffaele Cucciniello, Alessandro D'Urso, Alessandro Erba, Placido Franco, Elena Lenci, Gloria Mazzone, Alice Soldà, Samuele Staderini, Leonardo Triggiani

LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

- 67** LE BATTAGLIE DELLA CHIMICA
Claudio Della Volpe

DALLA LETTERATURA

- 70** a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera



48



52



64



67



http://www.soc.chim.it/riviste/chimica_industria/catalogo

DIRETTORE RESPONSABILE

Ferruccio Trifirò

REDAZIONE SCIENTIFICA

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

COMITATO DI REDAZIONE

Alessandro Abbotto, Nicola Cardellicchio, Martino Di Serio,
Daniele Donati, Matteo Guidotti, Oreste Piccolo, Anna Simonini,
Marco Taddia, Ferruccio Trifirò, Fiorenza Viani, Paolo Zanirato

COMITATO SCIENTIFICO

Angela Agostiano, Alberto Albinati, Vincenzo Barone,
Luigi Campanella, Sergio Carrà, Donatella Caruso,
Silvia Colombo, Gabriele Costantino, Gianluca Farinola,
Carla Isernia, Aldo Laganà, Francesco Paolucci, Italo Pasquon,
Francesco Luigi Pignataro, Raffaele Riccio, Adriana Saccone,
Elena Selli, Lucia Toniolo, Giovanni Villani



HANNO COLLABORATO

Silvia Cauteruccio, Monica Civera,
Claudio Della Volpe, Pierfausto Seneci

PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE

Sara Moscardini - info@hamletcommunication.com - Skype: hamlet262

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

Agicom Srl
Viale Caduti in Guerra, 28 - Castelnuovo di Porto (Roma)
Tel. +39 06 9078285, fax +39 06 9079256
agicom@agicom.it
Skype: agicom.advertising

EDITORE

PAS-SCI Srl
Roma

Reg. Tribunale di Milano n. 134 del 11/04/2017
ISSN 2283-544X



Mostra Convegno Tecnologie per il Petrolchimico

mct Petrolchimico

mct Petrolchimico viene ormai riconosciuto come l'evento di riferimento verticale per le tecnologie per l'industria petrolchimica. In una sola giornata si approfondiscono temi quali: strumentazione e controllo, sistemi di automazione, calore ed energia, laboratorio di analisi, trattamento acqua/aria/scarichi industriali, manutenzione degli impianti, controllo accessi, safety & security.

L'ingresso è gratuito per gli operatori preregistrati. Il programma prevede:

- ✓ tre convegni plenari in contemporanea
- ✓ una parte espositiva con più di cento aziende partecipanti
- ✓ workshop, seminari, corsi di formazione
- ✓ coffee-break e buffet offerti dagli sponsor
- ✓ in esclusiva gratuitamente tutti i contenuti in PDF

30 novembre 2017

Crowne Plaza Hotel - San Donato Milanese (MI)

In concomitanza con

mct
Cyber Security

Sponsored by

ABB

Group ATP
HVAC for heavy industry

SICK
Sensor Intelligence.

ENGINEERING
TOMORROW **Danfoss**

RITTAL

RONCARATI
SIPF

YOKOGAWA

Organizzato da

EIOM

Partner ufficiale

PLC Forum
www.plcforum.it



Registrazione
gratuita per
gli operatori
professionali



9

edizioni di successo



+1.000

operatori previsti



+130

aziende rappresentate



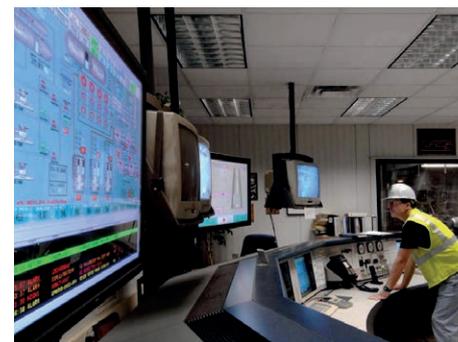
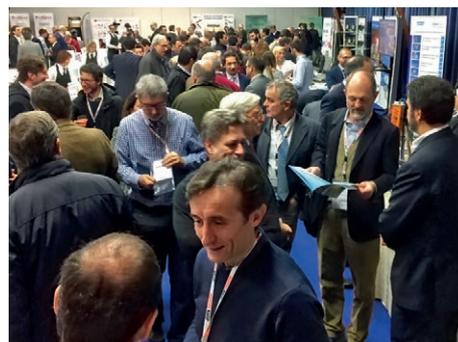
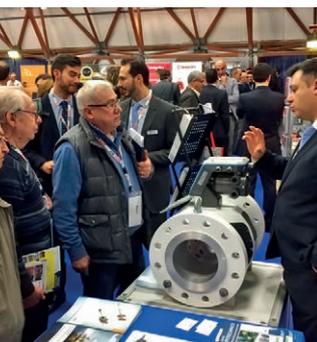
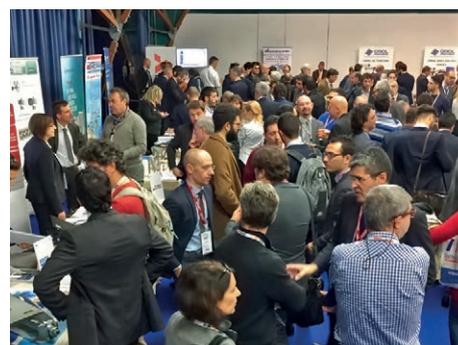
3

convegni plenari



+25

workshop



www.eiomfiere.it/mctpetrolchimico



LAURA BERGAMONTI^A, CLAUDIA GRAIFF^A, CLELIA ISCA^A, GIOVANNI PREDIERI^{A*},
PIER PAOLO LOTTICI^B, ROSA DI MAGGIO^C, SABRINA PALANTI^D, LARA MAISTRELLO^E,
MATTEO MONTANARI^F

^ADIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE, DELLA VITA E DELLA SOSTENIBILITÀ AMBIENTALE, UNIVERSITÀ DI PARMA

^BDIPARTIMENTO DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E INFORMATICHE, UNIVERSITÀ DI PARMA

^CDIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CIVILE, AMBIENTALE E MECCANICA, UNIVERSITÀ DI TRENTO

^DISTITUTO PER LA VALORIZZAZIONE DEL LEGNO E DELLE SPECIE ARBOREE, CNR-IVALSA, FIRENZE

^EDIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA VITA, UNIVERSITÀ DI MODENA E REGGIO EMILIA

^FBIORES LAB, BOLOGNA

GIOVANNI.PREDIERI@UNIPR.IT

TRATTAMENTI SOSTENIBILI PER LA PROTEZIONE E IL CONSOLIDAMENTO DI LEGNO E CARTA

Nuove poliammidoammine (PAA) funzionalizzate sono state sviluppate per la protezione sostenibile di legno e carta. Esse sono polimeri ecocompatibili, biocompatibili, dotati di un ampio spettro di azione protettiva e attivi a bassa concentrazione. Le PAA sono veicolabili omogeneamente con mezzi acquosi all'interno dei manufatti lignocellulosici dove esercitano soprattutto le azioni deacidificante e biostatica contro batteri, funghi, muffe e insetti. Nel caso di antichi manoscritti possono fissare l'inchiostro ferro-gallico formando complessi insolubili di ferro.



Questo articolo si propone come un *account*, un resoconto dell'attività svolta nell'ultimo quinquennio dal gruppo di ricerca del prof. Predieri nel Dipartimento SCVSA UniPR (Dipartimento di Chimica, fino al 2016) e tesa a sviluppare materiali so-

stenibili per la conservazione (restauro sostenibile [1]) di manufatti ligno-cellulosici. I risultati ottenuti sono il frutto della stretta collaborazione con i gruppi del prof. P.P. Lottici (spettroscopie vibrazionali), della prof.ssa R. Di Maggio (test fisico-meccanici e spettroscopia MAS NMR), della dr.ssa S. Palanti (impregnazioni, procedure di dilavamento accelerato, test per la valutazione della resistenza ai funghi), della dr.ssa L. Maistrello (test di resistenza alle termiti) e del dr. M. Montanari (test di resistenza alle muffe). La prima parte di questo lavoro è dedicata alle proprietà del legno e della carta con focalizzazione

sulla loro struttura intima e sui metodi correntemente utilizzati per la loro conservazione. La seconda parte riguarda le poliammidoammine lineari (PAA), variamente funzionalizzate, di cui sono illustrate in modo essenziale le sintesi, le caratterizzazioni e le

applicazioni come materiali sostenibili. Infine, gli sviluppi futuri riguardano l'utilizzo di nanocellulosa cristallina (CNC), ottenuta col metodo dell'idrolisi acida controllata della cellulosa.

I trattamenti sostenibili adottati per legno e carta sono prevalentemente indirizzati all'ambito dei beni culturali, ma riguardano, nel caso del legno, anche il suo utilizzo in architettura. Per *sostenibilità* dei trattamenti di natura chimica s'intende soprattutto l'utilizzo di materiali stabili, di solventi poco volatili (quali i sistemi acquosi), di specie non rischiose per la salute degli operatori e naturalmente eco-compatibili, cioè non pericolose nel caso di rilascio nell'ambiente. Infatti l'immenso patrimonio culturale italiano è costituito da un numero incalcolabile di beni, che richiedono una continua opera di conservazione e restauro. Il contatto diretto in ambienti diversi con *polimateriali* di differente grado di conservazione sottopone l'operatore addetto alla tutela del bene a rischi multipli: chimici, fisici e microbiologici. Sono poi auspicabili trattamenti che impieghino fonti rinnovabili e processi di sintesi puliti in sistemi acquosi [2].

Materiali ligno-cellulosici

Legno

Il legno è un materiale organico ricavabile da Gimnosperme e Angiosperme [3]. Esso può essere esaminato a differenti livelli:

- i. macroscopico, legato alla morfologia del fusto d'albero;
- ii. microscopico, se l'analisi interessa la struttura cellulare;
- iii. chimico e ultracellulare, se lo studio è a livello submicroscopico e riguarda la composizione chimica.

Considerando il terzo livello, i principali costituenti del legno, presenti nelle pareti cellulari in percentuali superiori al 90%, sono macromolecole organiche: cellulosa (40-50%), emicellulosa (15-35%) e lignina (20-35%). Le prime due sono polisaccaridi, mentre l'ultima è un composto aromatico. In aggiunta, possono essere presenti composti organici (2-4,5%) e inorganici (0,2-0,6%) a basso peso molecolare, quali gomme, pectine, proteine, amidi, terpeni, fenoli, alcoli, acidi organici, monosaccaridi e disaccaridi.

La cellulosa è la maggiore componente della parete cellulare ed è presente in fibre ordinate. Essa è co-

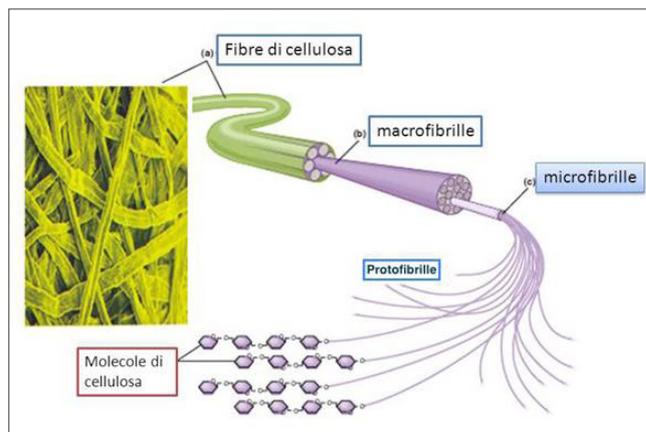


Fig. 1 - Organizzazione gerarchica della struttura della cellulosa: dalla molecole di polisaccaride alle fibre

stituita da sequenze lineari di cellobiosio ottenuto dalla condensazione tra due molecole di glucosio. Le molecole di cellulosa si aggregano quindi tra loro per formare microfibrille (possono contenere da circa 30, nelle alghe, fino a 200 catene con diametri da 5 a 15 nm) e l'aggregazione procede fino a formare le fibre, come mostrato nella Fig. 1. Le emicellulose, presenti all'esterno delle microfibrille, sono invece polisaccaridi eterogenei non lineari formati prevalentemente da glucosio, mannosio e da catene laterali di arabinosio e xilosio. Infine, la lignina impartisce rigidità al legno ed è generalmente resistente all'idrolisi causata da acidi. All'interno della parete cellulare forma un reticolo tridimensionale che si lega alla parte polisaccaridica. La lignina è costituita per la maggior parte da tre alcoli cinnamici: coniferilico, cumarilico e sinapilico. Questi tre

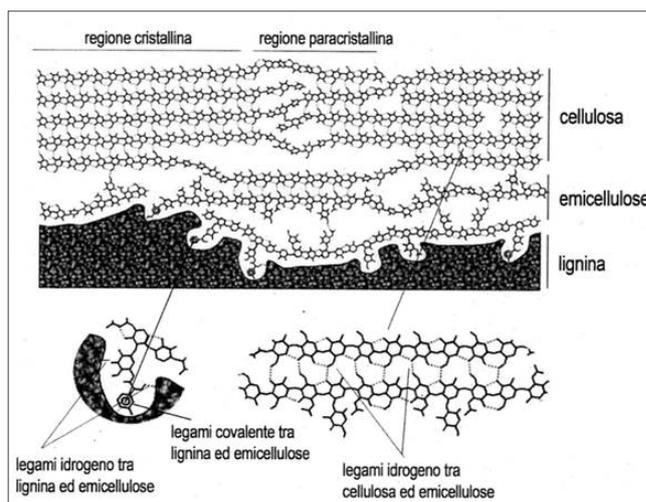


Fig. 2 - Modello schematico di interazione fra i tre polimeri principali costituenti del legno (riprodotto da ref. 4)



monomeri reagiscono in modo casuale tra loro e formano polimeri tridimensionali. La lignina si unisce a cellulosa ed emicellulosa tramite legami covalenti con quest'ultima, mentre cellulosa ed emicellulose sembra interagiscano esclusivamente con legami a idrogeno. Secondo il modello strutturale che ne deriva (Fig. 2) le emicellulose vengono a costituire una zona di transizione spiccatamente amorfa fra cellulosa e lignina. Sotto l'azione di agenti chimici o di stimoli fisico-meccanici, questa zona mostra una forte reattività ed è quella che regola la diffusione delle sostanze polari nel legno (e.g. acqua, colle), il suo comportamento igrometrico e quello viscoelastico [4].

La crescente sensibilità nei confronti dei problemi ambientali e la conseguente necessità di prendere sempre in maggiore considerazione le materie prime rinnovabili in grado di fornire caratteristiche di sostenibilità, non solo ambientale, ma anche tecnica ed economica, hanno portato alla riscoperta dell'uso del legno sia come fonte energetica, sia come materiale da costruzione [3].

Oggi il legno risulta essere il materiale più largamente usato in bio-architettura poiché possiede numerose qualità oltre ad essere rinnovabile, riciclabile e biodegradabile. Ha infatti ottime caratteristiche di isolamento termico, acustico, elasticità, flessibilità, resistenza alle sollecitazioni termiche e meccaniche, resistenza all'usura. La sostenibilità totale si ottiene con legname proveniente da boschi gestiti correttamente tramite ricrescita programmata, presenti nella zona di costruzione.

Tuttavia il legno è suscettibile di deterioramento dovuto ad agenti fisici, chimici e biologici, quali le radiazioni UV, l'umidità, il fuoco e soprattutto gli insetti e i microorganismi [5]. Pertanto si deve ricorrere a vari mezzi di protezione, in particolare impregnando i manufatti lignei con sostanze tossiche (spesso nocive per l'ambiente) contro il biodeterioramento, o modificando la superficie del manufatto [6] con vernici contenenti additivi adatti a prevenire l'assorbimento d'acqua e/o a proteggere dalle radiazioni solari. Molti dei principi attivi con caratteristiche biocide (come il CCA, rame cromato arseniato), correntemente usati in passato, sono stati banditi dalla legislazione europea nel 2003 e ulteriori restrizioni sono anche da attendersi, in particolare per le formulazioni a base di boro e rame tuttora utilizzate. Al riguardo abbiamo recentemente mostrato che

il rilascio nell'ambiente di rame e boro può essere significativamente ridotto ancorandoli a polimeri silossanici ottenuti nel legno da amminopropiltriotosilano (APTES) tramite processo sol-gel [7].

Ciononostante metodi totalmente eco-compatibili, benigni e di lunga durata sono da perseguire, utilizzando anche strategie non convenzionali, come l'uso recentissimo di estratti naturali dotati di bioattività e fissati covalentemente sulla superficie del legno mediante catalisi enzimatica [8]. Proprio in questo contesto si colloca lo studio dell'efficacia delle PAA nella protezione del legno descritto oltre.

Carta

Il componente principale della carta è la cellulosa, uno dei più importanti polisaccaridi naturali, costituita da migliaia di molecole di glucosio unite tra loro dal legame β -1,4-glicosidico, in modo tale che l'unità strutturale risulta essere il cellobiosio, come descritto nel paragrafo precedente. La cellulosa è presente in rilevante quantità nelle pareti cellulari del legno e da lì viene convenientemente estratta per la produzione della carta moderna [9]. Come evidenziato in Fig. 2, i fasci di cellulosa presentano zone ordinate (regioni cristalline) e zone disordinate (regioni amorfe o paracristalline). La resistenza strutturale nelle zone cristalline è maggiore che nelle zone amorfe e quest'ultime sono più fragili e facilmente suscettibili di attacco chimico.

Nel caso della carta i processi di deterioramento sono quelli tipici della cellulosa e sono dovuti a diversi fattori che possono essere suddivisi in due categorie: estrinseci ed intrinseci che spesso agiscono in sinergia.

Fattori estrinseci

A questa categoria appartengono (trascurando gli inquinanti atmosferici) la temperatura, l'umidità, i biodeteriogeni e la luce. L'aumento dei primi due può causare la deformazione delle fibre, modificando le dimensioni del foglio di carta e provocando la perdita di elasticità e resistenza. L'umidità eccessiva provoca rotture idrolitiche delle catene cellulose, ossidazione, acidità, macchie, deformazioni. Anche la diminuzione del contenuto di acqua può causare il restringimento delle fibre e la riduzione dello spazio tra di esse procurando una maggiore rigidità (favorendo così le rotture), riducendosi le proprietà meccaniche della carta, oltre a diminu-

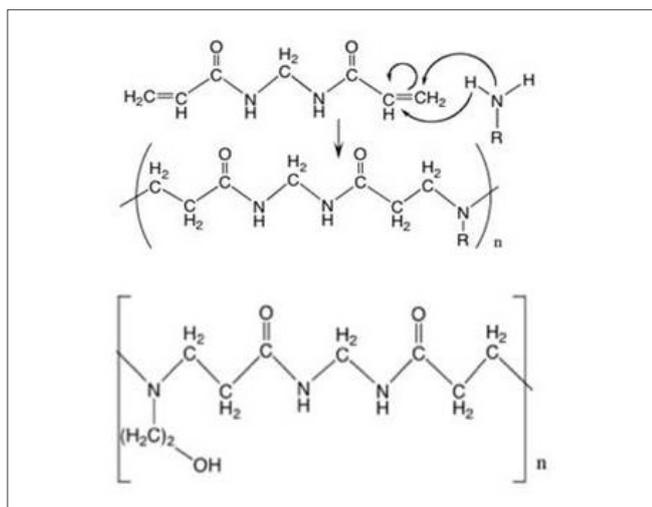


Fig. 3 - Schema della reazione di addizione di Michael fra un'ammina primaria e la metilen-bis-acrilammide (MB); per ottenere la PAA in basso, PAAOH, dotata di funzione alcolica, si è utilizzata l'etanolammina (ETA) dove $R = CH_2CH_2OH$

irne le dimensioni. Inoltre, una temperatura eccessiva, accelera fortemente i processi di ossidazione, idrolisi, invecchiamento e deformazione. Agenti biodeteriogeni sono insetti, funghi e batteri; questi ultimi causano alterazioni cromatiche e strutturali e la loro attività è promossa dall'ambiente acido.

Fattori intrinseci

Agiscono spesso in sinergia con i fattori estrinseci, soprattutto l'acqua che permette la veicolazione delle specie solubili; a questa categoria appartengono tutti quei fattori legati sia alla composizione della carta (lignine ed emicellulose), sia alla fabbricazione del foglio (agenti sbiancanti, allume, colofonia): creano generalmente acidità, e quindi fragilità della cellulosa.

Anche gli inchiostri ferro-gallici, possono portare a profonde alterazioni del supporto cartaceo. I bassi valori di pH, la presenza di ioni di metalli di transizione possono scatenare i seguenti processi di degrado:

- i) ossidazione della cellulosa, dovuta all'azione catalitica degli ioni ferro (ma anche rame e manganese possibilmente presenti) che provoca formazione di gruppi carbonilici e carbossilici, quindi imbrunimento, fragilità della carta e riduzione delle proprietà di bagnabilità;
- ii) idrolisi acida della cellulosa, dovuta all'azione del acido solforico generato nella reazione tra l'acido gallico e il solfato ferroso che provoca la rottura del legame β -acetale e pertanto riduce

le proprietà meccaniche della carta, rendendola più fragile (perforazione del supporto);
 iii) migrazione dei componenti dell'inchiostro: acidi, tannini e ioni ferro migrano con facilità grazie alla loro affinità con la cellulosa e la loro buona solubilità in acqua, anche su fogli sottostanti, rendendo confuso lo scritto e catalizzando le reazioni di deterioramento anche in queste zone.

Da quanto esposto appare evidente che la conservazione della carta non può prescindere dalla deacidificazione sia curativa che preventiva. Infatti l'acidità è la maggiore responsabile dei processi di idrolisi delle catene cellulosiche con perdita delle proprietà meccaniche fino alla frattura e perforazione dei manufatti e ciascun fattore di degrado o determina una diminuzione del pH o ne trae vantaggio, come per esempio molti agenti biodeteriogeni. Pertanto è necessario intervenire sia neutralizzando gli acidi già presenti nella carta, sia creando una riserva alcalina per proteggere la carta da ulteriore futuro abbassamento del pH. A tale scopo carbonati, ossidi e idrossidi dei metalli alcalino-terrosi come calcio e magnesio sono correntemente utilizzati per facilità e rapidità di esecuzione; inoltre l'ossido e l'idrossido di calcio in eccesso si trasformano nel tempo in carbonato, generando la riserva alcalina depositata fra le fibre cellulosiche. Recentemente sono state proposte nuove formulazioni di nanoparticelle di $Ca(OH)_2$ disperse omogeneamente in mezzi alcolici come agenti molto efficaci per la deacidificazione di materiali cellulosici (carta e canapa) inclusi manoscritti contenenti inchiostro ferro-gallico [10].

Anche in questo ambito le ricerche che abbiamo intrapreso utilizzando le PAA sono molto promettenti. Le PAA non solo hanno un'adeguata azione deacidificante, ma sono in grado anche di bloccare la crescita di taluni agenti deteriogeni e di stabilizzare le scritture con inchiostro ferro-gallico.

Poliammidoammine (PAA)

Caratteristiche delle PAA

Le PAA, studiate estensivamente dal gruppo del prof. Ferruti a Milano [11], sono polimeri lineari sintetici contenenti gruppi ammidici e gruppi amminici terziari regolarmente disposti lungo la catena e ottenuti per addizione di ammine primarie o diammine secondarie a bis-acrilamidi in solventi protici polari, soprattutto in acqua, secondo gli schemi riportati in Fig. 3 e 4. Le PAA sono polimeri

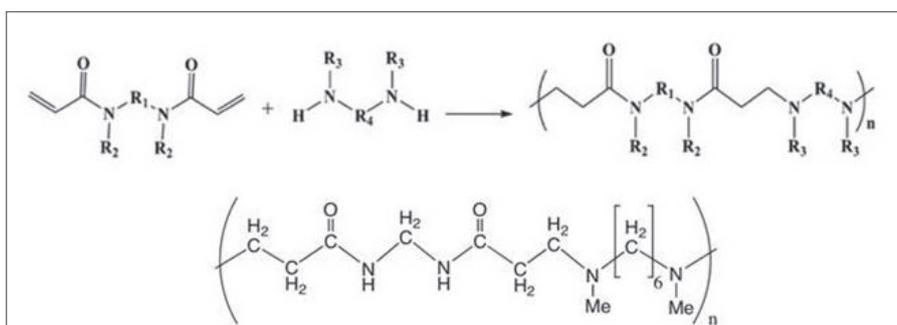


Fig. 4 - Schema di reazione di Michael fra una bis-acrilamide e una diammina secondaria e (in basso) schema della PAA N_2C_6 , ottenuto da MBA ed N,N' -dimetil-1,6-esandiammina

ecocompatibili, biocompatibili e altamente funzionali, ma che possono essere ulteriormente funzionalizzati a seconda dei gruppi presenti sulle ammine reagenti. In questo modo si possono progettare innumerevoli strutture polimeriche adatte per le applicazioni più disparate, come la rimozione di metalli inquinanti nelle acque, la sensoristica, il trasporto intracellulare di farmaci e proteine e altre in campo biomedico. Se il gruppo R dell'ammina contiene la funzionalità alcolica -OH si ottengono PAA solubili in acqua, facilmente applicabili ed eventualmente riestraibili (Fig. 3). Nel caso in cui si impieghi una diammina secondaria contenente uno scheletro alifatico lungo (C6 in Fig. 4), si possono ottenere polimeri dotati di maggiore flessibilità. Inoltre, nel caso in cui la funzione R contenga un gruppo trietossisilanico $-Si(OEt)_3$, le PAA ottenute possono dare reticolazione inorganica attraverso il processo sol-gel (Fig. 5). Si possono così formare le gabbie inorganiche dette POSS (Polyhedral Oligomeric Sil-Sequioxanes) da cui si diramano le catene organiche; in presenza di tetraalossilano (TEOS), che può essere aggiunto per aumentare la reticolazione inorganica, si possono formare piccoli nuclei di silice e ottenere in tal modo polimeri ibridi inorganici-organici più complessi, interpenetrabili con i polimeri lignocellulosici e non più estraibili. Questo tipo di materiale ibrido nanocomposito è il miglior candidato per conferire resistenza meccanica, consolidamento e superiore stabilità al dilavamento.

Gli studi effettuati, e descritti nei due paragrafi successivi, permettono di stilare un elenco di motivazioni che rendono

le PAA candidate di elezione per la protezione sostenibile di manufatti lignocellulosici:

- i) esse sono polimeri lineari funzionali; la funzione amminica conferisce basicità, coordinazione di cationi; la funzione ammidica conferisce richiesta strutturale, capacità di coordinazione;
- ii) sono funzionalizzabili, al fine di modulare solubilità, proprietà di trasporto, reticolazione;
- iii) sono non volatili, sicuri, benigni, eco-compatibili, bio-compatibili; utilizzabili come assorbenti dell'eparina nella dialisi renale [12] e come carrier di farmaci;
- iv) sono dotati di proprietà biostatiche/biocide verso molti organismi responsabili del degrado biotico. Dal punto di vista applicativo presentano i seguenti vantaggi:
 - i) sono facilmente veicolabili all'interno dei materiali lignocellulosici mediante immersione, impregnazione vuoto-pressione atmosferica, applicazione superficiale o mediante trasferimento da gel;
 - ii) possiedono efficace capacità deacidificante per legno e carta;
 - iii) fissano l'inchiostro ferro-gallico probabilmente formando complessi insolubili con il ferro;
 - iv) interagiscono efficacemente con la cellulosa mediante legami a idrogeno.

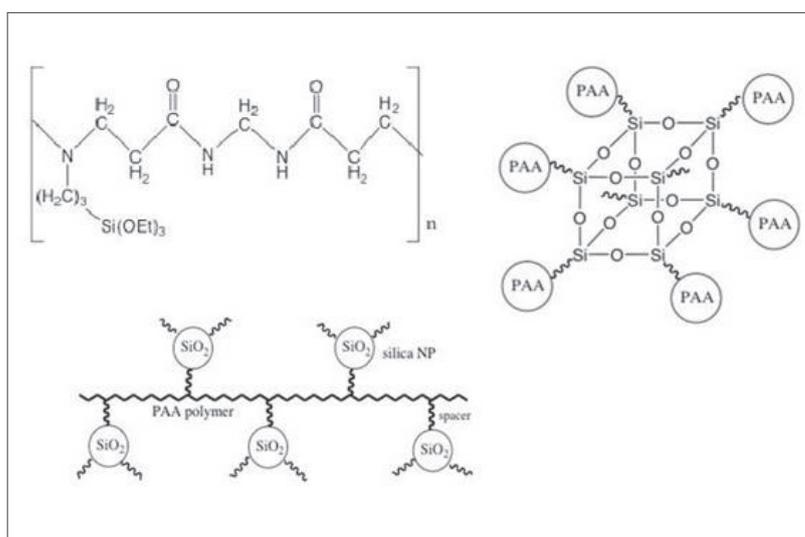


Fig. 5 - In alto a sx, polimero SiPAA, ottenuto da MBA e APTES (amminopropiltrietossilano); SiPAA può dare reticolazione inorganica tramite idrolisi e condensazione dei gruppi alcossisilanici formando gabbie silossaniche (POSS, vedi testo) e polimeri ibridi

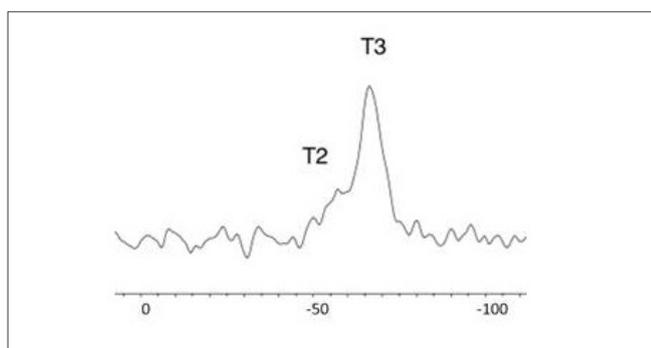


Fig. 6 - Spettro ^{29}Si MAS NMR di un campione di legno impregnato con SiPAA; si può notare la quasi completa reticolazione dei gruppi silossanici (segnale T3)

Trattamento protettivo del legno con PAA (brevettato [13])

Allo scopo di saggiare le capacità biocide/biostatiche delle PAA verso i funghi e gli insetti xilofagi, campioni standard di alburno di *P. sylvestris* sono stati impregnati con soluzioni acquose 0,15 M di PAA derivate da metilene-bis-acrilammide (MBA) per reazione con etanolamina (ETA) e aminopropiltrirossilano (APTES) in diverse combinazioni, in modo da trarre vantaggio dai diversi effetti delle due funzionalizzazioni: solubilità in acqua con ETA e reticolazione sol-gel con APTES. Nel caso di presenza maggioritaria di APTES la formulazione è stata preparata in miscele acqua/etanolo per rallentare i processi idrolitici delle funzioni alcossilaniche. Le impregnazioni sono state effettuate secondo la norma EN113:1996/A1:2004 (vuoto/pressione atmosferica).

I campioni impregnati, caratterizzati con tecniche spettroscopiche (FTIR, Raman, MAS NMR, Fig. 6) e microscopiche (ESEM con EDX), sono stati esposti all'attacco biotico di (a) di funghi basidiomiceti (*Coniophora puteana*, *Trametes versicolor* e *Poria placenta*), (b) di termiti (*Reticulitermes lucifugus* e *Kaloterms flavicollis*) e (c) di insetti coleotteri (*Stegobium paniceum*) [14].

Nel caso dei funghi le formulazioni con le PAA hanno mostrato una significativa efficacia soprattutto nel caso della presenza dei gruppi silossanici reticolanti (SiPAA) portati da APTES. La Fig. 7 illustra il grado di attacco su campioni trattati con SiPAA a confronto con i non trattati nel caso di *C. puteana* e *P. placenta*.

Nel caso delle termiti sulla base del cosiddetto *no-choice test* (nessuna scelta alternativa di nutrimento) tutte le formulazioni (PAAOH con solo fun-

zioni alcoliche, SiPAA con solo silossaniche e SiPAAOH mista) risultano ugualmente efficaci contro *R. lucifugus* inducendo una mortalità significativamente più alta (>73%) rispetto al controllo (48%) e un trascurabile attacco e consumo di legno (0,1-0,3% vs. 7% nel controllo) come è illustrato in Fig. 8. Risultati analoghi sono stati ottenuti con *K. flavicollis*; in questo caso la formulazione mista SiPAAOH si dimostra però più attiva delle altre due.

Infine anche i test contro il coleottero *S. paniceum* mostrano un'efficace azione di contrasto allo sviluppo delle larve da parte delle PAA soprattutto nel caso di PAAOH.

