a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera
Dipartimento di Chimica
Università di Milano
silvia.cauteruccio@unimi.it
monica.civera@unimi.it

Sviluppo di materiali avanzati per la cattura di CO_2

L'incessante ricerca per contrastare l'effetto serra e ridurre le emissioni di anidride carbonica, che rappresenta una delle principali fonti di gas serra rilasciate nell'atmosfera, ha portato allo sviluppo di numerose tecnologie, molte delle quali sono basate sulla realizzazione di membrane altamente selettive in grado di separare la CO_2 da correnti gassose provenienti da emissioni industriali.

In questo contesto, le membrane polimeriche permettono di ottenere dei processi molto efficienti per la separazione di enormi quantità di gas, sebbene ancora oggi si vada alla ricerca di materiali in grado di garantire dei livelli di permeabilità e selettività sempre più elevati per aumentare la produttività del processo e renderlo così più sostenibile da un punto di vista economico.

A questo scopo è stata recentemente sviluppata una membrana a base polimerica permeabile e selettiva nei confronti della CO_2 [M. Sandru *et al., Science*, 2022, **376**, 90], la cui superficie è stata funzionalizzata con uno strato ultrasottile altamente idrofilo ed affine alla CO_2, contenente gruppi amminici liberi (Fig. 1a). Nel sistema così ottenuto, lo strato sottile idrato esterno (regione I, Fig. 1b) permette ad una miscela gassosa contenente CO_2, N_2 e H_2O di far passare selettivamente la CO_2 senza significativi processi di resistenza diffusiva. Un numero elevato di molecole di CO_2 si trova così ad attraversare il supporto polimerico altamente permeabile (regione II, Fig. 1b) e successivamente attraverso il supporto polimerico macroporoso (regione III). L'elevata selettività è garantita esclusivamente dal primo strato mentre l'elevata permeabilità è data dal secondo strato e tale combinazione porta ad una cattura significativa di CO_2 con elevata selettività CO_2/N_2.

Una valida alternativa per la rimozione della CO_2 è rappresentata anche dall'impiego di materiali adsorbenti, come ad esempio materiali mesoporosi, nei quali la specifica grandezza dei pori consente l'accesso solo a molecole di opportune dimensioni, che possono così penetrare e rimanere bloccate all'interno dei pori stessi. I silicati mesoporosi MCM-41 e SBA-15 sono considerati tra i candidati più promettenti, grazie alla struttura uniforme esagonale dei loro pori e alla loro elevata area superficiale e stabilità termica (Fig. 1c). Un gruppo dell'Università di Rio de Janeiro [D.E.F. Oliveira *et al., Ind. Eng. Chem. Res.*, 2022, **https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c00385**] ha studiato l'adsorbimento di CO_2 da parte di un nuovo sistema costituito dai silicati MCM-41 e SBA-15 impregnati con chitosano, il quale promuove l'adsorbimento di CO_2 grazie alla presenza dei gruppi amminici dell'anello *D*-glucosamminico (Fig. 1c). L'impiego del chitosano ha inoltre il vantaggio di essere un polisaccaride naturale biodegradabile che è spesso ottenuto come scarto nell'industria ittica, il cui utilizzo rientra nel principio dell'economia circolare. Esperimenti di adsorbimento di CO_2 su questi silicati a base di chitosano condotti a 25 °C e 1 bar hanno mostrato valori di *uptake* di CO_2 fino a 0,78 mmol/g.

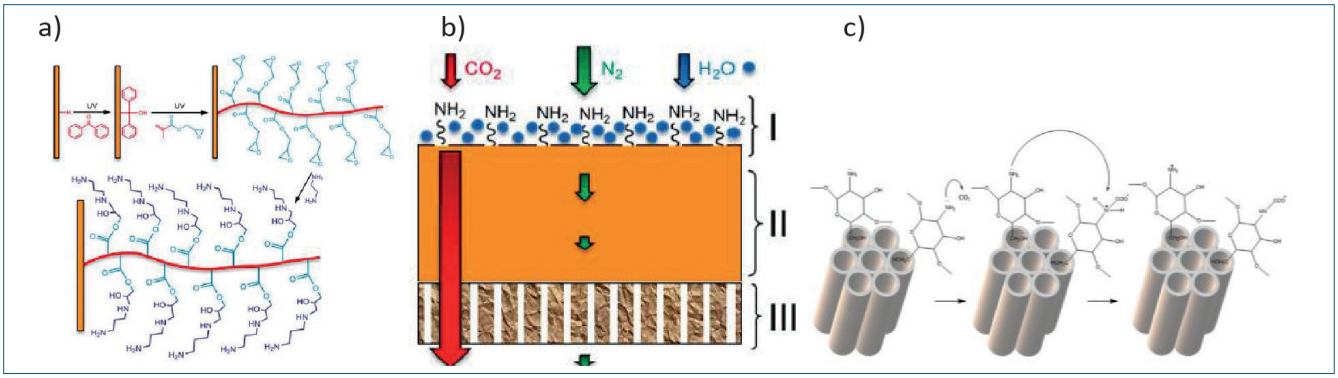

Fig. 1 - a) Sintesi della membrana funzionalizzata; b) meccanismo d'azione della membrana; c) interazioni tra i gruppi amminici del chitosano e la CO_2

