

Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana



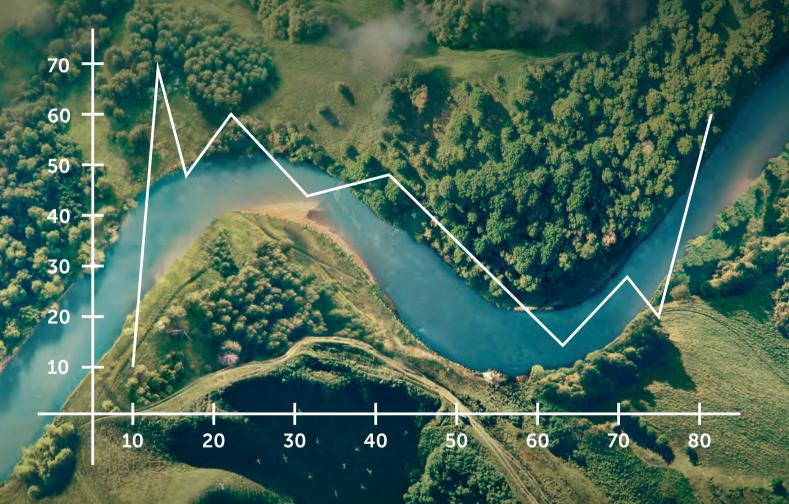
SSN 2283-544X

L'industria chimica italiana e la bioeconomia

Paolo Chini Memorial Lecture | Medaglia Squinzi

Premio Città di Firenze per le Scienze Molecolari

Misuriamo e certifichiamo l'acqua da remoto e in tempo reale.



Abbiamo brevettato un metodo per la gestione di analizzatori in continuo sugli impianti e il controllo del relativo flusso di dati certificabili.

Un processo che unisce ai benefici delle procedure di un laboratorio accreditato il miglioramento dei tempi di analisi e la disponibilità in tempo reale di dati affidabili e precisi.

Scopri di più su gruppohera.it/laboratori





EDITORIALE



Nicoletta Ravasio CNR SCITEC e CTS cluster SPRING, Milano nicoletta.ravasio@scitec.cnr.it

LA BIOECONOMIA ITALIANA TRA RICERCA E INDUSTRIA

Jutilizzo di materie prime rinnovabili per la produzione di chemicals è uno dei pilastri del Green Deal europeo, come ribadisce anche la recente comunicazione della Commissione "Building the future with nature" che propone otto azioni per supportare appieno il biomanufacturing, tra le quali semplificare il quadro normativo e facilitare l'accesso al mercato dei bioprodotti, rivedere i metodi per la valutazione dell'impatto ambientale, che talvolta penalizzano i prodotti bio-based, incoraggiare investimenti privati e pubblici. Con questi obiettivi la Commissione annuncia la revisione della strategia europea per la bioeconomia entro la fine del 2025.

Questo meta-settore incide per l'11% sul valore della produzione dell'economia nazionale, come è stato evidenziato dal rapporto annuale condotto da Intesa Sanpaolo. Un'indagine presentata, invece, da Cluster Spring, Unioncamere e Istituto Tagliacarne su un campione di 2.000 imprese italiane nel periodo 2022-2023 ha messo in luce che la transizione dal fossile al rinnovabile è legata alla richiesta del mercato di riferimento (67% del campione) e, soprattutto, è considerata un'evoluzione naturale del settore (circa il 75%). In aggiunta, le imprese bio-based registrano migliori prestazioni rispetto alle fossil-based, sia in termini di fatturato sia in termini di resilienza. Infatti, nel 2022 più della metà delle stesse ha registrato un aumento del fatturato contro il 42,8% delle non bio, mentre il 34,8% delle prime ha superato i livelli produttivi pre-Covid contro il 25,1% delle seconde.

La capacità dell'industria chimica di produrre nuovi materiali a partire da materie prime rinnovabili e non più da fossili, nonché di trasformare impianti e processi a questo scopo ne fa un potente vettore di transizione verso la decarbonizzazione.

L'impatto è ancor maggiore se la materia rinnovabile proviene da un residuo, ovvero si tratta di materia prima seconda. Un approccio circolare, infatti, contribuisce significativamente a diminuire la pressione sulle risorse naturali, ridurre o eliminare i rifiuti e soddisfare i criteri ESG, Environmental Social Governance.

Il tema della valorizzazione di residui è molto presente nel mondo della ricerca scientifica, soprattutto per quel che riguarda i residui dell'agroindustria, ma alcuni esempi cominciano ad emergere anche nel panorama industriale italiano. È il caso di un'impresa produttrice di ausiliari chimici impegnata nel limitare o eliminare l'uso di risorse in contrasto con i principi di sostenibilità, che ha recentemente annunciato l'introduzione, tra i suoi prodotti. di un nuovo coating 100% bio-based ottenuto a partire dalla cutina estratta dalle buccette di pomodoro e sviluppato insieme ad una start-up italiana. Questo coating non solo è di origine naturale e valorizza uno scarto della lavorazione del pomodoro da industria (questi scarti in Italia ammontano a 350.000-500.000 t/anno), ma mostra anche elevate proprietà barriera, indispensabili perché il passaggio da plastica a carta negli imballaggi per il cibo sia effettivamente realizzabile.

Un secondo esempio riguarda una cartiera impegnata fin dagli anni Novanta per creare delle carte innovative che fossero sostenibili dal punto di vista ambientale, producendo carte grafiche che riutilizzano sottoprodotti agro-industriali, della pelletteria e del tessile.

Un altro esempio si potrà leggere in uno degli articoli in questo numero speciale che raccoglie alcuni dei contributi presentati al convegno organizzato dall'Istituto SCITEC del CNR in occasione del Bioeconomy Day 2023 e di cui si è già riferito in un **recente articolo**.





Immagine di copertina tratta da https://cnbbsv.palazzochigi.it/media/1767/bit1_it.pdf





EDITORIALE

3 LA BIOECONOMIA ITALIANA TRA RICERCA E INDUSTRIA Nicoletta Ravasio

VERSO SCI 2024

- 7 XXXVIII CONGRESSO SCI: PERCHÉ MILANO? Pierangelo Metrangolo
- 9 CHIMICA: NEGLI ELEMENTI DI FUTURO... LA PROFESSIONE Nausicaa Orlandi

ATTUALITÀ

- 12 NUOVI CHEMISTRY EUROPE FELLOWS a cura di Anna Simonini
- 18 LO STATO ATTUALE E IL FUTURO
 DELL' EX ILVA DI TARANTO,
 L'ACCIAIERIA PIÙ GRANDE DI EUROPA
 Nicola Cardellicchio, Ferruccio Trifirò
- 20 EQUITÀ NELLA CONDIVISIONE DEI DATI REACH: UNA SENTENZA RIVOLUZIONARIA PER LA COMUNITÀ CHIMICA Michela Kahlberg

FOCUS SULL'INDUSTRIA CHIMICA

25 BIOAGROFARMACI IN ALTERNATIVA AI PESTICIDI Ferruccio Trifirò

CHIMICA & BIOECONOMIA

- 28 DAI RESIDUI AI BIOMATERIALI Federica Zaccheria
 - rederica Zaccheria

32 L'INNOVAZIONE NELLA COSMETICA SOSTENIBILE

Claudio Pirovano, Gaetano Distefano, Nella Galotto-Galotto, Patrizia Valsesia, Sara Bettinelli, Gabriele Depta

38 LA BIOECONOMIA NEL GREEN DEAL EUROPEO Susanna Paleari

- 42 DA RIFIUTI A RISORSE: NUOVE SOLUZIONI, IN ECODESIGN, PER LA SOSTENIBILITÀ NELLE PAVIMENTAZIONI SPORTIVE Giorgio Lesage, Andrea Marenghi, Irma Nedi
- **48 LA BIOPLASTICA COMPOSTABILE** Stefano Tagliabue
- 54 BIOECONOMIA CIRCOLARE: UN METASETTORE STRATEGICO PER L'ITALIA Mario Bonaccorso

CHIMICA & ENERGIA

58 REALIZING CIAMICIAN'S ENERGY FUTURE Daniel G. Nocera

CHIMICA & INDUSTRIA

- **64 INTENSIFICAZIONE DI PROCESSO** Vincenzo Russo
- 69 DALLE MOLECOLE AI MATERIALI E DAI MATERIALI ALLE MOLECOLE: UN FANTASTICO MONDO DA ESPLORARE CON LE SPETTROSCOPIE Silvia Bordiga

CHIMICA & MATERIALI

- 74 COPPER PERSPECTIVES
 Alberto Cremona, Carlo Orsenigo
- **81 RECENSIONI LIBRI**

DALLA LETTERATURA

84 a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

86 MA COSA È LA BIOECONOMIA? Claudio Della Volpe

AIDIC

89 NUOVE FRONTIERE PER
LO STOCCAGGIO SICURO DI
IDROGENO IN SOLUZIONE ACQUOSA
Danilo Russo











DIRETTORE RESPONSABILE

Matteo Guidotti

VICE-DIRETTORE

Mario Marchionna

REDAZIONE SCIENTIFICA

Anna Simonin

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

COMITATO DI REDAZIONE

Catia Arbizzani, Tiziano Bandiera, Silvia Bordiga, Franco Calascibetta, Martino Di Serio, Matteo Guidotti, Mario Marchionna, Carmela Maria Montone, Oreste Piccolo, Anna Simonini, Adalgisa Sinicropi, Ferruccio Trifirò

COMITATO SCIENTIFICO

Alessandro Abbotto, Eleonora Aquilini, Giuliana Bianco, Maria Laura Bolognesi, Luigi Campanella, Sergio Carrà, Mario Chiesa, Silvia Colombo, Claudio Greco, Gaetano Guerra, Alessandra Magistrato, Piero Mastrorilli, Moreno Meneghetti, Paola Minghetti, Luigi Mondello, Nadia Mulinacci, Antonio Proto, Monica Santamaria, Raffaele Riccio

DIRETTORE ONORARIO

Ferruccio Trifirò

HANNO COLLABORATO

Claudio Della Volpe,

Silvia Cauteruccio, Monica Civera

PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE

Sara Moscardini

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

Agicom Srl

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

EDITORE

PAS-SCI Srl Roma

Reg. Tribunale di Milano n. 134 del 11/04/2017

ISSN 2283-544X

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





Il miglioramento dei processi è come il tandem. Con il partner giusto tutto funziona in modo più efficiente.

L'ottimizzazione energetica è la chiave per una produzione sostenibile. In qualità di partner esperto ti aiutiamo a far fronte all'aumento dei costi energetici e agli obiettivi ambientali più complessi. Siamo al tuo fianco per scoprire le modalità di risparmio e di impiego delle risorse, mantenendo la sicurezza, la qualità, l'affidabilità e i tempi operativi.









Pierangelo Metrangolo, Co-chair Politecnico di Milano pierangelo.metrangolo@polimi.it

XXXVIII CONGRESSO SCI: PERCHÉ MILANO?

Quali sono i motivi che mi inducono a pensare che il XXVIII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana a Milano possa rappresentare una svolta per la chimica italiana e (forse) anche europea?

I Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana si svolge ogni tre anni. Dopo l'edizione di successo di Paestum (SA) nel 2017, il congresso fu assegnato a Milano per l'edizione da svolgersi nel 2020. In piena era Covid-19, dopo una posticipazione di un anno in attesa di tempi migliori, la XXVII edizione del Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana si è svolta interamente in maniera virtuale dal 14 al 23 settembre 2021. Nonostante i grandi e meritori sforzi degli organizzatori locali, appare ora quanto mai evidente che, nonostante l'ampia flessibilità offerta dal canale virtuale, una vibrante comunità come quella dei chimici italiani necessiti di un foro reale che possa promuovere quel continuo, serrato, franco e produttivo scambio di opinioni mediato da relazioni personali, contatti in presenza e, perché no, spirito di gruppo e di amicizia che contraddistinguono la nostra comunità. Inoltre, Milano meritava di avere un'altra occasione per mettere in evidenza il proprio "sistema" chimico. Proprio tale convinzione ha spinto il comitato dei chair e la Presidenza SCI a proporre che si desse a Milano una seconda possibilità, ospitando il XXVIII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana, che si svolgerà nella città meneghina dal 26 al 30 agosto 2024. In questo breve articolo, cercherò di evidenziare quali sono, secondo me, le motivazioni che mi inducono a pensare che questa sia stata una scelta corretta: perché Milano?