Può essere utile rimarcare che le PAA possono coordinare e veicolare cationi metallici e nanoparticel-



Fig. 7 - Esempio di risultati di test di attacco fungino (*P. Placenta* in alto e *C. puteana* in basso) su *mini-blocks* di alburno di *P. sylvestris*; le perdite di massa (ML) dei campioni trattati con PAA arricchito di funzioni silossaniche sono significativamente inferiori (rispettivamente 0,4 e 3,1%) a confronto con quelle dei campioni non trattati

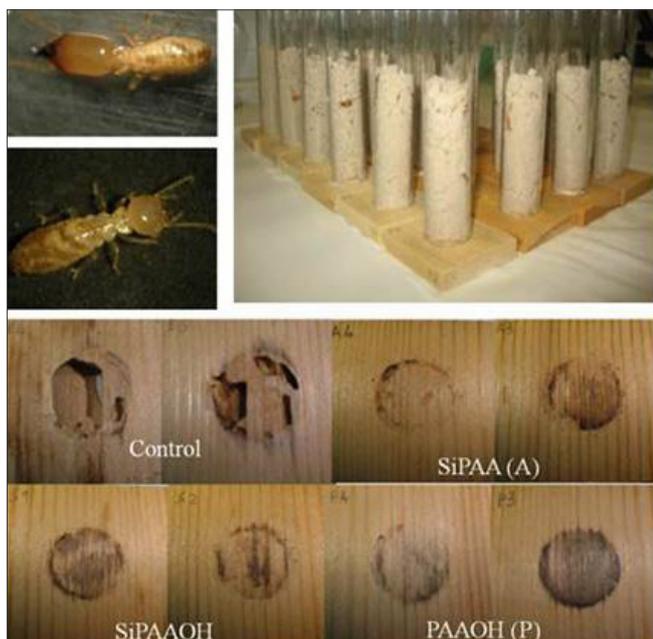


Fig. 8 - Test di resistenza alle termiti *Reticulitermes lucifugus* in accordo con la norma EN 118. In alto a sx un soldato e un operaio; a dx l'apparato sperimentale costituito da cilindri contenenti le colonie di termiti; in basso lo stato del legno alla base dei cilindri che mostra il grado di attacco delle termiti alla fine dell'esperimento. PAAOH deriva da etanolamina, SiPAA deriva da amminopropiltriectossilano, SiPAAOH contiene entrambe le funzionalità in ugual misura

le metalliche, in modo da potenziare il loro spettro di azione. Le loro capacità coordinanti su ioni Cu^{2+} in presenza di funzioni alcoliche (PAAOH da ETA), sono state messe a fuoco mediante studi spettrofotometrici con molecole modello [15].

Infine le PAAOH possono interagire con H_3BO_3 fissandolo mediante la formazione di esteri (grazie alla funzione alcolica) e specie cationiche di ammonio terziario con $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ come controanione. La formazione di tali specie è suggerita dagli spettri ^{11}B NMR su sistemi modello (Fig. 9). Soluzioni equimolari di acido borico e PAAOH, applicate a campioni di legno, sono efficaci come ritardanti di fiamma, come mostrato in Fig. 10.

Trattamento protettivo della carta con PAA

Gli scopi perseguiti trattando la carta con le PAA sono *in primis* la deacidificazione, e, a seguire, la protezione dal degrado biotico e il consolidamento. Indagini collaterali necessarie riguardano poi il controllo degli effetti colorimetrici, degli effetti dell'invecchiamento, degli effetti sull'inchiostro (in particolare il ferro-gallico) e la valutazione delle modalità di applicazione: immersione, pen-

nello e trasferimento mediante gel rigidi di agar. Gli studi preliminari [16] sono stati condotti impregnando per immersione campioni di carta da filtro con le PAAOH, dotate di gruppi alcolici e solubili in ambiente acquoso. L'assorbimento di PAAOH può essere facilmente valutato sia dall'aumento di peso di massa anidra, sia mediante spettroscopia IR (Fig. 11). La deacidificazione risulta molto efficace utilizzando soluzioni 1 M (ΔpH 2,6), ma anche a concentrazione più bassa (0,15 M) si ottengono risultati soddisfacenti (ΔpH 2,0) passando da pH 5,4 a 7,4.

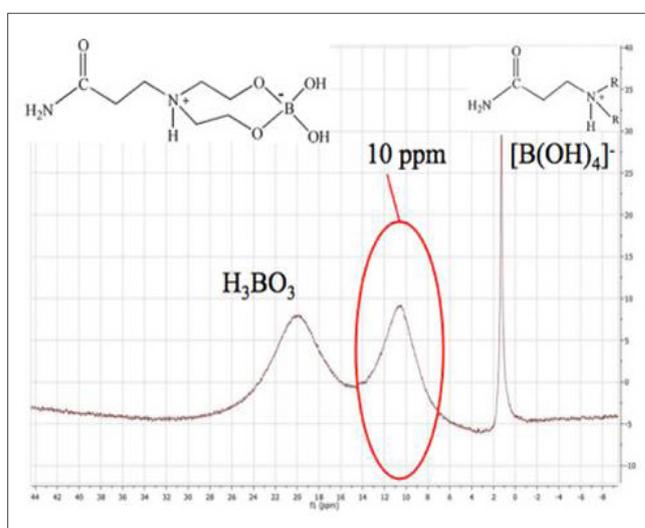


Fig. 9 - Spettro ^{11}B NMR della soluzione equimolare di ammidoammina ADE (ottenuta dalla reazione della dietanolamina con acrilammide) e acido borico in DMSO non anidro. Oltre all'acido borico non reagito ca. 20 ppm lo spettro indica la formazione di un estere (picco a 10 ppm) e dell'anione tetraidrossiborato (ca. 1 ppm) a seguito della protonazione di una molecola di ADE



Fig. 10 - Effetto di esposizione alla fiamma per 30 s su campione (dx) di legno trattato con 0,1 M PAA/ H_3BO_3 1:1 per *deep-coating* (15 s), confrontato con uno non trattato (sx)

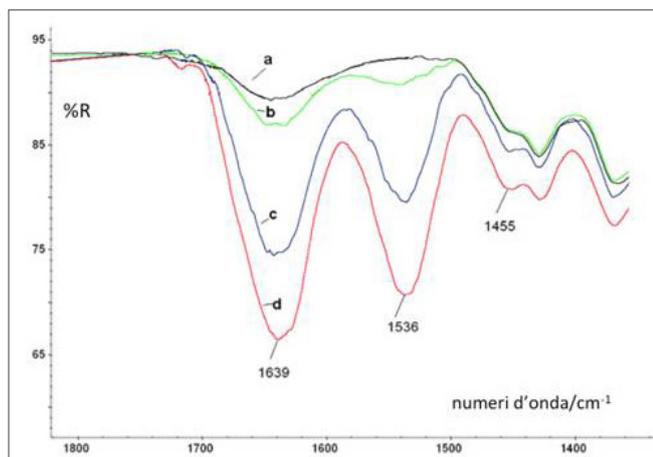


Fig. 11 - Confronto fra gli spettri FTIR di campioni di (a) carta non trattata, (b) carta trattata con soluzione di PAAOH 0,15 M, (c) 0,5 M, (d) 1 M; i picchi a 1.639 e 1.536 cm^{-1} sono quelli tipici delle ammidi, chiamati rispettivamente *ammide I* e *ammide II*

È importante sottolineare che parallelamente non si osservano significativi cambiamenti dei parametri colorimetrici (ΔE^* 0,87 per PAAOH 0,15 M).

Riguardo le indagini sul degrado biotico, test *in vitro* hanno mostrato che PAAOH possiede attività biostatica promettente contro alcune muffe del degrado della carta fra cui *P. rugosum* e *E. chevalieri*. In particolare, come illustrato in Fig. 12, è stata osservata una drastica inibizione della crescita nel caso di *E. chevalieri*, una delle muffe più frequentemente trovata negli archivi cartacei.

Lo studio sul consolidamento potenzialmente conferibile alla carta antica da parte delle PAA è stato condotto utilizzando polimeri ibridi di tipo SiPAA ottenuti da MBA e APTES con quantitativi variabili di ETA ed N_2C_6 (*N,N'*-dimetil-1,6-esandiammina, Fig. 4), una diammina secondaria a catena saturata che aumenta la deformabilità del polimero. I dati raccolti [17] mostrano che effettivamente i trattamenti per immersione con SiPAA migliorano sia le proprietà dinamico-meccaniche, sia la resistenza termica della carta usata del XVIII secolo, confermando la maggiore deformabilità dei polimeri contenenti la diammina N_2C_6 ; inoltre, ne innalzano la temperatura di combustione, che in taluni casi sale a 500 °C. Quindi si può affermare che il trattamento si candida per la protezione del substrato cartaceo di vecchi manoscritti dall'infragilimento dovuto ai fenomeni chimico-fisici di invecchiamento e dalle conseguenze di incendi accidentali.

Infine studi recentissimi [18], in corso di pubblicazione, hanno mostrato che:

- i) le PAA sono in grado di neutralizzare l'acidità indotta dall'inchiostro ferro-gallico in manoscritti antichi, sia per trattamento a pennello, sia per trasferimento con gel rigido di agar e il valore pH raggiunto si mantiene anche dopo invecchiamento accelerato;
- ii) il trasferimento con *agar-gel* produce distribuzioni più omogenee sulla superficie della carta minimizzando le alterazioni meccaniche superficiali;
- iii) nonostante il veicolo acquoso delle PAAOH, il trattamento sull'inchiostro ferro-gallico non produce sbavature probabilmente grazie alla formazione di complessi insolubili, dei quali si sta studiando la natura.

Sviluppi futuri

Le proprietà delle PAA studiate fino a questo punto ci stimolano ad intensificare ulteriormente gli sforzi di ricerca applicata per collocare le PAA fra le sostanze unanimemente riconosciute utili nel campo della conservazione benigna ed eco-compatibile del legno e della carta. Parallelamente saranno condotti studi di ricerca fondamentale per comprendere a fondo la loro capacità di interazione con i polimeri lignocellulosici, con gli ioni del ferro degli inchiostri antichi e le loro capacità di veicolare ioni e nanoparticelle metalliche.

Infine, proseguendo nella ricerca di materiali nuovi per il restauro *green*, intensificheremo le ricerche intraprese sulle nanocellulose cristalline (CNC) ottenibili dalla cellulosa per idrolisi acida controllata. Le nanocellulose, che comprendono la CNC, quella nanofibrillata e le nanofibre di cellulosa batterica,



Fig. 12 - Confronto fra la germinazione di spore di *Eurotium chevalieri* su terreno di coltura MEA (*malt extract agar*) in assenza (CONTROLLO) e in presenza di PAAOH 0,15 M tal quale (BASICO) e neutralizzato con acido fosforico (NEUTRO). È evidente la totale inibizione esercitata dalla poliamidoammina



costituiscono interessantissimi *building-blocks* per la progettazione di nanomateriali [19]. Esse, derivano dalla cellulosa, il biopolimero più abbondante e rinnovabile, e hanno raggiunto un alto livello d'interesse trascinato dal *trend* della sostenibilità e dalle loro eccellenti proprietà (dimensioni nanometriche, elevata area specifica, struttura cristallina rigida, bassa densità, biocompatibilità, biodegradabilità, non tossicità). Considerando in particolare la CNC, molte sono le applicazioni in cui essa è stata proposta come componente essenziale: queste spaziano dai materiali compositi ai rivestimenti, dal settore farmaceutico a quello del packaging alimentare e al settore cartario. Recentemente abbiamo saggiato l'efficacia consolidante della CNC su campioni di legno degradato misurandone le proprietà meccaniche presso i laboratori IVALSA (Sesto Fiorentino, Dr. B. Pizzo). Soluzioni colloidali di CNC (la cui natura cristallina è stata confermata mediante XRD), preparate mediante idrolisi acida della α -cellulosa, vengono applicate su campioni di legno mediante impregnazione totale sotto vuoto. Le prove meccaniche hanno fornito risultati incoraggianti come efficacia di consolidamento in termini di percentuale di miglioramento del modulo elastico.

Ringraziamenti

Il trattamento del legno con PAA è stato finanziato dal gruppo Renner Italia SpA nell'ambito del progetto NANOSOLWOOD.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Campanella, <https://ilblogdellasci.wordpress.com/2016/02/26/restauro-verde/>
- [2] R. Caminiti, L. Campanella *et al.*, Atti del V Convegno Diagnosis for the Conservation and Valorisation of Cultural Heritage, Napoli 11-12 dicembre 2014, p. 1-10, Aracne Ed., Ariccia (RM).
- [3] S. Palanti, Durabilità del legno, Dario Flacco Ed., Palermo, 2013.
- [4] R. Nardi Berti, La struttura anatomica del legno, 2^a Ed. a cura di S. Berti, M. Fioravanti, N. Macchioni, CNR IVALSA, Firenze, 2006.
- [5] R.M. Rowell, Handbook of wood chemistry and wood composites, 2^a Ed., Taylor & Francis Group CRC Press, New York, 2013.
- [6] C.A.S. Hill, Wood modification, John Wiley & Sons, Chichester, 2006.

- [7] S. Palanti *et al.*, *BioResources*, 2017, **12**, 4943.
- [8] C. Fernandez-Costa, S. Palanti *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017; DOI: **10.1021/acssuschemeng.7b00714**
- [9] L. Campanella *et al.*, *Chimica per l'Arte*, Zanichelli Ed., Bologna, 2007.
- [10] G. Poggi *et al.*, *Appl. Phys. A*, 2014, **114**, 685; G. Poggi *et al.*, *J. Cult. Heritage*, 2016, **18**, 250 and references therein.
- [11] P. Ferruti, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 2013, **51**, 2319.
- [12] D. Cauzzi, G. Predieri, *et al.*, IT 2004MI0503 A1 20040617, 2004; D. Cauzzi, G. Predieri *et al.*, in P. Innocenzi, Y.L. Zub, V.G. Kessler (Eds.), *Sol-gel Methods for Materials Processing*, Springer, Kiev, 2008, 277.
- [13] L. Bergamonti *et al.*, Wood preservative compositions, WO2015004590 A1, assignee Renner Italia SpA, 2015.
- [14] L. Bergamonti *et al.*, *Holzforschung*, 2017, **71**, 65.
- [15] L. Bergamonti *et al.*, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2017, **171**, 515.
- [16] C. Isca *et al.*, *Cellulose*, 2016, **23**, 1415.
- [17] F. Girardi *et al.*, *Cellulose*, 2017, **24**, 1057.
- [18] C. Isca *et al.*, TECHNART 2017 Conference, Bilbao, 2-6 maggio 2017.
- [19] G. Predieri *et al.*, 5° Workshop Nazionale Gruppo Interdivisionale SCI-Green Chemistry-Chimica Sostenibile, Università la Sapienza, Roma, 16 giugno 2017.

Sustainable Treatments for Protection and Consolidation of Wood and Paper

A novel treatment based on polyamidoamines (PAAs) for the preservation of wood and paper against abiotic and biotic decay, with a broad protection functionality, low effective concentration, and low environmental impact, has been developed. PAAs are homogeneously vehiculable by aqueous media into lignocellulosic materials, are endowed both with biostatic activity against bacteria, fungi, moulds and insects, and deacidifying power. Concerning ancient manuscripts, they are able to fix iron-gal ink by forming insoluble iron complexes.



LUIGI MORA
R&D VINAVIL SPA
VILLADOSSOLA (VB)
L.MORA@VINAVIL.IT

L'EVOLUZIONE DELLA 'COLLA BIANCA'

La colla bianca Vinavil, nel classico barattolino bianco e rosso, è un prodotto da banco molto conosciuto dai consumatori. La sua evoluzione 'green' può essere considerata esempio di come, attraverso un'intensa e mirata attività di ricerca, il settore produttivo dei polimeri in emulsione si può evolvere verso uno sviluppo sostenibile e responsabile.



Storia e descrizione

La 'colla bianca' Vinavil è un polivinilacetato in emulsione acquosa, messo a punto quasi un secolo fa presso il centro ricerche dell'allora industria chimica 'Montecatini', con sede a Villadossola (VB). Il suo nome è allo stesso tempo acronimo della specie chimica e dell'origine: VIN-il A-cetato VIL-ladossola. Oggi Vinavil SpA, società ex Montedison-Enichem acquisita nel 1994 dal Gruppo Mapei, è una realtà multinazionale che, con i siti produttivi di Villadossola e Ravenna, è leader in Italia nella produzione di polimeri in emulsione acquosa. Lo storico barattolino bianco e rosso, assieme alla linea degli altri prodotti in piccole confezioni venduti al dettaglio, fa parte di un'ampia e diversificata gamma di polimeri, prodotti principalmente per il mercato dell'industria; i settori ai quali l'azienda si rivolge sono quelli degli adesivi, del coating, delle costruzioni, del tessile e degli additivi per l'industria alimentare [1]. L'evoluzione della colla bianca, che è un adesivo par-

ticolarmente adatto per incollare legno, carta, tela, sughero e materiali porosi, può essere considerata l'emblema della storia dei prodotti Vinavil. In essa si cela una chimica che, se all'apparenza potrebbe sembrare semplice, può invece sorprendere per la sua complessità, dato che prevede, oltre che dei monomeri, l'utilizzo in un delicato equilibrio di numerose sostanze chimiche, tra cui iniziatori, attivatori, trasferitori di catena, emulsionanti, tamponi, stabilizzanti, reticolanti, ecc.

La tecnologia produttiva di questi polimeri in emulsione acquosa è in continua evoluzione, mirata all'ottenimento di prestazioni sempre migliori, in un contesto di rispetto dell'ambiente, ottimizzazione energetica e produttiva e di riduzione ed eliminazione delle sostanze pericolose, anche in tracce.

Se, infatti, la dispersione polimerica a base acqua, secondo la normativa vigente, non è classificata come pericolosa, è comunque necessario che tutte le sostanze intenzionalmente utilizzate nella sua produzione non rientrino nella categoria delle sostanze estremamente problematiche secondo il regolamento Reach; nel caso invece si debba utilizzare una sostanza che rientra, lo si può fare solo previa autorizzazione.

Le normative si aggiornano di continuo, con lo sviluppo delle conoscenze scientifiche. Negli anni è stata quindi condotta un'impegnativa e costante attività di ricerca e sviluppo volta alla sostituzione delle sostanze classificate SVHC (Substances of Very High Concern) con altre non pericolose aventi la stessa funzionalità, senza andare ad alterare le prestazioni del prodotto.



L'evoluzione green

Il regolamento Reach mira ad assicurare il controllo dei rischi risultanti dall'uso delle sostanze SVHC e, ove possibile, la sostituzione delle stesse. Se una sostanza è identificata come pericolosa, questa viene aggiunta alla "candidate list" e, dopo un iter di esami dell'ECHA, può entrare nell'elenco delle autorizzazioni e/o delle restrizioni. Le sostanze inserite nella lista SVHC dell'allegato XIV, secondo l'articolo 57 del Reach (ovvero sostanze che, anche se presenti in percentuali basse, possono avere effetti negativi sull'uomo e sull'ambiente), sono le specie CMR (cancerogene, mutagene, reprotossiche), PBT (persistenti, bioaccumulabili, tossiche), vPvB (molto persistenti e molto bioaccumulabili) e quelle sostanze che possono causare gravi effetti irreversibili sull'essere umano e sull'ambiente, quali, ad esempio, i perturbatori endocrini.

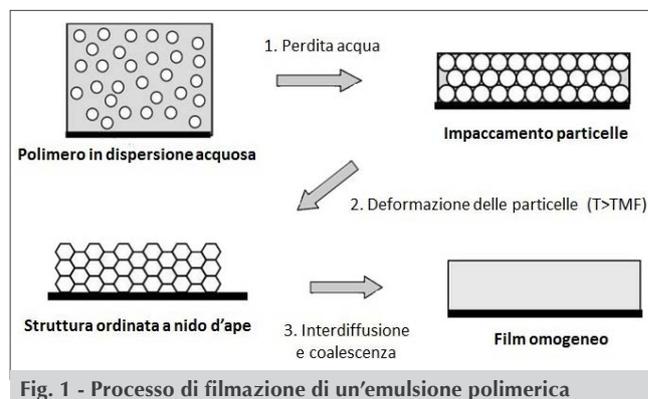
La crescente attenzione alla salute ed al rispetto dell'ambiente, unitamente ai vincoli normativi sempre più stringenti, hanno portato alla progressiva e totale eliminazione delle sostanze pericolose in questa linea di prodotti. La strategia aziendale è stata di studiare la sostituzione delle sostanze SVHC anticipando le evoluzioni dei quadri normativi, ovvero senza attendere la 'sunset date' (data oltre la quale una sostanza listata può essere utilizzata solo ottenendo l'autorizzazione dell'ECHA), procedendo mediante un'intensa attività di ricerca e sviluppo in collaborazione sia con i fornitori delle materie prime che con i clienti (che, in questo contesto, sono le industrie che utilizzano questi polimeri nei loro prodotti finiti).

L'eliminazione delle sostanze SVHC

Tornando alla 'colla bianca', le sostanze SVHC un tempo utilizzate nella sua formulazione, e poi eliminate, sono di seguito riportate.

Ftalati

Plastificanti molto utilizzati nel settore delle materie plastiche; gran parte di essi presentano serie problematiche riguardo la loro migrazione e il loro rilascio nell'ambiente. In passato, il diisobutilftalato (DIBF) era uno degli ingredienti della colla bianca, utilizzato per la sua efficacia nel processo di filmazione dell'emulsione polimerica (Fig. 1). Con il regolamento Reach nel 2010 il DIBF è stato inserito nell'elenco SVHC e successivamente nell'allegato XIV in quanto, come diversi altri ftalati, risulta essere teratogeno, reprotossico



e molto tossico per gli organismi acquatici. Totalmente eliminate dalle produzioni Vinavil sin dal 2008, queste specie sono state sostituite principalmente dalla triacetina, sostanza non pericolosa, 'food grade' e ottenuta da risorse rinnovabili (si produce dal glicerolo, proveniente dal ciclo di produzione del biodiesel). La sostituzione di questo tipo di additivi nelle formulazioni non è un semplice 'drop-in replacement', in quanto richiede approfonditi studi volti a valutare le caratteristiche termiche (analisi DSC e DMA) e meccaniche (modulo, durezza, comportamento al carico/allungamento, ecc.) la stabilità del prodotto, il mantenimento delle proprietà chimico-fisiche nel tempo e l'efficacia sui diversi materiali da incollare.

Cobalto

In passato l'acetato di cobalto, specie tossica, CMR e pericolosa per l'ambiente, era utilizzato come attivatore nelle reazioni di polimerizzazione radicalica, in combinazione con l'acqua ossigenata, per favorire la reazione dei radicali che innescano il processo. La sostituzione dello ione bivalente con il sale non pericoloso di un altro metallo di transizione (solfato ferroso ammonico esaidrato, sale di Mohr) non è stata semplice (si va infatti ad influenzare sia la distribuzione dei pesi molecolari delle catene polimeriche che la loro struttura) ed ha richiesto una completa riformulazione dei prodotti.

Boro

Etichettato recentemente come teratogeno e reprotossico, era utilizzato fino a pochi anni fa sotto forma di borace come tampone in fase di polimerizzazione e anche come additivo promotore di adesione in alcune applicazioni specifiche. Sostituito anch'esso da altri sali non pericolosi, ha richiesto la modifica di alcune formulazioni.

Estendendo il discorso dalla 'colla bianca' alle diverse linee di polimeri in emulsione, in questo contesto vanno aggiunte le specie di seguito elencate.

Formaldeide

È una molecola tossica e cancerogena, tuttora ampiamente sfruttata per molte applicazioni in vari settori produttivi e merceologici; fino a qualche decennio fa era utilizzata nella colla bianca tal quale, in minime quantità, come battericida. Se non viene intenzionalmente aggiunta, può però essere generata come sottoprodotto di reazione da altre fonti, quali alcuni iniziatori di polimerizzazione, reticolanti e principi attivi biocidi. Per la sua riduzione/eliminazione sono state modificate alcune tecnologie sia di polimerizzazione che formulative (Fig. 2). In primo luogo, si è intervenuto sulle specie che possono originarla in fase di reazione: la molecola della sodio formaldeide solfossilato (un iniziatore radicalico di polimerizzazione) è stata sostituita con altre specie riducenti oppure da diversi sistemi di iniziatori, mentre la *N*-metilol acrilammide (un monomero bifunzionale reticolante, molto efficace nel settore dei leganti per il tessile e degli adesivi per legno resistenti all'acqua) in alcune applicazioni è stata sostituita da sistemi reticolanti alternativi, in altre ricorrendo a radicali riformulazioni del prodotto, intervenendo sui pesi molecolari e modificando alcuni colloidali-protettori. Per quanto riguarda i principi attivi biocidi, sono state abbandonate le molecole donatrici di formaldeide o che possono rilasciarla per via degradativa, passando all'uso di specie

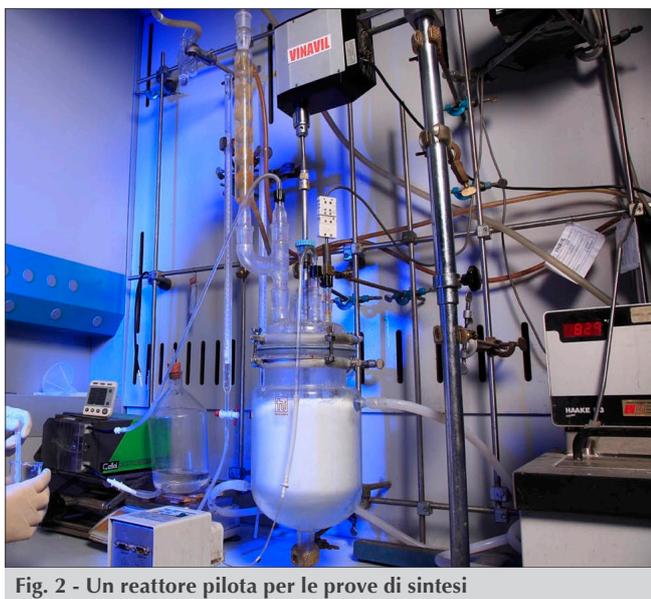


Fig. 2 - Un reattore pilota per le prove di sintesi

quali gli isotiazolinoni (ampiamente utilizzati nei settori cosmetico e della detergenza e attivi a concentrazioni molto basse) e ad altre formule e molecole innovative, testando sempre gli ultimi sviluppi disponibili sulla tecnologia biocida. Infine, per le sempre più richieste linee di prodotto caratterizzate dall'essere totalmente 'formaldehyde free', è stata posta particolare attenzione nella ricerca e messa a punto di efficaci sistemi scavenger, in grado di eliminarne le eventuali tracce residue.

Alchilfenoli etossilati (APEO)

Tensioattivi non ionici, ampiamente utilizzati in diversi settori, sono molecole molto efficaci ma tossiche, in particolare per gli organismi acquatici, e destano particolare preoccupazione in quanto bioaccumulabili, persistenti e distruttori endocrini. Gli alchilfenoli, al pari di molti ftalati, hanno infatti la capacità, data la struttura chimica parzialmente simile, di imitare gli ormoni estrogeni naturali, andando ad interferire nei loro processi. Non vengono utilizzati nella 'colla bianca' ma sono molto funzionali, ad esempio, nelle sintesi di emulsioni a base acrilica. È in fase conclusiva il processo della loro completa eliminazione, sostituiti da altre tipologie di tensioattivi, tra i quali principalmente gli alcoli grassi polietossilati di origine naturale, gli osso-alcoli di origine sintetica e altre specie simili o miscele innovative, in ogni caso non pericolose. Nel delicato processo della loro sostituzione vanno valutati diversi fattori, tra cui l'HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance), la CMC (Critical Micelle Concentration), la stabilità delle preemulsioni e la stabilità a lungo termine delle emulsioni e dei formulati finali.

Monomeri residui e composti organici volatili

I VOC contenuti in tracce nei polimeri a base vinilica, oltre ai monomeri, tipicamente sono acetone, acetaldeide, alcoli ed esteri leggeri. Da molti anni è in corso la loro graduale riduzione, con l'effetto della quasi totale eliminazione dell'odore caratteristico del Vinavil di un tempo, che molti magari ricordano associandolo agli anni della scuola. Questa avviene mediante la messa a punto di processi di post-polimerizzazione sempre più efficaci, volti a massimizzare la conversione dei monomeri, controllando al contempo le condizioni di reazione in modo da non favorire la formazione di altri VOC come sottoprodotti. Sono state infine ottimizzate le tecnologie di stripping finale, che, a seconda della necessità, consentono di



giungere ad un contenuto di VOC residuo totale molto basso, per molte linee di prodotto abbondantemente inferiore allo 0,1%.

In molti degli esempi sopracitati l'eliminazione della sostanza SVHC, pur non comportando necessariamente una significativa variazione di costo, non è stata un'operazione banale, in quanto ha richiesto un'estesa riformulazione della ricetta produttiva, essendo la chimica alla base di questi polimeri un equilibrio di molti fattori.

Il processo di riformulazione può essere schematizzato nei seguenti punti:

- ricerca bibliografica;
- test di sintesi preliminari con formule alternative;
- caratterizzazione analitica dei prototipi;
- formulazioni e prove applicative specifiche (Fig. 3);
- ottimizzazione delle sintesi;
- scale-up industriale;
- validazione dei risultati;
- prove industriali presso clienti;
- variazione e omologazione della nuova formula.

Trend futuri

Vinavil è in prima fila nell'impegno per "una chimica ecologica" che rispetti la natura; in linea con questa filosofia, aderisce al progetto internazionale "Responsible Care", che ha l'obiettivo di valorizzare le aziende chimiche come promotrici di opportunità per la società globale. In questa visione, i programmi di sviluppo delle linee di polimeri a base acquosa puntano a procedere in molteplici direzioni:

- riduzione del contenuto, oltre che delle specie volatili, anche di quelle semi-volatili (SVOC);
- ricerca ed introduzione di plastificanti di nuova ge-



Fig. 3 - Prova di sfibramento del legno in prossimità del giunto incollato, per valutare la forza dell'adesivo



Fig. 4 - Carico del prodotto sfuso e, sullo sfondo a sinistra, il reattore tubolare per la copolimerizzazione in pressione del vinile acetato con l'etilene

- nerazione provenienti da fonti 'bio' (ad esempio alcune specie di natura polisaccaridica e lipidica, ottenute da trasformazioni di scarti di frutta e/o agricoli);
- studio di polimeri innovativi in grado di filmare a temperature inferiori, che non richiedano quindi l'aggiunta di sostanze coalescenti nei formulati;
- riduzione globale delle emissioni serra, ottimizzando l'efficienza e le rese energetiche degli impianti, favorendo l'uso del trasporto ferroviario per l'approvvigionamento delle materie prime e promuovendo presso i clienti le consegne di prodotto sfuso, oppure l'uso di packaging riutilizzabili (Fig. 4);
- ulteriore minimizzazione degli scarti di produzione mediante l'ottimizzazione dei cicli produttivi e dei lavaggi dei reattori, con l'obiettivo di giungere ad un quasi completo riutilizzo delle acque di processo;
- riduzione della carbon-footprint dei prodotti mediante l'introduzione, ove tecnicamente ed economicamente possibile, dell'utilizzo di materie prime provenienti da fonti rinnovabili.

La chimica di questa tipologia di polimeri, pur essendo oggi dipendente dal petrolio, non preclude infatti l'introduzione, anche parziale, di monomeri innovativi provenienti da fonti naturali (estratti da vegetali, alghe) e soprattutto di monomeri attualmente in uso ma ottenuti da trasformazioni per via chimica e/o enzimatica di bio-masse. Al mondo vi sono attualmente numerosi studi riguardo le vie alternative per sintesi 'verdi' di monomeri, molte di esse hanno superato le fasi di laboratorio e pilota per arrivare alla produzione industriale [2]. Si possono riportare, come esempi potenzialmente promettenti per questo settore, la sintesi di monomeri acrilici da acido acrilico ottenuto da zuccheri oppure da glicerolo e la

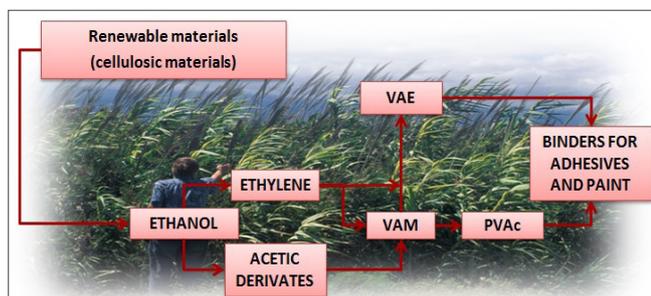


Fig. 5 - Esempio di produzione di polimeri da fonti rinnovabili

filiera di sintesi che, partendo dal bioetanolo ottenuto da scarti cellulosici, consente di giungere a vinile acetato ed etilene (Fig. 5).

In un contesto generale, va infine menzionato il continuo miglioramento prestazionale dei prodotti vernicianti a base acqua in sostituzione di quelli a base solvente. Si tratta un trend avviato da tempo, che per Vinavil riguarda lo sviluppo di leganti acrilici per la formulazione di prodotti per la protezione del legno (impregnanti, smalti) e dei metalli (vernici anticorrosione). In queste applicazioni, infatti, i prodotti a solvente, seppur sempre più sottoposti a vincoli legati alle emissioni di VOC e quindi destinati prima o poi ad essere soppiantati, sono tuttora ampiamente venduti ed utilizzati; la sfida è di mettere a punto prodotti a base acqua con prestazioni non equivalenti, ma superiori a questi.

