

Attualità

23 ANNI DI MIE NOTE SU “LA CHIMICA E L’INDUSTRIA” Parte 3: INNOVAZIONI E PERSONAGGI CHIMICI FAMOSI

Ferruccio Trifirò

In questa terza nota vengono trattati i seguenti aspetti della chimica riportati nel libro “La Chimica in soccorso dell’umanità”: alcuni esempi di innovazione della chimica, soprattutto nella fase di sviluppo dei processi industriali, e le note scritte su alcuni personaggi famosi legati alla chimica: Reppe, Levi, Mendeleev, Natta, Lavoisier, Ciamician, Girelli, premi Nobel per la metatesi, Ertl.

Alcuni aspetti innovativi della chimica

Federchimica ha pubblicato nel 2017 il 6° Annuario per la Ricerca sulla Chimica Sostenibile, che racchiude le schede di 81 industrie che operano in Italia e che, investendo in ricerca per una sempre maggiore sostenibilità dei prodotti e dei processi, hanno migliorato la sicurezza della produzione chimica e ridimensionato gli effetti negativi sulla salute e sull’ambiente. Tra i fattori che caratterizzano la chimica sostenibile si possono segnalare: il miglioramento dei processi e dei prodotti esistenti o la messa a punto di nuovi più sostenibili, l’uso di fonti rinnovabili, l’impiego di biotecnologie, il risparmio dell’acqua, il trattamento e il riuso dei reflui e la riduzione delle emissioni di CO₂. Da parte delle industrie la ricerca in questi campi è stata realizzata per la quasi totalità in collaborazione con le università italiane ed in minore misura con il CNR, con enti statali di ricerca, università straniere e scuole secondarie locali. Le aziende che hanno innovato in questi settori sono per la maggior parte le grandi industrie italiane e straniere ed in misura inferiore le medie e piccole industrie italiane, e sono state proposte innovazioni praticamente in tutti i settori della chimica.

Il passaggio di scala di un’innovazione dal laboratorio a livello industriale richiede in molti casi una ricerca specifica. Lo scale-up di un processo include tutte le considerazioni e le azioni necessarie per riprodurre i dati di laboratorio a livello industriale e rappresenta la metodologia di sviluppo di un processo chimico. Vi sono molteplici motivi per cui non è automatico poter replicare i dati di laboratorio a livello industriale: i reagenti hanno purezze diverse, i materiali delle apparecchiature sono diversi e si registrano fenomeni che dipendono dalle dimensioni, come il trasferimento di massa, di calore e nella produzione di solidi (il cambiamento della natura polimorfa ed il tipo e le dimensioni dei cristalli ottenuti). È possibile individuare i processi dove i problemi nello scale-up sono più significativi: reazioni esotermiche ed endotermiche; reazioni dove si hanno trasferimenti di massa (reazioni gas-liquido, liquido-liquido, solido-gas o





liquido-solido); reazioni dove si devono ottenere dei solidi. Lo scale-up di un processo è parte integrante dell'innovazione ed è alla base del successo e del fallimento di un processo. Sono stati esaminati tre aspetti dello scale-up: le diverse fasi a partire dal laboratorio; alcuni aspetti di cambiamento della chimica nelle diverse fasi; i problemi di sicurezza che nascono nelle scale-up.

Sono stati riportati i dati ricavati dalla letteratura scientifica e brevettuale sull'uso delle biomasse per la produzione di biopropilene e bioacroleina, la prima materia prima, la seconda intermedio per la produzione di bioacrilonitrile e di bioacrilonitrile ottenuto direttamente da molecole sintetizzate da biomasse. La produzione di acrilonitrile da biomasse è ancora ai suoi esordi e occorreranno anni per ottenere un processo efficiente ed economicamente vantaggioso per ottenere acrilonitrile dal biopropilene o da altre biomasse. Finora, i più alti rendimenti di bioacrilonitrile sono stati ottenuti dalla glicerina, mentre altre biomasse derivate fanno registrare risultati molto scarsi. La sintesi di acrilonitrile da un precursore di biomassa necessita ancora di nuovi sofisticati catalizzatori multifunzionali per diventare commercialmente realizzabile.

La capacità di organizzare e controllare la materia alla scala dei 100 nm e sotto, meglio nota come nanotecnologia, trova impiego in quattro grandi aree: tecnologia dell'informazione, materiali, scienze della vita e strumentazione. Alcune di queste aree interagiscono fra loro e così si arriva a diversi sottosectori, come quelli dei biomateriali, dei farmaci intelligenti e dei materiali intelligenti. Le principali ricadute della nanotecnologia sono nel settore chimico, in quello farmaceutico e diagnostico, nell'aerospaziale, nel settore dell'informazione e della produzione di energia.