La Lombardia è la seconda regione europea per Pil: 440 miliardi di euro nel 2022 dopo l'Île de France (783 miliardi) e prima di Alta Baviera, Eastern e Midland in Irlanda, Rodano-Alpi in Francia, Catalogna in Spagna, Düsseldorf, Stoccarda e Darmstadt in Germania. Milano è al centro di un distretto tecnologico chimico che in Lombardia vanta circa 45 mila addetti e un

fatturato pari a 27 miliardi di euro nel 2022. In termini di addetti, in Lombardia è localizzato circa il 41% dell'intera industria chimica italiana, che fa della chimica il settore, in Lombardia, con il più elevato indice di specializzazione. Con questi numeri, la Lombardia risulta tra le prime sei Regioni europee per numero di addetti e la terza con riferimento alla chimica fine e specialistica a uso industriale (dati Federchimica). Non è un caso, quindi, che l'Assessore allo Sviluppo Economico di Regione Lombardia, Guido Guidesi abbia assunto nel 2024 la Presidenza del Network delle Regioni Chimiche Europee (ECRN, https:// ecrn.net/) che raggruppa 9 regioni di 5 Paesi UE in cui l'industria chimica svolge un ruolo cruciale in sviluppo economico, crescita e occupazione. Le 9 regioni sono: Catalogna (ES), Drenthe (NL), Emilia-Romagna (IT), Fiandre (BE), Groninga (NL), Limburgo (BE), Lombardia (IT), Mazovia (PL), Sassonia-Anhalt (DE), Olanda Meridionale (NL). Attraverso la cooperazione interregionale, il network pone il territorio e l'impatto locale al centro dello sviluppo dell'industria chimica per rispondere efficacemente alle sfide sociali dell'Europa e contribuire alla sua crescita economica con soluzioni sostenibili e innovative. La presidenza lombarda dell'ECRN non solo rappresenta un riconoscimento, ma pone le basi per un ulteriore sviluppo del settore chimico in Lombardia, Italia ed Europa. In Italia la chimica è tra i settori con la più diffusa presenza di imprese innovative (80%) e l'innovazione si basa sulla ricerca. In effetti l'industria chimica è il primo settore - dopo la farmaceutica - in termini di quota di imprese che svolgono attività di ricerca e sviluppo (R&S) (75%). La ricerca, infatti, non coinvolge solo le realtà più grandi, ma anche tante PMI. In ambito europeo l'Italia è il secondo Paese, dopo la





Germania, per numero di imprese chimiche attive in ricerca, oltre 1,200 (dati Federchimica).

In particolare, Milano si trova al centro di un contesto in grado di favorire, stimolare e sostenere lo sviluppo e la crescita di progetti innovativi e tecnologicamente avanzati, grazie al suo ecosistema della ricerca.

Il sistema universitario lombardo ha al suo attivo 15 Atenei, di cui 8 statali (Politecnico, Milano Statale, Milano Bicocca, Bergamo, Brescia, Pavia, Insubria e IUSS Pavia) e 7 non statali (Bocconi, Cattolica, IULM, San Raffaele, Humanitas LIUC, e-Campus) che, con un totale di 211 mila studenti nel 2023, fanno di Milano la prima città universitaria italiana. In Lombardia vi sono 18 IRCCS, il 40% del totale italiano, di cui 4 pubblici, istituiti in Fondazione, e 14 privati. La maggioranza è situata in Milano e nei territori limitrofi, una presenza non solo quantitativa ma anche di altissima qualità.

L'area milanese ha, inoltre, consolidato in questi anni il primato nazionale, in termini di imprese innovative, con il 20% delle startup e il 25% delle PMI innovative rispetto al dato nazionale e, nel periodo gennaio-settembre 2022, la città di Milano ha attratto 672 milioni di euro in fondi di venture capital (+90% rispetto allo stesso periodo 2021) che la pone al terzo posto in EU, con ampi margini di miglioramento se paragoniamo il dato a quelli degli hub di Parigi (€ 1,6 miliardi) e Londra (€ 1,28 miliardi).

Questi numeri mi sostengono nel pensare fortemente che la scelta di Milano come sede del XXVIII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana sia stata una scelta corretta. La chimica occupa una fetta importante di educazione, formazione e occupazione del Paese Italia.

Nel congresso di Milano, la SCI vuole assumere un ruolo centrale nel dimostrare che la chimica italiana con le sue enormi potenzialità accademiche e industriali può contribuire ad affrontare e vincere le sfide cruciali che ci si pongono davanti, quali le transizioni ecologica (SDG13) ed energetica (SDG7), diritto alla salute (SDG3) e all'educazione (SDG4), accesso a cibo (SDG2) e acqua pulita (SDG6) per tutti, riduzione delle disuguaglianze (SDG10) e cooperazione internazionale (SDG17).

Se volete anche voi dare il vostro contribuito a questo ambizioso progetto ed essere parte di questo cambiamento, non dovete fare altro che iscrivervi al XXVIII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana (SCI2024, https://sci2024.org/), vi aspettiamo!



SCI 2024 Chimica **ELEMENTI DI FUTURO**



- Advanced monitoring, sensing, and imaging
- Environmental protection
- Clean energy
- Health
- · Cultural Heritage
- Industry and Technology transfer
- Catalysis
- Chemical education. communication and outreach

- Artificial intelligence and modeling for chemistry
- Chemistry meets Circularity Inclusion, Equity, Diversity and **Ethics**
- · Chemistry at the Life Science interface
- Smart Materials
- Food
- New Reactions

Nausicaa Orlandi, Co-Chair

Presidente della Federazione Nazionale degli Ordini dei Chimici e dei Fisici



CHIMICA: NEGLI ELEMENTI DI FUTURO... LA PROFESSIONE



I XXVIII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana, che si terrà a Milano dal 26 al 30 agosto, rappresenterà un importante momento di confronto e coinvolgimento di tutti i protagonisti del mondo della chimica, presenti nel mondo universitario e della ricerca, nelle istituzioni, nell'industria manifatturiera e non, nel mondo sanitario e nella professione.

Questo è, infatti, lo spirito di un "congressum", vocabolo che indica il participio passato del verbo "avanzare insieme, incontrarsi". Incontrarsi per riconoscersi negli interessi ma anche per misurarsi sulle sfide comuni in modo da superarle grazie al prezioso confronto tra colleghi e con le istituzioni, il mondo industriale e le parti sociali.

Il titolo scelto "Chimica: Elementi di Futuro" è senza dubbio un messaggio forte, chiaro e univoco di una Chimica che è da sempre, oggi più che mai, colonna portante della ricerca, dell'innovazione, dell'industrializzazione e del cambiamento. Senza la chimica come motore dell'innovazione non saremmo arrivati all'attuale livello di salute e benessere e non avremmo le enormi potenzialità che oggi abbiamo come umanità, potenzialità che vanno gestite ed indirizzate da chi conosce la materia in modo da poterne trarre vantaggio senza arrecare danno.

La chimica occupa un ruolo fondamentale grazie al mondo della ricerca, dell'industria e della professione. Tre mondi apparentemente distanti ma in realtà strettamente interconnessi l'uno con l'altro, lì dove l'interazione costituisce la carta vincente per affrontare le sfide del futuro. Nel XXVIII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana questa interazione è

stata fortemente voluta e cercata al fine di poter esprimere confronti e dibattiti che consentano di tracciare dei percorsi da seguire insieme.

Il ricco programma delle giornate congressuali pone l'accento su aspetti scientifici e applicativi della chimica, con elementi ed argomenti di forte interesse anche per i professionisti chimici impegnati sempre di più ad un'azione sul campo di supporto alle aziende per il loro sviluppo tecnologico di processo e di prodotto in chiave *green*, con utilizzo di nuovi materiali e formulazione di nuovi prodotti. In quest'ottica i professionisti sono attenti al mondo della ricerca proprio per comprenderne le opportunità applicative, anche nella prospettiva della tutela e del controllo della salute e dell'ambiente che sono chiamati a svolgere nella loro attività quotidiana.

La chimica negli ultimi anni è entrata a far parte delle *Life Sciences* che concorrono all'obiettivo *One Health*: parliamo di una vera e propria *Chemistry For Life*, che abbraccia il futuro del benessere e della salute dell'uomo e dell'ambiente consentendo progressi e sviluppi innovati ad ampio raggio dal macro al micro, dall'energia alle materie prime, dalle applicazioni in ambito alimentare ed industriale sino al cosmetico e sanitario.

Dal 1928 ad oggi anche la *professione di Chimico* si è evoluta esprimendosi sempre più a 360 gradi. Accanto agli aspetti analitici sempre più importanti come fondamento di diagnosi, valutazioni, perizie



e ricerca, il Chimico si occupa di diversi settori di applicazione della chimica, tra cui quelli legati a salute e sicurezza sul lavoro, sicurezza alimentare e cosmetica, sicurezza di prodotto e processo, a gestione e tutela dell'ambiente, dalla formulazione all'impiantistica, all'aspetto di controllo e autorizzazione, all'ambito del riciclo, riutilizzo e valorizzazione di rifiuti e materie prime secondarie, al miglioramento dei processi anche attraverso l'impiego di tecnologia informatica e robotica. Il Chimico è presente nelle aziende per implementare processi di riduzione consumi e gestione energetica, per valutare l'impronta di CO₂ e il *life cycle assessment* di prodotto, per supportare le stesse verso gli obiettivi di sostenibilità previsti dall'Agenda 2030.

L'intelligenza artificiale, di cui si parlerà in questo Congresso, diventa sempre più importante anche per la professione, grazie ai risvolti applicativi in ambito laboratoriale, produttivo e professionale. Proprio al tema dell'IA la stessa FNCF ha dedicato una delle cinque giornate della ROADMAP 2024 "viaggio tra la chimica e la fisica del futuro".

Un sistema basato sull'intelligenza artificiale può essere di supporto a pianificare, eseguire, catalogare e analizzare statisticamente esperimenti di chimica, permettendo di raggiungere prima i risultati attesi nella ricerca scientifica e, nel contempo, può fornire assistenza a professionisti in ambito di attività analitiche, reportistica, valutazioni, formulazioni e progetti. Le modalità con cui utilizzare l'IA e le potenzialità della stessa sono sicuramente un must per la chimica del futuro e per i chimici.

Da questi brevi spunti si comprende chiaramente come sia importante la sinergia e l'interazione tra i diversi mondi in cui la chimica è presente. Ed è per questo che da molto tempo la Federazione Nazionale deli Ordini dei Chimici e dei Fisici (FNCF) collabora con la Società Chimica Italiana per promuovere azioni comuni atte a promuovere la positività della chimica nella società, a far conoscere questa life science e a valorizzare i ragazzi che hanno deciso di vivere di chimica. Momenti di scambio congressuale vedono

presenti SCI e FNCF, proprio come nell'ultimo Congresso Nazionale della FNCF tenutosi a novembre a Paestum (SA) dal titolo "Chimica e fisica: cuore dello sviluppo sostenibile", dove il Presidente SCI Prof. Farinola ha dato il proprio contributo alla tavola rotonda sulle lauree abilitanti, così, come in altre sessioni, sono risultati importanti i contributi di altri relatori appartenenti a Divisioni della SCI. Merita ricordare, tra le ultime iniziative in corso, l'azione comune FNCF-SCI mirata a promuovere presso il Ministero della Salute e il Ministero dell'Università e della Ricerca l'attivazione di scuole di specializzazione sanitaria dedicate ai Chimici, al fine di far fronte al bisogno di creare figure altamente qualificate da inserire nell'ambito sanitario e industriale.

È, dunque, questa una sinergia a doppio canale. La FNCF ha come compito istituzionale quella di tutelare, promuovere e sviluppare le competenze della professione di Chimico, e, in questo, è importante il supporto della SCI come referente scientifico e didattico. Parimenti le competenze e i percorsi professionali dei Chimici della FNCF possono essere di stimolo per la SCI per affrontare gli aspetti legati al mondo della professione e di come questo mondo in costante evoluzione necessiti di formazione specialistica.

Parliamo, quindi, di un mondo che corre veloce verso un futuro che non può prescindere dalla CHIMICA, unica e indispensabile chiave di lettura per la trasformazione della materia e la sua gestione nel rispetto dell'uomo e dell'ambiente.





UNA VISIONE STRATEGICA, OLTRE LA NORMATIVA

REACH POLIMERI

Consorzi, Grouping, Registrazioni

PRODUCT SAFETY

(GHS; Regolamento CLP; MSDS Notifiche PCN e SCIP, SVHC)

KKDIK - REACH Turco
UK REACH
K-REACH - Corea

DB REACH Polymers

IL MIGLIOR SOFTWARE per la gestione del vostro PORTFOLIO POLIMERI, per essere pronti al Nuovo Regolamento REACH:

- FORMULAZIONE
- GRUPPI FUNZIONALI
- **→ PROPRIETÀ CHIMICO-FISICHE**
- **○** NOTIFICA
- ALTRE IMPORTANTI FUNZIONI

in collaborazione con







EUROPA-TURCHIA-UK-COREA-RESTO DEL MONDO www.kahlbergconsulting.com



a cura di Anna Simonini







INTERVISTA AD ALESSANDRO ABBOTTO

Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università di Mllano-Bicocca



Ricorda il suo primo contatto con quella che oggi si chiama Chemistry Europe o una delle sue parti?