Conclusioni

La produzione chimica in questo settore industriale è basata, e probabilmente lo sarà ancora a lungo, su materie prime di origine minerale. È quindi necessario

che i concetti di “Green Chemistry” vengano declinati nei termini di sostenibilità dei processi e dei prodotti. La ‘colla bianca’ si è evoluta negli ultimi anni a favore degli utilizzatori e dell’ambiente, in linea con la politica responsabile che Vinavil ha da tempo adottato con i suoi prodotti. Le modifiche ad essa apportate, in quest’ottica, assumono un particolare rilievo di chimica verde e sono dimostrazione che è possibile essere sostenibili dal punto di vista economico senza andare ad incidere sulla competitività: le prestazioni della ‘colla bianca’, nel settore dell’incollaggio del legno e della carta, restano infatti di riferimento sul mercato (Fig. 6).

L’esperienza dell’industria italiana leader nel settore conferma che gli obiettivi imposti dal Reach, con adeguati investimenti nella ricerca e sviluppo, possono essere raggiunti; è altresì importante che il concetto stesso di sostenibilità ed il suo valore aggiunto siano assimilati e riconosciuti dagli utilizzatori e dal mercato. Gli sforzi in questa direzione devono essere supportati da opportuni programmi legislativi e di controllo, per assicurare in primo luogo che le importazioni extra UE siano conformi agli standard fissati. In tale contesto è infine necessario che anche la ricerca pubblica affronti il problema della sostituzione delle sostanze SVHC, in particolare collaborando con le PMI, che in molti casi non hanno una potenzialità di ricerca autonoma per intraprendere questa strada.

Per ulteriori immagini consultare:

<https://www.dropbox.com/sh/tiqs6ow8zwld5e8/AABKpTnNZmOyMI-gNQyC3c6ha?dl=0>

BIBLIOGRAFIA

- [1] www.vinavil.com
- [2] P.F.H. Harmsen, M.M. Hackmann, H.L. Bos, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 2014, **8**, 306; DOI: [10.1002/bbb.1468](https://doi.org/10.1002/bbb.1468)



	caratteristica	metodo	unità di misura	valore
	Contenuto in solidi	MV PF 01	%	51-53
	Viscosità Brookfield	UNI EN ISO 2555	Pa*s	9-16
	pH	ISO 976	-	4-5
	TMF	UNI 8490-14	°C	0
	Rapidità di presa su legno	MV AT 025	N/mm ²	>3
	Potere collante D2	EN 204/205	N/mm ²	>8
	Rapidità di presa su carta	UNI 10114	secondi	10-12

Fig.6 - Caratteristiche tecniche della ‘colla bianca’

The Evolution of the ‘White Glue’

The Vinavil white glue, in the classic white and red box, since many years is a well-known product to consumers. Its ‘green’ evolution can be considered as an example of how, through intense and targeted research activities, the manufacturing of emulsion polymers can evolve towards sustainable and responsible development.

RE-CON zero EVO:

LA RISPOSTA SOSTENIBILE PER IL RECUPERO DEL CALCESTRUZZO RESO

Introduzione. Il problema del calcestruzzo reso

Se si considera il volume generato, i rifiuti da costruzione e demolizione (C&D) costituiscono il maggior flusso di rifiuti nell'Unione Europea, pari a circa un terzo di tutti i rifiuti prodotti.

Per risolvere il problema, la comunità Europea ha introdotto la Direttiva Quadro sui Rifiuti 2008/98/EC che pone come obiettivo il riciclo del 70% dei rifiuti C&D entro il 2020 e il Protocollo per la Gestione dei Rifiuti da Costruzione e Demolizione, che definisce una serie di azioni volte a raggiungere l'obiettivo della Direttiva quadro sui rifiuti.

Il calcestruzzo è uno dei materiali più utilizzati in edilizia (23.000 milioni di tonnellate/anno su scala globale) e rappresenta il rifiuto più abbondante negli stabilimenti di produzione del calcestruzzo poiché non tutto il calcestruzzo prodotto e trasportato viene utilizzato in cantiere. Questo scarto detto "reso in betoniera" rappresenta il 2-3% della produzione (pari a 400-700 milioni di tonnellate/anno su scala globale).



La risposta di Mapei. RE-CON zero EVO

Per risolvere il problema del "reso in betoniera" e contribuire ad attuare la Direttiva Quadro sui Rifiuti 2008/98/EC, Mapei ha sviluppato RE-CON zero EVO, additivo bicomponente in polvere, a base di sali inorganici e polimeri idrosolubili non pericolosi, per il trattamento e il recupero del calcestruzzo reso.

L'aggiunta di RE-CON zero EVO in betoniera trasforma, in pochi minuti e senza la produzione di rifiuti di alcun genere, il calcestruzzo reso in un materiale granulare che, una volta indurito, può essere integralmente riutilizzato come aggregato per la produzione di nuovo calcestruzzo.

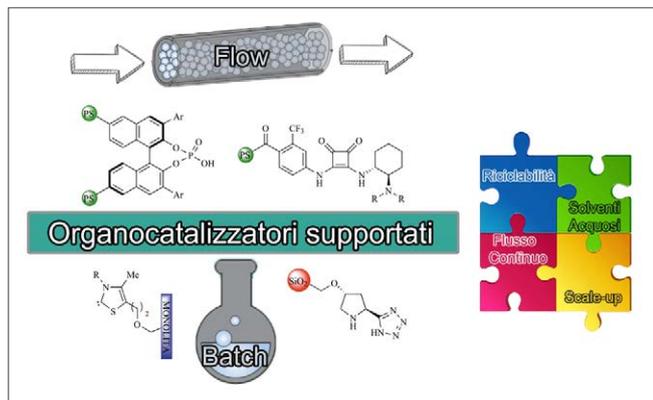
RE-CON zero EVO è stato sviluppato nei laboratori R&D Mapei di Milano e segue lo sviluppo di RE-CON zero, migliorandone le caratteristiche e l'efficacia e ne rappresenta pertanto la naturale evoluzione. RE-CON zero EVO contribuisce in modo sostanziale al raggiungimento degli obiettivi previsti dalla Direttiva Quadro sui rifiuti. www.mapei.it



GRAZIANO DI CARMINE, OLGA BORTOLINI, PIER PAOLO GIOVANNINI,
ALESSANDRO MASSI, DANIELE RAGNO
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE E FARMACEUTICHE
UNIVERSITÀ DI FERRARA
ALESSANDRO.MASSI@UNIFE.IT

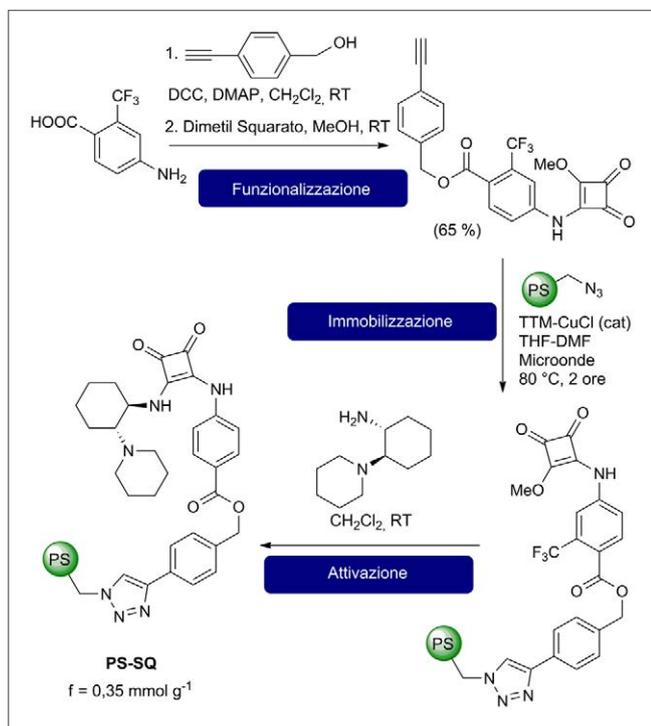
IMMOBILIZZAZIONE DI STRUTTURE ORGANOCATALITICHE PRIVILEGIATE PER APPLICAZIONI IN PROCESSI BATCH E FLUSSO CONTINUO

L'impiego di organocatalizzatori supportati in processi batch e flusso continuo è in continua crescita. L'aumento di riciclabilità e stabilità del catalizzatore, uniti all'incremento di produttività dell'intero processo, rappresentano alcuni degli aspetti maggiormente vantaggiosi legati al loro utilizzo.



L'impiego di organocatalizzatori in trasformazioni chimiche ha subito una crescita esponenziale negli ultimi vent'anni, rappresentando una valida alternativa all'utilizzo di catalizzatori metallici ed enzimatici, di comune impiego in campo accademico ed industriale. I benefici derivanti dall'utilizzo di un sistema organocatalitico sono molteplici e spaziano dall'assenza di contaminazione da metalli (condizione estremamente favorevole nella produzione di molecole ad attività biologica), ai bassi costi, alla facile reperibilità e agli elevati livelli di stereoselezione. Tuttavia, l'impiego di organocatalizzatori spesso presenta evidenti limiti in confronto, ad esempio, all'uso di catalizzatori metallici: *in primis*

la necessità di elevati loading catalitici (tipicamente nel range 10-20 mol%), il difficile recupero del catalizzatore stesso e i bassi valori di turnover number (TON). L'immobilizzazione dell'organocatalizzatore su matrici inerti di diversa natura rappresenta quindi una valida soluzione per permettere un suo più semplice recupero e, di conseguenza, il riutilizzo in processi sintetici consecutivi; di fatto, lavorando in condizioni eterogenee in processi batch, la separazione dell'organocatalizzatore dalla miscela di reazione avviene mediante semplice filtrazione, eliminando lunghi processi di purificazione, spesso accompagnati dall'utilizzo di ingenti quantità di solventi. L'immobilizzazione dell'organocatalizzatore, tuttavia, non sempre risolve le criticità legate al mantenimento dell'attività catalitica nel tempo ed al progressivo deterioramento del supporto per azione meccanica. La soluzione a queste problematiche può risiedere nel passaggio da un classico sistema produttivo di tipo batch ad un regime di flusso continuo [1]. In quest'ultimo caso, i reattivi vengono introdotti con flusso costante all'interno di un reattore tubolare (reattore a letto fisso) contenente l'organocatalizzatore immobilizzato; la reazione ha luogo all'interno del reattore stesso e la sua durata è funzione del tempo di residenza dei reattivi. Il flusso



Schema 1 - Sintesi del catalizzatore chirale a struttura squarammidica supportato su polistirene (PS-SQ)

in uscita dal reattore è quindi costituito da una miscela di prodotti di reazione e reattivi di partenza, la cui composizione può essere valutata attraverso opportuni metodi analitici sia *in-line* che *on-line* [2]. L'utilizzo di un regime di flusso continuo consente di limitare al massimo la degradazione meccanica dell'organocatalizzatore supportato e il suo contatto con aria ed umidità, che spesso compromettono l'attività catalitica, garantendo così un notevole incremento del TON e della produttività del processo. Sulla scala di laboratorio, i reattori a letto fisso impaccati con organocatalizzatori eterogenei possono garantire la produzione della molecola target fino alla scala del multi-chilo, grazie al funzionamento in continuo per un tempo prolungato di un singolo reattore oppure attraverso l'impiego di più reattori in parallelo (*numbering-up*). Nonostante gran parte dei processi industriali siano tuttora condotti in condizioni batch o semi-batch, negli ultimi anni sta crescendo l'interesse, in particolar modo nei campi farmaceutico e della chimica fine, verso lo sviluppo di sistemi in flusso per la produzione continua di molecole ad alto valore aggiunto [3]. I reattori a letto fisso organocatalitici utilizzati in laboratorio rappresentano quindi utili versioni *scaled-down* di reattori che operano su scala industriale e risultano potenti

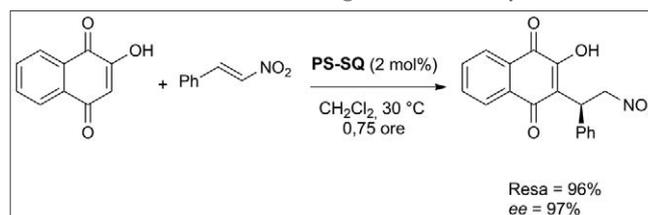
strumenti di indagine per lo screening di nuovi processi produttivi.

In questo articolo verranno presentate le strategie per l'immobilizzazione delle più importanti classi di organocatalizzatori (strutture privilegiate) in grado di mantenere o addirittura migliorare l'attività catalitica della controparte omogenea e il loro impiego in processi batch e flusso continuo.

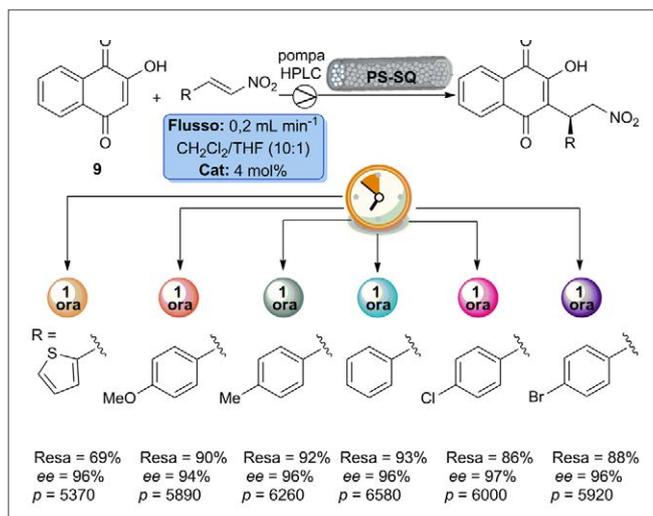
Organocatalisi via *H-bonding*

Il gruppo del prof. Pericàs ha sviluppato un'efficiente strategia sintetica per l'immobilizzazione di squarammidi bifunzionali [4] su matrice polistirenica (PS-SQ, Schema 1) [5]. La sintesi del catalizzatore prevede l'iniziale esterificazione dell'amminoacido aromatico di partenza con l'introduzione di un'unità alchino-terminale, di fondamentale importanza ai fini della successiva immobilizzazione, seguita da reazione con il dimetil squarato (fase di funzionalizzazione). L'eterogeneizzazione avviene grazie alla reazione di *click chemistry* rame-catalizzata con azidometil-polistirene (fase di immobilizzazione). Una volta ottenuta la resina funzionalizzata, l'introduzione della porzione chirale procede mediante reazione con un eccesso di ammina otticamente attiva (fase di attivazione).

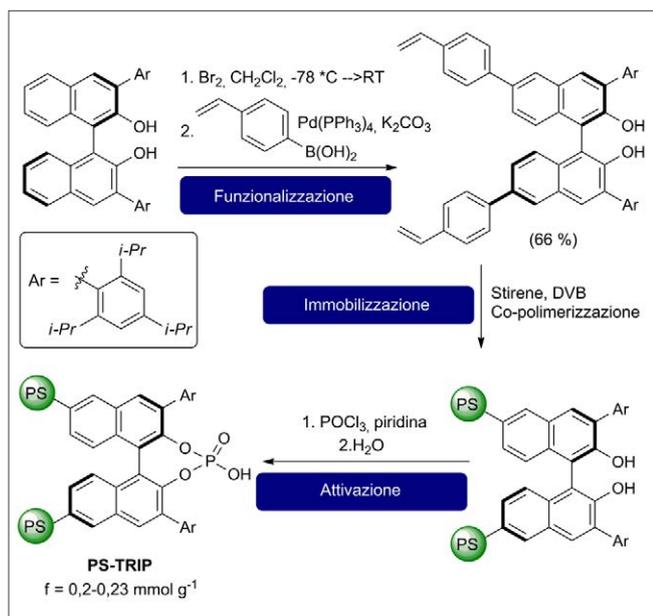
L'efficienza del catalizzatore PS-SQ è stata successivamente testata nella reazione di addizione di Michael stereoselettiva del 2-idrossi-1,4-naftochinone a nitroalcheni, in condizioni batch e in regime di flusso continuo. [6] È importante sottolineare che la natura non covalente (legami a ponte idrogeno) delle interazioni che coinvolgono le squarammidi, le rende candidate ideali per un impiego in flusso continuo. La reazione modello tra il 2-idrossi-1,4-naftochinone e il *trans*- β -nitrostirene è stata ottimizzata in condizioni batch utilizzando PS-SQ in minime quantità (2 mol%), fornendo ottimi valori di resa (96%) e stereoselezione (97% ee; Schema 2). L'estensione metodologica è stata poi condot-



Schema 2 - Addizione di Michael stereoselettiva del 2-idrossi-1,4-naftochinone a *trans*- β -nitrostirene catalizzata da PS-SQ in condizioni batch



Schema 3 - Produzione in flusso continuo di una piccola libreria di naftochinoni ad elevata purezza ottica, utilizzando PS-SQ come catalizzatore



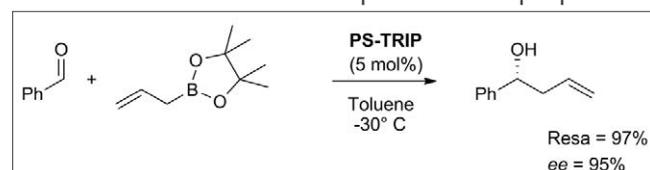
Schema 4 - Sintesi del PS-TRIP

ta impiegando diversi β -nitrostireni recanti gruppi elettron attrattori ed elettron donatori, riscontrando valori ottimali di resa (56-98%) e stereoselezione (91-98% ee) in tempi di reazione mediamente brevi (0,75-2,5 ore), a dimostrazione dell'elevata efficienza catalitica di **PS-SQ**. È stata inoltre indagata la riciclabilità del catalizzatore considerando dieci cicli di utilizzo consecutivi, intervallati da filtraggio e lavaggio della resina. Mentre è stato riscontrato che l'enantioselezione non subisce alcuna variazione nel tempo, si è osservato un sostanziale decremento della conversione a partire dal sesto ciclo impu-

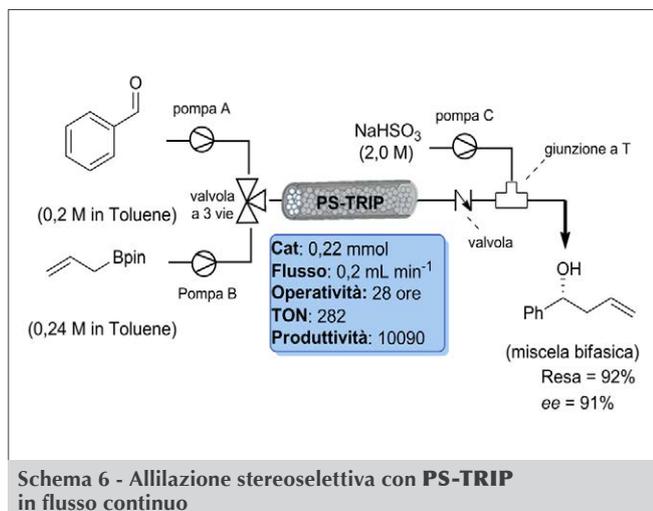
tabile a degradazione meccanica del catalizzatore. Lo sviluppo del processo in flusso ha previsto l'impaccamento di un microreattore con la resina funzionalizzata **PS-SQ** seguito dall'interfacciamento con una pompa micro-HPLC; la miscela dei due reattivi è stata introdotta all'interno del microreattore con un flusso costante di 0,2 mL min⁻¹, raccogliendo e analizzando il flusso in uscita. In seguito a 20 ore di utilizzo del reattore sono stati ottenuti 6,6 g di prodotto caratterizzati da elevata purezza ottica (96% ee), cui corrisponde un valore di TON di 200 e una produttività p di 10.700 mmol_{prod} mmol_{cat}⁻¹ h⁻¹ 10³. Questi valori incoraggianti hanno spinto i ricercatori all'impiego del sistema in flusso per la rapida preparazione di una piccola libreria di nuovi composti otticamente attivi. In particolare, sono stati sintetizzati sei differenti prodotti in maniera consecutiva utilizzando lo stesso reattore, intervallando ad ogni ora di reazione mezz'ora di lavaggio della resina (Schema 3). I nuovi prodotti sintetizzati sono stati ottenuti con produttività comparabili a conferma dell'assenza di decremento di prestazioni durante l'intero periodo di lavoro del reattore.

Organocatalisi con acidi di Brønsted

Lo stesso gruppo del prof. Pericàs ha messo a punto una procedura di immobilizzazione dell'acido fosforico chirale TRIP [7] su matrice polistirenica (**PS-TRIP**, Schema 4) [8]. La sua eterogeneizzazione rappresenta un'importante soluzione alle problematiche riscontrate nell'uso del catalizzatore omogeneo, ovvero la necessità di un elevato *loading* catalitico, l'alto costo e la facile disattivazione dovuta alla formazione dei corrispondenti sali di sodio e calcio. La sintesi di **PS-TRIP** è stata ottimizzata a partire da un opportuno diolo mediante di-bromurazione seguita da reazione di Suzuki per l'introduzione del gruppo stirenile (funzionalizzazione, Schema 4). L'immobilizzazione è stata successivamente condotta tramite co-polimerizzazione in presenza di stirene e divinilbenzene. La fosforilazione finale con ossicloruro di fosforo ha infine permesso la preparazio-



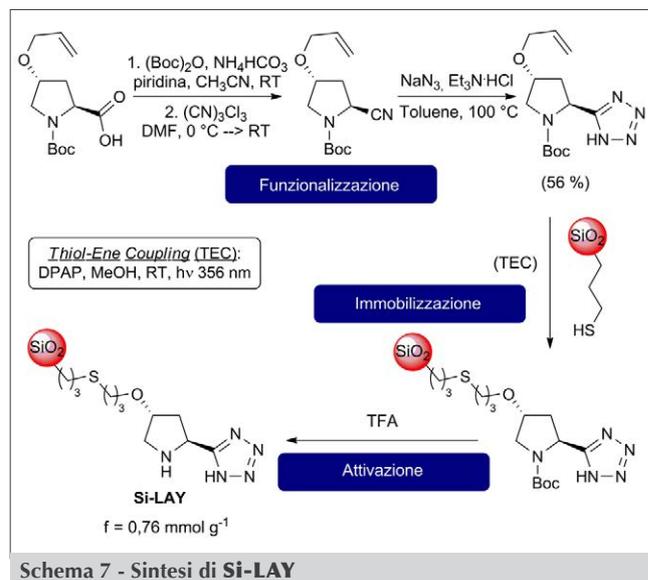
Schema 5 - Allilazione stereoselettiva di aldeidi con PS-TRIP in condizioni batch



ne di **PS-TRIP** con un adeguato *loading* e grado di porosità (attivazione).

Una volta messa a punto la via sintetica di immobilizzazione, è stata testata l'efficacia catalitica di **PS-TRIP** nella reazione di allilazione asimmetrica di aldeidi, ottimizzandone le condizioni come riportato nello Schema 5. L'estensione metodologica è stata studiata inizialmente impiegando diverse aldeidi aromatiche recanti gruppi elettron attrattori ed elettron donatori, riscontrando valori ottimali di resa (71-98%) e stereoselezione (72-96% ee) dopo 6 ore di reazione. L'aspetto maggiormente interessante relativo a questo screening di aldeidi è stato l'utilizzo dello stesso lotto di **PS-TRIP** per la produzione di ben 18 diversi composti, senza osservare alcun decremento di efficienza della specie catalitica. Infine è stato eseguito anche uno screening di agenti allilanti che ha confermato nuovamente la robustezza del catalizzatore eterogeneo.

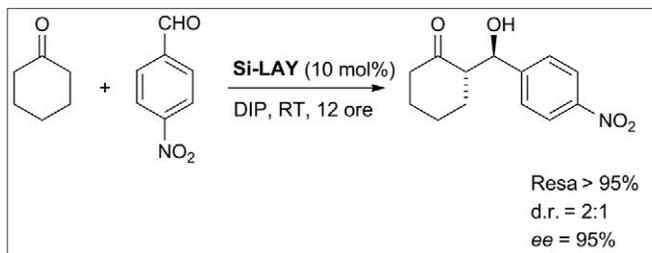
Il processo in flusso continuo è stato ottimizzato utilizzando un microreattore impaccato con **PS-TRIP**, interfacciato ad una valvola a tre vie per introdurre separatamente i reattivi. L'impiego di una valvola in uscita e una successiva giunzione a T ha poi permesso l'analisi *on-line* dell'eluato e l'introduzione di un flusso di NaHSO_3 acquoso, al fine di portare in soluzione acquosa l'aldeide non reagita, evitando così un'eventuale reazione *background* in fase organica, responsabile della diminuzione di stereoselettività (Schema 6). In queste condizioni, dopo 28 ore di operatività del sistema in flusso, sono stati raccolti 4,60 g di prodotto (92% resa, 91% ee) senza rilevare alcun decremento delle prestazioni del catalizzatore. Questo profilo produttivo corrisponde ad



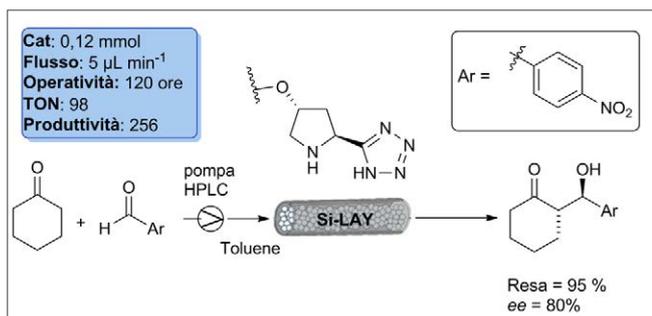
un valore di TON pari a 282 e ad una produttività di $10.090 \text{ mmol}_{\text{prod}} \text{ mmol}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1} \cdot 10^3$, confermando la possibilità di utilizzo del sistema in flusso come micro impianto per la produzione continua di alcoli omo-allilici enantiopuri.

Organocatalisi via enammina

Fra i primi contributi apparsi in letteratura nel campo dell'organocatalisi eterogenea in flusso, vi è quello del nostro gruppo di ricerca riguardo l'immobilizzazione su silice dell'amminoacido L-prolina e il suo utilizzo in reazioni aldoliche stereoselettive [9]. In quello studio, tuttavia, si riscontrava una veloce disattivazione del catalizzatore eterogeneo a causa di una reazione collaterale di decarbossilazione della funzionalità amminoacidica. Per evitare questa problematica, il nostro gruppo ha successivamente proposto l'immobilizzazione su silice del catalizzatore di Ley-Arvidsson-Yamamoto (LAY), che presenta sull'anello pirrolidinico un'unità tetrazolica (gruppo bioisosterico) al posto della funzionalità carbossilica [10]. La versione eterogenea **Si-LAY** è stata preparata in pochi passaggi a partire da 4-idrossi-prolina, che è stata opportunamente funzionalizzata con un gruppo allilico per il successivo ancoraggio (Schema 7). L'immobilizzazione è avvenuta impiegando la silice mercapto-propile come partner di reazione nell'accoppiamento tiolo-alchene foto-indotto (*Thiol-Ene Coupling, TEC*). È importante sottolineare che questa strategia di ancoraggio ha evitato l'uso delle classiche condizioni termiche, permettendo di mantenere l'integrità stereochimica del catalizzatore, requisito



Schema 8 - Reazione aldolica stereoselettiva con Si-LAY in condizioni batch



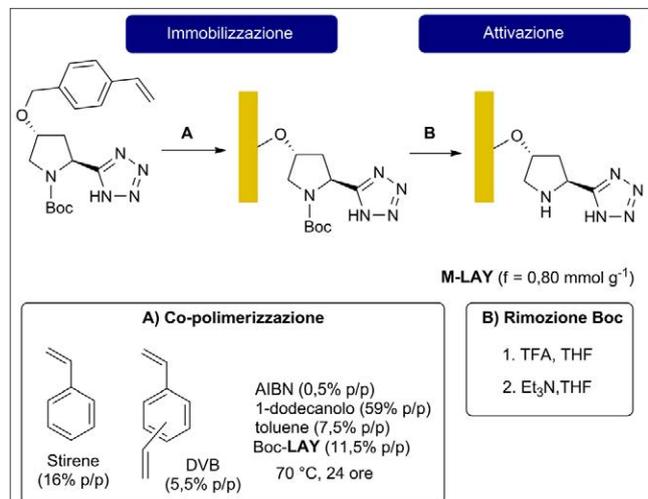
Schema 9 - Reazione aldolica stereoselettiva con Si-LAY in flusso continuo

fondamentale per garantire elevati livelli di stereoselettività nei successivi processi batch e in flusso continuo. La fase finale di attivazione del catalizzatore ha poi coinvolto la rimozione del gruppo protettivo all'azoto, liberando così la funzionalità base di Lewis necessaria per la catalisi bi-funzionale via enammina di **Si-LAY** [11].

Il catalizzatore eterogeneo **Si-LAY** è stato poi testato in diverse tipologie di reazioni batch, la reazione aldolica, di Mannich, l'addizione di Michael e la reazione di α -amminazione, dimostrando un'elevata efficienza catalitica in termini sia di conversione che di stereoselettività (Schema 8). In tutti gli studi effettuati è stato cruciale, per raggiungere alti livelli di enantioselezione, scegliere un solvente di reazione a bassa polarità come il diisopropil-etero o il toluene, al fine di indurre interazioni idrofobiche fra gli stati di transizione chirali e il supporto idrofilico a base di silice.

L'elevata riciclabilità di **Si-LAY** è stata confermata negli esperimenti in flusso continuo, in cui il reattore a letto impaccato è stato utilizzato per 5 giorni consecutivi senza osservare perdita di efficienza di conversione e stereoselettività (TON = 98; Schema 9).

Nel panorama attuale, dove l'ecosostenibilità dei processi sta diventando una richiesta sempre più incalzante, la possibilità di riprodurre reazioni con formazione di legame C-C in acqua o solventi *gre-*

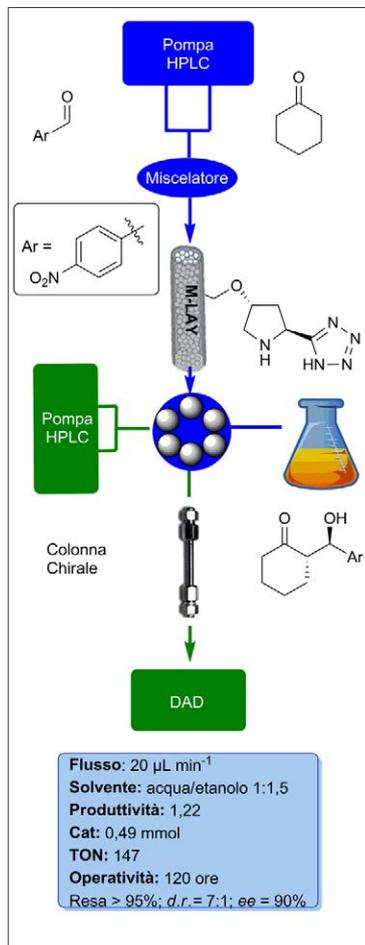


Schema 10 - Sintesi di M-LAY

en rappresenta un importante valore aggiunto per la produzione di molecole otticamente attive. In quest'ambito di ricerca, il nostro gruppo ha presentato un sistema in flusso basato sull'impiego di microreattori polistirenici monolitici funzionalizzati con il catalizzatore **LAY**, dimostrando la loro efficienza in reazioni aldoliche stereoselettive condotte in miscele di acqua e del solvente *green* etanolo [12]. Caratteristica dei reattori monolitici è la presenza di canali reticolari meso- e micro-porosi, che garantiscono una migliorata efficienza rispetto ai reattori a letto impaccato grazie ad una maggiore superficie di contatto tra i siti catalitici e il fluido [13]. La scelta dei microreattori monolitici polistirenici, inoltre, garantisce la formazione di microambienti di reazione simili a quelli enzimatici, grazie alle interazioni idrofobiche che si instaurano tra il supporto polistirenico e il sito catalitico, garantendo elevati livelli di stereoselettività anche in solvente acquoso.

La sintesi del catalizzatore monolitico **M-LAY** ha previsto l'iniziale preparazione del monomero opportunamente funzionalizzato con un gruppo stirenile e un lungo studio sulle condizioni di polimerizzazione con stirene, divinilbenzene e i porogeni, al fine di ottenere una colonna monolitica con adeguate caratteristiche fluidodinamiche (Schema 10).