La scoperta che i singoli enantiomeri (conformazione geometrica diversa delle stesse molecole) di un prodotto chirale presentano attività biologica diversa, ha spinto da alcuni anni l'industria chimica a trovare soluzioni efficaci per aumentarne l'eccesso enantiomerico. La lettura della storia dello sviluppo industriale delle sintesi di molecole chirali rivela che, anche per una chimica fine così complessa, i fattori di successo sono sempre la capacità di realizzare le sintesi e portarle velocemente dal laboratorio all'impianto industriale.

In questi ultimi anni, sia nella petrolchimica, sia nella chimica fine e specialistica e farmaceutica, sono stati sviluppati numerosi nuovi reattori che hanno portato ad amalgamare ancora di più il progetto del reattore con la chimica coinvolta al suo interno, così da arrivare addirittura, come nel caso delle polimerizzazioni, a identificare il tipo di prodotto dal reattore utilizzato: non solo la purezza, ma il peso molecolare, la sua distribuzione e la morfologia del polimero ottenuto, e, più in generale, tutte le sue prestazioni, dipendono dal reattore con il quale è stato ottenuto. Anche per i materiali inorganici, utilizzando reattori spray dryer (essiccamento a spruzzo a partire da soluzioni) ad alta temperatura in presenza di gas reagenti o reattori CVD (chemical vapor deposition - deposizione da fase vapore), è stato possibile ottenere nuovi composti (come ossidi misti difettivi, super-reticoli e nano composti) diversi da quelli sintetizzabili con i reattori tradizionali.

Il passaggio dalla ricerca accademica all'innovazione può avvenire con tre approcci differenti: collaborazione di ricercatori accademici con ricercatori industriali attraverso contratti di ricerca,

creazione di start-up a partire da non accademici in collaborazione anche con accademici e di spin-off a partire da ricerca effettuata in istituzioni accademiche.

Sono riportati tre esempi emblematici di questi tre approcci che hanno avuto recentemente un notevole successo.

Il primo esempio deriva dal congresso della Società Chimica Italiana tenutosi a Paestum (SA) nel settembre 2017, durante il quale è stato conferito il premio Mario Giacomo Levi al professor Fabrizio Cavani dell'Università di Bologna e all'ingegner Mario Novelli della Polynt, industria italiana con sede a Scanzorosciate (BG), grazie a una collaborazione università-industria che dura da ventitré anni per la sintesi di anidride maleica a partire da *n*-butano, uno dei primi processi di chimica sostenibile (o verde) che ha sostituito il benzene, materia prima tossica.



Il secondo esempio è la nascita della startup Graphene-XT che ha sviluppato e sintetizzato su scala industriale il proprio grafene presso i propri laboratori e stabilimenti di Bologna, producendo e distribuendo prodotti a base grafenica in tutto il mondo.

Il terzo esempio è lo spin-off NanoSiliCal, diventato poi start-up e

Srl, dell'Università della Calabria, fondato nel 2014 dai professori Luigi Pasqua e Antonella Leggio e dalla dottoressa Catia Morelli, sulla base di risultati acquisiti nel decennio precedente nei Laboratori dell'Università della Calabria e successivamente oggetto di brevetto e pubblicazioni su riviste internazionali. La tecnologia NanoSiliCal si è sviluppata a partire da un brevetto europeo nel quale sono stati rivendicati sistemi a base di silice mesoporosa che consentono l'ingegnerizzazione delle terapie antitumorali che impiegano chemioterapici di uso comune.

Personaggi famosi

Reppe

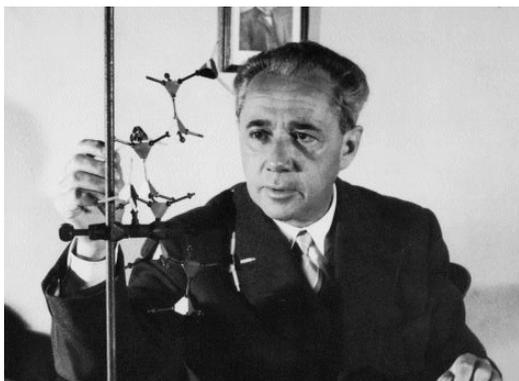
Thomas S. Khun, epistemologo americano, nei suoi lavori ha riflettuto sui meccanismi che sono alla base delle nascite delle idee e del sorgere delle innovazioni e nel 1962 in un suo libro ha sviluppato la teoria per la quale le innovazioni nascono non per semplice evoluzione attraverso una successione di eventi, ma per una discontinuità nell'ambito delle conoscenze che stanno alla base del nostro patrimonio culturale. Un esempio di queste riflessioni di Khun sono le dichiarazioni di Walter Reppe (ricercatore presso una grande industria tedesca negli anni Trenta) nello spiegare i diversi stadi e meccanismi che avevano portato alle sue più famose scoperte, avvenute tutte per caso, e di come avesse preso iniziative contrarie a quelle che erano considerate prassi comune dalla scienza dei suoi tempi.