Desidero innanzitutto esprimere la mia più profonda gratitudine per aver ricevuto questa nomina. Chemistry Europe rappresenta la mia casa scientifica in Europa e ricevere questo riconoscimento è per me un immenso onore. Desidero altresì ringraziare di cuore tutti coloro che hanno proposto e sostenuto la mia candidatura.

Venendo alla domanda, nasco scientificamente nel 1991, sotto la guida autorevole del mio mentore il Professor Giorgio Pagani. In quel periodo, le linee guida per le pubblicazioni di alta qualità erano chiare e non erano influenzate dalle metriche a cui oggi siamo spesso sottoposti, quasi contro la nostra volontà. I miei primi contributi, naturalmente come co-autore e non ancora come autore principale, sono stati pubblicati su riviste di grande rilievo come la Gazzetta Chimica Italiana per la SCI, il Journal of Organic Chemistry e il Journal of the American Chemical Society per l'ACS, e la famiglia del Journal of the Chemical Society per la RSC. Tra queste, sono particolarmente affezionato alla Gazzetta Chimica Italiana, dove ho pubblicato il mio secondo articolo in assoluto e il primo



che potevo davvero considerare "mio". Questo lavoro derivava direttamente dalla mia tesi di laurea e, in parte, dalla prima fase del mio dottorato.

E possibile che molti giovani ricercatori di oggi non conoscano a fondo la storia della *Gazzetta Chimica Italiana*. Questa rivista non rappresentava solo il punto di riferimento per i chimici italiani fino agli anni Novanta, ma era anche una parte fondamentale della storia della chimica italiana sin dalla sua fondazione, grazie al genio del grande Stanislao Cannizzaro, il quale ne fu il fondatore e il primo direttore.

Ricordo chiaramente il momento in cui la Gazzetta Chimica Italiana ha concluso le sue pubblicazioni per dare vita a qualcosa di ancora più grande, autorevole e rappresentativo: la fusione con altre riviste di alcune società chimiche europee ha dato origine all'European Journal of Organic Chemistry (EurJOC) e all'European Journal of Inorganic Chemistry (EurJOC). Da quel momento, ho percepito l'EurJOC come la mia rivista, l'organo ufficiale della comunità europea a cui appartengo. Essa ha ereditato il prestigio della rivista italiana e si è rinforzata ulteriormente attraverso la fusione con altre riviste chimiche europee altrettanto autorevoli, che hanno contribuito a plasmare la chimica europea nei decenni del XIX e XX secolo.

Il mio ultimo contributo alla *Gazzetta Chimica Italiana* risale al 1997, mentre il mio primo lavoro su *EurJOC* è datato 1999, a un anno dal suo lancio insieme alla sua controparte inorganica *EurJIC*. Con quel mio piccolissimo contributo, ho accompagnato la transizione verso ChemPubSoc Europe, che successivamente nel 2022 è diventata Chemistry Europe.

In che modo le riviste e il sistema Chem Europe rappresentano un valore aggiunto per il suo lavoro professionale come chimico o come docente?

Il Journal Citation Reports attualmente elenca oltre 20.000 riviste scientifiche, e tra queste, quasi un migliaio incorporano il termine "Chem" nel loro nome. Immagino la difficile sfida che deve affrontare chi si avvicina oggi al mondo della pubblicazione scientifica, trovandosi di fronte a centinaia di opzioni per diffondere la propria ricerca o seguire la letteratura scientifica di qualità. A differenza delle generazioni passate, molte pietre miliari sono scomparse e oggi ci si orienta nel vasto mondo delle pubblicazioni scientifiche principalmente attraverso metriche che non sempre rispecchiano i criteri di qualità. La scelta delle riviste avviene spesso basandosi su fattori come l'impact factor o il ranking (quartili e percentili), nella speranza di migliorare le prospettive di carriera accademica o industriale. Purtroppo, questo approccio ha portato a molte situazioni in cui alcune riviste con elevati impact factor non possiedono una storia consolidata di qualità.

L'aumento generale dei valori assoluti dell'impact factor ha distorto il vero significato della pubblicazione di alta qualità. All'epoca a cui facevo riferimento prima, nel 1997, il Journal of Organic Chemistry, considerato un punto di riferimento mondiale per la chimica organica, aveva un impact factor di poco più di 3. L'EurJOC ha oscillato intorno a un valore simile nei suoi primi vent'anni di storia. Tuttavia, oggi questi valori vengono considerati bassi da alcuni, talvolta addirittura poco dignitosi. Questo spinge i ricercatori, soprattutto all'inizio della loro carriera, a pubblicare i loro lavori su riviste con record metrici più alti anche se di minore qualità. Impact factor a due cifre sono diventati comuni, mentre nel 1997 anche una rivista come J. Am. Chem. Soc., all'epoca considerata il "Nature" della chimica mondiale, superava appena il valore di 5.

In questo panorama, Chemistry Europe rappresenta un marchio di qualità, paragonabile al significato di DOC/DOCG per il vino o DOP per un prodotto. Chemistry Europe garantisce che le sue riviste non solo coprano un'ampia gamma di discipline prioritarie per la società, dal cambiamento climatico all'energia, ma offrano anche eccellenza scientifica, applicando rigorosi criteri di valutazione e mostrando rispetto per l'integrità, l'apertura e l'inclusività, riconoscendo le diverse identità (etnia, cultura, genere, identità di genere, ecc.).

Scegliere una rivista Chemistry Europe è simile a selezionare un prodotto DOP: si sa cosa ci si aspetta. Come quando si acquista un prodotto DOP e si conosce il suo valore, scegliendo una rivista Chemistry Europe si ha la certezza della qualità della pubblicazione. Sono convinto che questo valore vada oltre qualsiasi misura biblio-

ATTUALITÀ

metrica. Spero che presto anche le commissioni di concorso, i criteri di assunzione accademica e industriale, e la valutazione della qualità scientifica di un ricercatore o del sistema universitario si basino su criteri nobili e solidi, anziché su logiche numeriche spesso suscettibili di manipolazioni per raggiungere il risultato desiderato.

Come chimico la mia rivista di riferimento è quindi *Chem. Eur. J.*, come chimico organico è *EurJOC*, come chimico interdisciplinare le altre riviste di Chemistry Europe che, di volta in volta, rispondono meglio all'oggetto della ricerca (*ChemSusChem, ChemPhysChem, ChemElectroChem* ecc.).

Chemistry Europe ha fondato 25 anni fa la rivista Chemistry - A European Journal e dieci anni fa la sua rivista ChemistryViews. Ha pubblicato oltre 9000 articoli scientifici nel 2019. A cosa suggerisce che dovrebbe puntare Chemistry Europe? Perché? Ha avuto un'esperienza con una rivista Chemistry Europe?

Parto dall'ultimo punto. Sono stato per un decennio (dal 2013 al 2022) membro dell'International Advisory Board di *EurJOC*, la rivista europea di riferimento di chimica organica per quanto detto sopra, dove ho interagito in modo proficuo con il Dr. Haymo Ross prima (successivamente diventato Editor di *Chemistry - A European Journal*) e con Dr. Anne Nijs (attuale Editor di *EurJOC*) e Dr. Leana Travaglini (Deputy Editor) dopo. Durante questo periodo, ho contribuito alla valutazione degli articoli scientifici, partecipato ai meeting del Board e offerto pareri e opinioni sulle attività della rivista.

Il mio impegno nei confronti di *EurJOC* si è ulteriormente consolidato quando, nel gennaio 2023, sono diventato Presidente della Divisione di Chimica Organica. In questa veste, ho lavorato intensamente per stabilire una collaborazione solida e duratura con la rivista. In particolare, in continuità con l'opera avviata dai miei predecessori, ho contribuito a promuovere e rafforzare le *Special Collections* dedicate agli autori italiani o agli ex membri del Board di *EurJOC*, come Franco Cozzi e Cesare Gennari. Tra le varie iniziative, ricordo la collaborazione tra *EurJOC* e Gianluca Farinola per una raccolta speciale in occasione dei 40 anni

della prestigiosa Medaglia Ciamician, e *EurJOC* e Valeria D'Auria per la prima raccolta dedicata ai vincitori di medaglie e premi della Divisione.

Durante la mia presidenza, ho contribuito a proporre e realizzare iniziative come il coinvolgimento dei giovani ricercatori italiani in veste di guest editor di "topical collection" di *EurJOC* e il premio "*EurJOC* Society Award", destinato al migliore articolo nel campo della chimica organica di un ricercatore all'inizio della propria carriera scientifica di ciascuna nazione partecipante a Chemistry Europe. Lo scorso anno a Roma, durante il Convegno Nazionale della Divisione, abbiamo assegnato la prima edizione del premio (alla dott.ssa Francesca Cardano), e quest'anno, in occasione del XXVIII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana a Milano, consegneremo la seconda edizione del riconoscimento.

Queste ultime attività ben rappresentano quello che dovrebbe, secondo me, essere il principale target di Chemistry Europe: le nuove generazioni emergenti di chimici italiani e, in senso più esteso, europei. Spesso in Italia e in altri Paesi i giovani chimici mirano a pubblicare su riviste ad alto *impact factor*, ignorando, spesso, che *EurJOC* è il "Society Journal" della chimica organica europea, ovvero la rivista di riferimento di tutti noi.

Confido che il coinvolgimento proattivo dei giovani come quest editor e autori in Special Collections, oltre alla partecipazione al Best Research Article, possa contribuire a creare una nuova percezione delle riviste di Chemistry Europe come le "loro" riviste, dove pubblicare i migliori lavori senza essere condizionati da logiche numeriche. L'obiettivo è promuovere la pubblicazione dei lavori di alta qualità e diffonderli all'interno della comunità scientifica, creando così un senso di appartenenza e di orgoglio nei confronti della rivista. Questa visione, orientata alla pubblicazione dei migliori lavori e alla promozione della ricerca di qualità, potrà, inoltre, indirettamente contribuire al miglioramento dei valori metrici delle riviste, laddove questi fattori rivestono ancora importanza.

Vorrei cogliere questa occasione per ringraziare particolarmente Anne Nijs e Leana Travaglini per il loro massimo impegno nel valorizzare i ricercatori emergenti, in linea con la missione di Chemistry Europe di supportare i suoi associati in ogni fase della loro carriera.



Cosa le piace di più dell'orientamento europeo e del networking della sua società chimica? Quali progetti dovrebbero essere maggiormente sostenuti sia a livello nazionale che europeo?

L'Europa rappresenta la nostra casa comune. Solo attraverso l'unione e la cooperazione, la comunità chimica italiana ed europea potrà affrontare le sfide globali che ci attendono nei prossimi decenni. Chemistry Europe ed EuChemS sono i pilastri su cui poggia questa collaborazione. La piena partecipazione dei chimici italiani a queste istituzioni è fondamentale per affrontare con successo le sfide future. Chemistry Europe incarna appieno questo spirito collaborativo quando, circa 25 anni fa, ha deciso di superare i confini nazionali per abbracciare una visione transnazionale europea. Ritengo che qualsiasi iniziativa internazionale debba essere promossa e rafforzata al massimo livello possibile. Chemistry Europe, l'EuChemS Chemistry Congress e i numerosi convegni bilaterali, come quelli a cui partecipa la Divisione di Chimica Organica, non rappresentano solo un insieme di ricercatori, ma sono una celebrazione dello spirito di collaborazione chimica in tutta Europa. La chimica è la nostra lingua comune che supera i confini nazionali. Grazie a iniziative come queste a livello europeo, possiamo trovare ispirazione per creare nuove connessioni, sostenere azioni collaborative e partecipare in modo competitivo alle sfide globali della società.

Guardando al futuro, prevedo e auspico un ulteriore rafforzamento della dimensione europea nella comunità chimica. Il mio sogno è che presto tutti i chimici italiani, insieme ai loro colleghi di altri Paesi, si riconoscano come membri di una vera e propria comunità europea di chimica, senza distinzioni nazionali. Chemistry Europe ha già compiuto passi significativi in questa direzione, unendo 16 società chimiche europee nel settore della pubblicazione scientifica. Negli anni a venire l'obiettivo è quello di costruire una vera e propria casa comune, una casa in cui tutti i chimici italiani ed europei si riconoscano, portando a compimento il lavoro di EuChemS.