Dopo uno studio preliminare in condizioni batch, la reazione aldolica stereoselettiva in flusso è stata ottimizzata con un *setup* strumentale a due dimensioni, garantendo la contemporanea produzione in continuo dell'aldolo e l'analisi *on-line* dell'eluato per la determinazione della conversione e della stereoselettività del processo (Schema 11). L'elevata stabilità



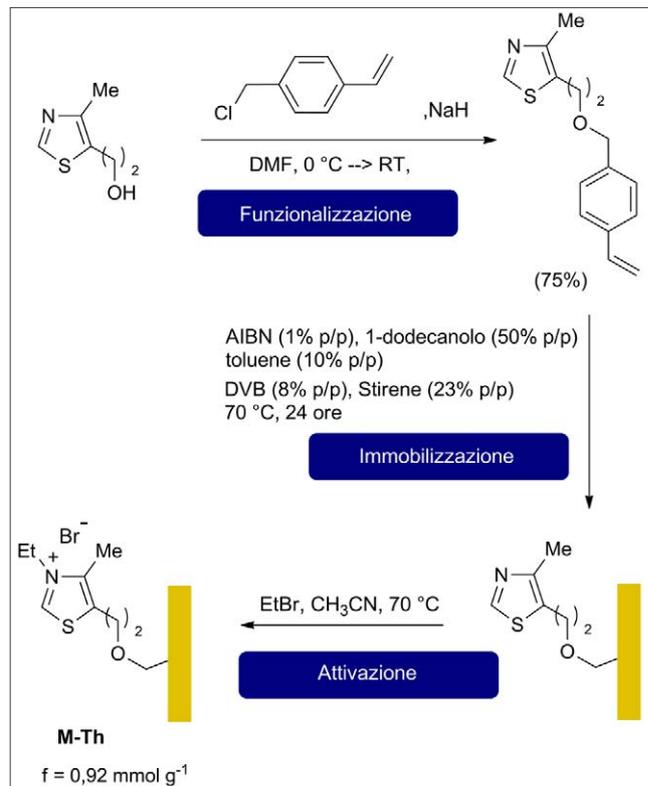
Schema 11 - Reazione aldolica stereoselettiva con **M-LAY** in flusso continuo

del sistema catalitico in solvente acquoso (5 giorni in regime di stato stazionario) è stato un altro importante risultato del nostro approccio alla reazione aldolica con **M-LAY**.

Organocatalisi con carbeni *N*-eterociclici (NHC)

Sempre sfruttando le caratteristiche dei microreattori monolitici, il nostro gruppo di ricerca ha proposto l'immobilizzazione di un sale di tiazolio su matrice polistirenica, dimostrando il suo potenziale in una serie di classiche reazioni di *umpolung* (inversione di polarità), quali la reazione benzoica, aciloinica e di Stetter [14].

La sintesi del pre-catalizzatore monolitico **M-Th** ha previsto l'iniziale funzionalizzazione del substrato tiazolico di partenza con il gruppo stirenile, seguita da polimerizzazione con stirene, divinilbenzene in presenza di porogeni. La successiva reazione di *N*-alchilazione ha poi permesso la preparazione del sale di tiazolio **M-Th** che, in presenza di una base opportuna, è in grado di generare la specie catalitica attiva, ovvero l'*N*-eterociclo carbene supportato [15] (Schema 12). Studi preliminari condotti in condizioni batch sulla reazione benzoica in mezzo acquoso (tampone fosfato, pH=8) hanno permesso di identificare le principali difficoltà legate a questo programma di ricerca, la dimerizzazione della specie carbenica sul supporto e la rottura idrolitica dell'anello tiazolico in presenza d'acqua. Entrambe queste reazioni determinano una perdita di efficienza catalitica da parte di **M-Th**. Il processo in flusso è stato realizzato con successo operando con una colonna mono-

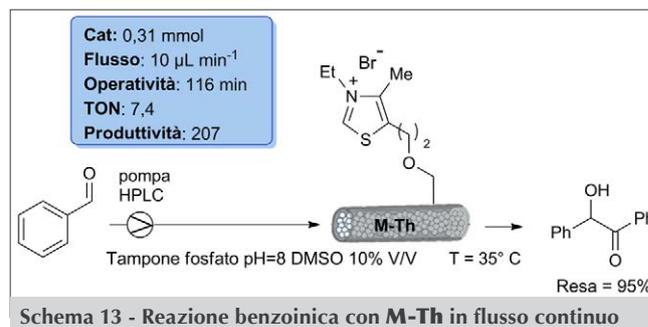


Schema 12 - Sintesi di **M-Th**

litica **M-Th** con densità di siti catalitici controllata sotto costante flusso di argon (Schema 13). In queste condizioni è stato osservato un notevole incremento della produttività (5 volte) passando da condizioni batch a condizioni flusso, molto probabilmente grazie alla continua rimozione di tracce d'acqua e impurezze dai siti catalitici presenti sul monolita.

Conclusioni

In conclusione, l'immobilizzazione di organocatalizzatori e il loro utilizzo in condizioni batch o flusso continuo rappresentano una valida strategia nell'ottimizzazione di un processo catalitico; i benefici derivanti dai bassi costi sintetici, dal semplice scale-up, uniti agli elevati livelli di stereoselezione e



Schema 13 - Reazione benzoica con **M-Th** in flusso continuo

di produttività di processo hanno contribuito in maniera determinante al crescente impiego di sistemi organocatalizzati in flusso continuo in ambito accademico, rappresentando una promettente frontiera per applicazioni in campo industriale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] I. Atodiresei, C. Vila, M. Rueping, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 1972.
- [2] V. Sans, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 2032.
- [3] R. Porta, M. Benaglia, A. Puglisi, *Org. Process Res. Dev.*, 2016, **20**, 2.
- [4] J. Alemán *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 6890.
- [5] P. Kasaplar *et al.*, *Adv. Synth. Catal.*, 2012, **354**, 2905.
- [6] P. Kasaplar *et al.*, *Org. Lett.*, 2013, **15**, 14, 3498.
- [7] D. Kampen, C. M. Reisinger, B. List, *Top. Curr. Chem.*, 2010, **291**, 395.
- [8] L. Clot-Almenara *et al.*, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 7647.
- [9] A. Massi *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, 2011, **52**, 619.
- [10] V. Aureggi *et al.*, *Org. Synth.*, 2008, **85**, 72.
- [11] O. Bortolini *et al.*, *Green Chem.*, 2012, **14**, 992.
- [12] R. Greco *et al.*, *React. Chem. Eng.*, 2016, **1**, 183.
- [13] E.C. Peters, F. Svec, J. M. Fréchet, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 1169.
- [14] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 5606.
- [15] O. Bortolini *et al.*, *Green Chem.*, 2013, **15**, 2981.

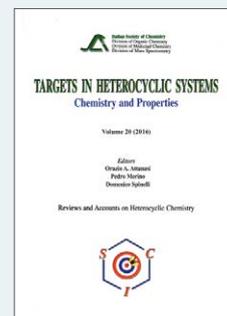
Immobilization of Privileged Organocatalytic Structures for Applications in Batch and Continuous Flow Processes

Nowadays, supported organocatalysts have been widely employed in batch and flow-mode processes. The catalyst recyclability and stability improvement, combined with the increase of process productivity, represent some of the main benefits related to their use.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 20

È disponibile il 20° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Pedro Merino e Domenico Spinelli www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/vol_20_2016



Sono disponibili anche i volumi 1-19 della serie.

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

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

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

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open

- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

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



80
years
1937-2017

80 anni di **professionalità** e **competenze** per la realizzazione di nuove opere edili, il restauro e la conservazione di significativi edifici del patrimonio artistico e culturale in tutto il mondo.

MAPEI. PARTNER MONDIALE DEI COSTRUTTORI.



LUCIANO FALQUI, JOSEPHINE PACE
PLASTICA ALFA, CALTAGIRONE (CT)
LUCIANO.FALQUI@PLASTICALFA.IT

LA SIMBIOSI INDUSTRIALE COME STRUMENTO PER LA GREEN ECONOMY

Partendo dai risultati del progetto “BIO4BIO: Valorizzazione biomolecolare ed energetica di biomasse residuali del settore agroindustriale” finanziato dal MIUR, vengono illustrate nuove tecnologie basate sull’economia circolare nel settore agroindustriale per una maggiore sostenibilità ambientale e lo sviluppo di nuovi mercati nel settore della green economy.



Il Progetto BIO4BIO come esempio di “simbiosi industriale”

Uno degli strumenti sicuramente più efficaci per la green economy è la *simbiosi industriale*, ovvero la possibilità di innescare un circolo virtuoso dove, su scala industriale, scarti di produzione e sottoprodotti da “problema” di gestione per le imprese diventano “risorsa” per un’impresa dello stesso territorio che opera in un settore completamente diverso.

Su questo concetto fondamentale si è sviluppato l’intero progetto BIO4BIO: “Valorizzazione biomolecolare ed energetica di scarti del settore agroindu-

striale”. Il Progetto BIO4BIO ha visto quale soggetto attuatore il Distretto Tecnologico Agrobiopesca, nato in Sicilia dall’esigenza di rendere competitivo il settore produttivo agroindustriale, strategico per la regione, attraverso la promozione della capacità di innovazione da parte della PMI e la creazione di un polo di aggregazione stabile e sistemica sul territorio tra enti di ricerca e PMI.

Al progetto hanno partecipato le Università degli Studi di Catania, Palermo e Messina, quattro Dipartimenti del Consiglio Nazionale delle Ricerche e otto PMI appartenenti a diversi settori produttivi: agroindustriale, zootecnico, mecatronico, chimico, trasformazione materie plastiche, farmaceutico. Il progetto BIO4BIO ha avuto come obiettivo principale la valorizzazione degli scarti agroindustriali attraverso l’estrazione mirata di composti e/o biomolecole per il farmaceutico, la produzione di formulati per il settore della mangimistica, la conversione energetica di biomasse residuali, la produzione di biofuels e, infine, la conversione biochimica della CO₂ da flussi esausti di processo in microalghe per l’estrazione di selezionati composti ad alto valore aggiunto per il settore della farmaceutica, della nutraceutica e della cosmeceutica.

Il punto di forza del progetto è stato senza dubbio una forte sinergia tra le PMI che avevano un “proble-



Fig. 1 - Installazione di un impianto di essiccazione a bassa temperatura e basso consumo energetico



Fig. 2 - Processo di trasformazione del settore agrumicolo e produzione di formulati per la mangimistica dal pastazzo di agrumi

ma" reale di sostenibilità ambientale legato alla gestione dei sottoprodotti e gli enti di ricerca e le altre PMI in grado di sviluppare una soluzione concreta attraverso prototipi su scala industriale capaci di dimostrare la replicabilità della soluzione tecnologica adottata.

Il progetto, concluso nel dicembre del 2015, ha determinato una serie di reali ricadute industriali nel campo della green economy. Di seguito vengono riportati solo alcuni dei risultati del progetto e le loro ricadute a titolo di esempio di applicazione della "simbiosi industriale".

Produzione di formulati per il settore mangimistico da scarti della produzione agroindustriale

Il comparto agrumicolo siciliano costituisce certamente uno dei settori a più alto impatto ambientale legato alla gestione e allo smaltimento controllato del pastazzo e del melasso nella produzione di succhi ed estratti da agrumi.

Grazie alla stretta collaborazione tra il Consorzio Filiera Carni, il Dipartimento di Veterinaria dell'Università di Messina, l'Azienda Agrumigel e l'azienda Mangimi di Pasquale è stato possibile creare un reale allungamento di filiera dove il pastazzo di agrumi, sottoprodotto di processo, diventa una risorsa per le aziende del settore zootecnico.

Attraverso la messa a punto di un sistema di essiccazione del pastazzo a bassa temperatura (Fig. 1),

e quindi a bassi consumi energetici, è stato possibile ridurre l'umidità di partenza (superiore all'85%). Questa tecnologia, unitamente allo sviluppo di un sistema di estrusione della matrice organica in pellets a monte del processo (e non a valle come nei sistemi convenzionali) [1] consente di essiccare in modo estremamente controllato senza compromettere la componente nutrizionale del pastazzo fondamentale per la produzione di formulati innovativi. Grazie a questo processo il pastazzo essiccato, già standardizzato in forma, dimensioni e grado di umidità finale, diventa un prodotto ad alto valore aggiunto per il settore della mangimistica consentendo di produrre nuovi alimenti generati direttamente dalla filiera agroindustriale da destinare al mercato degli alimenti zootecnici in sostituzione di quelli di importazione, con benefici diretti di natura sia economica che ambientale. Questi alimenti vengono inseriti nelle diete di bovini, suini, ovini e caprini dopo un'attenta caratterizzazione della qualità nutrizionali. In Fig. 2 viene mostrato il pastazzo prima e dopo il trattamento in essiccazione controllata pronto per la preparazione di formulati nel settore della mangimistica.

Grazie al progetto BIO4BIO è stato concretamente possibile effettuare un reale allungamento di filiera che vede oggi collaborare dal punto di vista industriale due realtà produttive ieri assolutamente distanti tra loro, l'agroindustria e la zootecnia. L'azienda agrumicola oggi non gestisce uno scarto da smaltire (riduzione dei costi) ma produce un nuovo output (aumento fatturato) sotto il controllo dell'azienda mangimistica che può trovare sul mercato interno un nucleo proteico di qualità per la produzione di formulati innovativi per il settore mangimistico.

Conversione energetica di biomasse residuali

Lo sfruttamento delle fonti rinnovabili per la produzione di energia elettrica costituisce uno degli obiettivi strategici sottoscritti con il Protocollo di Kyoto per la riduzione ed il contenimento dei cosiddetti gas ad effetto serra e la riduzione dei consumi di combustibili fossili.

Recentemente lo sviluppo tecnologico dei sistemi di conversione termochimica e di generazione elettrica ha permesso la progettazione e la realizzazione di impianti di generazione elettrica di piccola-media scala, di taglia inferiore a 1 MW, compatibili con approvvigionamenti localmente distribuiti sul territorio ed opportunamente dimensionati per mitigare e/o annullare l'impatto ambientale.



Fig. 3 - Biomassa residuale del processo di produzione dell'olio: nocciolino di oliva



L'utilizzo per scopi energetici delle biomasse può essere vantaggioso quando si presentano concentrate e disponibili con sufficiente continuità nell'arco dell'anno. Le biomasse normalmente impiegate per fini energetici sono disponibili in varie forme e fanno riferimento a comparti di provenienza specifici, quali il settore agricolo (paglie di cereali, stocchi, sarmanti di vite, ecc.), forestale (residui legnosi), zootecnico (deiezioni animali), agroindustriale (vinaccia, sansa, ecc.), rifiuti (frazione organica dei rifiuti solidi urbani).

Per molte di queste categorie di residui il recupero di tali materiali di scarto per scopi energetici assume una doppia valenza, sia economica sia ambientale, nella gestione dello smaltimento e della gestione dei rifiuti. Da "materiale di scarto" esso viene convertito in "risorsa energetica" da sfruttare opportunamente ed in maniera ecosostenibile. In Fig. 3 viene mostrata il nocciolino di oliva, la biomassa residuale a fine processo dell'estrazione dell'olio.

La valorizzazione energetica delle biomasse permette di sottrarre, attraverso opportune scelte logistiche e gestionali del circuito di raccolta, milioni di tonnellate di residui ogni anno con benefici

di tipo ambientale, economico e occupazionale. L'impiego di motori endotermici a combustione interna e di turbine a gas per la generazione elettrica necessita di combustibili liquidi o gassosi, pertanto l'impiego di biomasse solide deve necessariamente prevedere un processo di trasformazione della matrice solida di partenza in un combustibile in forma liquida o gassosa attraverso tecnologie differenti:

- combustione: tra i processi di conversione termica è certamente la più consolidata e matura dal punto di vista tecnologico e perlopiù sfruttata per la produzione di energia termica;
- gassificazione: processo termochimico in presenza di ossigeno e/o aria ad alta temperatura. Il syngas ottenuto è costituito principalmente da CO e H₂;
- pirolisi: processo di decomposizione termochimica della biomassa in completa assenza di ossigeno a temperature comprese tra 450 °C e 850 °C. In questo caso l'energia termica necessaria al processo viene prodotta esternamente e fornita in maniera indiretta alla biomassa, consentendo il maggior grado di conversione del potenziale chimico intrinseco della biomassa con la trasformazione in un pyrogas (diverso dal syngas ottenuto in gassificazione) ad elevato potere calorifico, compreso tra 2.500 e 3.500 kcal/Nm³. A seconda delle condizioni di processo, unitamente al syngas, si produce una frazione liquido (olio di pirolisi) ed una frazione solida (*char*).

Nel progetto BIO4BIO l'attenzione è stata focalizzata sullo sviluppo dei processi di pirolisi di matrici lignocellulosiche. Sebbene questi processi siano noti [2-7], dal punto di vista dell'applicazione industriale su larga scala questa tecnologia presenta ancora alcune problematiche di non facile soluzione quali la formazione di catrame (*TARs*), la produzione di oli di pirolisi non sempre facilmente gestibili (alte viscosità, pH<3, alta componente aromatica, ecc.), il trattamento e la pulizia del pyrogas prima di essere alimentato ai generatori elettrici (turbine e/o motori). Queste problematiche impiantistiche nascono dalla complessa struttura chimica tipica delle biomasse lignocellulosiche come il nocciolino di oliva, la sansa, il legno, la vinaccia, ecc.

La degradazione termochimica mediante pirolisi determina la trasformazione della fase solida in una fase gassosa costituita da una miscela di gas, quali idrogeno, monossido di carbonio, anidride carbonica, metano, azoto, idrocarburi (C_xH_y) sino al C₄-C₅, una fase liquida (olio di pirolisi) ed un residuo solido definito *char*, il sottoprodotto carbonioso.



Fig. 4 - Impianto di pirolisi su scala industriale e motori endotermici per la conversione energetica del pyrogas



In Fig. 4 sono riportate alcune immagini di un impianto di pirolisi a tamburo rotativo su scala industriale installato a Priolo Gargallo (SR) da 1,5 ton/h di biomassa in ingresso, con produzione di 1,2 MWe di energia elettrica in assetto trigenerativo [8]. I motori endotermici impiegati in questa installazione sono GE Jenbacher da 588 kWe cadauno. Questo impianto, entrato a regime con oltre 7.000 ore/anno, ha prodotto, oltre all'energia elettrica, anche 200 kg/h di olio di pirolisi (completamente reintegrato nel ciclo produttivo per il sostentamento energetico del processo). Il carbonizzato, sottoprodotto del processo di pirolisi, è stato trasformato attraverso un secondo stadio di attivazione fisica in carbone attivo granulare ed in polvere, con una produttività pari a circa 20 ton/settimana.

In Fig. 5 viene invece riportato il sistema di condensazione progettato ed installato per la purificazione del gas di pirolisi. Il pyrogas in uscita dalla sezione di pirolisi a 650 °C viene raffreddato grazie ad un processo di raffreddamento (*quenching*) sino a 60 °C. In questa fase condensano tutte le frazioni liquide presenti nel pyrogas (acqua, olio di pirolisi) che vengono opportunamente separate nel processo.



Fig. 5 - Impianto di condensazione del pyrogas

Partendo dall'esperienza maturata su scala industriale nel progetto BIO4BIO sono state affrontate tutte le problematiche impiantistiche legate al processo di degradazione termochimica delle matrici lignocellulosiche con l'obiettivo di limitare la formazione dei TARs e individuare le migliori condizioni di processo per la produzione ottimale delle tre fasi gas/olio/char. Nel progetto, oltre a Plastica Alfa (che nel team R&S ha assorbito il know-how sviluppato nella precedente esperienza industriale di Priolo Gargallo) hanno partecipato il CNR-ITAE di Messina, il CNR-IPCB di Catania e il Dipartimento di Ingegneria Meccanica dell'Università di Catania.

Lo schema sviluppato nel progetto BIO4BIO è riportato nella Fig. 6. La biomassa viene inizialmente essiccata (recuperando i cascami termici del proces-

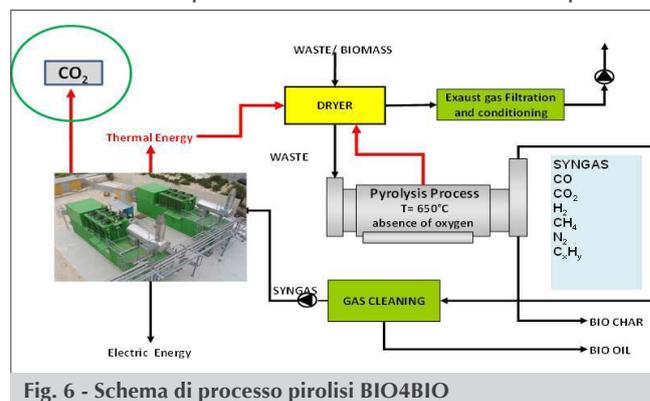


Fig. 6 - Schema di processo pirolisi BIO4BIO

so) e poi introdotta nel reattore di pirolisi dove, in assenza di ossigeno e ad alta temperatura, la matrice solida viene trasformata in una frazione gassosa costituita da una miscela di gas ad alto potere calorifico. In questa prima fase di processo il sottoprodotto carbonizzato viene separato automaticamente in un tank appositamente progettato. Il pyrogas prodotto viene invece sottoposto ad un processo di condensazione per separare la frazione liquida eventualmente presente. Il gas pulito viene poi sottoposto a caratterizzazione gascromatografica prima di essere



Fig. 7 - Impianto prototipo di pirolisi da 20 kg/h in continuo

alimentato ai motori endotermici. La CO₂ prodotta dal processo di generazione elettrica e/o dai flussi esausti di processo vengono poi captati e riutilizzati nella produzione di biomassa algale come riportato successivamente.

Le attività di sviluppo sperimentale hanno consentito la progettazione e la realizzazione di una piattaforma tecnologica installata presso il sito industriale di Plastica Alfa nella zona industriale di Caltagirone (CT) (<http://www.plasticaalfa.it>).

Nell'ambito del progetto è stato sviluppato un impianto in continuo di pirolisi da 20 kg/h in grado di operare sino a 750 °C in assenza di ossigeno ed un sistema di trattamento gas in assetto trigenerativo. In Fig. 7 e 8 sono mostrate rispettivamente le sezioni di pirolisi e quella di condensazione. In Fig. 9 viene mostrato anche un campione dell'olio di pirolisi. Ha una densità superiore a quella dell'acqua (1.170 kg/m³), un potere calorifico compreso tra 16-23 MJ/l ed un pH compreso tra 2 e 3. La composizione chimica risulta molto complessa e presenta una forte componente aromatica. Di seguito una tipica com-



Fig. 8 - Impianto prototipo di condensazione per la separazione dell'olio di pirolisi

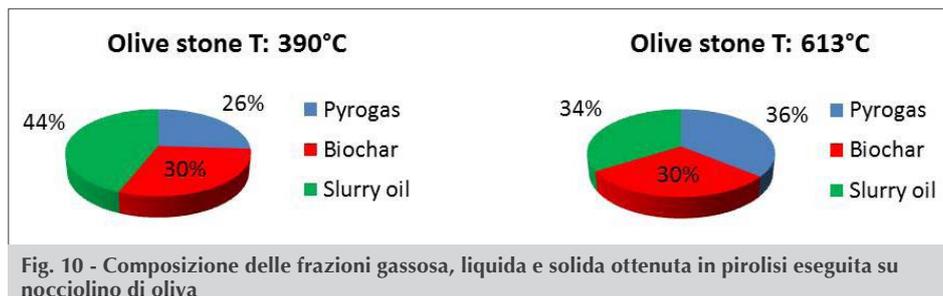
posizione (p/p%): 4,3% acidi (formico, acetico, propionico), 2,2% alcoli (metanolo, glicole etilenico), 15,4% aldeidi, chetoni, furani, 34,4% polisaccaridi, 13,4% lignina e derivati fenolici, 4,35% resine, 23,9% acqua.

Nella Fig. 10 vengono mostrati alcuni risultati sperimentali ottenuti dal processo di conversione termochimica a bassa temperatura ed alta temperatura. All'aumentare della temperatura e del tempo di residenza l'equilibrio si sposta verso la formazione di



Fig. 9 - Campione di olio di pirolisi





una maggiore quantità della frazione gassosa. La piattaforma tecnologica verrà utilizzata per lo sviluppo di studi di fattibilità per la determinazione di bilanci di massa e di energia per diverse biomasse selezionate. Attraverso sperimentazioni in continuo in diverse condizioni di processo è possibile ottenere le informazioni necessarie per un dimensionamento corretto di impianti su scala industriale.

Conversione biochimica della CO₂ da flussi gassosi esausti

Nel progetto BIO4BIO è stata affrontata anche la problematica legata alla riduzione delle emissioni in atmosfera legata alla produzione di CO₂ dagli impianti industriali. Anche in questo caso la simbiosi industriale ha determinato lo schema di processo principale da sviluppare per giungere all'industrializzazione di impianti di captazione e conversione biochimica di anidride carbonica su larga scala in biomasse ad alto valore aggiunto.

L'emissione in atmosfera della CO₂ concentrata nei flussi esausti di tutti i processi di generazione elettrica, siano essi basati sull'impiego di turbine a gas o vapore piuttosto che motori endotermici, costituisce il problema più pesante dal punto di vista ambientale

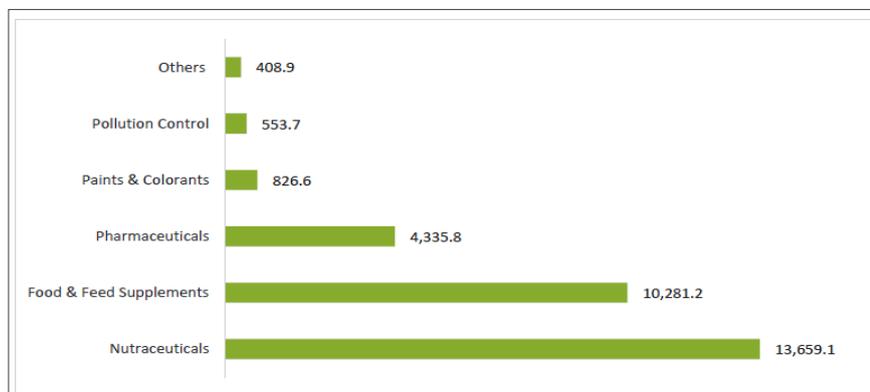
accrescimento algale in fotobioreattori a ciclo chiuso. Il progetto BIO4BIO mira infatti a ribaltare completamente l'approccio al problema dell'abbattimento delle emissioni gassose. Rispetto allo stato dell'arte relativo al sequestro e stoccaggio della CO₂ nel sottosuolo in giacimenti idrocarburici esausti si intende separare l'anidride carbonica per convertirla completamente e direttamente per via biochimica in altri prodotti ad elevato valore aggiunto per il settore nutraceutico, farmaceutico, cosmetico, mangimistico. Il raggiungimento di tale obiettivo è da considerarsi assolutamente strategico sia dal punto di vista ambientale che produttivo ed è in grado di incidere pesantemente sullo sviluppo tecnologico del nostro sistema industriale.

In Fig. 11 viene mostrato a titolo di esempio l'interesse del mercato mondiale nei confronti di composti ad alto valore aggiunto estratti da microalghe.

L'obiettivo del progetto BIO4BIO è quello di determinare le migliori condizioni di processo in cui selezionati ceppi algali crescono in modo controllato attraverso la somministrazione controllata di CO₂, luce (naturale e/o artificiale a LED), specifici nutrienti e particolari condizioni di processo quali temperatura e pH.

Le microalghe costituiscono uno dei sistemi microbici più interessanti nel settore delle biotecnologie in funzione dell'enorme potenziale nel settore delle energie rinnovabili, nel campo della depurazione delle acque reflue, ma soprattutto nel campo della produzione di integratori alimentari, di prodotti per la mangimistica, di numerosi prodotti per uso chimico e farmaceutico. In Fig. 12 vengono riportati i principali composti presenti nella struttura di questi organismi unicellulari [9-11].

Lo sfruttamento delle microalghe non può prescindere da un adegua-



Source: Credence Research Analysis

Fig. 11 - Global Algae Products Market, 2015, by application (US\$ Mn); mercato mondiale di composti ad alto valore aggiunto estratto da specie algali

- Carboidrati**
- Polisaccaridi (amido, glucosio, zuccheri)
- Lipidi**
- acidi polinsaturi grassi (PUFAs), EPA (acido eicoisapentenoico) e DHA (acido docosaesaenoico)
- Proteine**
- Aminoacidi essenziali
 - Antiossidanti e Pigmenti (Clorofilla, carotenoidi and astaxantina)
- Altri prodotti biologici**
- Vitamine essenziali (A, B1, B2, B6, B12, C, E, nicotinato, biotin, acido folico and acido pantotenico)



Fig. 12 - Principali composti presenti in molte specie algali

to sistema di coltura riconducibile a due tipologie principali: vasca aperta (*open ponds*) o fotobioreattori chiusi (*closed photobioreactors*). Tra questi, la vasca aperta è la più diffusa, considerato che circa il 90% delle microalghe prodotte al mondo proviene da questa tipologia di impianti. I bacini aperti (Fig. 13), tuttavia, presentano seri limiti, tra cui l'elevata superficie necessaria, il difficile controllo dei contaminanti, la perdita di ingenti quantitativi di acqua per evaporazione (100-200 m³ per ha al giorno) e le forti variazioni di salinità conseguenti l'apporto di acqua piovana che compromettono la stabilità del sistema.

Per questo motivo negli ultimi anni si è investito molto nella messa a punto di sistemi chiusi (fotobioreattori) più facilmente gestibili dal punto di vista impiantistico e più controllabili dal punto di vista del processo.

Nell'ambito del progetto BIO4BIO Plastica Alfa, in stretta collaborazione con l'Università di Messina, del CNR ICB (Istituto di Chimica Biomolecolare), l'AAT (Agroindustry Advanced Technologies) ha sviluppato un processo di conversione biochimica di CO₂ in impianti basati sull'impiego di fotobioreattori a base polimerica. È stato progettato e realizzato un impianto prototipo su scala industriale installato presso la piattaforma tecnologica nello stabilimento produttivo nella Zona Industriale di Caltagirone (CT) come mostrato in Fig. 14 e 15. Partendo dal know-how specifico sviluppato nel



Fig. 13 - Impianti di accrescimento algale di tipo *open pond*

progetto BIO4BIO, Plastica Alfa progetta e realizza impianti di conversione biochimica di CO₂ sviluppando impianti di accrescimento algale su scala industriale. Il processo si basa sull'assorbimento della CO₂ da parte di selezionati ceppi algali predisposti su scala di laboratorio e in seguito inoculati nel volume di accrescimento nell'impianto su scala industriale. Il volume di crescita, definito "medium" viene opportunamente predisposto per garantire le migliori condizioni di accrescimento della biomassa algale.

Il processo prevede un primo stadio di inoculo in laboratorio (Fig. 16a), quindi una fase di crescita nell'impianto di accrescimento algale (Fig. 16b). Al termine del processo di crescita la fase di *dewatering* per separare la microalga dal medium di crescita mediante centrifuga (Fig. 16c) ed infine la produzione del prodotto finito (Fig. 16d).



Fig. 14 - Impianti di accrescimento algale basato su fotobioreattori chiusi



Fig. 15 - Particolare impianto algale a fotobioreattori chiusi



Fig. 16 - Stadi di produzione di prodotti ad alto valore aggiunto da microalghe

Le condizioni fondamentali di crescita sono riconducibili a:

- accurata selezione e predisposizione del ceppo algale;
- assorbimento CO_2 ;
- assorbimento radiazione luminosa (naturale e/o artificiale a LED);
- dosaggio nutrienti;
- controllo costante parametri di processo quali temperatura, pH, concentrazione O_2 ;
- post trattamento e separazione microalga a fine ciclo di crescita.

Nell'ambito della green economy attualmente sono in fase di sviluppo impianti di accrescimento algale su scala industriale per la conversione di CO_2 su larga scala [12, 13]. In Fig. 17 viene mostrata la configurazione impiantistica della superficie di 1 ha.

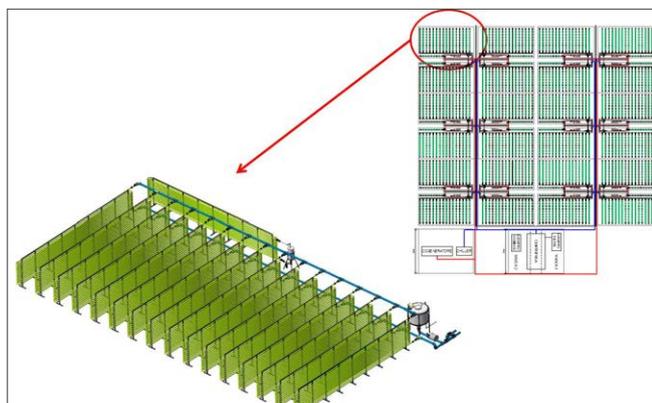


Fig. 17 - Sviluppo impianti algali su scala industriale

Questo genere di impianto viene, ad esempio, integrato con impianti di produzione di biometano a partire da biogas. In questo caso dalla miscela di biogas, costituita da circa il 55% di metano e il 45% di CO_2 , viene separata la frazione di anidride carbonica per l'immissione in rete del biometano puro. La CO_2 separata costituisce una sorgente ad elevata purezza per la conversione biochimica in microalghe per la produzione di composti per la nutraceutica e la farmaceutica.