Primo Levi

Primo Levi, chimico e scrittore, è considerato un divulgatore della chimica, nonostante abbia scritto solo due libri in questa direzione, *Il sistema periodico* e *L'asimmetria e la vita*. Il primo di essi è stato considerato nel 2006 dalla Royal Institution of Great Britain il migliore libro di contenuto scientifico di divulgazione di tutti i tempi. Primo Levi ritiene la chimica una maestra di vita e uno strumento di aiuto per ottenere una percezione diversa e più utile del mondo: il chimico è abituato nel proprio lavoro a discernere fra purezza e impurezza e a non valutare in maniera negativa quest'ultima, perché può essere sorgente di mutamenti e quindi di vita. Per questo non occorre scartare quelli che sembrano aspetti negativi dell'esistenza, perché possono avere ricadute positive.

Mendeleev

Il neuropsichiatra e scrittore Oliver Sacks ha recentemente identificato la tavola periodica introdotta da Mendeleev quale idea più geniale del millennio, nell'ambito di un'inchiesta condotta da alcuni giornali. Per Sacks la genialità di Mendeleev risiede nella capacità di sintesi e di organizzazione delle informazioni riportate nella tavola periodica: l'icona della chimica. Ma c'è un ulteriore aspetto incluso nella tavola periodica che va al di là della sua semplice lettura: la presa d'atto, in una visione d'insieme, che esiste un ordine e un legame fra componenti diversi dell'universo.



Natta

Analizzando i lavori scientifici ed i brevetti di Natta si può dividere la sua attività di ricerca in quattro periodi temporali caratterizzati da tematiche diverse.

Il primo periodo va dal 1923 al 1929, anni in cui Natta è prima docente di chimica analitica e poi anche di chimica fisica, durante i quali pubblicò 43 lavori quasi tutti nel settore della caratterizzazione ai raggi X di composti inorganici, per la gran parte pubblicati sui *Resoconti dell'Accademia dei Lincei*

e sulla *Gazzetta Chimica Italiana*. Negli ultimi tre anni di questo periodo depositò anche i suoi primi brevetti su temi di chimica industriale.

Il secondo periodo, che va dal 1930 al 1937, anni in cui Natta diventa anche docente di chimica generale e all'ultimo anno di chimica industriale, è caratterizzato dalla pubblicazione di 53 lavori in gran parte sempre nel settore della caratterizzazione ai raggi X e con diffrazione elettronica di composti inorganici e di polimeri, ma anche di 24 lavori nel settore della catalisi industriale, tutti nel campo della chimica del C1, legati in parte ai primi tre brevetti depositati nel primo periodo, e altri 9 brevetti. I lavori di chimica industriale di questo periodo sono stati pubblicati quasi tutti sul *Giornale di Chimica Industriale e Applicata*, che nel 1934 cambiò il nome in *La Chimica e l'Industria*.

Il terzo periodo, che inizia con il ricoprimento della cattedra di Chimica industriale presso il Politecnico di Milano, copre gli anni dal 1938 al 1954 ed è caratterizzato dalla pubblicazione di 95 lavori tutti nel settore della chimica industriale, in particolare della catalisi eterogenea, della catalisi omogenea, dei sistemi di separazione e di purificazione di gas e dell'utilizzo di biomasse come materie prime, con il deposito di 48 brevetti, di cui 7 nell'ultimo anno solo nel settore della polimerizzazione stereospecifica, oggetto della ricerca negli anni successivi. Una gran parte di questi lavori è stata pubblicata su *La Chimica e l'Industria*, ma incominciarono anche le prime pubblicazioni su riviste straniere. I lavori ed i brevetti ottenuti in questi primi periodi evidenziano che Natta era un grande esperto delle reazioni di idrogenazione catalitica selettiva.