Mi rendo conto che si tratta di un percorso che richiede tempo e maturazione e che non può prescindere dalla storia e dal valore delle società chimiche nazionali, tra cui la Società Chimica Italiana. Allo stesso tempo, sono convinto che questo deb-

ba essere l'obiettivo da sostenere in modo sempre più energico, convinto e partecipato. È fondamentale lavorare insieme per creare un'identità chimica europea forte e inclusiva, in grado di affrontare le sfide del futuro con unità e solidarietà.

Ha una particolare esperienza con la rivista della sua società chimica? Cosa significa per lei la rivista?

Dal 2014 al 2022 ho avuto l'onore di partecipare come membro del Comitato di Redazione de La Chimica e l'Industria, il magazine ufficiale della Società Chimica Italiana, che vanta una storia di oltre un secolo. Questo decennio è stato per me affascinante e prestigioso, durante il quale ho avuto l'opportunità di collaborare proficuamente con il Direttore Ferruccio Trifirò (attualmente Direttore Onorario), i colleghi di redazione come Matteo Guidotti (oggi Direttore Responsabile) e Mario Marchionna (oggi Vice-Direttore), e con la Dott.ssa Anna Simonini (responsabile della redazione scientifica). Durante questo periodo, ho avuto la possibilità di contribuire a diversi numeri della rivista, svolgendo il ruolo di quest editor con particolare attenzione ai temi dell'energia e dell'ambiente. Tra le varie iniziative discusse e realizzate, tengo particolarmente alla edizione Newsletter, che fin dall'inizio è stata accessibile a tutti. Ritengo che la rivista debba essere un punto di riferimento non solo per i membri della Società Chimica Italiana, ma per l'intera comunità chimica, compresi le migliaia di studenti in tutta Italia che, nelle scuole e nelle università, si appassionano a questa meravigliosa disciplina. Sono guindi estremamente felice che dal 2024 la rivista sia diventata completamente accessibile a tutti in formato open access.

Anche qui ho un sogno nel cassetto, forse ambizioso, a cui mi piace credere fino in fondo: auspico che La Chimica e l'Industria diventi un giorno altrettanto diffusa e importante come le corrispondenti riviste delle principali società chimiche a livello mondiale. I numeri ci sono: i chimici italiani sono decine e decine di migliaia e rendono prestigiosa e riconosciuta in tutto il mondo la chimica italiana, sia nell'accademia che nell'industria, nelle scuole e nelle università, e in tutta la società. La Società Chimica Italiana e la sua Rivista sono le case comuni e i portavoce di questa vasta comunità. È solo questione di formalizzare ciò che già esiste nel nostro Paese.

INTERVISTA A FEDERICO BELLA

Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, Politecnico di Torino



Ricorda il suo primo contatto con quella che oggi si chiama Chemistry Europe o una delle sue parti?

Mi piace ricordare come prima esperienza in Chemistry Europe la pubblicazione di uno dei miei primissimi articoli durante il dottorato: nel 2014 Chemistry Europe lanciò la nuova rivista *ChemElectroChem* e il nostro articolo fu scelto come prima di copertina. Ricordo che andai in un congresso internazionale sponsorizzato dall'editore e tutti i partecipanti avevano in mano la nostra pubblicazione in prima pagina!

In che modo le riviste e il sistema Chem Europe rappresentano un valore aggiunto per il suo lavoro professionale come chimico o come docente? L'aspetto che valorizzo molto è la dimensione della casa editrice, né grande né piccola, che aiuta l'autore ad avere una buona visione di tutto ciò che circonda la propria pubblicazione. Inoltre, vedere nei comitati editoriali importanti esponenti nei settori cardine delle singole riviste dà un importante valore aggiunto alla credibilità di quello che leggiamo.

Chemistry Europe ha fondato 25 anni fa la rivista Chemistry - A European Journal e dieci anni fa la sua rivista ChemistryViews. Ha pubblicato oltre 9000 articoli scientifici nel 2019. A cosa suggerisce che dovrebbe puntare Chemistry Europe? Perché? Ha avuto un'esperienza con una rivista Chemistry Europe?

Qualche anno fa ho avuto l'onore di essere inserito nel comitato editoriale di *ChemSusChem*. Al di là della gratificazione personale, ho trovato particolarmente lodevole l'iniziativa dell'editore di includere nei comitati dei chimici under-35, attivi in settori emergenti e attenti valutatori di nuovi manoscritti. Dare opportunità ai giovani è sicuramente una delle peculiarità che apprezzo di Chemistry Europe.

Cosa le piace di più dell'orientamento europeo e del networking della sua società chimica? Quali progetti dovrebbero essere maggiormente sostenuti sia a livello nazionale che europeo?

Come Società Chimica Italiana siamo tra i più assidui frequentatori delle iniziative dell'European Chemical Society. Ciò testimonia la nostra grande propensione nel riunire la comunità scientifica internazionale e di riconoscere il valore dell'associazionismo scientifico in Europa. Possiamo sicuramente migliorare nell'inclusione di alcuni temi delle scienze chimiche che oggi EuChemS non contempla tra i suoi settori chiave, come l'elettrochimica e la farmaceutica.

Ha una particolare esperienza con la rivista della sua società chimica? Cosa significa per lei la rivista?

Ho ricoperto per due mandati il ruolo di componente del comitato editoriale de *La Chimica e l'Industria*, in cui ho contribuito a dare visibilità alle iniziative che la SCI promuoveva per i soci giovani, che oggi superano le 2000 unità. Penso che, per un'associazione scientifica, poter contare su una valida propria rivista è un valore aggiunto importante e mi piacerebbe che anche la nostra rivista potesse essere ulteriormente potenziata in tale direzione. Visto il suo nome, la sua storia e la nostra dimensione in Chemistry Europe, perché non rendere *La Chimica e l'Industria* la prima rivista europea di chimica industriale?





- Different accuracy classes depending on application
- Selected stainless steel alloy for minimal material embrittlement
- Gold-plated diaphragm to reduce H2 diffusion
- Metal-to-metal seal process connection
- Fully welded construction, no elastomer in contact with the medium
- · Excellent long-term stability and durability
- ATEX-certified

23SY-Ei-H2

keller-pressure.com

ATTUALITÀ



Nicola Cardellicchio IRSA-CNR, Taranto Ferruccio Trifirò Direttore Onorario La Chimica e l'Industria

LO STATO ATTUALE E IL FUTURO DELL' EX ILVA DI TARANTO, L'ACCIAIERIA PIÙ GRANDE DI EUROPA

In questa nota si riferisce riguardo lo stato attuale dell'acciaieria di Taranto, dove solo uno dei cinque altiforni è ancora attivo e per il quale ne è stata proposta la chiusura allo scopo di abbattere l'impatto ambientale. In sua sostituzione si prevede di costruire due altiforni che generino ferro preridotto, tramite riduzione di $\operatorname{Fe_2O_3}$ con $\operatorname{CH_4}$ e/o $\operatorname{H_2}$, realizzando, successivamente, due forni elettrici per produrre acciaio.

Quando furono pubblicati su questa rivista, tra il 2012 e il 2013, proprio dagli Autori di questo articolo, le prime note sulla ex Ilva di Taranto e sul suo impatto ambientale, erano attivi nel centro siderurgico 4 dei 5 altiforni disponibili, con una produzione di 9 milioni di t/a di acciaio.

Le attività dello stabilimento risentirono dell'inchiesta aperta dalla magistratura a novembre 2012 con il sequestro, nell'ambito dell'inchiesta di polizia giudiziaria, di un milione e 900 mila tonnellate tra semilavorati e prodotti finiti.

Ad oggi, la produzione di acciaio è inferiore a 1,7 milioni di t/a ed è attivo uno solo dei cinque altiforni.

In due recenti articoli su *La Chimica e l'Industria onli- ne*, erano state "fotografate" dagli Autori le diverse soluzioni impiantistiche necessarie per passare da Fe₂O₃ e C all'acciaio, indicando le eventuali modifiche da effettuare nell'acciaieria per annullare e/o diminuire l'impatto ambientale [1, 2]. In questa ulteriore nota sarà illustrato brevemente lo stato attuale dell'acciaieria e un possibile scenario futuro [3].

A proposito degli altiforni, l'altoforno n. 3 è stato chiuso già nel 1994: la sua demolizione è iniziata nel giugno 2019 per installare un impianto di trattamento di acque reflue. L'altoforno n. 5 è stato chiuso nel 2015 perché inquinava troppo e non ave-

va ottenuto l'Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA). All'epoca fu imposto di chiuderlo e ricostruirlo, ma finora è stato solo chiuso e attualmente è in gran parte circondato da un prato. L'altoforno n. 1 è stato chiuso nell'agosto del 2023 per il rifacimento del crogiuolo, la parte cilindrica inferiore dell'altoforno che ha la funzione di raccogliere la ghisa prodotta insieme alla scoria; per questo intervento occorrevano circa 100 milioni di euro, per cui, al momento, non è stata operata nessuna modifica e l'impianto è ancora chiuso. L'altoforno n. 2 è stato fermato per manutenzione programmata nel dicembre 2023 per evitare gravi rotture alla struttura e tornerà in marcia nell'estate di quest'anno. L'unico altoforno attualmente attivo nell'acciaieria è il n. 4, con una produzione minore della prevista di 4 milioni di t/a di acciaio: anche questo altoforno potrebbe essere fermato nel prossimo futuro, per cambiare i cuscinetti dei rulli del nastro trasporta-

Fanno riflettere, i dati diffusi dall'Ufficio Studi Siderweb secondo i quali Taranto è stata, nel 2023, la ventesima provincia italiana per export di prodotti della siderurgia, tubi e altri prodotti della prima trasformazione dell'acciaio. Una posizione in meno rispetto all'anno precedente, il 2022; questo calo, però, arriva dopo un decennio di discese, in





cui Taranto ha perso l'80% delle esportazioni, un crollo verticale con l'attuale produzione di acciaio valutabile tra 1.300.000 t/a e 1.700.000 t/a.

Quale futuro per l'acciaieria di Taranto?

L'acciaieria di Taranto dovrà essere decarbonizzata come lo richiede l'Europa, abbattendo anche l'impatto ambientale come sollecitato dalle autorità locali e dai cittadini [4-7]. L'acciaieria produce attualmente circa 2 milioni di tonnellate di CO, per ogni milione di tonnellate di acciaio prodotto e, a partire dal 2029-2030, dovrà pagare, per questa produzione, 200 milioni di euro, come stabilito dalla Comunità Europea (la previsione di costo per una tonnellata di CO, è intorno ai 100 euro). È probabile che dal 2030-2031 non si dovrebbe più emettere CO₂ e quindi, se non sarà modificata, si dovrà chiudere l'attuale acciaieria. L'unica possibilità per il futuro sembra l'utilizzo come materia prima di ferro preridotto (DRI = Direct Reduced Iron) che è ottenuto per riduzione di ossido di ferro (Fe₂O₃) con CO e H₂ (questi ultimi ottenuti da metano e/o biometano) o con H, verde (ottenuto per elettrolisi dell'acqua da energie rinnovabili). Sulla base di queste considerazioni emerge che la tecnologia DRI è la soluzione che permette di raggiungere la completa decarbonizzazione del processo produttivo dell'acciaio primario nel lungo periodo. Per la riconversione dello stabilimento di Taranto, da altiforni a carbone, a DRI, a gas naturale o a idrogeno, si stima che sia necessario un investimento di 2,5 miliardi di euro, ipotizzando una configurazione impiantistica che permetta di produrre 8 milioni di tonnellate di acciaio all'anno.

Alcune notizie sull'utilizzo del ferro preridotto

In Italia è stata creata la società DRI D'Italia SpA, start-up con sede legale a Roma ed operativa a Milano, nata per studiare la realizzazione di impianti in-

dustriali di produzione di ferro preridotto. L'azienda è controllata al 100% da Invitalia, Agenzia Nazionale per l'attrazione degli investimenti e lo sviluppo di imprese. DRI D'Italia è nata per volontà del Governo italiano nel gennaio del 2022 con l'utilizzo di fondi comunitari messi a disposizione dal PNRR - Piano Nazionale di Ripresa e Resilienza - per la decarbonizzazione dei settori "hard to abate" e quindi per interventi sulle acciaierie. Essa sarà senz'altro coinvolta nella realizzazione degli impianti DRI a Taranto. Attualmente in Europa esiste un solo impianto industriale di DRI ad Amburgo, di proprietà di Arce-IorMittal con capacità produttiva di circa 0,7 milioni di t/a. Molte aziende in Europa hanno già annunciato l'intenzione di introdurre il DRI nel processo produttivo. Molti tipi di acciaio richiedono pertanto l'aggiunta di DRI o ghisa di alta qualità nell'alimentazione dei forni ad arco [8].