La produzione prevista per questo genere di impianto è compresa tra le 60 e le 80 ton/anno per ettaro di biomassa secca.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Brevetto ITVI20110259 (Cartigliano Off SpA [IT]).
- [2] D. Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele, *Energy & Fuels*, 2006, **20**, 848.
- [3] A.V. Bridgwater, *Biomass and Bioenergy*, 2012, **38**, 68.
- [4] T. Kan, V. Strezov, T.J. Evans, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **57**, 1126.
- [5] R.L. McCormick et al., *Energy Fuels*, 2015, **29**, 2453.
- [6] A. Oasmaa et al., *Energy Fuels*, 2010, **24**, 5264.
- [7] S. T-Gopakumar et al., *Energy Fuels*, 2011, **25**, 1191.
- [8] E. Benanti et al., *Thermal Science*, 2011, **15**, 145.
- [9] J.W. Richardson et al., *Algal Research*, 2014, **4**, 96.
- [10] Z. Sun et al., *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol.*, 2016, **153**, 37.
- [11] G. Chen, L. Zhao, Y. Qi, *Applied Energy*, 2015, **137**, 282.
- [12] E. Ryckebosch et al., *Food Chemistry*, 2014, **160**, 393.
- [13] M.R. Tredici et al., *Applied Energy*, 2015, **154**, 1103.

Industrial Symbiosis as a Tool for Green Economy

Starting from the results of the project "BIO4BIO: biomolecular and energetic enhancement of residual biomass in the agroindustrial sectors" financed by MIUR, new technologies based on the agro-industrial circular economy for greater environmental sustainability and the development of new markets in the green economy sector are here presented.



ELENA TOMMASI^A, DANIELE PIRINI^A, CHIARA SAMORÌ^A, PAOLA GALLETTI^A, EMILIO TAGLIAVINI^A, SILVIA TABASSO^B, GIORGIO GRILLO^C, GIANCARLO CRAVOTTO^C

^ADIPARTIMENTO DI CHIMICA "G. CIAMICIAN", UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

^BDIPARTIMENTO DI CHIMICA, UNIVERSITÀ DI TORINO

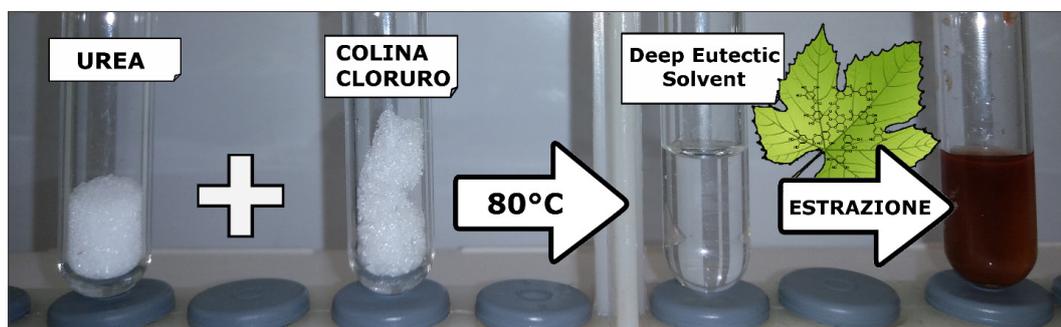
^CDIPARTIMENTO DI SCIENZA E TECNOLOGIA DEL FARMACO

NIS-CENTRE FOR NANOSTRUCTURED INTERFACES AND SURFACES, UNIVERSITÀ DI TORINO

GIANCARLO.CRAVOTTO@UNITO.IT

DEEP EUTECTIC SOLVENTS: LIQUIDI IONICI "GREEN" DI NUOVA GENERAZIONE

I Deep Eutectic Solvents (DES) vengono comunemente considerati liquidi ionici di nuova generazione grazie a caratteristiche chimico-fisiche simili a quelli tradizionali, come la bassa volatilità, la conduttività e l'elevato potere solvente. Rispetto a questi ultimi presentano però numerosi vantaggi che negli ultimi anni ne hanno facilitato una veloce diffusione in numerosi settori della chimica. Si sono rivelati ottimi solventi per le biotrasformazioni, la sintesi organica e la preparazione di materiali, sostituendo solventi organici volatili o poco efficienti. Uno dei settori in cui i DES sono risultati maggiormente promettenti è quello dell'estrazione da fonti naturali. Nonostante il loro recente successo alcune problematiche legate all'utilizzo dei DES risultano ad oggi ancora irrisolte, tra queste una completa caratterizzazione eco-tossicologica ed il recupero quantitativo dei composti dalla miscela solvente.



Introduzione

Nel 2004 A.P. Abbott introdusse il termine "Deep Eutectic Solvent" (DES) per descrivere miscele eutettiche formate da sali di ammonio quaternari (e.g. colina cloruro) e composti donatori di legame ad idrogeno come ammidi, acidi carbossilici o polioli (Tab. 1).

La delocalizzazione di carica (Fig. 1) tra i componenti, causa l'abbassamento della temperatura di fusione della miscela rispetto ai singoli componenti e conferisce ai DES peculiari caratteristiche chimico-fisiche [1, 2]. È stato ipotizzato che in natura si formino analoghe miscele costituite da vari composti naturali (come monosaccaridi, amminoacidi, alcoli ecc.) aventi il ruolo di solubilizzare e trasportare composti insolubili in acqua all'interno delle cellule; tali miscele vengono chiamate "Natural DES" (NaDES) [3].



Accettori di legame ad idrogeno	
	colina cloruro
	colina acetato
	betaina
Donatori di legame ad idrogeno	
	urea
	glicerolo
	glicole etilenico
	acido tartarico
	acido levulinico
	acido ossalico
	sorbitolo
	fruttosio
	glucosio

Tab. 1 - Esempi di molecole impiegate come componenti di DES

Recentemente i DES sono stati oggetto di numerosi studi che ne hanno definito le caratteristiche fisiche (conduttività, viscosità, tensione superficiale, non infiammabilità), la tossicità e la loro capacità di solubilizzare una gran varietà di molecole. I valori ottenuti sono confrontabili a quelli dei tradizionali liquidi ionici, tanto da essere spesso classificati come “liquidi ionici di nuova generazione” [1, 4]. A differenza di questi ultimi, i DES presentano una serie di vantaggi, tra cui:

- i) facilità di preparazione;
- ii) stabilità in presenza di acqua;
- iii) basso costo;
- iv) elevata biodegradabilità;
- v) bassissima tossicità dei componenti [1].

La preparazione di un DES prevede il semplice mescolamento di composti facilmente reperibili, economici e stabili a temperature comprese tra i 60 e 80 °C, senza generare alcun scarto. Il loro impiego su larga scala appare quindi molto più vantaggioso rispetto a solventi organici polari e liquidi ionici [5]. Le peculiari caratteristiche dei DES (polarità, viscosità e capacità solvente) sono facilmente modulabili variando i rapporti molari dei componenti ed il contenuto di acqua. Ciò ne esalta la versatilità. I DES hanno generalmente una polarità compresa tra quella dell’acetone e quella dell’acqua (Fig. 2); inoltre attraverso l’aggiunta di piccole percentuali di acqua (fino a circa il 40% in peso [6]), è possibile costituire una miscela ternaria (*aqueous* DES, aDES) riducendone notevolmente la viscosità, preservando l’interazione intermolecolare dei componenti. I DES possono perciò essere “costruiti su misura” per soddisfare esigenze e flessibilità auspiccate dall’industria chimica [7].

Applicazioni dei DES

Il costante incremento del consumo di solventi da parte dell’industria chimica e gli enormi volumi impiegati, generano il rifiuto predominante nella

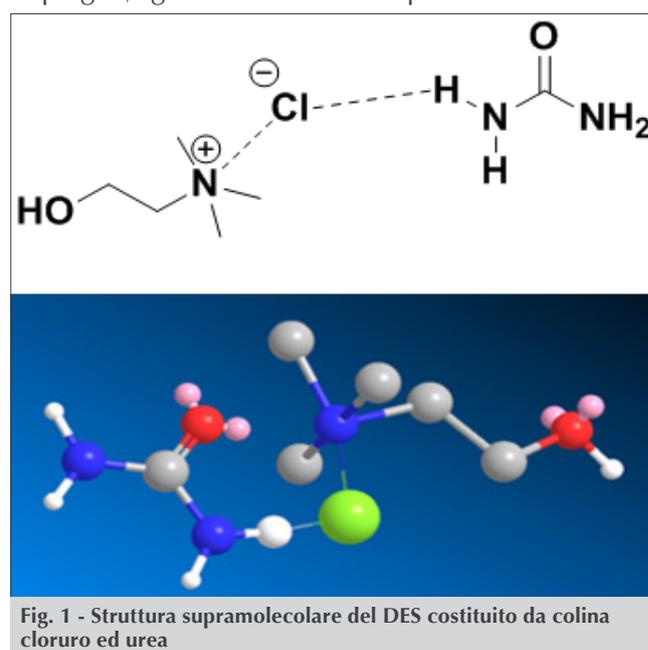


Fig. 1 - Struttura supramolecolare del DES costituito da colina cloruro ed urea

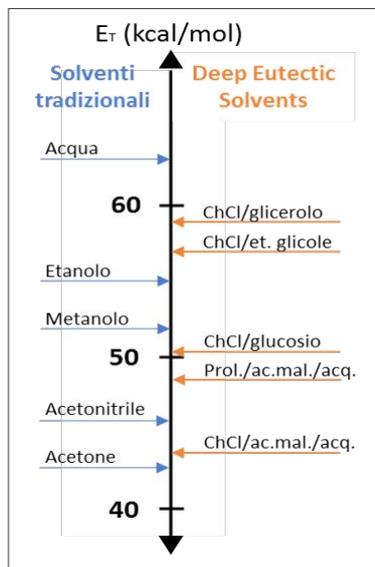


Fig. 2 - Confronto tra la polarità di solventi classici e quella di alcuni DES [8] ChCl: colina cloruro; prol.: prolina; ac.mal.: acido malico

è la ragione principale per cui nel corso degli ultimi anni si è assistito ad un rapido aumento delle ricerche incentrate su di essi (1.513 lavori pubblicati, Tab. 2). Grazie alla loro versatilità si sono rapidamente diffusi in molti settori della chimica, come l'elettrochimica, la sintesi di composti organici, polimeri e nanomateriali, la catalisi (organica, metallorganica ed enzimatica) e l'estrazione e separazione di composti organici [9, 10].

I DES vennero inizialmente introdotti in campo elettrochimico come solventi alternativi ai liquidi ionici, con ottimi risultati in elettrocatalisi e nonché nell'elettrodeposizione e nell'elettropulitura di metalli [5]. Le caratteristiche elettrochimiche dei DES (elevata carica ionica, polarità e costante dielettrica) li rendono buoni solventi per sali metallici, senza presentare le problematiche delle soluzioni elettrolitiche acquose (finestra di potenziale ridotta) o dei solventi organici (bassa conduttività) [5, 9].

Il grande potenziale applicativo è stato presto riconosciuto in altri settori, come la catalisi. Molte reazioni di sintesi organica e biocatalisi, eseguite con successo in liquidi ionici tradizionali sono state rivisitate in presenza di DES, ampliando la sperimentazione a nuove

maggior parte dei processi, con un notevole impatto ambientale ed elevati costi di smaltimento. Idealmente un solvente dovrebbe essere economico, stabile, facilmente maneggiabile (e.g. non infiammabile) e separabile dai prodotti di reazione/estrazione, biodegradabile e sicuro sia per l'uomo che per l'ambiente. I DES presentano molte di queste caratteristiche e questa

reazioni [5, 12]. I DES, sono speciali mezzi di reazione, che possono modificare il pH in base ai loro componenti e interagire con substrati ed intermedi influenzando sulla velocità e sulla selettività di una reazione (e.g. Fig. 3, nella reazione modello tra anidride ftalica ed anilina, si passa dal 65% di resa del miglior solvente organico, all'81 e 84% rispettivamente, in funzione dell'eutettico impiegato). I DES si sono infatti rivelati promettenti solventi anche per le biotrasformazioni, grazie alla capacità di dissolvere, senza denaturare, diversi enzimi e in alcuni casi potenziandone l'attività rispetto a quella in acqua o in solvente organico [13, 14]. Questo è il caso delle reazioni di transesterificazione ed amminolisi catalizzate da idrolasi riportate da R.J. Kazlauskas *et al.* [15] Un'altra peculiarità dei DES è la loro capacità di disciogliere una gran varietà di molecole, gas inclusi, per cui sono stati sperimentati proprio nella separazione e purificazione chimica della CO₂ [16], di macromolecole organiche quali proteine, DNA e polisaccaridi e anche principi attivi scarsamente solubili in acqua o solventi organici (es. acido ben-

Anno Pubblicazione	Nr. pubblicazioni	% del Totale	Bar Chart
2016	392	25,909	■
2015	291	19,233	■
2014	203	13,417	■
2013	139	9,187	■
2012	101	6,675	■
2011	46	3,040	■
2010	30	1,983	■
2009	20	1,322	■
2008	8	0,529	■
2007	5	0,330	■
2006	4	0,264	■
2005	1	0,066	■
2004	1	0,066	■

Tab. 2 - Pubblicazioni per anno, dal primo riscontro individuato. Fonte: Web of Science (Clarivate Analytics, USA)

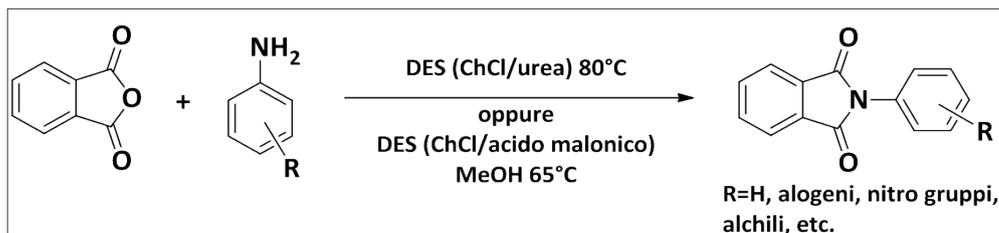


Fig. 3 - Esempio di reazione (sintesi di derivati N-aril ftalimmidici) in cui il DES svolge sia il ruolo di catalizzatore che di solvente [11]



Fig. 4 - Principali settori di applicazione dei DES riportati in letteratura

zoico e rutina) [17-19]. I DES possono anche essere utilizzati per il pretrattamento di biomasse, causando una parziale disgregazione delle pareti cellulari aumentandone la permeabilità. Grazie a questo effetto sono stati recentemente utilizzati per facilitare l'estrazione di lipidi da biomassa algale [20, 21]. Molti di questi composti presentano maggiore solubilità in DES piuttosto che in acqua, confermando l'importanza della struttura supramolecolare nell'azione di solubilizzazione e dell'interazione tra i componenti del DES ed i soluti. Per questa ragione sono stati anche studiati come mezzi alternativi per la somministrazione di principi attivi [20], per la separazione del glicerolo dal biodiesel [21] e per l'estrazione di una gran varietà di molecole da matrici vegetali [19]. Alcune delle applicazioni riportate in letteratura sono riassunte in Fig. 4 ([5, 19]).

Estrazione da fonti naturali tramite DES

I metodi di estrazione tradizionali per ottenere composti da fonti naturali prevedono l'utilizzo di elevate quantità di solventi organici (es. metanolo, cloroformio ed esano). Il rischio di residui pericolosi nell'estratto ne limita l'impiego per uso cosmetico e nutraceutico. L'estrazione con DES consente di superare queste problematiche attraverso:

- i) l'ottenimento di estratti biocompatibili, pronti per l'uso;
- ii) un processo di estrazione più efficace e selettivo rispetto ai solventi tradizionali;
- iii) l'aumento della sicurezza nella fase di estrazione grazie all'utilizzo di solventi non volatili, non infiammabili e non tossici [25].

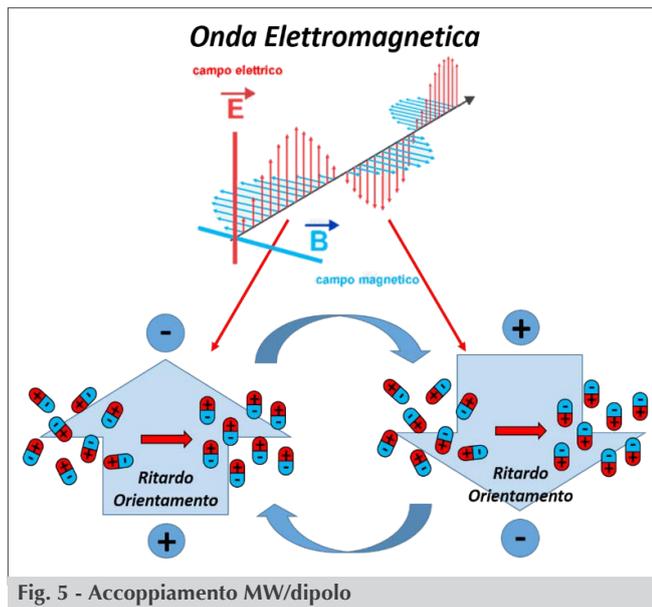
Composti estratti con DES	Fonte	Rif.
Composti fenolici	Matrici vegetali	Review [8]
Proteine (albumina)	Sistema bifasico acquoso (ATPS)	[22]
Polisaccaridi (carragenina)	Alghe rosse	[23]
Astaxantina	Scarti di crostacei e alghe	[24]

Tab. 3 - Principali composti bioattivi estratti da fonti naturali utilizzando DES

I DES sono quindi solventi molto promettenti nel campo delle estrazioni da fonti naturali, anche in virtù della possibilità di ottenere direttamente formulazioni destinate all'uomo contenenti sia l'estratto che il DES.

Fino ad ora i DES sono stati impiegati con successo per l'estrazione di varie molecole di origine naturale, tra i quali acidi fenolici, flavonoidi, proteine e polisaccaridi (Tab. 3) [26].

Nonostante questo, un'estrazione efficace e selettiva tramite DES richiede un accurato processo di ottimizzazione. Resa e selettività risultano infatti influenzate da diversi fattori, tra cui l'affinità tra il DES e il composto desiderato, il contenuto di acqua presente nel DES, il rapporto molare tra i componenti che costituiscono il DES, il rapporto matrice/solvente, le condizioni (temperatura, pressione, tempo) e il metodo di estrazione (es. riscaldamento tradizionale, microonde o sonicazione). In molti casi, specifiche classi di DES si sono rivelate più adatte rispetto ad altre per un'estrazione selettiva (e.g. DES costituiti da polioli sono risultati più efficaci nell'estrazione di polisaccaridi [23]). Inoltre, in molti casi il riscaldamento convenzionale o l'accoppiamento con tecniche che incrementino il trasferimento di massa (ultrasuoni, cavitazione idrodinamica, mecano-chimica) o di energia (microonde) consentono di aumentare significativamente l'efficacia estrattiva di questi solventi [8].



Accoppiamento estrazioni in DES con tecniche di trasferimento energetico

L'aumento dell'efficienza estrattiva in seguito all'accoppiamento di DES con microonde (MW), ultrasuoni (US) o riscaldamento tradizionale è dovuto a diversi fattori [8]. La peculiarità che rende i DES interessanti dal punto di vista estrattivo/reattivo, ovvero il network di legami idrogeno ed in generale di interazioni elettrostatiche deboli, ne riduce nel contempo l'applicabilità. Le molecole che costituiscono il solvente hanno una mobilità molto scarsa, e di conseguenza una viscosità ed una tensione superficiale elevate unite ad un basso coefficiente diffusivo, il che incide negativamente sia sull'utilizzo a livello pratico, sia sul trasporto di massa all'interno del sistema. Questo problema è aggirabile principalmente in due modi. Il primo è attraverso l'aggiunta di acqua (o altri co-solventi), per solvatare i componenti dei DES riducendone l'interazione reciproca e modificando quindi le caratteristiche fisiche sopra citate. La presenza di acqua può influire significativamente sulle applicazioni dei solventi eutettici sia in positivo che in negativo, dato che aggiunte eccessive, dissolvendo completamente i legami ad idrogeno, ne annullano le proprietà. Il secondo metodo con cui è possibile migliorare la fluidità del DES è attraverso il riscaldamento, poiché, come per tutti i liquidi, ad un aumento della temperatura corrisponde una diminuzione di viscosità. Tra i metodi di riscaldamento le MW si prestano particolarmente bene all'accoppiamento con i DES grazie alla natura molto polare

di questi ultimi (alto coefficiente dielettrico). Questa tecnica "non convenzionale" sfrutta fenomeni di attrito generati dal continuo ri-orientamento di dipoli e spostamento di specie cariche, che si sincronizzano con il campo elettromagnetico oscillante provocando un riscaldamento dielettrico (Fig. 5). Grazie a questo meccanismo l'irraggiamento con MW porta ad un rapido riscaldamento volumetrico, accorciando sia i tempi di reazione/estrazione, sia evitando la formazione di sottoprodotti di degradazione. Questo tipo di riscaldamento viene anche definito *in-core heating*, ovverossia un aumento di temperatura diretto ed omogeneo della soluzione, evitando il gradiente causato dall'effetto parete delle tecniche convenzionali (dovuto al riscaldamento esterno-interno di conduzione termica). L'efficienza del riscaldamento provoca una riduzione dei costi del processo e dei volumi coinvolti [27], accentuando l'interesse per i DES nell'ambito di una chimica verde e sostenibile. Attraverso l'accoppiamento di tecniche ad US con i solventi eutettici è stato invece possibile aumentare il trasporto di massa ed i fenomeni diffusivi anche a temperatura ambiente. Gli US sfruttano il fenomeno della cavitazione acustica, generata dalla compressione/rarefazione dell'onda nel solvente. I micro-jet e le onde d'urto conseguenti all'implosione creano dei micro-ambienti ad altissima energia, in grado di distruggere le pareti cellulari (favorendo le estrazioni) o di fornire l'energia di attivazione necessaria per reazioni chimiche. La cavitazione si traduce inoltre in un incremento del trasporto di massa, che promuove la migrazione del contenuto cellulare nel solvente di estrazione o l'intima miscelazione dei reagenti. Tuttavia, gli US prediligono un mezzo solvente a bassa viscosità per favorire la propagazione delle onde ultrasoniche, ed inoltre, in funzione delle frequenze utilizzate, possono portare alla produzione di specie radicaliche indesiderate [28].

Estrazione di composti fenolici

Un buon esempio per evidenziare l'importanza dell'ottimizzazione dei parametri di estrazione con i DES (e la loro versatilità) è il confronto delle condizioni ottimali individuate da diversi gruppi di ricerca per l'estrazione di composti fenolici (acidi fenolici, flavonoidi e antocianine) da varie fonti vegetali (Tab. 4) [8]. Questa estrazione, normalmente svolta utilizzando miscele idroalcoliche o altri solventi organici, se condotta in presenza di DES fornisce risultati al-



Composto target	Fonte	DES	Rapporto molare	H ₂ O	Condizioni di estrazione				Rif.
					Tecnica	liq/sol (ml/g)	T (°C)	t (min.)	
Acidi fenolici	<i>Lonicera japonica</i>	Colina cloruro-1,3 butandiolo	1:6	10% v/v	MW	9	60	20	[29]
	<i>Prunella vulgaris</i>	Colina cloruro etilen glicole	1:4	30-40% v/v	R	14	86	46	[30]
	<i>Herba Artemisiae scopariae</i>	Tetrametilammonio cloruro-urea	1:1	50% v/v*	US	10	25	30	[31]
Catechine	Tè verde	Colina cloruro etilen glicole	1:5	30% v/v	R	16	75	30	[32]
	<i>Camelia sinensis</i>	Colina cloruro acido lattico	1:2	20% v/v	MW	35	66	8	[33]
	Bucce d'uva	Colina cloruro acido ossalico	1:1	25% w/w	US	10	65	50	[34]
Antocianine	Bucce d'uva	Acido citrico maltosio	4:1	70% w/w	US	8,3	25	45	[35]
	Bucce d'uva	Colina cloruro-acido ossalico	1:1	25% w/w	US	10	65	50	[34]

Tab. 4 - Parametri di estrazione ottimizzati per l'estrazione di diverse classi di composti fenolici a partire da varie matrici vegetali (*miscela H₂O/MeOH 60:40 v/v)

quanto variabili (in termini di efficienza e selettività) in base alla composizione, al contenuto di acqua, alle condizioni di estrazione ed alla biomassa impiegata. Per ognuno degli studi riportati, al fine di individuare la miscela più efficace e selettiva verso una specifica classe di composti (o singola molecola) è necessario tenere in considerazione tutti i parametri sopra citati, poiché tutti influiscono, sebbene in misura diversa. Ciò che emerge osservando le caratteristiche delle miscele ottimizzate riportate in tabella è che non si delinea nessun andamento regolare o prevedibile in funzione dei parametri ottimali.

Al fine di migliorare ulteriormente l'efficienza del processo si è sfruttata la sinergia con tecniche di trasferimento energetico: riscaldamento tradizionale (R), microonde ed ultrasuoni. È stato inoltre modificato il rapporto solvente/matrice (liq/sol), i tempi e le temperature di estrazione. Anche in questo caso i parametri ottimali differiscono molto di caso in caso, con rapporti tra la miscela estraente e la matrice che vanno dai 8,3 a 35 ml/g, temperature che variano dai 25 a 86 °C e tempi compresi tra gli 8 e i 50 minuti. È inoltre fondamentale notare che non esiste una tecnica di trasferimento energetico in assoluto superiore alle altre, la loro efficacia è infatti anch'essa dipendente dal composto d'interesse, dalla matrice

di partenza e dal DES a cui viene accoppiata [8]. Tuttavia, attraverso questo fine processo di ottimizzazione, in tutti i casi riportati è stato possibile raggiungere rese o selettività di estrazione per specifici composti target superiori rispetto ai metodi di riferimento convenzionali, confermando così le grandi potenzialità applicative dei DES.

DES: potenzialità e criticità

Nonostante i DES vengano comunemente considerati solventi *green* in quanto non volatili (non VOC) e costituiti da componenti non tossici e abbondanti in natura, anch'essi presentano delle problematiche che ne potrebbero impedire o limitare l'utilizzo su larga scala e per determinate applicazioni commerciali, tra queste:

- inferiore inerzia chimica rispetto ai liquidi ionici e altri solventi organici. Sono stati infatti riportati casi in cui i componenti del DES partecipano alla reazione chimica portando alla formazione di sottoprodotti [15];
- difficoltà nella fase di recupero dei componenti disciolti dal DES. Come nel caso dei liquidi ionici la non volatilità di questi solventi li rende poco adatti per il recupero quantitativo dei prodotti di reazione o dei componenti estratti. Non essendo possibile

eliminarli per evaporazione (se non in condizioni di vuoto spinto e/o alte temperature), aumenta significativamente la complessità ed il costo della separazione. Nei casi migliori è possibile isolare il prodotto abbassandone la solubilità nel solvente eutettico per semplice aggiunta di acqua e recuperandolo quindi per precipitazione. In altri casi è possibile recuperare alcuni prodotti idrofobici attraverso estrazioni liquido-liquido con solventi organici immiscibili nei DES, riproponendo però le problematiche legate all'ambiente e alla salute [36]. Per i composti fenolici sono state invece proposte separazioni tramite colonna cromatografica che però comportano un sensibile aumento dei costi e del tempo dell'estrazione [37]. In entrambi questi casi il recupero dal DES causa una sensibile riduzione della resa, questo probabilmente a causa della forte rete di legami idrogeno tra i componenti del DES e i soluti. È infatti importante tenere presente che nella maggior parte degli studi di sintesi o di estrazione svolti in DES le rese riportate vengono determinate attraverso quantificazioni analitiche (e.g. tramite HPLC) che non prevedono la separazione dei composti. È quindi fondamentale continuare la ricerca al fine di sviluppare metodi alternativi per il recupero efficace, sicuro e poco costoso dei composti disciolti, soprattutto per le applicazioni in cui il DES non può essere utilizzato direttamente come mezzo disperdente delle formulazioni finali (e.g. cosmesi);

- scarsa conoscenza delle proprietà eco-tossicologiche dei DES in quanto struttura supramolecolare. Mentre i singoli componenti che tipicamente costituiscono i DES sono ben caratterizzati, le proprietà della miscela eutettica sono ancora ignote. Sono stati svolti alcuni studi per determinare l'attività antibatterica, la fitotossicità, la biodegradabilità e la tossicità verso organismi invertebrati e linee cellulari di un gruppo ristretto di DES [38-40], ma questi risultati sono ancora parziali e talvolta non coerenti tra loro, indicando che molto altro lavoro è necessario al fine di caratterizzare completamente questa classe di solventi. È infatti emerso durante questi studi come le caratteristiche eco-tossicologiche del DES possano differire anche in maniera sostanziale rispetto a quelle dei singoli componenti grazie alla struttura intermolecolare che lo contraddistingue. In alcuni casi, come per l'attività antibatterica, la tossicità dei DES è risultata superiore a quella dei

singoli componenti. Questo risultato è probabilmente dovuto alla capacità del DES di interagire con le funzioni polisaccaridiche delle membrane cellulari causandone la disgregazione secondo un meccanismo non ancora completamente chiarito ma analogo a quello che veniva riscontrato per i liquidi ionici [39-41]. In altri casi invece si osserva un andamento opposto, come nel caso descritto da Q. Wen *et al.* [40] in cui la fitotossicità verso *Allium sativum* del DES costituito da colina cloruro e glicerolo era risultata molto inferiore rispetto a quella di entrambe i componenti.

Conclusioni

I DES sono una nuova classe di solventi a basso impatto ambientale che, nel corso degli ultimi anni, si è rapidamente diffusa nel mondo della chimica grazie ai numerosi vantaggi che li caratterizzano. Nonostante questo, molte sfide rimangono ancora aperte e molto spazio è disponibile per ulteriori ricerche riguardo a:

- preparazione di nuovi DES con caratteristiche chimiche specifiche (e.g. DES idrofobici) [42] o DES per solubilizzare la cellulosa dove la combinazione urea/ammonio tiocianato era più efficiente di urea/guanidina cloridrato, fornendo nanofibre con ottime proprietà meccaniche [43];
- nuove applicazioni in ambito estrattivo sfruttando l'effetto sinergico con le microonde [44] e gli ultrasuoni [45];
- nuovi sviluppi in agricoltura e nella preparazione di materiali innovativi;
- completa caratterizzazione e classificazione in base alle proprietà eco-tossicologiche e biodegradabilità. Studi di relazione composizione/struttura e biocompatibilità/tossicità;
- sviluppo di nuove tecniche efficaci e poco costose per il recupero dei soluti dalla miscela solvente.

Le opportunità di applicazione e ricerca in questo campo sono quindi molteplici e promettenti, e puntano a risolvere molte delle problematiche collegate all'utilizzo dei solventi tradizionali sia su piccola scala che a livello industriale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.P. Abbott *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 9142.
- [2] D.V. Wagle *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2016, **120**, 6739.



- [3] Y.H. Choi *et al.*, *Plant Physiology*, 2011, **156**, 1701.
- [4] A.P. Abbott *et al.*, *Chem. Comm.*, 2003, **70**.
- [5] E. Smith *et al.*, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 11060.
- [6] M.C. Gutiérrez *et al.*, *Langmuir*, 2009, **25**, 5509.
- [7] G.J. Dai *et al.*, *Food Chem.*, 2015, **187**, 14.
- [8] M. Ruesgas-Ramón *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 2017, **65**, 3591.
- [9] X. Ge *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 8209.
- [10] N. Guajardo *et al.*, *ChemCatChem*, 2016, **8**, 1020.
- [11] H. Renet Lobo *et al.*, *Green Chem. Letters and Review*, 2012, **5**, 487.
- [12] R. Sheldon *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 1.
- [13] P. Domínguez de María *et al.*, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2011, **15**, 220.
- [14] D. Lindberg *et al.*, *J. Biotechnol.*, 2010, **147**, 169.
- [15] J.T. Gorke *et al.*, *Chem. Commun.*, 2008, **14**, 1235.
- [16] L.L. Sze *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2014, **2**, 2117.
- [17] Y.H., Choi *et al.*, *Plant Physiol.*, 2011, **156**, 1701.
- [18] H.G. Morrison *et al.*, *Int. J. Pharm.*, 2009, **378**, 136.
- [19] Q. Zhang, *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 7108.
- [20] I.M. Aroso *et al.*, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2016, **98**, 57.
- [21] K.Shahbaz *et al.*, *J. Appl. Sci.*, 2010, **10**, 3349.
- [22] Q. Zeng *et al.*, *Analyst*, 2014, **138**, 2565.
- [23] A.K. Das *et al.*, *Carbohydr. polym.*, 2016, **136**, 930.
- [24] Y.R. Lee *et al.*, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2016, **39**, 87.
- [25] A. Paiva *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2016, **4**, 2405.
- [26] M.H. Zainal-Abidin *et al.*, *Analytica Chimica Acta*, 2017, **979**, 1.
- [27] P. Garcia-Salas *et al.*, *Molecules*, 2010, **15**, 8813.
- [28] G. Cravotto *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* 2006, **35**, 180.
- [29] X. Peng *et al.*, *Sep. Purif. Technol.*, 2016, **157**, 249.
- [30] B. Xia *et al.*, *Anal. Methods*, 2015, **7**, 9354.
- [31] H.E. Park *et al.*, *Anal. Lett.*, 2014, **47**, 1476.
- [32] H. Zhang *et al.*, *Chem. Res. Chin. Univ.*, 2014, **30**, 37.
- [33] J. Li *et al.*, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 93937.
- [34] M.Cvjetko Bubalo *et al.*, *Food Chem.*, 2016, **200**, 159.
- [35] X.L. Qi *et al.*, *Ind. Crops Prod.*, 2015, **70**, 142.
- [36] Y. Dai *et al.*, *J. Nat.Prod.*, 2013, **76**, 2162.
- [37] Y. Dai *et al.*, *Anal.Chem.*, 2013, **85**, 6272.
- [38] K. Radošević *et al.*, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2015, **112**, 46.
- [39] M. Hayyan *et al.*, *Chemosphere*, 2013, **90**, 2193.
- [40] Q. Wen *et al.*, *Chemosphere*, 2015, **132**, 63.
- [41] C. Samorì *et al.*, *Curr. Org. Chem.*, 2011, **15**, 1888.
- [42] C. Florindo *et al.*, *Fluid Phase Equil.*, 2017, **448**, 135.
- [43] P. Li *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 2846.
- [44] Microwave-assisted extraction for bioactive compounds: Theory and practice, F. Chemat, G. Cravotto (Eds.), Springer Science, 2013, vol. 12.
- [45] G. Cravotto, *et al.*, *Innovative Food Process. Tech.*, 2016, **1**, 3.