Il quarto ed ultimo periodo va dal 1955 al 1979, quasi tutto dedicato al settore dei polimeri, con 409 lavori di cui molti pubblicati su riviste internazionali, oltre che su *La Chimica e l'Industria*, e 272 brevetti depositati. All'interno di quest'ultimo periodo si possono evidenziare i lavori scientifici ed i brevetti che sono stati presi probabilmente in considerazione per il conferimento del premio Nobel nel 1963: questi sono i 222 lavori scientifici pubblicati dal 1955 al 1962 e i 224 brevetti, praticamente lo stesso numero dei lavori scientifici, che partono invece dal 1954 fino al 1962. La caratteristica dell'attività di ricerca nel settore della chimica industriale di Natta è stata sempre la stretta collaborazione con l'industria, con la possibilità di aver potuto verificare i dati ottenuti in laboratorio in impianti pilota o dimostrativi, il deposito di un numero di brevetti paragonabili a quello dei lavori scientifici, la citazione nei lavori scientifici di un elevato numero

di brevetti, punto di partenza quasi sempre della sua ricerca e all'approfondimento scientifico delle tecnologie industriali.

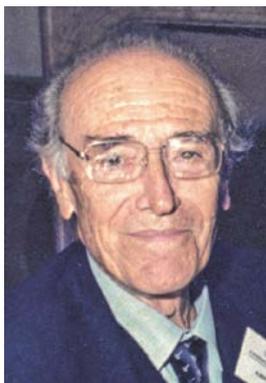
Lavoisier

Le celebri parole di Antoine Laurent de Lavoisier, uno dei padri storici della chimica, «una chimica che cambia nome» sono state utilizzate da Jean-Pierre Tirouflet, presidente di Rhodia, nella conferenza di presentazione della nuova società nata dalla separazione dal gruppo Rhône-Poulenc di tutte le attività nel campo della chimica, delle fibre e dei polimeri. Descrivere le motivazioni della nascita di Rhodia e le sue future ambizioni è una buona occasione per aiutare a capire e a sdrammatizzare il significato dei grandi cambiamenti che stanno avvenendo nella chimica. Dal 1992 si sono registrate numerose trasformazioni nell'industria chimica mondiale, con separazione della farmaceutica dalla chimica. Fra i motivi che hanno spinto Rhône-Poulenc a separarsi dalla chimica e a concentrarsi nella farmaceutica e nell'agrochimica, mutando il nome in Aventis, vi sono stati l'esigenza di avere una struttura produttiva più chiara e non più penalizzata dalla minore profittabilità della chimica e dalla natura ciclica dei suoi profitti.

Ciamician

Robert Grasselli, docente dell'Università di Delaware (Cleveland, USA), il ricercatore che ha messo a punto il primo processo di passaggio dalla carbochimica alla petrolchimica, la sintesi di acrilonitrile per ammonossidazione del propilene, ha chiesto di commentare un articolo di Giacomo Ciamician che aveva scoperto negli Stati Uniti, "La fotochimica del futuro", pubblicato nel 1912, per farlo ricordare agli italiani e verificarne l'attualità. Ciamician nell'articolo, pubblicato su *Science*, scrisse: «La nostra civiltà nera e nervosa basata sul carbone deve essere sostituita da una civiltà più quieta basata sull'utilizzo di energia solare che non sarà pericolosa per il progresso e per l'umana felicità».

Proprio ad ottobre 2014 è stato pubblicato un lavoro di scienziati australiani che sono riusciti a duplicare il processo in cui le piante trasformano la luce in energia, come suggerito da Ciamician. Il titolo dell'articolo è "Photo-oxidation of tyrosine in a bioengineered bacterioferritin "reaction centre" - A protein model for artificial photosynthesis", pubblicato su *Biochimica et Biophysica Acta*. I ricercatori australiani hanno scoperto la nuova proteina, la quale, quando è esposta alla luce, mostra un battito del cuore elettrico che è la chiave per la fotosintesi: questa fotosintesi organica può essere usata per produrre idrogeno e sequestrare CO₂ dall'aria.



Girelli

Una figura importante della chimica italiana è Alberto Girelli, che è stato direttore de *La Chimica e l'Industria* per due lunghi periodi. Il professor Girelli può essere a buon diritto considerato "la memoria storica della chimica degli ultimi 60-65 anni", in quanto è stato testimone più o meno diretto di quasi tutti gli avvenimenti chimici di questo lungo periodo. Nella sua lunga militanza nel mondo della chimica il professor Alberto Girelli ha ricoperto numerosi e importanti incarichi. Girelli è stato direttore della rivista dal 1958 al 1969 e poi nel periodo 1990-1993. Il primo periodo di direzione di Girelli è stato uno dei momenti d'oro de *La Chimica e l'Industria*, quando Natta ed i suoi collaboratori utilizzavano la rivista per pubblicare velocemente i loro dati, di grande rilevanza industriale. Girelli è stato professore universitario a Pisa e a Genova, direttore della Stazione Sperimentale per i Combustibili, presidente del Consiglio Nazionale dei Chimici, presidente della Sezione Lombarda e della Divisione di Chimica industriale della SCI.