Per l'utilizzo del preridotto occorre partire da $\mathrm{Fe_2O_3}$ di elevata qualità che non è molto facile da ottenere; la maggior parte di $\mathrm{Fe_2O_3}$ contiene silice, allumina e fosforo e, quindi, sarà necessario, in futuro, aumentare la ricerca per utilizzare $\mathrm{Fe_2O_3}$ anche di bassa qualità nella produzione di DRI.

Al contempo sarà necessario incrementare la ricerca soprattutto nel settore della produzione di idrogeno da fonti rinnovabili: ciò consentirebbe la riconversione dell'ex Ilva di Taranto da una produzione di acciaio basata su altiforni a carbone alla tecnologia a idrogeno verde [9].

BIBLIOGRAFIA

- [1] N. Cardellicchio, F. Trifirò, *La Chimica* e *l'Industria online*, 2024, **8**(1),24.
- [2] N. Cardellicchio, F. Trifirò, *La Chimica* e *l'Industria online*, 2024, **8**(2), 18.
- [3] L'ex Ilva sulla strada della dismissione -Corriere di Taranto
- [4] L'ex Ilva continua ad avvelenare Taranto, Bruxelles deferisca l'Italia alla Corte Ue (today.it)
- [5] Preridotto: sperimentazione in corso Pipex Italia
- [6] Il preridotto per un futuro sostenibile della siderurgia | LinkedIn
- [7] Ex Ilva di Taranto, Legambiente
- [8] Acciaio verde, possibile una produzione sostenibile da idrogeno (energycue.it)
- [9] È possibile produrre acciaio verde nell'ex llva? (pxyx) (informazione.it)

ATTUALITÀ



Michela Kahlberg Kahlberg Consulting Srl, Milano michela.kahlberg@kahlbergconsulting.com

EQUITÀ NELLA CONDIVISIONE DEI DATI REACH: UNA SENTENZA RIVOLUZIONARIA PER LA COMUNITÀ CHIMICA

Una sentenza legale cruciale per l'industria chimica europea sotto il Regolamento Reach sottolinea l'importanza della condivisione equa dei dati tossicologici, evitando duplicazioni di studi su animali e assicurando la trasparenza nei costi degli studi. Kahlberg Consulting Srl emerge vittoriosa in una disputa che stabilisce un precedente fondamentale per la gestione dei dati e la collaborazione all'interno del settore.



el contesto sempre più regolamentato dell'industria chimica europea, una recente sentenza legale ha segnato un punto di svolta significativo, portando alla luce questioni cruciali relative alla condivisione dei dati tossicologici sotto il rigoroso Regolamento Reach, con particolare attenzione ad evitare inutili sperimentazioni sugli animali e alla gestione equa e trasparente dei costi degli studi su vertebrati. Questo articolo esamina la sentenza ottenuta da Kahlberg Consulting Srl, chiarendo

le sue implicazioni sia per Consorzi Reach e registranti capofila (*Lead Registrant*) che per piccole e medie imprese chimiche, e discutendo come essa possa servire da guida per una gestione trasparente e corretta delle procedure di registrazione Reach. Attraverso un'analisi dettagliata, si intende demistificare gli aspetti legali e normativi, fornendo un punto di vista chiaro sull'importanza della collaborazione e del rispetto dei diritti all'interno dell'industria.

Il contesto Reach

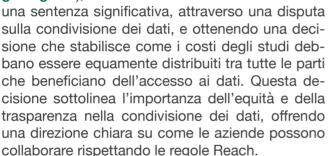
Il Regolamento Reach (Registrazione, Valutazione, Autorizzazione e restrizione delle sostanze chimiche) è una pietra miliare legislativa dell'Unione Europea che mira a proteggere la salute umana e l'ambiente dai rischi potenziali posti dalle sostanze chimiche. Richiede che le aziende registrino le sostanze chimiche prodotte o importate nell'UE in quantità superiori a una tonnellata all'anno, fornendo una vasta gamma di dati sulla loro sicurezza. Un elemento centrale del Reach è la prevenzione della duplicazione degli studi su animali vertebrati, promuovendo la condivisione dei dati esistenti



tra le aziende. Tuttavia, questo solleva questioni complesse su come dividere equamente i costi degli studi tossicologici, spesso costosi.

La sentenza rivoluzionaria

Kahlberg Consulting Srl, nel suo ruolo di manager tecnico ed amministrativo per i tre consorzi europei Reach coloranti, ha affrontato una sfida legale, con il supporto legale dell'avvocato Nils Winthagen (www.winthagenlegal.nl), che è culminata in



Analisi dettagliata della sentenza

La sentenza si concentra su due punti critici: la necessità di un accordo equo sulla condivisione dei costi e la trasparenza nel processo di determinazione dei costi. Riconosce il diritto di Kahlberg a ricevere una compensazione adeguata per la fornitura di riassunti di studi e diritti di accesso, stabilendo un precedente su come valutare e dividere i costi degli studi tossicologici tra le aziende.

Tra il 2017 e il 2018, infatti, varie aziende hanno iniziato a negoziare con Kahlberg per l'accesso ai dati su circa 200 coloranti. Le aziende hanno globalmente fornito a Kahlberg varie liste delle sostanze di loro interesse, ma non hanno specificato:

- i) se le avevano correttamente preregistrate;
- ii) quali sostanze erano di interesse individuale;
- iii) le fasce di tonnellaggio di importazione per queste sostanze.

Senza queste informazioni essenziali, Kahlberg era effettivamente incapace di fornire alle aziende un dettaglio sulla suddivisione dei costi per l'accesso ai dati. Di conseguenza, queste aziende si sono rivolte a ECHA, che inizialmente, il 18 dicembre 2018, ha deciso a favore di Kahlberg, affermando



che i potenziali registranti non avevano negoziato in buona fede e non avevano fornito a Kahlberg le informazioni necessarie per determinare i costi delle 'Lettere di Accesso'. Questa decisione è stata appellata alla Commissione di Ricorso di ECHA, che il 15 dicembre 2020 ha stabilito che, nonostante non contestasse il metodo di valutazione dei costi di Kahlberg, le controparti avevano diritto ad accedere ai dati sui vertebrati per scopi di registrazione. In una decisione successiva del 3 novembre 2021, ECHA ha fornito ai potenziali registranti i riassunti degli studi (Robust Study Summaries) e l'accesso ai dati coinvolti nella disputa, consentendo loro di procedere con la registrazione dei coloranti di interesse entro il termine ultimo del 5 settembre 2022.

La decisione di ECHA del 3 novembre 2021 è stata chiara nell'affermare il diritto di Kahlberg ad essere debitamente compensata per aver fornito i riassunti degli studi e i diritti di accesso.

Nel gennaio 2022, Kahlberg ha, dunque, inviato a ciascun potenziale registrante una fattura per gli studi individualmente richiesti e ottenuti da ECHA, con le giustificazioni per il pagamento degli stessi. A seguito del rifiuto di pagare dei potenziali registranti sono state avviate diverse cause presso le corti competenti di ciascuna azienda insolvente. In particolare il 5 luglio 2022, Kahlberg ha avviato una causa civile presso il Tribunale Distrettuale dell'Aia nei Paesi Bassi.

Il Tribunale Distrettuale, il 6 dicembre 2023, ha stabilito che "Il potenziale registrante deve pagare per qualsiasi diritto di riferimento che ha fatto valere con ECHA, indipendentemente dal fatto che



li abbia effettivamente utilizzati". Inoltre, il valore di sostituzione utilizzato da Kahlberg, ovvero il 65% della lista di Fleischer^a per gli studi Klimisch^b 1 e 2, diviso per il numero di aziende che avevano pagato per accedere a ciascuno studio all'interno di ogni dossier separatamente (utilizzato dal 2010 e accettato da migliaia di co-registranti europei), è stato pienamente approvato e applicato dal Tribunale.

Il potenziale registrante ha anche sostenuto che avrebbe dovuto pagare per gli studi solo una volta, anche se coprivano *endpoint* diversi di varie sostanze.

Il giudice olandese ha anche chiarito che il diritto di accesso al valore di sostituzione Fleischer scontato del 35%, non comporta la comproprietà né diritti di *read-across*, ma deve essere pagato per ciascuna sostanza separatamente e per ciascun specifico *endpoint* coperto, poiché "ogni *endpoint* ha il proprio valore di sostituzione".

La sentenza, dunque, sottolinea che l'approccio alla condivisione dei costi di Kahlberg è giusto, trasparente e non discriminatorio.

Da rimarcare che oggi, anche a seguito di questa disputa, ECHA ha finalmente stabilito che una decisione che concede l'accesso agli studi sui vertebrati è condizionata alla presentazione della prova del pagamento di quel *set* di studi sui vertebrati entro due mesi dalla data della decisione, prima di

fornire i dati stessi. Se questa prova di pagamento non viene presentata entro due mesi, ECHA revoca la sua decisione che concede il permesso di fare riferimento e non invia più gli studi, come fatto nel nostro caso.

Conclusioni

La sentenza ottenuta rappresenta un importante precedente per l'industria chimica europea , non solo da un punto di vista di conformità legale ma anche di etica nel settore. Per le piccole e medie imprese, la sentenza sottolinea l'importanza di una negoziazione aperta e onesta sul costo degli studi, incoraggiando le aziende a impegnarsi in discussioni costruttive per trovare un accordo equo. La sentenza chiarisce anche definitivamente che ogni azienda ha il diritto di compilare il proprio dossier Reach, se non desidera accedere a quello del registrante capofila (*Lead Registrant*), che può/deve utilizzare i dati esistenti sui vertebrati, ma che deve anche pagare per gli stessi.

La nostra raccomandazione ai Consorzi Reach e/o alle Lead Registrants in casi simili è quindi di evitare lunghe e costose dispute sulla condivisione dei dati e di offrire prontamente ai co-registranti in disaccordo l'accesso ai dati sui vertebrati, consentendo loro di compilare il proprio dossier individuale in total opt-out, come previsto dal Regolamento. Infine, i membri dei consorzi Reach coloranti hanno ripetutamente sollecitato le autorità competenti nazionali a effettuare le necessarie ispezioni su queste aziende che hanno beneficiato della cosiddetta "procedura di emergenza"^c, che hanno continuato ad importare senza registrazione dal 31/5/2018 fino al 5/9/2022 (ultima scadenza concessa loro da ECHA) e avrebbero dovuto regolarizzare questi quattro anni registrando tutte le sostanze importate in quantità >1 t/anno, nelle fasce di tonnellaggio effettivamente importate nel periodo di transizione. Nel suo annuncio del 23 marzo 2018, infatti, l'Agenzia spiegava che avrebbe applicato una procedura di emergenza per le aziende che, alla data di scadenza per la registrazione del 31 maggio 2018, non avevano un dossier di registrazione completo ed erano coinvolte in una disputa per la condivi-

^aLista Fleischer: una guida utilizzata per valutare il costo degli studi tossicologici, garantendo che la divisione dei costi sia basata su principi oggettivi.

bScala di attendibilità degli studi tossicologici Klimisch: un metodo per classificare l'affidabilità degli studi (da 1 a 4, dove 1 è totalmente attendibile e 4 è non attendibile), importante per determinare quali dati siano adeguati per la registrazione Reach, che tendenzialmente riconosce pienamente gli studi 1 e 2.

^eProcedura di Emergenza: una misura temporanea adottata dall'ECHA per consentire alle aziende di continuare le operazioni in attesa della risoluzione delle dispute sulla condivisione dei dati.



sione dei dati (la "Procedura di Emergenza"). Con questa Procedura di Emergenza, non chiaramente regolata nel testo legale né nelle successive modifiche implementate da tutti gli Stati Membri, l'Agenzia permetteva alle aziende di presentare un dossier di registrazione incompleto entro e non oltre il 31/05/2018 e, in caso di vittoria della disputa e di finalizzazione del dossier nei tempi concessi, di dare un numero di registrazione retroattivo datato prima del 1° giugno 2018.

Oltre al pagamento dei dati ottenuto dal Tribunale, le aziende che hanno correttamente registrato tutti i loro coloranti entro l'ultima scadenza fissata dal Reach, si aspettano ora che, come ripetutamente annunciato da ECHA, le autorità competenti nazionali ispezionino in modo massiccio e accurato tutte queste aziende che hanno beneficiato della procedura di emergenza, sanzionando - almeno retroattivamente - tutte le importazioni illegali, nel rispetto dei diritti fondamentali di leale concorrenza e trattamento equo, garantiti dai trattati della UE e dalla Carta dei Diritti Fondamentali della UE.

Guardando al futuro, la sentenza apre la strada a una gestione più giusta ed efficiente dei dati necessari per la registrazione Reach. Impone alle aziende di adottare un approccio più collaborativo, riconoscendo l'importanza di condividere equamente i costi associati agli studi. Questo non solo migliorerà le relazioni all'interno dell'industria chimica ma garantirà anche che le imprese possano rispettare le normative Reach senza imporre oneri finanziari ingiusti a singoli partecipanti.