Deep Eutectic Solvents: New Generation of Ionic Liquids

Deep Eutectic Solvents (DES) are seen as a new generation of ionic liquids because they display similar chemico-physical properties, such as low volatility, conductivity and high solvent power, as compared to traditional media. Moreover, they can boast of lower costs, easier preparation and safer components. These features mean that DES have rapidly gained attention leading to new applications being developed in several fields of chemistry. In fact, DES are excellent media for biotransformations, organic syntheses and material preparations as they can replace VOCs (volatile organic compound) and poorly effective organic solvents. One of the most promising applications of DES is the extraction of natural compounds from biomass. Some issues with DES use still exist despite their recent and huge successes. For example, the eco-toxicological characterization of DES must be completed and the recovery of natural compounds from extraction media still requires further investigation.



MARIANO PALIOTTA, LUNA CENTIONI, ROBERTO CICCORITTI, KATYA CARBONE
CONSIGLIO PER LA RICERCA IN AGRICOLTURA E L'ANALISI DELL'ECONOMIA AGRARIA
CENTRO DI RICERCA OLIVICOLTURA, FRUTTICOLTURA E AGRUMICOLTURA (CREA-OFA)
ROMA
KATYA.CARBONE@CREA.GOV.IT

I SOTTOPRODOTTI DELLA LAVORAZIONE DELLA VISCIOLA COME POTENZIALI COADIUVANTI NEL TRATTAMENTO DELL'IPERGLICEMIA

L'industria alimentare produce ogni giorno volumi notevoli di scarti organici, che a livello aziendale si traducono in milioni di euro di mancati ricavi legati soprattutto ai costi sostenuti per il loro smaltimento. Il potenziale riutilizzo di queste biomasse organiche, come fonte di composti biologicamente attivi e non solo, potrebbe, quindi, rappresentare la miglior soluzione al problema, aprendo la strada a produzioni maggiormente sostenibili sia dal punto di vista economico che ambientale e alla diversificazione delle attività aziendali portando allo sviluppo di nuovi mercati.



Sostenibilità della filiera agroindustriale

Sostenibilità, ambiente e sistema agroalimentare: sono questi tre parametri fondamentali attorno ai quali si va sempre di più incentrando la competizione tra le imprese del comparto agroindustriale.

In quest'ottica, la riduzione delle inefficienze attraverso il controllo degli sprechi e dei rifiuti derivanti dal ciclo produttivo risponde all'obiettivo di una sostenibilità costruita sul contenimento dei costi. Negli ultimi anni una delle tendenze della ricerca nel settore agroindustriale sia a livello nazionale che internazionale è quella relativa alla valorizzazione di sottoprodotti e scarti di lavorazione attraverso il loro recupero e la produzione di bio-prodotti ad alto valore aggiunto, nel tentativo di garantire una crescita sostenibile alle aziende, utilizzando le risorse a disposizione in un modo più intelligente e sostenibile [1].

Si rende quindi necessario adottare un nuovo modello di economia, definito "economia circolare", in cui i rifiuti di un processo di produzione e consumo circolano come nuovo ingresso nello stesso o in un differente processo, ovvero rappresentano le cosiddette materie prime secondarie traino della nuova bio-economia. Per quanto riguarda il settore delle colture arboree da frutto, è evidente come gli scarti e i sottoprodotti dell'industria di trasformazione della frutta costituiscano un'immensa quantità di

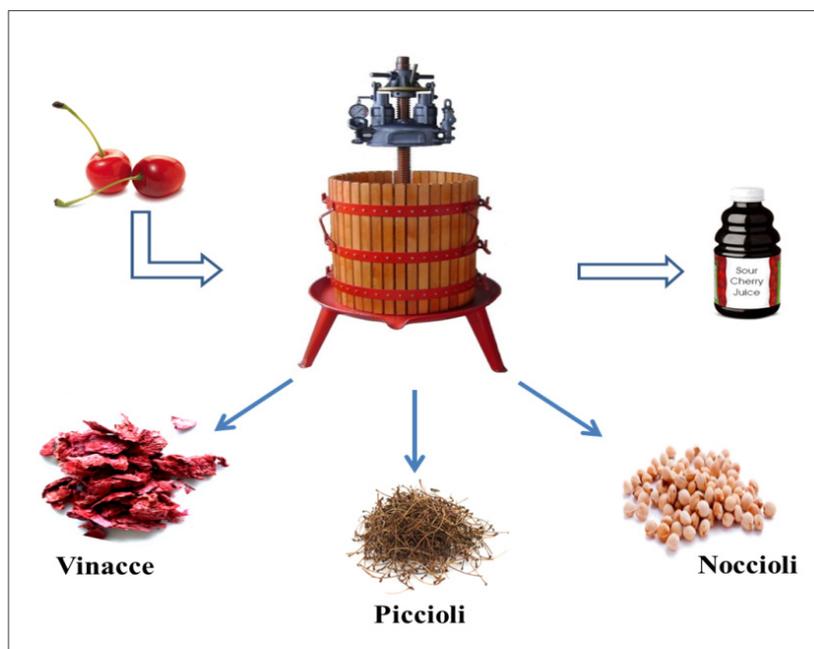


Fig. 1 - Esempio di processo tecnologico sostenibile per la produzione del succo di visciola

materiale organico, ovvero di biomassa, recuperata solo in parte o talvolta non correttamente utilizzata. Si stima che dal 20% all'80% della produzione di frutta sia destinata alla trasformazione, i cui residui di lavorazione, costituiti prevalentemente da bucce, residui di polpa e semi/noccioli, costituiscono dal 2 al 25% in media della materia prima lavorata, con punte fino al 50-60% nel caso di prodotti specifici, come gli agrumi o il melograno. Per quanto riguarda la trasformazione della frutta, pere, mele e albicocche sono le specie maggiormente interessate. In questo caso le biomasse di scarto sono costituite da noccioli, residui di pelatura, detorsolatura e scarti di passatrice (pannelli) quando si producono puree e succhi di frutta (Fig. 1). Attualmente, tali residui sono diretti prevalentemente e laddove possibile alla distillazione, all'alimentazione animale e alla produzione di biogas, ma le nuove frontiere della ricerca sono rivolte alla possibilità di utilizzare le biomasse vegetali come bioraffinerie per la produzione di bioplastiche e bioprodotto per la realizzazione di imballaggi ecocompatibili funzionalizzati, per produrre nuovi nanomateriali e materiali per uso medico, fino alla produzione di fitoestratti per uso cosmetico e farmacologico.

In quest'ottica, nel laboratorio di Chimica e Biotecnologie degli Alimenti del Centro di ricerca Olivicoltura, Frutticoltura e Agrumicoltura abbiamo valutato

la possibilità di recuperare i pannelli residui (vinacce) derivanti dalla produzione di succo di visciola. Il progetto, sviluppato in collaborazione con una start up italiana che produce visciole in regime biologico, ha portato inizialmente alla caratterizzazione delle potenzialità intrinseche di questo nuovo tipo di biomassa vegetale, che si è dimostrata una preziosa fonte di polifenoli, in grado di esplicare una forte azione inibente nei confronti dell'enzima α -glucosidasi [2]. L'inibizione di questo enzima riduce la disponibilità e l'assorbimento di glucosio, rendendo graduale e modesto l'incremento glicemico post-prandiale. Attualmente, sono disponibili in commercio farmaci di sintesi contenenti principi attivi (ad esempio acarbosio) ad attività antidiabetica, ma sono caratterizzati da spiacevoli effetti collaterali [3]

che ne limitano pertanto l'utilizzo. All'uopo, è stata valutata la possibilità di sfruttare le proprietà inibenti l' α -glucosidasi delle antocianine presenti nelle vinacce di visciola per lo sviluppo di un potenziale coadiuvante fitoterapico per il trattamento dell'iperglicemia.

Lo sviluppo di un processo agroindustriale sostenibile, però, non si può limitare alla sola valorizzazione e recupero dello scarto di lavorazione ma deve, laddove possibile, generare sostenibilità in tutte le sue fasi. Con questa visione, nel presente lavoro, la produzione di succo di visciola è stata effettuata utilizzando un torchio da cantina in grado di assi-

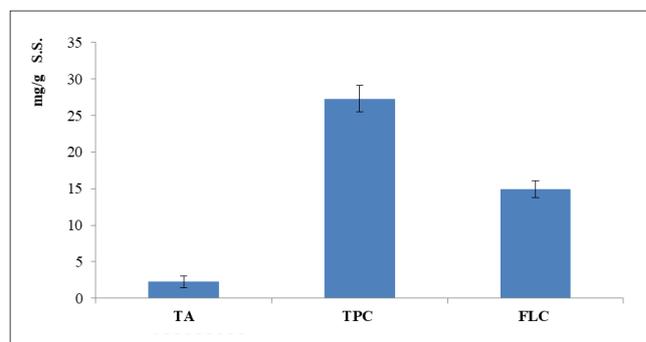


Fig. 2 - Contenuto medio dei principali composti bioattivi presenti nelle vinacce di visciola (media \pm d.s.). TA: antocianine totali espresse in mg equivalenti di cianidina 3-O-glucoside/g; TPC: polifenoli totali espresse in mg equivalenti di acido gallico/g; FLC: flavani totali espresse in mg equivalenti di catechina/g. Tutti i dati sono espressi su sostanza secca



Fig. 3 - Sferette di alginato ottenute incapsulando il 5% (p/v) di residuo liofilizzato

curare la massima sostenibilità ambientale del processo di trasformazione, così come lo sfruttamento di macchinari utilizzati solo in determinati periodi dell'anno. Una volta ottenuto il succo di visciola, le vinacce, che rappresentano circa il 45% della materia prima lavorata, sono state sottoposte ad un primo screening per valutarne il potenziale nutraceutico e l'attività inibitoria *in vitro*.

I risultati riportati in Fig. 2 mettono in evidenza come le vinacce siano ancora molto ricche in composti bioattivi e caratterizzate da un contenuto elevato di polifenoli (27 ± 2 mgGAE/g s.s.). In letteratura molti studi hanno evidenziato che i composti fenolici (i.e. antocianine, flavan-3-oli), esibiscono un effetto inibitorio nei confronti dell'enzima α -glucosidasi [4]. Nel nostro caso, l'attività biologica delle vinacce valutate mediante test *in vitro* utilizzando il saggio commercialmente disponibile per l'attività enzimatica dell' α -glucosidasi [5] ha confermato il potenziale di questi sottoprodotti come possibili coadiu-

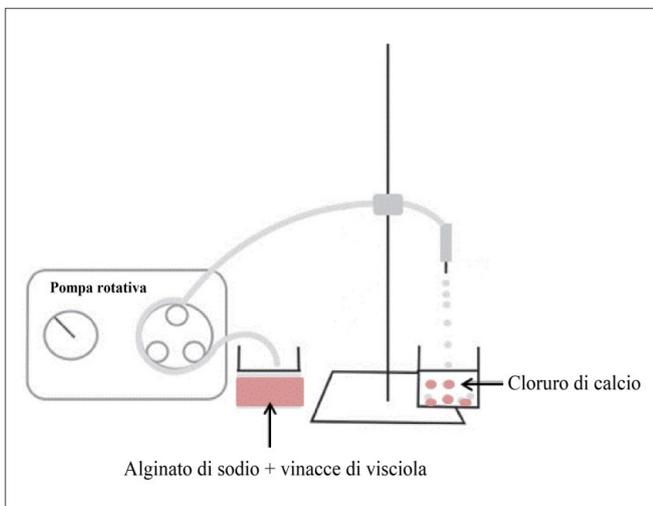


Fig. 4 - Apparato utilizzato per la realizzazione delle capsule di alginato contenenti vinacce liofilizzate

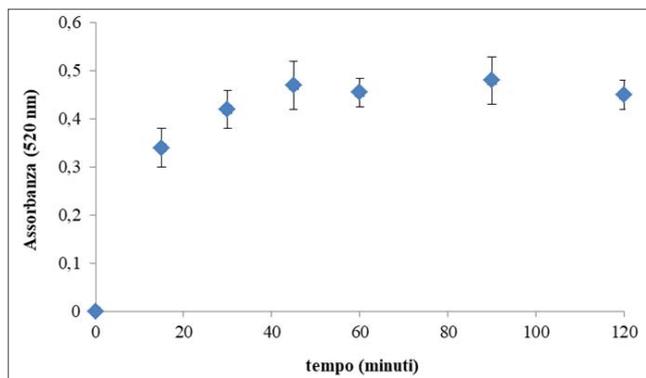


Fig. 5 - Profilo di rilascio di antocianine incapsulate in sfere di alginato in soluzione gastrica modello (0,2% p/v NaCl, 0,7% v/v HCl, pH=1,2)

vanti nel trattamento dell'iperglicemia (% inibizione α -glucosidasi = 79 ± 1). A tal fine, abbiamo voluto realizzare un sistema d'incapsulamento edibile a lento rilascio per la somministrazione orale delle vinacce di visciola.

Realizzazione di microsferette di alginato di sodio contenenti il fitocomplesso biologicamente attivo

Il residuo di visciola liofilizzato e non trattato (5%, p/p) è stato incapsulato tal quale in sfere di alginato di sodio (Fig. 3), ottenute utilizzando come cross-linker cloruro di calcio, secondo lo schema riportato in Fig. 4. La capacità di rilascio della frazione antocianica incapsulata nelle sfere di alginato è stata quindi valutata in una soluzione gastrica modello (0,2% NaCl; 0,7% HCl; pH=1,2). Il rilascio nel tempo della frazione incapsulata è stato quindi seguito spettrofotometricamente a 520 nm, lunghezza d'onda di assorbimento massimo delle frazioni antocianiche. Come è possibile notare dai risultati riportati in Fig. 5, il rilascio del principio attivo aumenta gradualmente nel tempo, raggiungendo il valore massimo (circa il 20% rispetto alla quantità inizialmente incapsulata) entro i primi 45 minuti, per poi rimanere costante. Questo rappresenta un risultato molto interessante considerando che i livelli glicemici post-prandiali si ri-allineano a quelli pre-prandiali dopo 2 ore dal consumo del pasto [6]. Ulteriori studi sono attualmente in corso per la caratterizzazione chimico-fisica e biologica dei materiali realizzati.

Conclusioni

Basandosi sui principi ispiratori dell'economia circolare, sono state analizzate le potenzialità legate alla valorizzazione dello scarto derivante dal processo



di produzione del succo di visciola. La caratterizzazione nutraceutica delle vinacce ha evidenziato un elevato contenuto di composti fenolici, quali flavani e antociani. Inoltre è stata osservata una notevole attività inibitoria nei confronti dell' α -glucosidasi, uno degli enzimi chiave del metabolismo glucidico, in grado di modulare l'assorbimento post prandiale degli zuccheri. Al fine quindi di sfruttare appieno tale attività biologica, sono state realizzate, attraverso un processo tecnologico semplice ed ecosostenibile, delle capsule edibili a lento rilascio per prolungare la conservabilità, aumentare l'efficacia e facilitare l'assunzione del fitocomplesso studiato. Le capsule ottenute hanno prodotto un rilascio graduale del "principio attivo" in una soluzione gastrica modello in un tempo relativamente breve, compatibile con un loro possibile impiego come coadiuvanti fitoterapici nel trattamento dell'iperglicemia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Carbone, A. Jimenz, M.C. Garrigòs, *Frontiers in Natural Product Chemistry*, 2016, **2**, 115.
- [2] L.E. Rojo *et al.*, *Food Chemistry*, 2012, **131**, 387.
- [3] C. Rosak, G. Mertes, *Diabetes, Metabolic Syndrome and Obesity: Targets and Therapy*, 2012, **5**, 357.
- [4] E.M. Seymour *et al.*, *J. Med. Food*, 2008, **11**, 252.
- [5] https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Sigma/General_Information/alpha_glucosidase_sed.pdf
- [6] I. Ambrosino, V. De Blasio, R. Marfella, *Diabete*, 2009, **2**, 4.

Sour Cherry Pomace as a Potential Coadjuvant for Hyperglycemia Treatment

The food industry produces every day a huge volume of organic waste, which is translated, at a company level, into millions of euros of revenue shortages caused primarily by the costs incurred for their disposal. The potential re-use of these organic biomasses, as a source of not only biologically active compounds, could therefore be the best solution to the problem, paving the way for more sustainable productions both from an economic and environmental point of view, and for the diversification of company activities leading to the development of new markets.

VETRINA SCI

Polo SCI - Polo a manica corta, a tre bottoni, bianca ad effetto perlato, coltetto da un lato in tinta, dall'altro lato a contrasto con colori bandiera (visibili solo se alzato), bordo manica dx con fine inserto colore bandiera in contrasto, bordo manica a costine, spacchetti laterali con colore bandiera, cuciture del collo coperte con nastro in jersey colori bandiera, nastro di rinforzo laterale. Logo SCI sul petto. Composizione: piquet 100% cotone; peso: 210 g/mq; misure: S-M-L-XL-XXL; modello: uomo/donna. Costo 25 € comprese spese di spedizione.



Distintivo SCI - Le spille in oro ed in argento con il logo della SCI sono ben note a tutti e sono spesso indossate in occasioni ufficiali ma sono molti i Soci che abitualmente portano con orgoglio questo distintivo.

La spilla in oro è disponibile, tramite il nostro distributore autorizzato, a € 40,00.

La spilla in argento, riservata esclusivamente ai Soci, è disponibile con un contributo spese di € 10,00.



Francobollo IYC 2011 - In occasione dell'Anno Internazionale della Chimica 2011 la SCI ha promosso l'emissione di un francobollo celebrativo emesso il giorno 11 settembre 2011 in occasione dell'apertura dei lavori del XXIV Congresso Nazionale della SCI di Lecce. Il Bollettino Informativo di Poste Italiane relativo a questa emissione è visibile al sito: www.soc.chim.it/sites/default/files/users/gadmin/vetrina/bollettino_illustrativo.pdf

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



Foulard e Cravatta - Solo per i Soci SCI sono stati creati dal setificio Mantero di Como (www.mantero.com) due oggetti esclusivi in seta di grande qualità ed eleganza: un foulard (87x87cm) ed una cravatta. In oltre 100 anni di attività, Mantero seta ha scalato le vette dell'alta moda, producendo foulard e cravatte di altissima qualità, tanto che molte grandi case di moda italiana e straniera affidano a Mantero le proprie realizzazioni in seta.

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

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



ALESSANDRO SASSOLINI, ELISA COLANGELI, MAURIZIO GUIDOTTI, ROSSANA CINTOLI
ARPA LAZIO, RIETI
ALESSANDRO.SASSOLINI@ARPALAZIO.IT

CHIMICA ANALITICA AMBIENTALE PIÙ VERDE

Solo in anni recenti, si è cercato di introdurre la prospettiva della chimica verde nel settore della chimica analitica e quindi di cercare di ridurre l'impatto ambientale del lavoro di laboratorio. Nel presente articolo verranno introdotte le principali tecniche della chimica analitica ambientale per identificare i loro impatti ambientali e presentare quanto proposto in letteratura per ridurli. Verranno poi descritte le esperienze fatte nei laboratori di ARPA Lazio per ridurre l'uso di solventi nei metodi analitici in uso per i microinquinanti organici. Verranno anche descritte le esperienze fatte per sostituire con solventi sostenibili di origine biologica i tradizionali solventi. I metodi analitici verdi proposti sono stati valutati calcolando i limiti di quantificazione e la ripetibilità per dimostrare la qualità delle prestazioni ottenute.

Probabilmente il più importante cambiamento di paradigma nella chimica degli ultimi decenni è stata l'idea di chimica verde [1]. Questa nuova visione della chimica più che su specifiche tecnologie o strumenti si è sviluppata soprattutto grazie al senso di responsabilità nei confronti dell'ambiente, assiomatico dagli ormai celebri dodici principi. L'applicazione della green chemistry alla chimica analitica [2] è stata seguita poco dopo da un importante lavoro di Namiesnik [3] nel quale i 12 principi della chimica verde sono stati adattati (e ridotti) per la loro applicazione alla chimica analitica:

- 1) eliminazione o almeno riduzione dei solventi usati;
- 2) eliminazione o almeno riduzione dei gas e rifiuti prodotti, anche diminuendo i passaggi come le derivatizzazioni;
- 3) eliminazione delle sostanze altamente tossiche, selezione di equivalenti meno tossici;
- 4) riduzione dei consumi energetici.

La tipologia di strumenti più importanti nei laboratori ambientali per l'analisi di metalli pesanti è costituita dalla Inductively Coupled Plasma (ICP) [4]. Le elevatissime temperature del plasma permettono di

ottenere l'atomizzazione di composti chimici e poi l'emissione di fotoni caratteristici degli atomi ottenuti. Associando l'ICP con uno spettrometro di massa o con un sistema di spettroscopia ottica UV-visibile si potranno quantificare gli elementi presenti nel campione. Con questa tecnica ci sono importanti consumi energetici e di gas e una delle poche possibilità per ridurre questo consumo è la riduzione delle dimensioni dei plasmi [5, 6]. L'altra tecnica maggiormente usata per l'analisi inorganica è l'Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) [7] che permette anch'essa la misura quantitativa di elementi chimici, previa atomizzazione mediante la misura della loro assorbanza nella zona dell'UV-visibile. Anche per questa tecnica i consumi energetici sono il maggiore impatto, oltre le preparative che vedremo a parte [8]. Malgrado singolarmente ogni analisi impatti meno della singola analisi in ICP, va considerato che in AAS ogni elemento viene analizzato singolarmente. Una possibilità per ridurre può venire dal migliorare la fase dell'iniezione per ottimizzare l'atomizzazione [9].

La tecnica preparativa più utilizzata per entrambe le metodiche analitiche è la digestione acida. Questa



tecnica è di solito applicata trattando il campione con un acido forte come l'acido solforico, il nitrico o il cloridrico, oppure con una loro miscela, in un recipiente chiuso e aumentando la pressione e temperatura attraverso l'irradiazione di microonde. Il maggior impatto di questa preparazione deriva dagli acidi forti utilizzati e la migliore possibilità per ridurlo passa per la miniaturizzazione del metodo di preparazione, cioè nell'uso di un campione più piccolo che, a cascata, produce una riduzione delle quantità degli acidi impiegati nella preparativa [10, 11].

Per la chimica di base si utilizzano altre tecniche spettroscopiche, come la spettroscopia UV-Vis o la spettroscopia infrarossa, che hanno consumi energetici nettamente inferiori rispetto alle tecniche spettroscopiche usate nelle analisi di metalli. Per queste analisi gli impatti più rilevanti sono dovuti ai reagenti utilizzati che possono essere molto tossici e quindi la via migliore per diminuirli è la riduzione delle quantità di campione impiegate che porta ad una generale riduzione dei reagenti impiegati [12, 13].

La strumentazione maggiormente usata in chimica analitica ambientale è la gascromatografia (GC) [14]. Si tratta di un tipo di cromatografia molto usata in chimica analitica per separare i composti chimici che possono essere vaporizzati senza che si decompongano, ad esempio molti pesticidi e le diossine. Questi tipi di strumenti sono caratterizzati dal consumo di diversi gas, sia come fase mobile nel processo di separazione che in alcune tipologie di rivelatori (*detector*) che sono usati insieme al gascromatografo per quantificare gli analiti, come il FID (Flame Ionization Detector) o l'ECD (Electron Capture Detector). Un altro rivelatore di sempre più ampio uso è la spettrometria di massa (MSD) [15]. Una maggiore consapevolezza della produzione dei gas di laboratorio può aiutare a ridurre l'impatto proveniente da questi materiali; infatti è importante sapere che nella maggioranza dei casi i gas sono una risorsa rinnovabile e vengono prodotti in sito nei laboratori o in impianti centralizzati e poi distribuiti compressi in bombole o liquidi in *dewar*, con diverse tecniche a seconda del gas. Per esempio l'aria viene banalmente purificata e compressa, mentre ossigeno, argon e azoto in genere vengono separati con diverse tecniche dall'aria, infine l'idrogeno viene prodotto per idrolisi partendo dall'acqua. A questo elenco manca purtroppo l'elio, il gas attualmente più usato come fase mobile in gascromatografia, che viene estratto dal sottosuolo insieme al gas naturale ed è quindi una risorsa non rinnovabile, costosa e che deve percorrere spesso

migliaia di chilometri tra il sito di produzione e il laboratorio dove viene utilizzato. Un esempio di buona gestione ambientale del laboratorio può quindi essere l'uso, o meglio il ritorno, all'idrogeno come *carrier*. Questo gas, abbandonato per motivi di sicurezza, potrebbe far ritorno nei laboratori viste le ben diverse tecnologie oggi presenti per generarlo e per controllare le eventuali perdite nei forni dei GC e il fatto che attualmente sono praticamente scomparse le colonne impaccate che utilizzavano flussi elevati e che erano la principale fonte di rischio. Tra i contro le modifiche da apportare agli strumenti, tra i pro le migliori prestazioni sia di separazione che di spettrometria di massa.

Per quanto riguarda gli aspetti relativi ai consumi energetici i gascromatografi presentano un notevole consumo energetico sia per i GC stessi, che hanno parti ad alta temperatura, che per i rivelatori che hanno anch'essi parti riscaldate ad alta temperatura, che nel caso del MSD con parti che vengono tenute in alto vuoto mediante l'uso di diverse pompe.

Un'altra tecnica particolarmente importante è la High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [16]. Il liquido che costituisce la fase mobile è tipicamente una miscela di solventi (ad esempio acqua, acetonitrile e/o metanolo). Anche per questa tecnica sono da considerare i consumi energetici ma soprattutto, come impatto più rilevante in queste analisi, sono da mettere in evidenza i consumi di fasi mobili costituite da solventi in genere tossici, come l'acetonitrile e il metanolo che vanno smaltiti come rifiuti pericolosi. Una prima possibilità per la riduzione dell'impatto di questa tecnica è l'uso di fasi mobili meno tossiche [17]. Un'altra possibilità per ridurre l'impatto ambientale, dato che la tecnica della HPLC è in linea di massima più inquinante della GC [18] a causa dell'uso di solventi anche tossici come fase mobile, quando siano presenti per la stessa classe di analiti due metodiche adatte, una in GC e una in HPLC, sarebbe buona norma preferire la prima. Questa eventualità non è rara; ad esempio nel caso degli idrocarburi policiclici aromatici (PAH) presenti nelle acque esistono almeno due metodiche EPA diffuse, una che usa la GC accoppiata con la spettrometria di massa (metodo EPA 525) e una la HPLC accoppiata con la fluorimetria (metodo EPA 8310); in questo caso è da preferire il primo.

Un peso fondamentale sull'impatto ambientale dell'analisi organica lo ha la preparazione del campione. Sia l'estrazione liquido-liquido (LLE) che l'estrazione in fase solida (SPE) comportano l'uso di una

notevole quantità di solvente, considerato il maggiore impatto della chimica analitica [19-21]. Sono state proposte in letteratura diverse strategie per ridurlo: l'uso di tecniche che usino minori quantità di solventi [22-24] oppure l'analisi diretta dei campioni [25] e l'impiego di sistemi di campionamento passivi che possono evitare le estrazioni LL [26].

Nel seguito dell'articolo presenteremo alcune esperienze originali fatte nei laboratori di ARPA Lazio. Gli autori del presente lavoro ritengono che porre attenzione sull'impatto ambientale del lavoro del laboratorio di analisi sia doveroso per la comunità scientifica in generale e sia un vero e proprio obbligo morale per chi si occupa di tutela ambientale; la gestione dell'impatto ambientale del lavoro analitico sarà destinata ad affiancare le altre valutazioni del lavoro analitico, diventate abituali in anni recenti come quelle relative alla qualità dei dati e alla sicurezza degli operatori.

Analisi organica esperienze di ARPA Lazio

Microestrazione liquido-liquido

Considerando che il principale problema ambientale è l'ampio uso di solventi in analisi organica, in ARPA Lazio ci siamo focalizzati sulla riduzione del loro uso. Abbiamo testato per i campioni acquosi una tecnica di estrazione chiamata microestrazione in fase liquida [27-31] che prevede l'uso di un quantitativo di solvente molto minore rispetto alla tradizionale estrazione liquido-liquido, ma un'agitazione molto più efficiente, mediante un agitatore magnetico, e che il recupero del solvente sia facilitato da vetreria dedicata (Fig. 1).

Entrando nel dettaglio della preparativa da noi usata, si utilizza un pallone da 1000 ml con 10 g di cloruro di sodio e 1 ml di acido cloridrico al 36%, queste aggiunte hanno lo scopo di omogeneizzare i campioni di forza ionica e di protonare i fenoli e quindi aumentare i recuperi e ridurre la variabilità.

Nel pallone viene aggiunto il campione e a questo vengono inseriti lo standard di processo costituito da 10 µl di miscela di PAH marcati (PAH = idrocarburi policiclici aromatici) a 10 µg/ml in acetone e dopo alcuni minuti di 1 ml soluzione isoottanica di perilene-d12 a 0,1 µg/ml che verrà usato come standard di siringa. Viene immersa anche un'ancoretta magnetica e il pallone viene quindi chiuso con un tappo e posto su un agitatore magnetico a 4000 rpm per 30 minuti (Fig. 1). Al termine dei 30 minuti, l'agitazione viene interrotta e il campione viene lasciato riposare alcuni minuti in modo che si ricostituisca sulla



Fig. 1 - Vetreria e procedura micro LL

superficie uno strato di isoottano. A questo punto viene incorporata acqua lateralmente (Fig. 1). Questa aggiunta spinge in alto lo strato di isoottano nel tubo centrale e, grazie al diametro ridotto, ne facilita l'addensamento e la raccolta, che può avvenire con una pasteur o una micropipetta (Fig. 1). Questa tecnica di preparazione dei campioni è stata valutata su un'importante classe di analiti soprattutto per la matrice acquosa, gli alchilfenoli, che sono un'ampia famiglia di composti organici derivanti dall'alchilazione dei fenoli. Gli alchilfenoli a catena lunga sono largamente utilizzati come precursori di detersivi, come additivi per carburanti, lubrificanti e polimeri, e anche come componenti in resine fenoliche. Questi composti sono impiegati anche come prodotto di partenza nella sintesi di sostanze chimiche che vengono utilizzate anche nel produrre profumi, elastomeri termoplastici, antiossidanti e materiali ignifughi. Essi sono stati utilizzati nell'industria per oltre quarant'anni.

Gli alchilfenoli sono xenoestrogeni [32] e quindi la UE ha imposto dei limiti a certe applicazioni di questi composti per la loro presunta tossicità, persistenza e capacità di bioaccumularsi. Questi composti sono noti anche per essere dei deboli distruttori del sistema endocrino [33].