Premi Nobel per la catalisi di metatesi

Nel 2005 il premio Nobel per la Chimica è stato assegnato al francese Yves Chauvin e a Robert Grubbs e Richard Schrock, entrambi statunitensi, per il loro contributo alla catalisi di metatesi, in particolare per l'interpretazione del meccanismo per la messa a punto di catalizzatori stabili e riproducibili e per lo studio della loro attività catalitica in diverse reazioni, come il disproporzionamento di olefine, la polimerizzazione di ciclolefine e dieni e la formazione di macrocicli a partire da dieni, trieni o acetileni. Due dei tre laureati hanno iniziato nell'industria le ricerche importanti per le ricadute sulla metatesi, Chauvin presso l'Institut Français du Pétrole, dove ha lavorato tutta la vita, e Schrock presso la DuPont, prima di trasferirsi al Mit di Boston. Il terzo, Grubbs, che ha sempre lavorato all'Università ed è attualmente è al Caltech di Pasadena, nel 1997, ha fondato un'industria, la "Materia", per commercializzare catalizzatori e diverse tecnologie di applicazione della catalisi di metatesi. Infine tutti e tre i laureati hanno nel loro curriculum dei brevetti, fatto che evidenzia non solo il loro desiderio di coprire i diritti dell'utilizzo industriale delle loro ricerche, ma anche la profonda conoscenza delle esigenze dei diversi settori industriali. I tre laureati hanno lavorato sia sulla preparazione di catalizzatori, ottimizzandoli nel corso degli anni, per un più facile e largo loro utilizzo, sia sul loro impiego in reazioni di forte rilevanza industriale. Quindi, cinque sono stati i fattori che hanno portato al successo i tre laureati: le profonde competenze di metallorganica, la sensibilità industriale a largo raggio, l'aver avuto a disposizione abbastanza presto il meccanismo di reazione corretto, l'incredibile fantasia sintetica che li ha fatti spaziare dai polimeri alternati alla sintesi totale di molecole di interesse biologico, anche aiutati da scelte fortunate di collaborazione esterna, ed un'idea molto chiara dell'obiettivo da raggiungere, che li ha spinti a perseverare nella ricerca dei catalizzatori ottimali.



Ertl

Il premio Nobel per la Chimica 2007 è stato assegnato al tedesco Gerhard Ertl, professore emerito al Fritz Haber Institute Max Planck di Berlino. Lo scienziato tedesco, nella lunga carriera accademica, ha studiato i processi chimici sulle superfici solide e ha gettato le basi teoriche che hanno portato allo sviluppo di catalizzatori per le marmitte catalitiche e i componenti delle celle a combustibile. Le sue ricerche hanno anche permesso di capire fenomeni come il buco dell'ozono. Gerhard Ertl nel 1955 inizia il corso di studi di Fisica laureandosi nel 1961, nel 1962 fu nominato professore alla 'Technische Universität' di Monaco di Baviera con un dottorato di ricerca per un lavoro nel settore della chimica-fisica intitolato: "La cinetica dell'ossidazione catalitica dell'idrogeno nei cristalli di germanio". Nel 1968 si trasferì all'Università di Hannover, dove assunse la direzione dell'Istituto di Chimica-Fisica e di Elettrochimica. Gerhard Ertl è noto per aver individuato i meccanismi a livello molecolare della sintesi catalitica dell'ammoniaca su ferro (processo Haber-Bosch), durante le sue ricerche ha inoltre scoperto l'importante fenomeno delle reazioni oscillanti sulle superfici di platino ed è stato anche il primo ad ottenere, mediante un microscopio fotoelettronico, un'immagine delle oscillazioni nei cambi della struttura superficiale del platino, documentando che esse avvengono durante la reazione. Egli utilizzò all'inizio della sua carriera la tecnica diffrazione elettronica a bassa energia, in seguito la spettroscopia fotoelettronica ultravioletta e il microscopio ad effetto tunnel. A coronamento della sua brillante carriera allo scienziato tedesco è stato, dunque, assegnato il premio Nobel per la Chimica 2007 con la seguente motivazione: "Questa scienza, la chimica, è importante per l'industria e può aiutarci a comprendere una serie di processi, dal motivo per cui il ferro arrugginisce al funzionamento della pila al combustibile a come lavorano i catalizzatori delle nostre automobili".