Fairness in Reach Data Sharing: a landmark Legal Victory for the Chemical Community

A precedent-setting ruling under the Reach Regulation emphasizes equitable data sharing, aiming to prevent unnecessary animal testing and ensure transparent cost management. Kahlberg Consulting Srl victory in a data sharing dispute sets a crucial precedent for data management and industry collaboration.







ActiveLIMS[®], il nuovo LIMS-Web di Polisystem Informatica srl, **Web "nativo"**, ma soprattutto **Innovativo ed User friendly**, progettato per soddisfare le esigenze di qualunque tipologia di Laboratorio.

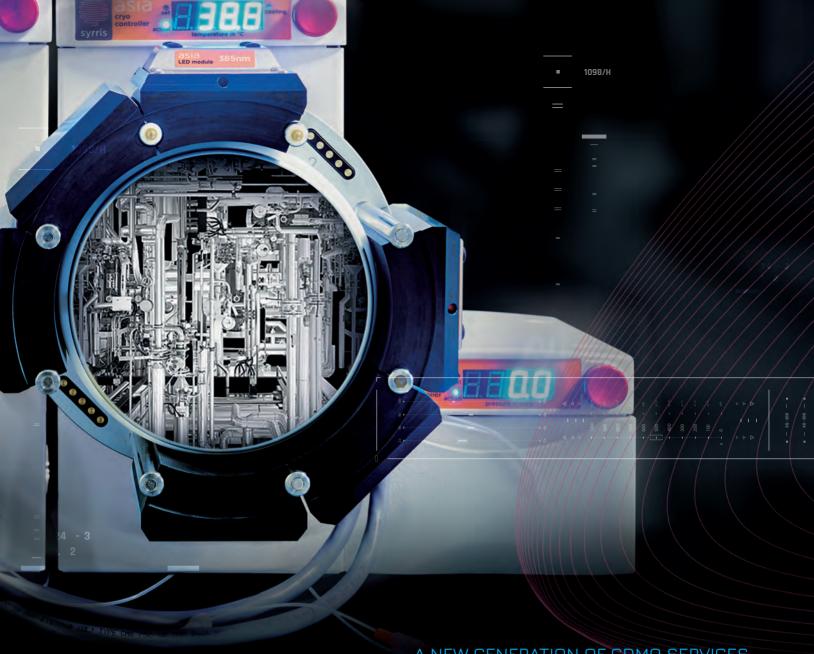
- ▶ Totale uniformità della grafica
- ▶ Schede video a sezioni
- ► Colonne configurabili, dimensionabili ed ordinabili
- Memorizzazione del Layout di ogni singolo utente
- Schede Video a Visualizzazione completa o con apertura del Dettaglio

- ▶ Criteri di selezione memorizzabili
- **▶** Wizards
- Dashboard composta da Widget configurabili
- ► Sicurezza è la chiave di tutto il sistema
- ► Log ed Audit Trail configurabili e consultabili secondo viste e prospetti personalizzabili





SCOPRI DI PIÙ



A NEW GENERATION OF CDMO SERVICES

UNLOCK NEXT-LEVEL HEALTH SOLUTIONS

Let's claim new territories for health, together. Our custom development services leverage the expertise of a specialized team dedicated to designing and developing processes and analytical methods. With over 100 years of experience in delivering complex APIs, we are committed to achieving your milestones for botanical, synthetic and microbial fermentation projects. Our collaborations are founded on mutual commitment and trust, upholding the highest standards. We are fully engaged in providing bespoke services that fulfill all specific requirements and timelines for product launches and future commercial manufacturing. Get to know our CDMO and discover how we can conquer the future of health.







Focus sull'Industria Chimica

Ferruccio Trifirò

BIOAGROFARMACI IN ALTERNATIVA AI PESTICIDI



onostante la Comunità Europea abbia recentemente rimandato di 10 anni il divieto di utilizzo del glifosato in Europa, il pesticida più utilizzato al mondo, e gli agricoltori in Europa si siano ribellati alla sua eliminazione ed a quella di altri pesticidi, si tratteranno in quest'articolo solo i bioagrofarmaci (agrofarmaci biologici), prodotti per la protezione delle piante, che non verranno chiamati biopesticidi o pesticidi biologici o pesticidi naturali o fitosanitari biologici, come, invece, sono citati nella maggior parte degli articoli. L'utilizzo della parola bioagrofarmaci non è una mia iniziativa, ma deriva dal nome di una delle 17 associazioni di Federchimica, ossia Agrofarma [1]. Tra i suoi documenti è riportato che la missione delle industrie chimiche ad essa aderenti è quella di promuovere l'utilizzo degli attuali agrofarmaci, parola che è anche riportata nelle attività dell'ente di ricerca Fitogest [2]. I bioagrofarmaci, come gli agrofarmaci, sono la risposta all'incremento della domanda di prodotti alimentari, in quanto aumentano la produttività dei terreni agricoli, intervenendo nella difesa delle colture dalle aggressioni da parte di insetti, vegetali e malattie. I bioagrofarmaci, rispetto agli agrofarmaci, hanno un basso impatto ambientale e sono componenti della transizione ecologica [3]. Inoltre, essi, in gran parte, rientrano anche nell'agricoltura biologica, i cui obiettivi sono quelli di usare l'energia e le risorse naturali in modo responsabile, conservare la biodiversità, mantenere gli equilibri ecologici regionali, migliorare la fertilità del suolo e difendere la qualità delle acque [4].

I componenti dei bioagrofarmaci sono i seguenti [4]: biofungicidi o bioanticrittogamici contro funghi; bioinsetticidi contro gli insetti; bioacaricidi contro gli acari; bioerbicidi o biodiserbanti contro le erbe infestanti; bionematocidi contro i vermi del terreno (o nematodi) e biofumiganti, che sono colture da sovescio che rilasciano molecole biocide nel terreno eliminando i parassiti. I biofitoregolatori o biostimolanti, che regolano la crescita delle coltivazioni, sono per la maggior parte, bioadditivi dei fertilizzanti e perciò saranno trattati in un successivo articolo.

I bioagrofarmaci, diversamente dagli agrofarmaci che sono generati da materie prime fossili, sono prodotti da sostanze innocue per animali, esseri umani e ambiente [3] come: microrganismi (batteri, funghi, virus, protozoi, alghe); insetti e nematodi (vermi); derivati vegetali (oli essenziali, piretrine naturali); protettori introdotti nelle piante (PIP) e così chiamati perché elaborati dalle stesse piante a seguito di incorporazione di materiali genetici; prodotti biochimici, ossia estratti vegetali da radici di fiori e piante (alcaloidi e terpeni) e prodotti semiochimici, cioè emessi da piante, da animali e da altri organismi (feromoni e allolochimici) [5].

È interessante sottolineare che due noti bioagrofarmaci possono essere anche sintetizzati per via chimica. Essi sono: l'acido pelargonico, isolato da foglie del *Pelargonium roseum*, un acido monocarbossilico alifatico saturo a nove atomi di carbonio (C₉H₁₈O₂) che può essere altresì ottenuto dalla demolizione ossidativa dell'acido oleico, e l'acido acetico che è il prodotto finale della fermentazione dell'etanolo.

In particolare, i microorganismi utilizzati hanno diverse funzioni e sono [6]: quelli che si nutrono e crescono a spese dei patogeni e parassiti o producono sostanze che li inibiscono; quelli che crescono sugli organi della pianta, occupando lo spazio e consumando i nutrienti che altrimenti verrebbe-

ro usati dai patogeni per iniziare l'aggressione alla pianta; quelli che aumentano la capacità di difesa delle piante stesse. I microrganismi, una volta isolati dall'ambiente naturale, caratterizzati e testati per la loro efficacia e la loro sicurezza, vengono prodotti in fermentatori industriali su substrati nutritivi naturali. Tutti i bioagrofarmaci sono elaborati con tecnologie dall'elevato contenuto innovativo. I vantaggi dei bioagrofarmaci rispetto agli agrofarmaci sono: meno rischi per la salute umana, essendo in genere meno tossici; spesso hanno un effetto solo sull'organismo bersaglio, mentre gli agrofarmaci possono colpire organismi molto differenti come uccelli e mammiferi; si decompongono in fretta e completamente, non lasciando residui tossici; sono meno tossici per l'operatore agricolo; presentano minore rischio di inquinamento dell'acqua potabile; sono meno tossici per il terreno, per la fauna ausiliare e per il consumatore finale [7]. Invece gli aspetti positivi degli agrofarmaci che spingono ancora ad utilizzarli sono i seguenti: hanno un effetto immediato; hanno un'azione ampia, eliminando anche patogeni e parassiti secondari; sono meno sensibili alle variazioni di temperatura, alle radiazioni solari e all'umidità e non degradano facilmente.

Esempi di bioagrofarmaci

Di seguito sono riportati alcuni bioagrofarmaci prodotti da diverse industrie per dare un'idea più precisa delle materie prime utilizzate:

- Solabiol Herbiclean, un bioerbicida a base di acidi grassi (caprilico e caprico) presenti in natura;
- Bio Fire, un bioerbicida a base di estratto di tannini di castagno in soluzione acida;
- Bio Acido Acetico, un bioerbicida a base di acido acetico ottenuto dall'azione di batteri del genere Acetobacter, che, in presenza di aria, ossidano l'etanolo ad acido acetico;
- Shark PF, un bioinsetticida, bioacaricida e bionematocida contenente le spore del fungo entomatogeno Paecilomyces fumosoroseus;
- Neemik TEN, un bioinsetticida, il cui principio attivo, Azadiractina A, è un limonoide estratto dai semi della pianta tropicale Azadirachta indica (albero di Neem);
- Nakar, un bioinsetticida a base di oli vegetali purificati;
- Rapax AS, un insetticida a base del microrganismo *Bacillus thuringiensis* sottospecie Kurstaki;



- Equibasic, un biofungicida a base di estratto della pianta Equisetum arvense (equiseto);
- 3 LOGY, un biofungicida a base di terpeni (eugenolo, geraniolo e timolo) ottenuti da diverse piante;
- Polyversum, un biofungicida a base del microrganismo *Pythium oligandrum*, isolato dal suolo;
- Bionemagold, un bionematocida a base di senape bianca, rafano e brassica juncea;
- Biofumix, un biofumigante a base di senape nera e senape bruna;
- Rucano Mix, un biofumigante a base di semi di rucola e rafano;
- Bioact Prime DC, un bionematocida a base del microrganismo *Paecilomyces lilacinus* 251;
- Sovesci, un bionematocida e biofumigante a base di rafano e avena strigosa.

BIBLIOGRAFIA

- [1] agrofarma.federchimica.it/GliAgrofarmaci/ CosaSonoeaCosaServono.aspx
- [2] Agrofarmaci e prodotti per un'agricoltura sostenibile | Fitogest (imagelinenetwork.com)
- [3] Con i bioagrofarmaci la difesa diventa più sostenibile (edagricole.it)
- [4] Bioagrofarmaci, semiochimici, predatori e parassitoidi possono contribuire su larga scala ad un'agricoltura ecologica?
- [5] Il corriere vinicolo
 - Biostimolatori Bioagrofarmaci
- [6] I bioagrofarmaci: da una nicchia per la produzione biologica a risorsa per il futuro dell'agricoltura
- [7] Bioagrofarmaci e biostimolanti, la regolamentazione e le prospettive (teatronaturale.it)



Think CDMO Think PROCOS







OUR Capability



ABOUT US

PROCOS S.P.A. is a Contract Development and Manufacturing organization (CDMO), specializing in the development, scale-up and production of Active Pharmaceutical Ingredients (APIs), advanced intermediates and related services for the pharmaceutical industry. Located in Cameri, Italy, PROCOS size 155,000 sq. meter of cutting-edge multipurpose plant, fully designed under cGMP compliance, with 560 m3 of reactor capacity. The site fully is audited and approved by the main regulatory authorities including AIFA, FDA and PMDA. PROCOS provides 360° support to Customers, providing the most advanced techniques (like flow chemistry, QbD, Automation....) to ensure successful development and supply of their API from preclinical to commercial through all the phases.







CHIMICA & BIOECONOMIA

http://dx.medra.org/10.17374/CI.2024.106.3.28



Federica Zaccheria CNR - Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche "G. Natta", Milano federica.zaccheria@scitec.cnr.it

DAI RESIDUI AI BIOMATERIALI

La valorizzazione degli scarti come materie prime seconde per la produzione di nuovi materiali è parte della complessa architettura necessaria per la costruzione di un efficace modello di economia circolare. Mettere chimica, biochimica e tecnologie sostenibili al servizio di questa strategia, permette di trovare soluzioni innovative per migliorare l'impatto di filiere produttive e di consumo.

a bioeconomia rappresenta un paradigma economico rivoluzionario ed è il risultato di una complessa interazione di fattori che ne regolano crescita e sviluppo [1]. Da un lato i problemi ambientali, la diminuzione di materie prime fossili e le restrizioni legislative impongono la necessità di un cambiamento; dall'altro gli avanzamenti tecnologici, così come i nuovi andamenti di mercato e le richieste dei consumatori, stimolano la ricerca verso soluzioni innovative e sostenibili.