Il nonilfenolo tecnico è costituito da 211 isomeri diversamente ramificati, di cui il principale (~90%) è il 4-nonilfenolo. Solo recentemente è stato riconosciuto che per una corretta valutazione del rischio sia necessario uno studio tossicologico specifico per la miscela isomerica in oggetto, visto che l'effetto estrogeno varia molto al variare della catena alchilica laterale. Si è stimato che da un punto di vista biologico e ambientale siano presenti in natura miscele di 50-80

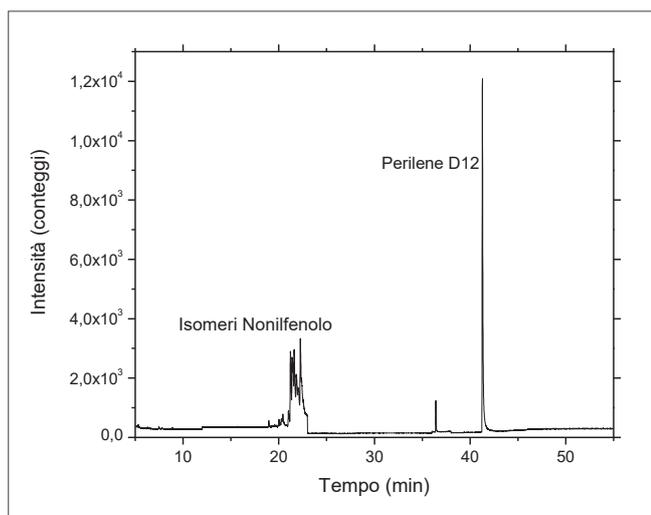


Grafico 1 - Gascromatogramma dello standard di nonilfenolo (rivelatore massa)



Fig. 2 - Fotografia di un SPME holder

isomeri [34, 35]. La separazione cromatografica di tutti questi isomeri attualmente non è possibile con le attuali tecniche, quindi ne va quantificata la somma. Anche il termine ottifenolo rappresenta una grande varietà di composti dato che il gruppo ottile può essere ramificato in molti modi o anche essere lineare. Di questi però è possibile definire un singolo isomero più importante, il 4-*ter*-ottifenolo, che è il più rilevante sia commercialmente che tossicologicamente [36]. I due isomeri di alchilfenoli inseriti nelle liste di monitoraggio della UE sono l'ottifenolo e il nonilfenolo. Gli standard di qualità richiesti nella direttiva sono di 0,1 µg/l per l'ottifenolo e 0,3 µg/l per il nonilfenolo. Riportiamo di seguito un cromatogramma dello standard di nonilfenolo a 0,5 µg/ml (Grafico 1) e i dati di validazione di questo metodo (Tab. 1): le risposte analitiche sono assolutamente comparabili con le tecniche riportate in letteratura.

Vediamo che le prestazioni raggiunte sono adeguate anche in base al D.Lgs. 217 del 2010 e che c'è un

consumo molto ridotto di un solvente meno tossico, considerando che nei nostri test si è utilizzato 1 ml di isoottano mentre nei metodi basati sulla convenzionale estrazione liquido-liquido si va dai 40 ml di toluene nel metodo UNI 18857 a estrazioni multiple con diclorometano del metodo EPA 3510.

Microestrazione in fase solida

Un'altra tecnica valutata per migliorare le performance ambientali delle analisi è stata la *Solid Phase Micro Extraction* (SPME), una tecnica che, nonostante non si possa più considerare innovativa [37], e anzi abbia trovato un certo impiego nelle analisi ambientali [38-40], è ancora poco utilizzata nei metodi ufficiali. In breve una SPME è una fibra di silice fusa ricoperta da polimeri di vario genere; per effettuare una misura gli analiti vengono adsorbiti nel polimero del rivestimento (*coating*) e poi la fibra viene esposta nello spazio di testa del campione oppure immersa direttamente in un campione acquoso ed in seguito fatta desorbire nell'iniettore di un gascromatografo. Per i *coating* di polimero sono possibili diverse possibilità, ad esempio il PoliDiMetilSilossano (PDMS), il poliacrilato, il Carbowax-DivinilBenzene, il CarboxenTM e altri. La scelta del tipo di polimero e del suo spessore influenza profondamente le prestazioni del metodo analitico. La fibra, durante le manipolazioni e i passaggi tra campione e strumento, deve essere protetta da rotture meccaniche e contaminazioni da parte dell'ambiente di laboratorio o esterno, in modo che assorba solo gli analiti presenti sul campione e che quindi l'analisi sia rappresentativa. A questo scopo le fibre vengono gestite con uno specifico contenitore (*holder*) (Fig. 2) che permette di ritrarle in una guaina in metallo che le protegge dalle rotture e, in particolare, permette di forare facilmente i setti dell'iniettore del gascromatografo e ne limita anche la capacità di adsorbire nei momenti di manipolazione tra l'esposizione nel campione e il desorbimento nell'iniettore.

La tecnica di preparazione dei campioni SPME è stata valutata da ARPA Lazio nell'occasione di una bonifica di un sito contaminato per una classe di inquinanti poco nota provenienti da attività militari: i

composti organoclorurati utilizzati nei nebbiogeni [41]. Questo tipo di composti vengono utilizzati nei conflitti armati per

Analita	Recupero %	LOQ (limit of quantification)	RSD % (relative standard deviation)
Nonilfenoli	92	0,015 µg/L	8,9
Ottifenolo	95	0,01 µg/L	9,2

Tab. 1 - Dati di validazione della estrazione microLL

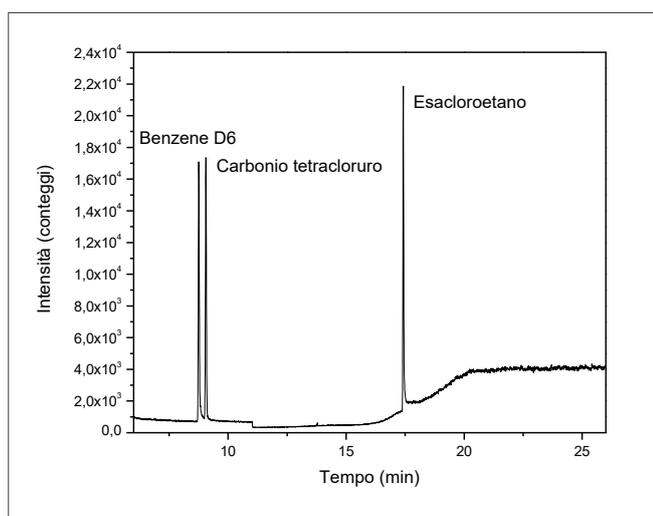


Grafico 2 - Gascromatogramma di uno standard a 100 µg/kg (rivelatore massa)

creare cortine fumogene e nascondere le proprie mosse al nemico oppure per fare segnali ai propri compagni d'armi. Con questi materiali si possono creare spesse nubi di fumo che possono anche durare diversi minuti. Negli anni sono state utilizzate in Italia candele e granate fumogene di varia composizione, alcune di loro con un'elevata percentuale di sostanze clorurate, come il tetracloruro di carbonio e l'esacloroetano [42] oltre a ossido di zinco, zinco in polvere, asfalto e anche altro.

Per quanto riguarda il tetracloruro di carbonio nei suoli non esistono riferimenti nella normativa ma esiste solo un parere dell'Istituto Superiore della Sanità (ISS), l'ente italiano destinato a fornire indicazioni nel caso ci siano lacune nella normativa, che, nel caso della Bonifica dell'Acna di Cengio-Saliceto in Liguria, si è espresso indicando un limite per l'edilizia e il verde pubblico di 0,1 mg/kg, per l'edilizia commerciale e industriale di 5 mg/kg, entrambi da calcolare sulla sostanza secca, e 0,15 µg/l per le acque sotterranee.

Ricordiamo che la IARC (International Agency for Research on Cancer) ha classificato il tetracloruro di carbonio come "possibile cancerogeno per gli umani" nella sua monografia n° 73 del 1999. Anche per quanto riguarda l'esacloroetano non esistono riferimenti nella normativa; per questo composto c'è la sola indicazione di ISS relativa alla stessa bonifica che propone un valore limite di 0,5 mg/kg per l'edilizia e il verde pubblico, di 10 mg/kg per l'edilizia commerciale e industriale ed infine di 0,005 µg/l per le acque sotterranee. Anche questo compo-

sto è stato classificato dalla IARC come "possibile cancerogeno per gli umani" nella stessa monografia. Nel metodo analitico come standard di iniezione e di processo è stato utilizzato il benzene deuterato e come SPME è stata utilizzata quella di 100 µm di PolyDiMethylSiloxane (PDMS). Un campione di 5 g di suolo in acqua è stato posto in una fiala (*vial*) da 40 ml con il setto perforabile, sono stati quindi aggiunti 20 ml di soluzione satura di cloruro di sodio e 2 ml di soluzione tampone fosfato. Il tempo di esposizione della fibra nello spazio di testa del campione utilizzato è di 30 minuti, che abbiamo considerato un buon compromesso tra qualità del dato e tempo impiegato per l'analisi e la temperatura alla quale è stato tenuto il campione era di 60 °C (Grafico 2).

Il limite di quantificazione è stato calcolato estrapolando un segnale di 10 volte il rumore medio calcolato su di un bianco, mentre l'incertezza è stata calcolata come deviazione standard (RSD) effettuando 6 repliche di misure come sopra indicato, su suoli contaminati alla concentrazione del limite del ISS per edilizia residenziale e verde pubblico nei due composti al 30% w/w in acqua. La linearità della risposta è stata calcolata come coefficiente di determinazione (R^2) ottenuta contaminando i suoli al 30% w/w in acqua a 4 diversi livelli di 5, 10, 20, 40 µg/kg. I dati di validazione sono complessivamente riassunti in Tab. 2.

Confrontando i limiti di riferimento proposti dall'ISS con le prestazioni raggiunte vediamo che i metodi hanno limiti di rilevabilità e ripetibilità adeguate. Per quanto riguarda un confronto sull'impatto ambientale del metodo le metodiche di riferimento per l'esacloroetano possono essere considerate quelle di USACERL [43] che prevedono i metodi in GC-MS EPA 8270 o 8260 accoppiato con un'estrazione con solventi con un trattamento di purificazione (*cleanup*) con florisil (EPA 3620) o con Gel Permeation Chromatography (GPC) (EPA 3640). In particolare la GPC è una tecnica che prevede un elevato uso di solventi, in genere diclorometano, quindi il confronto tra l'SPME che non prevede l'uso di solventi e queste metodiche è particolarmente vantaggioso per la prima.

	RSD (%)	R^2	LOQ (µg/kg)
Tetracloruro di carbonio	13%	0,95	0,002
Esacloroetano	16%	0,98	0,001

Tab. 2 - Dati di validazione del metodo SPME



	T _{eb} C°	Purezza %	LD ₅₀ oral rat
p-Cimene	176	>99	1695 mg/kg
(+)-Limonene	175,4	96	5600 mg/kg
(1R)-(+)-α-Pinene	155	>97	3700 mg/kg

Tab. 3

Solventi di origine biologica

In anni recenti alle indicazioni contenute nei principi della chimica analitica verde relative alla riduzione dei solventi si è andata ad affiancare sempre più chiaramente anche l'esigenza di utilizzare solventi e altri materiali provenienti da fonti sostenibili. A questo scopo sono stati testati alcuni terpeni di origine biologica, (cimene, pinene e limonene), ricavati dagli oli essenziali di piante aromatiche, agrumi e conifere. Come è possibile vedere dai dati di Tab. 3 i solventi scelti per i test hanno una bassa tossicità ma non sono sempre disponibili con l'elevata purezza richiesta dalla chimica analitica. Un'altra difficoltà è che hanno una temperatura di ebollizione più elevata di quella dei solventi comunemente impiegati, fatto che potrebbe creare dei problemi con gli analiti bassobollenti.

La valutazione dei solventi è stata effettuata confrontando le prestazioni dei solventi biologici tra di loro e rispetto all'isooctano nella microestrazione liquido-liquido nella metodica per i monitoraggi delle acque su alcuni analiti, come clorobenzeni, pesticidi clorurati, alcuni PAH e il DeeP (DesEtilEtilPhtalate), in campioni di un litro addizionati (*spiked*) a 50 ng/l di inquinante. La metodica e la strumentazione sono le stesse di quelle relative alle analisi di fenoli. I criteri di valutazione sono legati al limite di quantificazione del metodo per ogni analita e al recupero percentuale. Il limite di quantificazione è stato calcolato estrapolando un segnale di 10 volte il rumore medio calcolato su di un bianco mentre il recupero è stato calcolato facendo il rapporto tra l'area dell'analita nello standard e l'area del campione di 1 litro di acqua estratto contenente la stessa quantità di analita e riportando poi la quantità in percentuale (Tab. 4). Il risultato ottimale è del 100%, dato che scostamenti verso numeri sia maggiori che minori sono entrambi segno di problemi nell'estrazione.

Analita	Isoottano		Cimene		Pinene		Limonene	
	LOQ	[rec%]	LOQ	[rec%]	LOQ	[rec%]	LOQ	[rec%]
Benzo(b/k)fluorantene	0,4	98	0,7	99	1,1	109	0,6	94
Benzo(a)pirene	0,5	89	0,6	94	1,1	99	0,3	99
Benzo(ghi)perilene	0,8	83	0,3	159	1,6	193	1,0	154
Indeno(1,2,3-CD) pirene	0,9	98	0,4	165	0,4	217	0,7	162
Dibenz(a,h)antracene	0,4	98	0,3	147	1,6	177	1,0	133
Triclorobenzeni	0,1	95	NR	NR	1,3	157 medio	NR	NR
Esaclorobutadiene	0,2	101	NR	NR	1,7	76	NR	NR
Pentaclorobenzene	0,2	102	0,2	124	0,2	110	0,2	104
Esaclorobenzene	0,2	103	0,1	146	0,4	146	0,4	170
DeeP	0,4	96	0,1	69	NR	NR	1,8	87
Esaclorocicloesano	0,2	108	1,7	74 medio	NR	NR	NR	NR
Alachlor	0,3	103	4,1	38	NR	NR	NR	NR
Eptacloro epossido	0,8	98	7,4	96	9,6	105	10,6	110
Dieldrin	0,9	89	10	167	NR	NR	NR	NR
Diclorodifenildicloroetilene DDE	0,2	104	0,8	64	NR	NR	4,5	83
Diclorodifenildicloroetano DDD	0,1	107	0,9	107	NR	NR	3,4	150
Diclorodifeniltricloroetano DDT	0,2	99	0,9	58	NR	NR	3,4	71

Tab. 4 - Limite di quantificazione e recupero % calcolato come estrapolazione dal rapporto del segnale/rumore; NR = non rilevato

Dai dati preliminari riportati il solvente che dà i migliori risultati è il cimene, sia per il limite di quantificazione (LOQ) che per il recupero, soprattutto perché rispetto al limonene e al pinene permette di lavorare con un maggior numero di analiti, ad esempio con alcuni pesticidi clorurati che con il limonene non è possibile quantificare. Molto probabilmente questo fatto è dovuto alla maggior purezza del cimene rispetto a entrambi gli altri terpeni. Per contro il pinene permetterebbe di quantificare i triclorobenzene e l'esaclorobutadiene, pur con notevoli variazioni dei loro tempi di ritenzione, che non sono quantificabili con gli altri due terpeni nonostante la sua purezza, inferiore rispetto al cimene. In questo caso l'ipotesi più probabile è che ciò sia dovuto alla sua temperatura di ebollizione, di 20 °C circa inferiore agli altri due, che, presumibilmente, evita la coeluizione tra solvente e analiti.

Conclusioni

Con il presente lavoro pensiamo di aver dimostrato, sia con dati di letteratura che con dati originali, come sia possibile ridurre sostanzialmente l'impatto ambientale del lavoro dei laboratori senza rinunciare alle prestazioni analitiche. Questo però può essere solo un punto di inizio perché il lavoro della chimica analitica ambientale è caratterizzato dalla necessità di utilizzare metodi ufficiali estesamente sperimentati e validati, quindi, anche se si è dimostrato di poter lavorare in maniera più rispettosa dell'ambiente, restano da definire dei metodi ufficiali e fare tutto il notevole lavoro per validarli con dei circuiti interlaboratorio e il resto del lavoro necessario a renderli adatti agli standard di qualità basilari per la chimica analitica ambientale. Questo tipo di lavoro esula dalle possibilità di una singola agenzia ambientale e solo il Sistema Nazionale delle Protezioni dell'Ambiente nel suo insieme può farsene carico. Con lo scopo di fornire questo tipo di informazioni agli analisti l'ACS Green Chemistry Institute ha sviluppato criteri di "greenness" per i metodi analitici ambientali statunitensi, fornendo uno strumento per identificare i metodi di analisi chimica che utilizzano ad esempio meno solventi nocivi e sostanze chimiche più sicure o che producono pochi rifiuti. Questi criteri sono stati applicati per il National Environmental Methods Index (NEMI) e per ogni metodo si è deciso di fornire un'immagine riassuntiva, cioè un simbolo che riporti visivamente i principali impatti del metodo, classificati nelle quattro categorie di tossicità, pericolosità, corrosi-

ività e produzione di rifiuti. Sicuramente il merito di questo approccio è la semplicità e la fruibilità delle informazioni sul metodo, di contro altrettanto sicuramente la loro grossolanità e la scarsa utilità di questo approccio nel cercare di ottimizzare un metodo; infatti questo approccio giudica un metodo una volta per sempre e non permette di valutare il risultato delle diverse opzioni che spesso possono essere fatte all'interno dello stesso metodo disponibili per l'analista, quindi consente al massimo solo di orientarsi qualitativamente tra diversi metodi. Sarebbe invece molto importante per il progresso della chimica analitica verde sviluppare uno strumento di valutazione quantitativa dell'impatto ambientale per i metodi analitici efficace e sensibile alle diverse scelte effettuate nell'applicazione di un metodo oltre che alla scelta tra diversi metodi alternativi. Per questo è necessaria una metrica verde, cioè un metodo quantitativo di valutazione degli impatti ambientali, analogamente all'Eco-Scale, usato per valutare la sostenibilità delle sintesi organiche green [44]; questo tipo di valutazione è stato adattato anche alla chimica analitica [45]. Tra gli aspetti positivi di questo tipo di metrica rientra sicuramente il fatto che il risultato è effettivamente quantitativo. Per contro ha la grossolanità del metro utilizzato, dato che di fatto, ad esempio, 10 o 100 millilitri dello stesso solvente danno lo stesso punteggio. Attualmente nei laboratori di ARPA Lazio stiamo lavorando a sviluppare una metrica più sensibile ma che sia comunque facilmente gestibile. Intuitivamente ci aspettiamo che una maggiore consapevolezza dell'impatto ambientale dei metodi ci permetterà di minimizzarlo con maggiore efficacia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, 2000.
- [2] P.T. Anastas, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1999, **29**(3), 167.
- [3] J. Namieśnik, *Journal of Separation Science*, 2001, **24**(2), 151.
- [4] *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*, 2nd Edition, S. Hill (Ed.), John Wiley and Sons Ltd., 2006.
- [5] J.A. Broekaert, V. Siemens, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2004, **380**(2), 185.
- [6] F.G. Bessoth *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, **17**(8), 794.



- [7] Atomic Spectroscopy in Elemental Analysis, M. Cullen (Ed.), Blackwell Publishers, 2003.
- [8] C. Bendicho, I. Lavilla, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, **27**, 1831.
- [9] X. Zhang *et al.*, *Microchemical Journal*, 2000, **66**(1), 17.
- [10] L. Ramos *et al.*, *Analytical Bioanalytical Chemistry*, 2005, **381**, 119.
- [11] M. Mirò, E.H. Hansen, *Analitica Chimica Acta*, 2007, **600**, 46.
- [12] J.C. Jokerst *et al.*, *Analyst*, 2012, **137**(1), 24.
- [13] W.R. Melchert *et al.*, *Analytica Chimica Acta*, 2012, **714**, 8.
- [14] H. Mc Nair, J. Miller, *Basic Gas Chromatography*, Wiley Interscience, 2009.
- [15] O.D. Sparkman *et al.*, *Gas Chromatography and Mass Spectrometry: A Practical Guide*, Academic Press, 2011.
- [16] B. Bidlingmeyer, *A Practical HPLC Methodology and Applications*, John Wiley and Sons Ltd., 2009.
- [17] C.J. Welch *et al.*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010, **29**(7), 667.
- [18] W. Wardencki, J. Namieśnik, *Polish Journal of Environmental Studies*, 2002, **11**(2), 185.
- [19] W. Curylo *et al.*, *Polish Journal of Environmental Studies*, 2007, **16**(1), 5.
- [20] M. Tobiszewski *et al.*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2009, **28**, 943.
- [21] J. Namieśnik, *Journal of Separation Science*, 2001, **24**(2), 151.
- [22] F. Pena-Pereira *et al.*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010, **29**(7), 617.
- [23] A.V. Herrera-Herrera *et al.*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010, **29**(7), 728.
- [24] M.A. Rodríguez-Delgado *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010, **29**(7), 728.
- [25] M. Tobiszewski, J. Namieśnik, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2012, **35**, 67.
- [26] M. Tobiszewski, A. Mechlińska, J. Namieśnik, *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**(8), 2869.
- [27] A. Zapf, R. Heyer, H.J. Stan, *Journal of Chromatography A*, 1995, **694**(2), 453.
- [28] D.A.J. Murray, *Journal of Chromatography A*, 1979, **177**(1), 135.
- [29] M. Guidotti *et al.*, *Environment International*, 2000, **26**(1), 23.
- [30] C.S. Barrio *et al.*, *Microchimica Acta*, 1996, **122**(3-4), 267.
- [31] D.R. Thielen *et al.*, *Journal of Chromatographic Science*, 1987, **25**(1), 12.
- [32] M.Y. Kochukov, Y.J. Jeng, C.S. Watson, *Environ Health Perspect*, 2009, **117**(5), 723.
- [33] G.G. Ying, B. Williams, R. Kookana, *Environment International*, 2002, **28**(3), 215.
- [34] K. Guenther, E. Kleist, B. Thiele, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2006, **384**, 542.
- [35] K. Guenther *et al.*, *Environmental Science & Technology*, 2003, **37**, 2624.
- [36] OSPAR Commission, 2006 update, OSPAR background document on octylphenol, https://www.ospar.org/documents/dbase/publications/p00273_BD%20on%20octylphenol%20_2006%20version.pdf
- [37] J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction: Theory and Practice*, John Wiley & Sons, 1997.
- [38] G. Ouyang, J. Pawliszyn, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2006, **386**(4), 1059.
- [39] M. Chai *et al.*, *Analyst*, 1993, **118**(12), 1501.
- [40] A.L.V. Cubas *et al.*, *Chromatographia*, 2004, **60**(1-2), 85.
- [41] *Toxicity of Military Smokes and Obscurants*, National Academic Press, 1997, Vol. 1.
- [42] A. Castro, P. Malatesta, *Il appendice Enciclopedia Italiana*, 1949.
- [43] S.I. Nam *et al.*, Vol. 4: *Chemical Analytical Methods*, USACERL Technical Report, 56, 1999.
- [44] K. Van Aken *et al.*, *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2006, **2**(1), 3.
- [45] A. Gałuszka *et al.*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2012, **37**, 61.

Greener Environmental Analytical Chemistry

Only in recent years, it has been attempted to introduce the prospect of green chemistry in analytical chemistry and therefore try to reduce the environmental impact of laboratory work. In this paper, the main techniques of environmental analytical chemistry will be introduced to identify their environmental impacts and present what is proposed in the literature to reduce them. It has been described the experiences of ARPA Lazio laboratories in reducing the use of solvents in the analytical methods used for organic trace pollutants. It has also been described the experiences made to replace traditional solvents with sustainable solvents of biological origin. Proposed green analytical methods have been evaluated calculating the quantification and repeatability limits are shown to demonstrate the quality of the obtained performance.



CARMELO DRAGO^{A*}, ANTONIO CAMMALLERI^B, NICOLA D'ANTONA^A,
ROSA LA MATTINA^A, VALERIA LA PAROLA^C, LEONARDA FRANCESCA LIOTTA^C,
MARIA LUISA TESTA^C, GIOVANNI NICOLOSI^A

^AISTITUTO DI CHIMICA BIOMOLECOLARE, CNR, CATANIA

^BICS INTERSICILIA CARGO SURVEYOR SRL, AUGUSTA (SR)

^CISTITUTO PER LO STUDIO DEI MATERIALI NANOSTRUTTURATI, CNR, PALERMO

*CARMELO.DRAGO@CNR.IT

PROCESSO SOSTENIBILE PER LA PRODUZIONE DI BIODIESEL DA OLI VEGETALI ESAUSTI

Il presente studio riguarda lo sviluppo di un processo sostenibile per la trasformazione di oli di frittura esausti in una miscela dei corrispondenti esteri metilici degli acidi grassi ed eteri tert-butilici del glicerolo come potenziale biocarburante finale. Il processo riguarda una trasformazione acido catalizzata, assistita dalle microonde, utilizzando come reagente il metil tert-butil etere (MTBE) commercialmente disponibile.



Attualmente è ironico promuovere indiscriminatamente i biocarburanti come un'alternativa sostenibile ai combustibili fossili se consideriamo che, per la loro produzione, spesso vengono ancora oggi usate materie prime peculiarmente destinate all'alimentazione [1].

Globalmente, il dibattito sull'espansione del mercato dei biocombustibili e il conseguente incremento dei costi delle materie prime di origine agricola coinvolge opinioni controverse di natura economica, sociale e politica [2]. La produzione di biocarburanti è aumentata negli ultimi anni e alcuni prodotti agricoli, come il mais, la canna da zucchero o gli oli vegetali, possono essere utilizzati sia come alimenti o mangimi ma anche per soddisfare la crescente richiesta energetica [3]. Quasi ovunque, nell'ultimo decennio, terreni precedentemente destinati a coltivazioni per uso alimentare sono sfruttati per l'ottenimento di materie prime per la produzione di biocarburanti. La popolazione mondiale sta

crescendo e raggiungerà la soglia di nove miliardi nel 2050 e di conseguenza aumenterà la richiesta di cibo. Quindi, nell'ottica di una sostenibilità a lungo termine, l'industria dei biocarburanti per soddisfare le esigenze energetiche globali deve tener conto di ridurre al minimo la concorrenza con la filiera alimentare [4]. Un'alternativa per superare il dilemma "Food versus Fuel" potrebbe essere quella di utilizzare solo materie prime alternative a quelle destinate alle filiere alimentare e mangimistica e, in questo contesto, il biodiesel potrebbe essere prodotto da oli vegetali non edibili quali l'olio di jatropha, l'olio di lino, l'olio di ricino e così via [5]. Tuttavia, sarebbe superficiale non tenere conto che un altro dibattito aperto, a livello globale, riguarda la crescente richiesta di terreni agricoli destinati al settore dei biocarburanti. Questo fenomeno ha dato la sua massima espressione nei Paesi più poveri del mondo dove le grandi multinazionali dei biocarburanti hanno messo in atto una massiccia monopolizzazione di vasti territori agricoli [6]. Aree ecologicamente importanti del mondo, quali ad esempio la foresta pluviale indonesiana, sono state oggetto di una massiccia deforestazione per dare spazio a coltivazioni di palma da olio; attualmente lo stesso sta accadendo in Malesia, Sudamerica, America centrale, Thailandia e Africa occidentale. Inoltre, lo sfruttamento eccessivo di questi terreni agricoli con l'o-



biiettivo del massimo rendimento energetico spesso ha come conseguenza finale la sua sterilità incrementando il processo di desertificazione [7, 8].

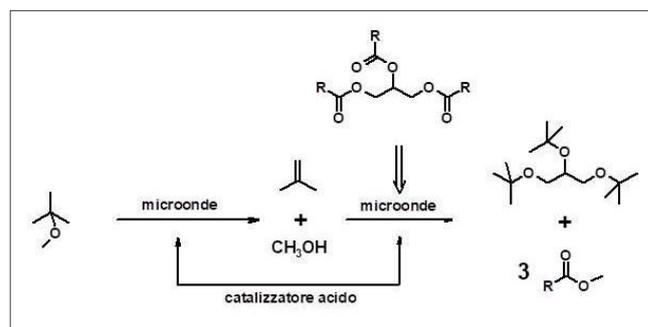
È ovvio che una reale sostenibilità a lungo termine nel settore dei biocarburanti può essere realizzata sfruttando materie prime alternative, escludendo lo sfruttamento di terreni agricoli.

Per quanto riguarda la produzione di biodiesel, la prospettiva è quella di spostare l'attenzione verso le biomasse fotosintetiche acquatiche: le microalghe offrono realmente nuove soluzioni "solar to fuel".

Tuttavia, una materia prima preziosa e non trascurabile dovrebbe derivare dalla riciclabilità dei rifiuti e dal loro riuso. In questo contesto la nostra attenzione è incentrata sugli oli di scarto da fonti domestiche e industriali. L'ottenimento di biodiesel a partire da olio di frittura esausti è un modo efficace per ridurre i costi a carico delle materie prime [9] e presenta il vantaggio di recuperare un rifiuto altrimenti destinato ad un opportuno smaltimento e riposizionarlo come risorsa nel settore energia [10]. È comunque necessario notare che un olio di frittura esausto presenta delle proprietà diverse rispetto allo stesso prima del suo uso in quanto l'elevata temperatura dei processi di frittura e l'acqua presente nei cibi accelerano il processo di idrolisi dei trigliceridi con il conseguente incremento degli acidi grassi liberi nell'olio [11]. In genere, per oli ad elevato contenuto di acidi grassi liberi, il biodiesel non può essere ottenuto mediante un processo di transesterificazione catalizzata da basi in quanto si avrebbe la neutralizzazione e la disattivazione del catalizzatore e la conseguente parziale formazione di saponi che comportano un'ulteriore difficoltà nel recupero del prodotto finale [12, 13]. In questi casi è necessario un processo in due passaggi: il primo per convertire gli acidi grassi liberi nei corrispondenti esteri metilici mediante un processo a catalisi acida mentre il secondo è un processo di transesterificazione a catalisi basica [14]. Industrialmente, è evidente che questo rende poco appetibili gli oli vegetali acidi nella produzione di biodiesel.

Un altro problema da affrontare è l'inevitabile produzione di glicerolo come co-prodotto (circa il 10% del biodiesel prodotto), che deve essere rimosso e la cui formazione ha un impatto sul costo dell'intero processo [15, 16].

Qualche anno fa abbiamo riportato in letteratura lo sviluppo di un processo *one-pot*, assistito da irraggiamento da microonde, per la trasformazione acido-catalizzata di trigliceridi in una miscela dei corrispondenti esteri



Schema 1 - Trasformazione *one-pot*

metilici degli acidi grassi (biodiesel) ed eteri *t*-butilici del glicerolo utilizzando come reagente il metil-*t*-butil etere commercialmente disponibile. Il catalizzatore selezionato per questa trasformazione era una silice amorfa funzionalizzata al 10% (p/p) con gruppi propil-solfonici. In questo processo il metil-*t*-butil etere risulta essere il reagente sia di transesterificazione che di eterificazione. L'idea di una trasformazione *one-pot* di questo tipo ci è sembrata inizialmente tanto semplice quanto piuttosto ambiziosa poiché il successo del processo dipende dalla capacità del catalizzatore di fare avvenire simultaneamente ed efficacemente tre processi distinti: la decomposizione del metil-*t*-butil etere, la transesterificazione del trigliceride e l'eterificazione del glicerolo (Schema 1).

A completa conversione della miscela dei trigliceridi nei corrispondenti esteri metilici degli acidi grassi si è potuto osservare che la miscela finale risultava essere esente da glicerolo libero e che quest'ultimo si era trasformato interamente in una miscela principalmente di eteri *mono*- e *di*-*t*-butilici del glicerolo [17, 18].

A questo punto abbiamo preso in considerazione il tentativo di adattare il processo *one-pot* alla trasformazione di oli di frittura esausti provenienti dal settore della ristorazione. L'uso di un olio di frittura esausto rispetto allo stesso, prima del suo uso, comporta lo sviluppo di un nuovo processo distinto che va a sommarsi a quelli già descritti, ovvero l'eterificazione degli acidi grassi liberi nei corrispondenti esteri metilici. Nell'ottica di un'efficienza dell'intero processo di trasformazione, questo deve avvenire simultaneamente. Quindi, a tale scopo abbiamo iniziato mettendo a confronto un olio di frittura esausto e un campione dello stesso olio prima del suo uso. Il dato chimico-fisico più evidente è la diversa acidità dei due oli esaminati; infatti l'olio di frittura esausto presenta un'acidità quasi dodici volte superiore rispetto allo stesso prima del suo uso, confermando l'incremento della quantità di acidi grassi liberi



Fig. 1 - Particolare di prototipo per la produzione di biofuel da oli esausti di frittura



Fig. 2 - Particolare di prototipo per la produzione di biofuel da oli esausti di frittura

a causa dell'inevitabile degradazione termica durante i vari cicli di frittura. L'analisi HPLC ha inoltre evidenziato la presenza di una quantità non trascurabile di *mono-* e *di-*gliceridi che invece sono assenti nello stesso olio prima del suo uso.

Sorprendentemente, la trasformazione catalitica dell'olio di frittura esausto nelle stesse identiche condizioni di reazione sviluppate in precedenza, come da noi auspicato, ha come risultato la completa conversione della frazione di acidi grassi liberi e della miscela di *mono-*, *di-* e *tri-*gliceridi nei corrispondenti esteri metilici degli acidi grassi e, ancora una volta, non sono state rilevate tracce di glicerolo libero, poiché totalmente convertito nei corrispondenti eteri *t*-butilici. Questo risultato conferma la versatilità ed efficienza del processo per la trasformazione diretta di oli vegetali acidi, risultando quindi un valido metodo alternativo ai processi attualmente esistenti per la produzione di biodiesel in quanto non necessita di un processo di pre-trattamento dell'olio prima della sua trasformazione e il prodotto finale è esente da glicerolo libero.

Grazie a queste peculiarità, abbiamo intrapreso un'attività di prototipazione per uno sviluppo dimensionale

da laboratorio del processo, in collaborazione con la società Intersicilia Cargo Surveyor Srl, con sede ad Augusta. Insieme abbiamo progettato, costruito ed ottimizzato un primo prototipo per la validazione su quantità significative di prodotto (circa 2 litri) del processo *one-pot* (Fig. 1 e 2).