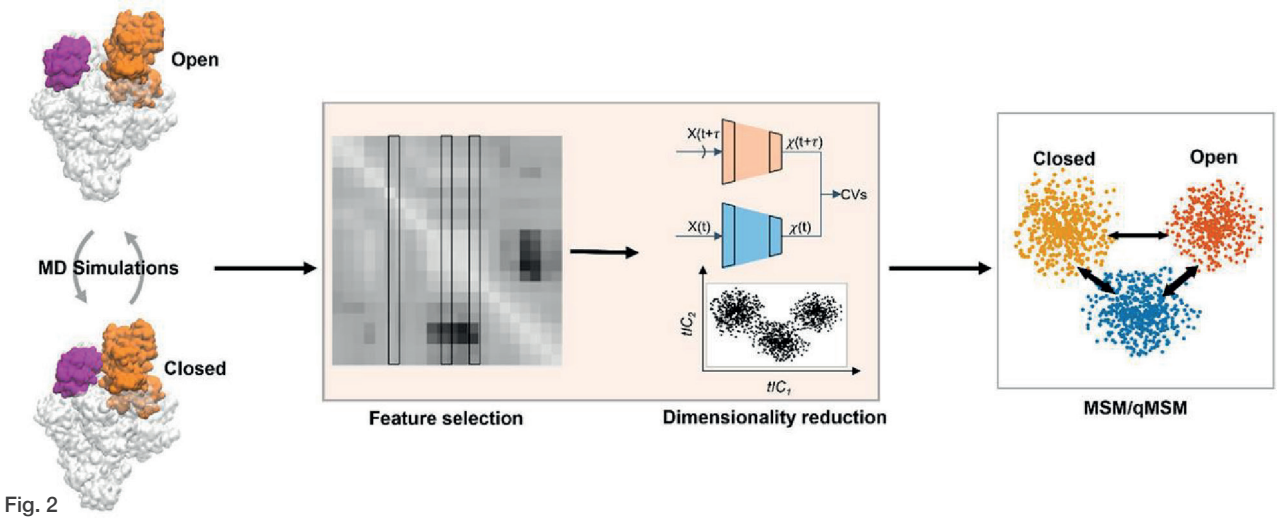

Fig. 2

Markov State Models e *Deep Learning* per lo studio della dinamica funzionale di proteine

I cambi conformazionali di sistemi complessi possono essere studiati *in silico* con diversi metodi, tra cui i *Markov State Models* (MSMs) che descrivono la dinamicità del sistema mediante una serie di salti probabilistici tra macro stati. Negli ultimi anni sono diventati dei metodi molto popolari soprattutto per studiare gli arrangiamenti conformazionali alla base del funzionamento delle biomolecole o per applicazioni nel campo del *drug design*. Ad esempio, analizzando 1 ms di simulazione di dinamica molecolare (MD), Bowman e collaboratori [M.I. Zimmerman *et al., Nat. Chem.*, 2021, **13**, 651] hanno costruito un MSM che descrive il complesso meccanismo di apertura della *spike* di SARS-CoV-2, localizzando lungo il percorso alcuni siti di legame per potenziali farmaci.

L'obiettivo dei MSMs è duplice: sia descrivere la complessa dinamica di un sistema biomolecolare con un semplice modello a stati discreti che sia predittivo ed interpretabile, sia ottenere informazioni sui cambiamenti conformazionali deducendoli da brevi simulazioni di dinamica molecolare, risolvendo così il problema dello studio di eventi che avvengono su una scala di tempi troppo lunga per essere studiati *in silico*. Generalmente, i MSMs sono generati automaticamente a partire da simulazioni MD. Il primo passaggio consiste nel generare le *features* strutturali (diedri, distanze inter-residuo, etc.) a partire dalle coordinate cartesiane delle strutture campionate. Il secondo passaggio prevede la riduzione di queste *features* a delle variabili collettive (CVs), ovvero i descrittori essenziali del cambio conformazionale del sistema. Infine, mediante una *cluster analysis* in questo sottospazio di CVs, si identificano gli stati (Fig. 2).

Nel caso di cambi conformazionali globali, come per il *folding* di una proteina, le variazioni strutturali coinvolgono l'intera proteina, ed in questo caso la scelta delle *features* o CVs risulta più semplice [K.A. Konovalov *et al., JACS Au*, 2021, **1**, 1330). Nel caso di cambi conformazionali funzionali, caratterizzati da movimenti lenti e poche *features*, la scelta è spesso difficoltosa e dettata dalla conoscenza a priori del sistema. Tuttavia, grazie all'intelligenza artificiale, sono stati raggiunti importanti risultati anche nel campo dei MSMs. Ad esempio, VAMPNets è stata la prima architettura *deep learning* implementata per ridurre le *features* e generare CVs in modo automatico [A. Mardt *et al., Nat. Commun.*, 2018, **2**, 9]. La tecnica ha costruito con successo il *folding* della proteina *Trp-cage* utilizzando le distanze Cα-Cα come input e generando come output sette CVs per la selezione degli stati del sistema.

In teoria, in futuro, questi metodi potrebbero raggiungere l'obiettivo di selezionare simultaneamente le *features* e generare direttamente le loro combinazioni in variabili collettive.