L'uso di residui e scarti di filiera per la preparazione di materiali e prodotti per l'industria può diventare un importante tassello in uno scenario così complesso. Esiste una vasta gamma di residui di lavorazioni agro-industriali che mettono a disposizione potenziali materie prime seconde da trasformare per via chimica, biochimica o meccanica, consentendo così l'ottimizzazione delle singole filiere e facilitando sistemi virtuosi di simbiosi industriale.

L'Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche "G. Natta" (SCITEC) è uno degli 88 istituti di ricerca del CNR ed afferisce al Dipartimento di Scienze Chimiche e Tecnologie dei Materiali con attività multidisciplinari nei settori delle Scienze della Vita, della Chimica Verde, della Chimica per l'Energia e della Chimica Applicata ai Beni Culturali. Le competenze sviluppate nell'ambito delle trasformazioni a livello molecolare e macromolecolare, così come l'esperienza nel settore dei materiali e della caratterizzazione, hanno favorito la cooperazione di un nutrito gruppo di ricercatori intorno ai temi della valorizzazione degli scarti, al fine di mettere la propria esperienza a sistema all'interno di un gruppo di lavoro mirato alla Chimica Sostenibile [2, 3]. Di seguito intendiamo descrivere solo alcune delle soluzioni che i ricercatori di SCITEC studiano nell'ambito

della valorizzazione di scarti e residui di filiera per l'ottenimento di prodotti, intermedi o materiali. *Materiali lignocellulosici* derivanti da diverse biomasse sono stati utilizzati sia tal quali che come matrici di partenza per la produzione di molecole piattaforma. Nel primo caso residui di diversa origine sono stati sfruttati come rinforzanti o *filler* di materiali polimerici attraverso processi di *melt-blending* e *compression molding* a dare biocompositi. È il caso dell'uso di lignina o di fibre di lana come *filler* di polimeri tradizionali [4, 5], o ancora di fibre di canapa e lignina per compositi con biopolimeri [6-8]. Le competenze maturate nell'uso del processo *or*-



Fig. 1 - I residui di filiera come materie prime seconde



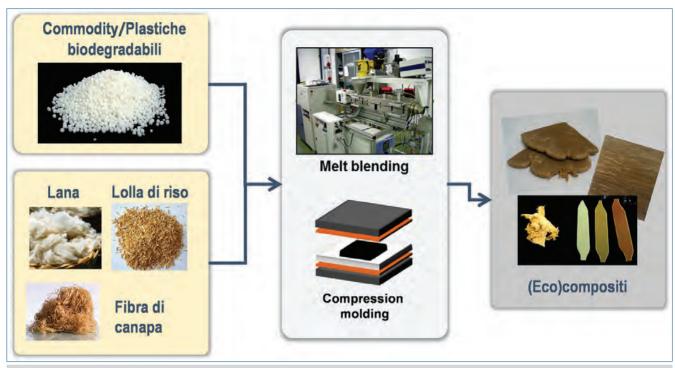


Fig. 2 - Compositi con biomasse di scarto

ganosolv hanno invece consentito di ottimizzare le procedure di decostruzione di biomasse lignocellulosiche di origine diversa partendo dall'esperienza maturata con il canapulo residuo di stigliatura della canapa [9]. Le consolidate conoscenze nelle biotrasformazioni hanno permesso di valorizzare le frazioni cellulosica ed emicellulosica provenienti dal processo organosolv, seguito da una idrolisi enzimatica ottimizzata per massimizzare la resa in zuccheri fermentabili. La fermentazione non sterile mediante Bacillus coagulans degli zuccheri C5 e C6 ottenuti consente di ottenere acido lattico in alta resa (0,90 e 0,84 g/g) ed elevato eccesso enantiomerico (>99%) [10]. La valorizzazione dei carboidrati viene studiata anche attraverso processi chimici catalitici promossi da sistemi supportati a base di metalli non nobili, quali ad esempio il rame. Un esempio in questo senso riguarda la valorizzazione del lattosio, disaccaride costituito da glucosio e galattosio ottenuto per cristallizzazione dal permeato del siero di latte. Quest'ultimo è uno dei più abbondanti residui delle filiere alimentari ed ha un potere inquinante tale da renderlo difficile da conferire nei sistemi municipali e nella rete idrica. Esso ha, infatti, un COD (Chemical Oxygen Demand) di 60-80 g L-1 ed un BOD (Biochemical Oxygen Demand) di 30-50 g L⁻¹, vale a dire due ordini di grandezza superiore ad un tipico effluente di scarico. Un processo in unico stadio di idrolisi e idrogenazione promosso da un sistema di Cu/SiO, consente di ottenere dal lattosio una miscela dei due zuccheri ridotti corrispondenti, sorbitolo e galattitolo [11]. Un processo analogo è stato messo a punto anche per la trasformazione del maltosio, disaccaride costituito da due unità di glucosio e ottenibile per fermentazione dell'amido proveniente da scarti alimentari o di filiera cerealicola. La produzione di zuccheri ridotti è una strada di grande interesse a livello industriale sia nel campo alimentare, che in quello dei polimeri. Il caso del sorbitolo in questo senso è emblematico, essendo il precursore dell'isosorbide, utilizzato come monomero per diversi materiali già presenti sul mercato. Grande attenzione viene rivolta all'uso di oli e grassi come materie prime di partenza. Essi possono essere sia di origine animale, come nel caso degli scarti di macelleria o dell'industria ittica, che di origine vegetale. In quest'ultimo caso le possibilità sono numerose e variano dall'olio derivante dal processo di raffinazione per l'ottenimento del prodotto alimentare, a quello presente in semi o matrici di scarto di filiere agro-industriali (olio di vinacciolo, olio di pula di riso, olio di semi di pomodoro, grassi animali...), oli

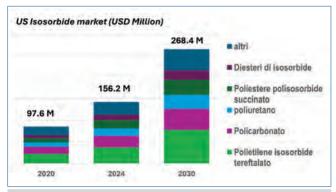


Fig. 3 - Mercato USA di isosorbide (adattato da www.grandviewresearch.com)

non alimentari (olio di ricino) e oli post-consumo (oli o grassi di frittura). Dal punto di vista chimico rappresentano una risorsa multiforme grazie al complesso scheletro carbonioso e alle funzionalità presenti sulle catene degli acidi grassi. Nell'ambito della ricerca svolta presso SCITEC sono stati sviluppati prodotti di interesse per l'industria dei lubrificanti, dei tensioattivi e dei materiali termoindurenti e termoplastici. Nel settore dei lubrificanti la scelta di un catalizzatore solido con caratteristiche specifiche di acidità di Lewis e resistenza all'acqua, consente di ottenere con rese superiori ai sistemi omogeni utilizzati tradizionalmente triesteri di acidi grassi di largo utilizzo sia nel campo cosmetico che nel campo idraulico [12]. I processi di esterificazione promossi da catalizzatori solidi acidi sono alla base anche della preparazione di antiossidanti lipofilizzati [13] e di surfattanti completamente biobased preparati da carboidrati e acidi grassi. Anche le strategie biochimiche consentono di valorizzare le matrici lipidiche, come nel caso dell'idratazione degli acidi grassi insaturi, reazione di grande rilevanza per la preparazione di composti di interesse industriale. Gli acidi grassi recanti un gruppo ossidrile vengono, infatti, largamente usati come materiali di partenza per biopolimeri, lubrificanti, emulsificanti e ingredienti cosmetici e per l'industria delle fragranze [14]. Ancorché presenti in natura, pochi di questi composti sono disponibili in quantità tali da renderli appetibili per usi industriali; la loro preparazione a partire dagli acidi grassi insaturi molto più accessibili è pertanto un importante step nella valorizzazione di oli e grassi.

In seno all'Istituto è stata messa a punto una procedura per la sintesi stereoselettiva dell'acido (R)-10-idrossistearico in scala multigrammo a partire

da acido oleico utilizzando una idratasi ricombinante coadiuvata da un cofattore generato in situ [15]. L'ottimizzazione dei processi di fermentazione è alla base anche della valorizzazione delle trebbie di birra, sottoprodotto della produzione di questa bevanda che è attualmente la più consumata tra quelle alcoliche, con una produzione nel 2022 in Europa di 34 miliardi di litri e conseguente produzione di circa 6,8 milioni di tonnellate di trebbie. Gli studi condotti presso SCITEC hanno portato alla valorizzazione di questi scarti per la produzione microbica di acidi grassi ramificati e acidi grassi polinsaturi, che rappresentano due classi di composti lipidici ad alto valore aggiunto [16].

Nel campo dei materiali è stata preparata una serie di resine a partire da oli vegetali di diversa composizione in termini di insaturazione. I trigliceridi di partenza, trasformati nei loro derivati acrilici, in miscela con diluenti reattivi terpenici utilizzati come comonomeri oppure tal quali, consentono di ottenere materiali termoindurenti altamente reticolati e con ottime proprietà meccaniche e termiche [17]. Le resine ottenute hanno un contenuto di carbonio di origine bio superiore all'80% e non prevedono l'uso dei diluenti fossili organici, quali stirene e divinilbenzene normalmente utilizzati, evitando così sostanze organiche tossiche e volatili. Questo protocollo si è

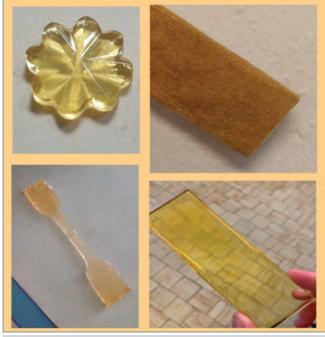


Fig. 4 - Resine termoindurenti da oli vegetali



dimostrato affidabile anche partendo da oli di frittura [18] e nella preparazione di compositi con fibre vegetali quali quelle di canapa.

Nell'ambito dei materiali termoplastici, sono state sviluppate competenze nella preparazione di poliesteri a partire da α, ω -dieni ottenuti da acido oleico e dioli. La procedura studiata consente di ottenere materiali polietilene *like* ad elevato peso molecolare. Interessanti poliesteri sono stati ricavati anche a partire da altri monomeri di origine naturale quali i terpeni, e, in particolare, il limonene ossido, che, per reazione con anidride ftalica, fornisce materiali con elevata temperatura di transizione vetrosa e pesi molecolari fino a 15.000 g/mol.

Anche l'uso di scarti industriali può diventare una risorsa nel campo dei materiali. Lo zolfo proveniente dai processi di desolforazione del greggio viene prodotto in quantità intorno a 70 milioni di tonnellate annue e, sebbene una buona parte venga impiegata per la produzione di acido solforico, pneumatici e fertilizzanti, larghi volumi restano eccedentari e privi di impieghi remunerativi [19, 20]. Una strategia per l'impiego dello zolfo sottoprodotto dalle raffinerie è il suo utilizzo nella preparazione di polimeri attraverso il processo di vulcanizzazione inversa. I polimeri ad elevato contenuto di zolfo (superiore al 50%) possiedono, infatti, interessanti proprietà ottiche, elettriche ed antibatteriche e vedono applicazioni nel settore delle batterie, dei dispositivi ottici e della cattura di metalli. All'interno di SCITEC l'esperienza in questa direzione ha portato alla preparazione di una gamma di materiali che presentano proprietà fisiche e meccaniche diverse a seconda del diene utilizzato come comonomero. In particolare, l'uso di un acceleratore a base di zinco consente di preparare poli(S-dipentene) con contenuto di zolfo superiore al 50% utilizzando nella fase di post-polimerizzazione come crosslinkers dieni biobased quali olio di aglio, diallil disolfuro e mircene. I materiali ottenuti hanno una ottima persistenza di forma e sono in grado di rimuovere ioni ferro da soluzioni acquose [21].