L'obiettivo comune è quello di mettere a punto tecniche operative per la costruzione e ottimizzazione di un prototipo semi industriale per la produzione di biofuel da oli vegetali esausti e di scarto provenienti dalla filiera agro-alimentare.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Ziegler, *The Guardian*, 26 novembre 2013.
- [2] P.D. Patil *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, **48**, 10850.
- [3] M. Takase *et al.*, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2015, **43**, 495.
- [4] J. Popp *et al.*, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2014, **32**, 559.
- [5] M.M. Gui *et al.*, *Energy*, 2008, **33**, 1646.
- [6] D.Y.C. Leung *et al.*, *Appl. Energy*, 2010, **87**, 1083.
- [7] E. Holt-Giménez *et al.*, *B. Sci. Technol. Soc.*, 2009, **29**, 180.
- [8] X. Cai *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, **45**, 334.
- [9] A. Mohammadshirazi *et al.*, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2014, **33**, 44.
- [10] A.N. Phan *et al.*, *Fuel*, 2008, **87**, 3490.
- [11] G.G. Muciño *et al.*, *Fuel*, 2014, **138**, 143.
- [12] Z.J. Predojevic, *Fuel*, 2008, **87**, 3522.
- [13] W. Xie, L. Zhao, *Fuel*, 2013, **103**, 1106.
- [14] J.A. Melero, *et al.*, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1285.
- [15] V.L.C. Gonçalves *et al.*, *Catal. Today*, 2008, **133**, 673.
- [16] N. Rahmat *et al.*, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2010, **14**, 987.
- [17] C. Drago *et al.*, *Fuel*, 2013, **113**, 707.
- [18] C. Drago *et al.*, PCT N° PCT/IB2014/058783

Sustainable Process for Biodiesel Production from Waste Vegetable Oils

The present study concerns the development of a sustainable process for waste frying oil (WFO) transformation into a mixture of the corresponding fatty acid methyl esters (FAME) and *tert*-butyl glycerol ethers (GBTEs) as a potential final biofuel. The process involves an acid catalysed transformation, microwave assisted, using a commercially available methyl *tert*-butyl glycerol ether (MTBE) as a reagent.



Specialists in gaskets

TEXPACK®

Richiedete il nuovo catalogo generale al nostro Customer Service

Texpack® srl - unipersonale

Azienda certificata UNI EN ISO 9001: 2008
Via Galileo Galilei, 24 - 25030 Adro (BS) Italia
Tel. +39 030 7480168 - Fax +39 030 7480201
info@texpack.it - www.texpack.it





FEDERICO BELLA, LORENZO BOTTA, ALESSANDRO BUCHICCHIO, RAFFAELE CUCCINIELLO
 ALESSANDRO D'URSO, ALESSANDRO ERBA, PLACIDO FRANCO, ELENA LENCI, GLORIA MAZZONE
 ALICE SOLDÀ, SAMUELE STADERINI, LEONARDO TRIGGIANI
 CONSIGLIO DIRETTIVO DEL GRUPPO GIOVANI DELLA SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA

PERCHÉ CONTINUARE IL PERCORSO IN SCI AL TERMINE DELL'ESPERIENZA ACCADEMICA?

Daniele Cespi, Dottore di Ricerca in Chimica e ricercatore presso EMC Innovation Lab, ci racconta la sua personale esperienza.

Daniele Cespi si laurea con lode nel 2011 presso la Facoltà di Chimica Industriale dell'Università di Bologna. Nel 2012 è vincitore di una borsa ministeriale ed inizia il Dottorato di Ricerca presso l'Università di Bologna per approfondire, sotto la supervisione del Prof. Fabrizio Passarini e del Prof. Fabrizio Cavani, la sostenibilità ambientale di processi chimici e sistemi industriali attraverso una prospettiva di ciclo di vita (LCA - Life Cycle Assessment). Da febbraio a ottobre 2014 è visiting research assistant presso la Yale University - Center for Green Chemistry and Green Engineering sotto la supervisione del Prof. Paul Thomas Anastas, formalmente riconosciuto come il padre fondatore della chimica verde. Presso l'Università di Yale ha la possibilità di collaborare con il Dr. Peter J. Dunn, Green Chemistry Leader presso Pfizer Inc., per investigare la sostenibilità dalla scoperta alla commercializzazione della molecola sildenafil citrato, il principio attivo del noto farmaco Viagra®. Nel 2015 è vincitore di un assegno di ricerca presso il Dipartimento



di Chimica Industriale "Toso Montanari" dell'Università di Bologna, dove prosegue l'attività di ricerca iniziata nel periodo del Ph.D. Nello stesso anno risulta vincitore del premio PM Italia Campus - Empowering Research Award rilasciato da Philip Morris Italia Srl, Intertaba SpA, Vita SpA, Fondazione Emblema per lo "Studio per l'individuazione di una tecnologia in grado di trasformare i rifiuti prodotti in nuove materie prime e nuovo valore aggiunto, a partire da un'analisi a 360° dei rifiuti prodotti." Inoltre, viene selezionato per il programma Pioneers into Practice promosso da EU Climate-KIC che gli permetterà di spendere un periodo presso l'Università di Valencia come young visiting researcher. Da settembre 2016 è Project Manager presso EMC Innovation Lab Srl, azienda di consulenza e ricerca ambientale, dove si occupa di LCA, certificazioni ambientali, Green Chemistry e recupero/valorizzazione di sottoprodotti. Daniele è iscritto alla Società Chimica Italiana (SCI) dal 2012.



Nel 2017 il Gruppo Giovani (soci con età massima di 35 anni) della Società Chimica Italiana è composto da 1100 unità delle quali soltanto 52 (4,7%) provenienti dal mondo dell'industria.

La Società Chimica Italiana riveste un ruolo di primo piano nel percorso formativo dei chimici italiani. Un punto di partenza importante.

Un motore di iniziative, idee e confronto, un mare di opportunità per chi gioca a pieno la sua parte con impegno. Accoglie i giovani chimici dalla culla scientifica, che nella maggior parte dei casi coincide con il Dottorato di Ricerca, fino a farli crescere amorevolmente fino alla maturità, che non sempre corrisponde con l'ingresso nelle università o nei centri di ricerca nazionali ed internazionali. Specialmente in questi casi le strade che hanno visto insieme il chimico e la SCI sembrano separarsi, dando l'impressione che la SCI si configuri come una realtà a vocazione accademica e poco aperta al comparto industriale o produttivo in generale. Tuttavia guardando questo aspetto da una prospettiva diversa si può ben intuire come in un rapporto che vede protagonista la SCI ed il chimico, quest'ultimo gioca un ruolo di primo piano. La SCI offre tanto anche per chi percorre strade diverse da quella accademica. Attraverso le parole e la storia di Daniele Cespi, afferente alla Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali, vi proponiamo la storia di una felice, possibile e attiva vita associativa in SCI al termine di un brillante percorso accademico.

Gli spunti nati da questa esperienza sono molteplici e rappresentano sotto certi aspetti una sfida per il futuro. Una sfida alla quale la SCI si è preparata da tempo e che sta portando al moltiplicarsi di eventi di carattere applicativo e di interesse ampio. Una sfida



che va presentata e colta dalle tante aziende che vivono il nostro Paese e che crescono anche grazie al contributo dei tanti chimici in esse presenti. Una sfida per i giovani chimici di vivere con impegno e autonomia la propria esperienza. Una sfida, ma un vantaggio per tutte le parti.

Quali sono i motivi che ti hanno spinto a rinnovare l'adesione alla SCI al termine del tuo percorso accademico?

Mi sono iscritto per la prima volta alla Società Chimica Italiana nel 2012, sotto consiglio del mio supervisore (Prof. Fabrizio Passarini), aderendo alla Divisione di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali. Inizialmente l'iscrizione fu vincolata alla partecipazione al XIII Congresso Nazionale che si svolse a Taranto nel 2012. Da quel momento, le ragioni che mi hanno spinto a rinnovare la mia adesione sono state molteplici.

In primo luogo, ritengo fondamentale per un chimico (sia esso industriale, teorico, farmaceutico o altro) l'iscrizione alla SCI e che debba essere considerata sia come un punto di arrivo, dopo la laurea, che, allo stesso tempo, di partenza per la propria formazione personale. Durante gli anni trascorsi all'università, la partecipazione attiva alle iniziative organizzate dalla SCI mi ha permesso di ampliare le mie conoscenze, venendo a contatto con altre realtà e diversi filoni di ricerca. Attraverso questo meccanismo ho instaurato delle collaborazioni di successo, coniugando le mie esperienze con quelle dei miei collaboratori.

Oggi, pur lavorando nel mondo privato, ritengo di fondamentale importanza la mia iscrizione alla SCI. Da un lato poiché continuo le collaborazioni con il mondo accademico, dall'altro ritengo la SCI come



Il Direttivo della SCI Giovani all'Accademia delle Scienze di Bologna

un motore di ricerca dal quale attingere informazioni scientifiche e lavorative, garantendo pertanto un aggiornamento continuo delle mie conoscenze.

L'ultimo motivo, ma non di minore importanza, riguarda l'aspetto affettivo. Negli anni, grazie alle attività della SCI e del Gruppo Giovani, si sono strette delle amicizie che vanno ben oltre la sfera puramente lavorativa.

Quali sono i vantaggi che hai riscontrato nell'essere un socio SCI?

Sicuramente l'essere venuto a conoscenza di eccellenze nel mondo della ricerca che mi hanno permesso di stringere conoscenze ed amicizie. Inoltre, la possibilità di viaggiare. Ritengo di fondamentale importanza la possibilità di esplorare e visitare nuovi luoghi, in Italia e all'estero. Si cresce sia umanamente che professionalmente. Si stringono contatti con ricercatori e professori e si amplia la propria rete.

La tua azienda valuta il tuo percorso associativo in SCI?

Certamente. L'azienda non mi frena nelle mie attività, anzi spesso collabora attivamente. Un esempio è stata la partecipazione al CV Clinic Day 2017 organizzato dal Gruppo Giovani, dove EMC Innovation Lab ha fornito supporto ai giovani studenti e ricercatori nelle fasi di stesura e revisione dei propri curricula.

Perché un giovane al termine del suo percorso universitario dovrebbe rinnovare la sua adesione alla SCI?

A mio avviso sarebbe proprio un peccato non farlo. In primo luogo, grazie al lavoro del Gruppo

Giovani, le agevolazioni economiche per iscriversi permettono di rinnovare l'adesione con uno sforzo economico contenuto. In secondo luogo, la partecipazione alle attività permette di rimanere aggiornati con l'avanzamento delle ricerche. Questo periodico aggiornamento può di certo essere utile anche per le attività aziendali, sia per realtà che si occupano di ricerca, ma anche per quelle di consulenza e produzione.

In che modo un giovane ricercatore proveniente dal settore industriale può contribuire alla crescita della SCI?

La mia opinione, valida anche per altri settori, è quella di non aspettare mai che le cose succedano, ma essere sempre propositivi. In altre parole, un lavoratore giovane è ricco di energie e di idee. Se parte di queste non trovano spazio in azienda (per motivi temporali o di settore) la SCI potrebbe proprio essere il canale giusto, partecipando alle attività come i congressi nazionali o quelli organizzati dal Gruppo Giovani, mediante il blog o *La Chimica e l'Industria*. Di certo, il punto di vista di chi vede il mondo lato azienda non può di certo nuocere, ma essere di beneficio per tutte le parti coinvolte.

Come motivi la bassissima presenza di soci giovani in SCI provenienti dall'industria?

Purtroppo dovrebbero essere le aziende, *in primis*, ad aderire alla SCI per poi spingere i giovani (soprattutto quelli che intraprendono attività di ricerca e/o commerciali) a partecipare agli eventi. Tuttavia, il mio suggerimento è quello che i ragazzi considerino l'appartenenza alla SCI come qualcosa di proprio, che vada al di là del mondo accademico e di quello industriale.

Quanto il tuo gruppo ha influito nella tua partecipazione alla SCI?

Come anticipato all'inizio dell'intervista, è grazie al mio gruppo di ricerca che sono venuto a conoscenza della SCI e delle sue attività. Negli anni, ho sempre avuto la fortuna di avere degli ottimi supervisori che mi hanno sempre spinto a partecipare con un contributo attivo agli eventi. Lo dimostrano gli interventi orali svolti negli anni. Questi hanno dato maggiore visibilità al gruppo e mi hanno garantito la possibilità di crescere e di promuovere la mia ricerca, in Italia e all'estero.



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

LE BATTAGLIE DELLA CHIMICA

Mentre scrivo in questi giorni di fine ottobre 2017 sono in corso varie battaglie che coinvolgono la chimica e vorrei dedicare brevemente qualche parola a ciascuna di esse.

La prima da ricordare è quella guerra chimica vera e propria che continua a svolgersi in Medio Oriente, nella guerra siriana, dove nonostante gli sforzi di parecchie persone di buona volontà si continuano ad usare armi chimiche; dopo l'episodio di Khan Sheikhoun, 30 km a sud di Idlib, nello scorso aprile quando morirono oltre 80 persone (<http://www.bbc.com/news/world-middle-east-39500947>) e dopo il bombardamento da parte israeliana di un sospetto stabilimento per la produzione di armi chimiche nella provincia di Ohm il 7 settembre scorso, la Russia ha esercitato il suo veto nel consiglio ONU contro l'estensione dell'azione del Joint Investigative Mechanism (JIM), che è l'unica struttura capace di fare indagini in merito all'uso e alla produzione di armi chimiche e il cui mandato finisce in questo mese. Una possibile interpretazione è che Assad abbia conservato una quota, sia pur residuale, di armi chimiche ed intenda avvalersene. Speriamo di no, ma i segnali ci sono tutti (<http://www.bbc.com/news/world-middle-east-41740432>) e si potrebbe immaginare una recrudescenza di questa azione in occasione della sconfitta dell'ISIS sul campo, mentre rimangono, nella confusa situazione siriana, moltissimi interessi contrapposti.

Ma la chimica è coinvolta non solo nella guerra guerreggiata ma anche nella battaglia politica ed economica su entrambe le sponde dell'Atlantico. Negli USA, l'amministrazione Trump

prosegue la sua azione restauratrice non solo ritirandosi dagli accordi di Parigi sul clima, ma bloccando le leggi interne fatte dalla precedente amministrazione in materia di clima ed ambiente e soprattutto con il meccanismo dello *spoils system*; lo spoils system (traduzione letterale dall'inglese: sistema del bottino) è la pratica politica, nata negli Stati Uniti tra il 1820 e il 1865, secondo cui gli alti dirigenti della pubblica amministrazione cambiano con il cambiare del governo, come una sorta di bottino di guerra. Trump sta applicando questa pratica nel modo peggiore, scardinando le strutture chiave del controllo climatico ed ambientale in USA. Dopo la nomina del nuovo capo dell'EPA, Scott Pruitt, noto negazionista climatico, di cui ho parlato in un recente post del blog "La chimica e la Società" (<https://il-blogdellasci.wordpress.com/2017/03/13/briscole-tromboni-e-trombette/>) l'azione di smantellamento dell'EPA continua. Non è bastato cancellare



Nancy B. Beck



o nascondere le pagine del sito NOAA sul *climate change*, l'azione è molto più profonda. In particolare con l'acquisizione all'interno dell'EPA, un'organizzazione famosa nel mondo della chimica per essere la sorgente di metodi e di regole per l'analisi ed il controllo ambientale, di un personaggio come Nancy B. Beck, che, dopo essere stata per i precedenti 5 anni una dirigente dell'American Chemistry Council, l'equivalente della Federchimica italiana, è stata nominata come responsabile della sezione dell'EPA che si occupa di sostanze tossiche. I dettagli della storia li potete trovare sul NYT (**in questo articolo che vi linko**), ma la sostanza ve la riassumo io: smontare le regole di salvaguardia ambientale costruite faticosamente in USA negli ultimi decenni. Un esempio è quello relativo all'acido perfluoroacetico (PFOA), che è di attualità anche a casa nostra. Secondo un rapporto riservato, rivelato dal giornale americano la Beck ha chiesto di modificare le regole escludendo dalla definizione di sostanze in uso ai fini della valutazione del rischio quelle sostanze che si trovino nella condizione di *legacy uses* o *legacy disposal*, ossia sostanze non più prodotte ma che si trovino a far parte di materiali da smaltire, o perfino già smaltite nell'acquifero. In definitiva la logica è che se una sostanza non è più in produzione attiva l'industria non ne è più responsabile, o almeno che quella sostanza non va valutata nella stima del rischio; è un tentativo chiaro ed evidente di lavarsi le mani dei guasti prodotti in passato alterando le regole usate finora e che sono alquanto severe. Ci sono migliaia di cause in atto contro l'industria per l'uso e la produzione di PFOA. D'altronde poche settimane prima Pruitt aveva trascurato completamente la raccomandazione tecnica interna contro un pesticida organofosforico bloccato anche in Europa considerandolo "rischio fantasma". Data l'importanza culturale di EPA e delle sue regole sul piano mondiale rischiamo che questi criteri "innovativi" vengano recepiti anche in Unione Europea.



D'altra parte da noi è in atto uno scontro durissimo sul glifosato, un erbicida, di cui il blog ha ampiamente discusso in passato (<https://ilblogdellasci.wordpress.com/2017/07/31/ma-insomma-il-glifosato-e-o-non-e-cancerogeno/>): il 24 ottobre scorso è passata nel Parlamento Europeo con 355 voti fa-

vorevoli, 204 contrari e 111 astenuti una risoluzione, legalmente non vincolante, in cui si chiede alla Commissione Europea di non rinnovare la licenza d'uso del glifosato, che scade nel prossimo dicembre 2017, e di eliminare completamente il commercio e l'utilizzo di tale prodotto entro la fine del 2022. Jean Claude Juncker ha già dichiarato che terrà in considerazione il voto del Parlamento. La commissione deciderà il 25 ottobre e dunque quando leggerete questo articolo saprete una cosa che io non so ancora: ossia se la polemica che si è scatenata dopo la decisione dello IARC di considerare potenzialmente cancerogeno il glifosato ha portato all'eliminazione dell'uso di questa molecola o no. Come ricorderete, e come ho raccontato nel post che vi ho linkato, la questione è controversa, ma appare sempre più chiaro che le aziende produttrici hanno esercitato un'azione di pressione che è andata al di là di quanto fosse lecito aspettarsi e che questa azione ha avuto effetti deleteri anche all'interno del mondo scientifico. *Le Monde* con un'inchiesta che potete leggere in italiano su *Internazionale* di questa settimana (n. 1227, p. 55) denuncia le varie azioni, alcune legali, altre un po' meno, ma tutte comunque eticamente inaccettabili, con cui la Monsanto avrebbe cercato di coartare le persone e mascherare le informazioni; in sostanza lo IARC avrebbe avuto ragione a non usare nella sua valutazione i lavori scritti da persone che avevano avuto a che fare con la Monsanto, poiché quei lavori erano per così dire "a tema". La denuncia è molto circostanziata e forte. Ora aspettiamo il voto del 25 ottobre degli esperti dei singoli Stati Membri dello Standing Committee on Plants, Animals, Food and Feed. Quando leggerete questa mia lo saprete già e la decisione non passerà inosservata comunque, perché il glifosato ha un mercato mondiale multimiliardario, soprattutto per le ricadute in termini di affidabilità della chimica, che è la cosa che discuto sempre in questa rubrica. Alternative al glifosato esistono, potete leggerne **qui**. Infine l'ultima battaglia che vi cito è quella contro gli insetti; gli insetti sono una vasta classe di esseri viventi che come numero e massa domina il pianeta, seconda solo ai batteri. Probabilmente, gli insetti compiono innumerevoli servizi, alcuni dei quali ci stanno antipatici e sono nocivi, come le zanzare





anofele, ma in genere sono utilissimi (per esempio impollinano la gran parte delle piante che usiamo per la nostra alimentazione e aiutano a decomporre i rifiuti, servizi ecologici fondamentali per i quali non li paghiamo ma ci aspettiamo che svolgano); ebbene un'analisi recente sia pur limitata condotta in Germania e durata quasi 30 anni mostra che il loro numero è in forte e sconcertante diminuzione, una diminuzione molto forte che va sotto il nome di "sindrome del parabrezza pulito", un'osservazione

che potete fare da soli la prossima volta che fate un viaggio in autostrada (<http://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0185809>). Lo studio ha usato un protocollo standardizzato per misurare la massa totale di insetti in 27 anni e in 63 aree di protezione naturale, mostrando che il declino stagionale è del 76% con punte di oltre l'80% nella biomassa degli insetti volanti. Esso sembra indipendente dal tipo di habitat e non se ne conoscono le ragioni.

Non si tratta di un'osservazione isolata, l'allarme era stato già lanciato da altro studiosi in altri Paesi ed aveva trovato ospitalità ripetutamente nelle pagine di *Nature* (2016, 539, p. 41).

Una riduzione generalizzata del numero di insetti volanti è un fenomeno estremamente preoccupante ma che si associa benissimo all'estinzione di specie causata dall'uomo direttamente (inquinamento) o indirettamente (cambiamento climatico e distruzione degli habitat). La chimica è sempre in prima

fila in queste azioni perché di fatto, volente o nolente, è strumento di controllo attivo e passivo degli insetti, specie nell'agricoltura intensiva.

Occorre che i chimici si occupino di queste battaglie e si schierino attivamente contro la distruzione della biosfera; ci vuole una chimica non semplicemente "più rispettosa" dell'ambiente naturale, ma integrata nell'ambiente naturale, altrimenti fra qualche decennio non ci sarà più una chimica. Voi che ne dite?



Trappole per la cattura degli insetti in due degli habitat considerati dall'articolo pubblicato in *PLOS One*: A) terreni poveri di nutrienti, prati sabbiosi e dune; B) prati ricchi di nutrienti, marginali e desertici

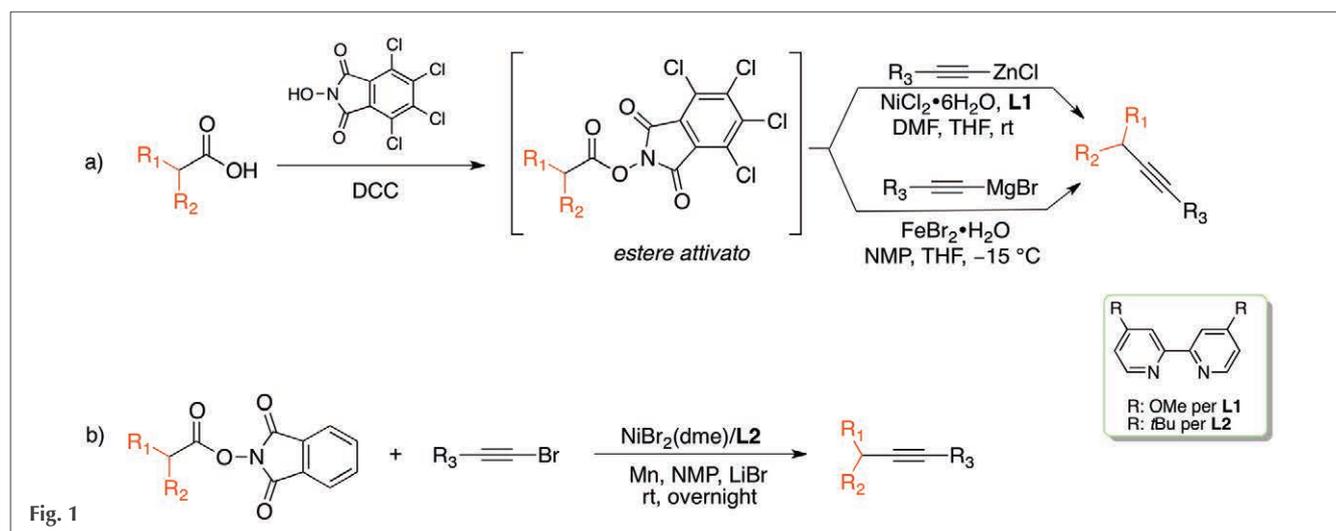


A CURA DI SILVIA CAUTERUCCIO E MONICA CIVERA
 DIPARTIMENTO DI CHIMICA
 UNIVERSITÀ DI MILANO
 SILVIA.CAUTERUCCIO@UNIMI.IT
 MONICA.CIVERA@UNIMI.IT

Coupling decarbossilativi per la sintesi di alchini funzionalizzati

Il triplo legame carbonio-carbonio ha sempre avuto un ruolo privilegiato in chimica organica, in quanto, comportandosi sia da elettrofilo sia da nucleofilo, è tra i gruppi funzionali più versatili nella sintesi. La funzione acetilenica si ritrova poi in un così vasto numero di molecole con applicazioni nell'industria dei combustibili fossili, in chimica biologica e nella *drug discovery*, che la sintesi dei derivati alchilici è sempre un campo di ricerca molto attuale e di continuo interesse. Se il coupling di Sonogashira è una reazione ben consolidata per la formazione di legami C(sp²)arilici-C(sp), l'alchilazione diretta di tripli legami mediante costruzione di legami C(sp³)-C(sp) è una reazione ancora in piena fase di esplorazione. La reazione di Corey-Fuchs e l'omologazione di Seyferth-Gilbert sono infatti le procedure più utilizzate per ottenere alchini terminali a partire da aldeidi alifatiche, ma sono reazioni che prevedono l'impiego di basi forti e i derivati aldeidici di partenza hanno una limitata disponibilità. Tra le più recenti metodologie alternative, il coupling decarbossilativo di acidi carbossilici opportunamente attivati con derivati al-

chilici si sta affermando come uno dei metodi più promettenti e vantaggiosi per l'alchilazione diretta di tripli legami, grazie anche alla maggiore disponibilità degli acidi carbossilici di partenza e all'impiego di condizioni di reazione compatibili con molti gruppi funzionali. A titolo esemplificativo ho selezionato due lavori indipendenti pubblicati in contemporanea, relativi alla formazione di legami C(sp³)-C(sp) mediante alchilazione decarbossilativa di esteri attivati, promosse da catalizzatori a base di metalli di transizione. Nel lavoro di Baran [P.S. Baran, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**(39), 11906] viene descritto il coupling tra esteri *N*-idrossitetracloroftalimmidici e derivati alchilici di zinco e magnesio in presenza di catalizzatori a base di Ni e Fe, rispettivamente (Fig. 1a). La procedura è estremamente versatile e permette di ottenere acetileni terminali ed interni altamente funzionalizzati, dove i gruppi R₁ e R₂ possono essere derivati terpenici, come l'acido deidrocolico, o piccole catene peptidiche. Il gruppo di Weix [D.J. Weix, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**(39), 11901] riporta invece un coupling decarbossilativo di esteri *N*-idrossifalimmidici con bromuri alchilici, in presenza di un sistema catalitico a base di nichel e manganese



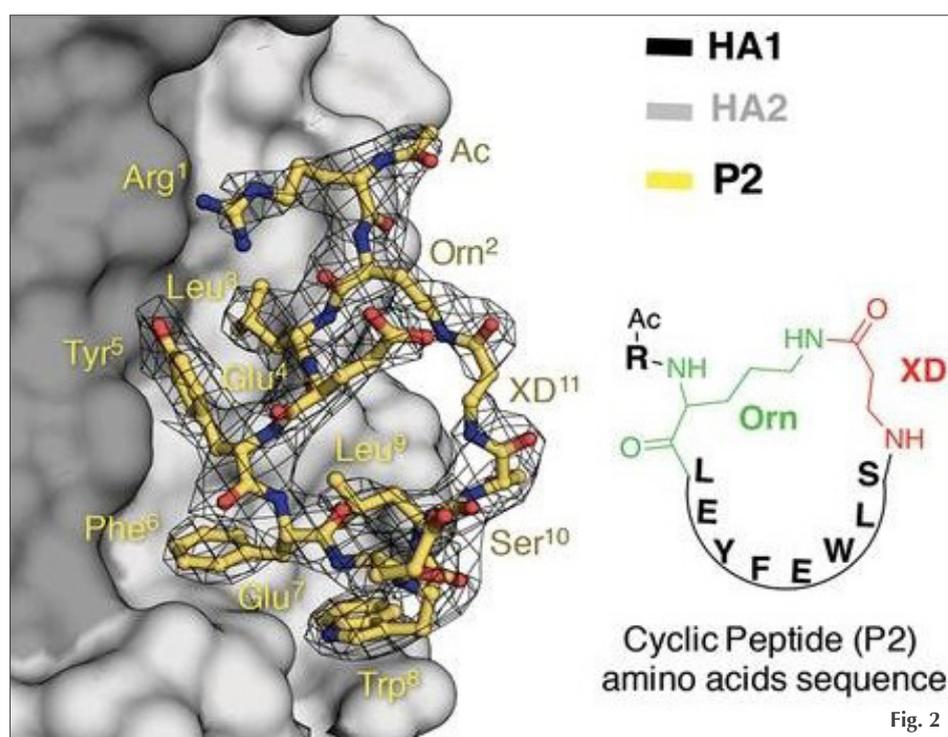


come riducente (Fig. 1b). Questo metodo, che non utilizza specie organometalliche preformate, rappresenta il primo coupling riduttivo con specie C(sp)-X come elettrofili. È un risultato molto interessante, considerando l'elevata reattività dei bromoalchini, che, oltre a dare problemi di selettività, tendono a reagire come accettori di radicali o leganti, con conseguente inibizione del sistema catalitico.

Inibitori peptidici dell'emoagglutinina influenzale

I farmaci comunemente utilizzati per l'influenza colpiscono due proteine virali, il canale M2 e la neuroaminidasi (NA), entrambe coinvolte in stadi critici del ciclo vitale del virus, come la replicazione e il rilascio di virioni. Data la resistenza sviluppata nei confronti di questi farmaci, la ricerca in questo campo si sta muovendo su diversi fronti cercando nuove strategie terapeutiche. In questo recente lavoro [R.U. Kadam, *Science*, 2017, pubblicato on line, DOI: [10.1126/science.aan0516](https://doi.org/10.1126/science.aan0516)], gli autori si focalizzano sulla emoagglutinina (HA), una glicoproteina presente in abbondanza sulla superficie del virus, responsabile insieme a NA dell'adesione del virus alla cellula da infettare. HA è un omotrimerico appartenente alla famiglia delle lectine. Ogni monomero è composto da due subunità, HA1 e HA2, legate tra loro da un ponte disolfuro. La parte HA1 forma principalmente la testa del monomero e contiene il sito di legame dell'acido sialico (che permette al virus di attaccarsi alla cellula), mentre HA2 forma un cilindro di α eliche che si ancora alla membrana del virus. Si è visto come alcuni anticorpi neutralizzanti legandosi allo 'stelo' di HA siano capaci di bloccare i cambi conformazionali che avvengono durante l'endocitosi e responsabili del rilascio del peptide di fusione utilizzato dal virus per penetrare nella cellula. L'analisi delle diverse strutture HA-anticorpo ha evidenziato una regione molto conservata all'interfaccia delle subunità HA1 e HA2 e localizzata nella zona dello stelo che potrebbe essere meno soggetta a svilup-

pare resistenza. Prendendo spunto da queste informazioni strutturali, gli altri autori sintetizzano una libreria di peptidi lineari diretti verso questa tasca idrofobica e facendo uno *screening in vitro* su diverse forme di HA trovano una molecola interessante, P1. Per aumentare l'affinità nei confronti del target, il peptide viene ciclizzato utilizzando diverse strategie sintetiche. In questo modo, a seconda del tipo di blocco conformazionale inserito, la sequenza di riconoscimento assume differenti conformazioni con diversa affinità verso HA. Lo *screening* della libreria di peptidomimetici ciclici porta all'identificazione di una molecola ottimizzata, P2, selettiva nei confronti del gruppo 1 di HAs. P2 viene ulteriormente modificato sostituendo sia alcuni residui della sequenza di riconoscimento (migliorare affinità stabilizzando le interazioni formate nel sito di legame) sia inducendo diverse conformazioni (usando diversi *scaffold*, in particolare aminoacidi non proteinogenici) alla ricerca della geometria bio-attiva. Le strutture cristallografiche dei complessi peptide-HA evidenziano una epitope comune a quella vista per alcuni anticorpi neutralizzanti. Gli autori dimostrano come i peptidi siano capaci di stabilizzare la forma trimerica di HA pre-fusione ed impediscano alla proteina di rilasciare il peptide di fusione responsabile della invasione del virus nella cellula (Fig. 2).





Società Chimica Italiana

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

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

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

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

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

Nuova iscrizione

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

Contatti

Sede Centrale

Viale Liegi 48c - 00198 Roma (Italia)

Tel +39 06 8549691/8553968

Fax +39 06 8548734

Ufficio Soci Sig.ra Maria Carla Ricci

E-mail: ufficiosoci@soc.chim.it

Segreteria Generale Sig.ra Barbara Spadoni

E-mail: segreteria@soc.chim.it

Amministrazione Rag. Simone Fanfoni

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

Congressi Sig.ra Manuela Mostacci

E-mail: ufficiocongressi@soc.chim.it

Supporto Utenti

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

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

Redazione "La Chimica e l'Industria"

Organo ufficiale della Società Chimica Italiana

Anna Simonini

P.le R. Morandi, 2 - 20121 Milano

Tel. +39 345 0478088

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