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.S. Wagh, S. Sowjanya et al., Process Safety & Environ. Protection, 2024, 183, 708.
- [2] https://www.scitec.cnr.it/ricerca-it/ chimica-verde
- [3] E. Overturf, N. Ravasio et al., Bioresource

- Technol. Reports, 2020, 11, 100427.
- [4] M. Canetti, F. Bertini, *Comp. Sci. Technol.*, 2007, **67**, 3151.
- [5] L. Conzatti, F. Giunco et al., Comp: Part A, 2014, **61**, 51.
- [6] L. Conzatti, E. Brunengo et al., Polymer, 2018, **146**, 396.
- [7] E. Brunengo, L. Conzatti *et al., J. Mater. Sci.*, 2019, **54**(23),14367.
- [8] F. Bertini, M. Canetti et al., Polym. Degrad. Stab., 2012, 971979.
- [9] S. Gandolfi, G. Ottolina et al., ChemSusChem, 2014, 7, 1991.
- [10] S. Gandolfi, L. Pistone et al., Bioresource Technol., 2015, **191**, 59.
- [11] F. Zaccheria, M. Mariani et al., Green Chem., 2017, **19**, 1904.
- [12] F. Zaccheria, M. Mariani et al., Appl. Catal. B: Environmental, 2016, **181**, 581.
- [13] V. Pappalardo, N. Ravasio et al., Antioxidants, 2023, **12**, 218.
- [14] W. Lu, J.E. Ness et al., J. Am. Chem. Soc., 2010, **132**, 15451.
- [15] S. Serra, D. De Simeis *et al.*, *Catalysts*, 2021, **11(**9), 1051.
- [16] S. Serra, P. D'Arrigo et al., Fermentation, 2023, **9**, 1008.
- [17] F. Bertini, A. Vignali *et al.*, *Polymers*, 2022, **14**, 4185.
- [18] B. Palucci, A. Vignali et al., Macromol. Symp. 2024, in stampa.
- [19] M.J.H. Worthington, R.L. Kucera, J.M. Chalker, *Green Chem.*, 2017, **19**, 2748.
- [20] S. Silvano, C. Francesca Carrozza et al., Macromolecules 2020, **53** (20), 8837.
- [21] S. Silvano, I. Tritto et al., Polymer Chem, 2022, **13**, 2782.

From Residues to Biomaterials

The upcycling of residues as secondary raw sources to produce new materials is part of the complex architecture necessary to build an efficient circular economic model. To put chemistry, biochemistry, and sustainable technologies to the service of this strategy, allows one to find innovative solutions to improve both productive and consumers chains.

CHIMICA & BIOECONOMIA

http://dx.medra.org/10.17374/CI.2024.106.3.32



Claudio Pirovano, Gaetano Distefano, Nella Galotto-Galotto, Patrizia Valsesia, Sara Bettinelli, Gabriele Depta Research & Innovation Department Intercos SpA, Agrate Brianza (MB) claudio.pirovano@intercos.com

L'INNOVAZIONE NELLA COSMETICA SOSTENIBILE

La costante spinta all'innovazione di Intercos si integra con l'evoluzione verso un settore cosmetico più sostenibile, riflettendo l'importanza della scienza nel trovare nuove soluzioni. L'impegno della ricerca per una rivoluzione clean delle formulazioni spazia dallo sviluppo di nuovi ingredienti bio-based alla creazione di materie prime da upcycling, guidando l'azienda verso sostenibilità e circolarità.

a cosmetica rappresenta una componente essenziale della nostra quotidianità, permeando le nostre giornate attraverso routine diversificate dedicate sia alla cura della bellezza che all'igiene personale. Configurandosi come un vero e proprio alleato del benessere individuale, la cosmetica contribuisce in maniera tangibile alla nostra qualità di vita

Essa però non rappresenta solamente la nostra ricerca di benessere, ma costituisce anche un fondamento economico e scientifico di importanza globale. In Italia, l'industria cosmetica si distingue, infatti, per la sua capacità di anticipare e soddisfare le mutevoli esigenze dei consumatori. Caratterizzata da standard elevati di qualità, sicurezza, innovazione e creatività, l'offerta cosmetica del nostro Paese conquista i mercati internazionali, posizionandosi come leader indiscusso nella produzione di make-up, con il 67% del consumo europeo e il 55% a livello mondiale [1]. Tale successo non è solo frutto di abilità imprenditoriali, ma anche di un costante investimento in ricerca e sviluppo, che testimonia il ruolo fondamentale della scienza in questo settore.

Intercos rappresenta il principale operatore business to business nazionale e uno dei principali operatori a livello globale nella creazione, produzione e commercializzazione di prodotti cosmetici (make-up, skincare, hair&body care), destinati ai principali marchi nazionali e internazionali, ai marchi emergenti ed ai retailer attivi nel mercato del beauty.

L'attività di ricerca e innovazione rappresenta un elemento imprescindibile per il modello di *business* di Intercos. È grazie a questa intensa ricerca, sia nella selezione di materie prime commerciali che nell'ideazione di materie prime *in-house*, nella formulazione dei prodotti e nello sviluppo di nuove tecnologie e *packaging*, che l'azienda riesce a migliorare ed ampliare il proprio portafoglio prodotti e a rendere più efficiente l'intero processo produttivo, definendo il suo ruolo di partner strategico e *full outsourcer*.

In questi ultimi anni, in tutti i campi scientifici, l'innovazione è sempre più interconnessa con il concetto di sostenibilità, a causa dell'urgenza di trovare soluzioni rapide e percorribili per ridefinire i paradigmi dello sviluppo umano. Nell'industria cosmetica, questo impegno globale, unito alla maggiore consapevolezza ambientale dei consumatori, ha trasformato la sostenibilità in un trend dominante, in grado di influenzare le aziende del mondo della bellezza a riorientare la loro produzione, rivolgendo la loro attenzione verso la protezione dell'ambiente e del clima [2].

La rivoluzione *clean* nel mondo dei cosmetici deve affrontare una realtà complessa, caratterizzata da una vasta gamma di tipologie di prodotto, contenenti a loro volta ingredienti sia chimici che naturali, ognuno con origini e processi di produzione estremamente diversificati. Inoltre, un elemento imprescindibile per i prodotti di questo settore che non può essere trascurato, riguarda la sicurezza della salute umana e il rispetto delle varie legislazioni cosmetiche.



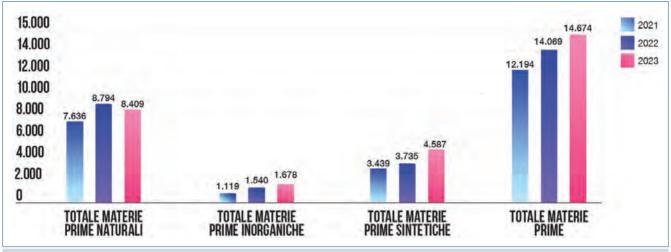


Fig. 1 - Materie prime utilizzate (ton)

Negli ultimi anni, l'azienda ha intrapreso un percorso di sostenibilità finalizzato allo sviluppo di nuove formule, con l'obiettivo di lanciare linee di prodotti sostenibili. Questo percorso si basa su tre pilastri fondamentali:

- "Good for you": si concentra sull'utilizzo di una specifica lista di ingredienti che esclude sostanze controverse, promuovendo la filosofia del "less is more" e aumentando la fiducia e la trasparenza verso il consumatore finale;
- "Good for life": focalizzato all'impegno a rispettare i diritti umani nell'acquisto di materie prime da fornitori certificati (ad esempio Roundtable on Sustainable Palm Oil (RSPO) [3] e la Responsible Mica Initiative (RMI) [4]), o che siano 100% vegan e cruelty-free [5] per il rispetto degli animali;
- "Good for the planet": mirato ad innovare riducendo l'impronta di carbonio dei prodotti, promuovendo l'uso di ingredienti bio-based o sottoprodotti della filiera alimentare, limitando il consumo di acqua e selezionando materiali per il packaging che siano acquistati localmente, alternativi, biodegradabili, riciclati e/o riciclabili.

La selezione delle materie prime in entrata e il controllo delle filiere risulta quindi uno dei lavori più rilevanti nel percorso verso la sostenibilità, rispetto all'enorme paniere di materie prime che il mercato offre e rispetto ai requisiti di qualità, sicurezza e trasparenza richiesti.

Nel 2023, Intercos ha acquistato 14.674 ton di materie prime, principalmente naturali, come esteri, emulsionanti, attivi e alcoli grassi, che costituiscono il 57% del totale, seguite da materie prime sintetiche al 31% come siliconi, solventi, polimeri e cere sintetiche, e materie prime inorganiche all'11% come perle, coloranti inorganici e filtri solari (Fig. 1).

Nel panorama più ampio dell'industria cosmetica, si osserva una crescente adozione, da parte delle aziende chimiche e produttrici di materie prime, di approcci orientati alla bioeconomia circolare alla chimica verde e alla biotecnologia sostenibile, con, al contempo, numerose nuove realtà e start-up che emergono con soluzioni innovative [6]. Questo fenomeno apre opportunità diverse per la creazione di filiere innovative e all'avanguardia, delineando la nuova frontiera della cosmetica sostenibile.

In questo contesto, Intercos pone al centro della propria innovazione di prodotto la creazione di materie prime in-house, una scelta strategica per mantenere un livello elevato di innovazione e presentare ai propri clienti una proposta unica e distintiva. Lo sviluppo delle nuove materie prime è condotto dal gruppo di ricercatori del lab IRM (Intercos Raw Materials), il quale si concentra sullo sviluppo di nuovi materiali, specialmente nel campo dei polimeri e della modifica superficiale delle polveri cosmetiche. Questo lavoro di ricerca, strettamente integrato con la formulazione avanzata di nuovi prodotti cosmetici, si distingue anche per l'attenzione costante rivolta all'innovazione dei materiali in altri settori, facilitando lo sviluppo di approcci di innovazione più avanzati attraverso la pratica dell'open innovation e la promozione del-

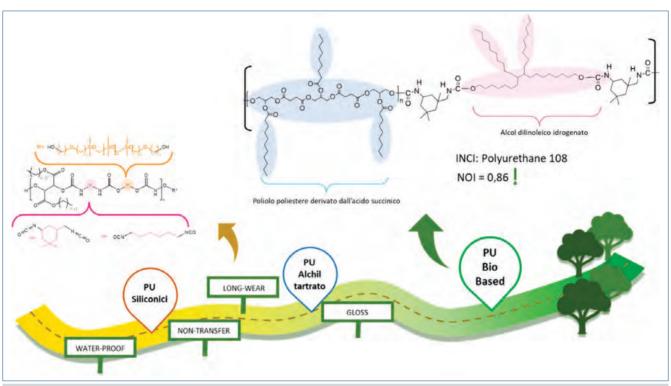


Fig. 2 - Redesign dei filmogeni verso il bio-based [10-13, 15]

la simbiosi industriale, principi che costituiscono i pilastri dei modelli di circolarità e di bioeconomia. In aggiunta, dal 2021 Intercos ha stretto un accordo quinquennale con l'Università degli Studi di Milano-Bicocca per condurre ricerca scientifica su materiali e tecnologie innovative e sostenibili, istituendo un laboratorio condiviso denominato "Joint Lab" presso la sede universitaria [7].

I temi centrali dell'innovazione nei nuovi ingredienti cosmetici sono quindi principalmente spinti dalla sfidante necessità di sviluppare soluzioni sostenibili, con un impatto ambientale, sulla salute umana e sociale ridotto, mantenendo o addirittura migliorando le prestazioni dei prodotti cosmetici.

Negli ultimi anni, il laboratorio IRM ha concentrato i suoi sforzi principalmente sulla ricerca di alternative sostenibili alle materie prime di origine fossile o ai materiali ad alto impatto energetico o inquinanti. Questo approccio è dettato dalle tendenze dell'opinione pubblica sugli ingredienti controversi e precorre l'attuazione delle misure legislative. Un esempio significativo è il caso delle microplastiche, in cui Intercos ha anticipato l'iter legislativo proponendo da diversi anni materie prime alternative [8] per formulazioni senza microplastiche ai suoi clien-

ti di prestigio, ben prima dell'entrata in vigore della relativa legge alla fine del 2023 [9].

Il laboratorio sta estendendo, inoltre, il proprio impegno al campo dello sviluppo di materie prime tramite *upcycling*, ponendo un'attenzione particolare sulla promozione di modelli virtuosi di economia circolare.

Di seguito saranno presentati brevemente due esempi rappresentativi che illustrano l'approccio multidisciplinare necessario per sviluppare materie prime cosmetiche innovative: il primo riguarda uno dei passi iniziali nel percorso di *redesign* dei materiali polimerici verso il *bio-based*, mentre il secondo esempio riguarda lo sviluppo di una materia prima tramite *upcycling*.

Uno dei cantieri aperti da qualche anno è la ricerca di soluzioni sostenibili ed efficaci per il make-up a lunga durata, tramite lo studio dei materiali bio-based, al fine di sostituire i film-former di origine fossile. Basandosi sulle esperienze di ricerca precedenti [10-13] che hanno portato allo sviluppo di poliuretani a base di alchil tartrato con eccellenti capacità filmogene con notevoli proprietà no-transfer e long-lasting, la ricerca si è focalizzata sulla formulazione di nuovi polimeri poliuretanici bio-ba-



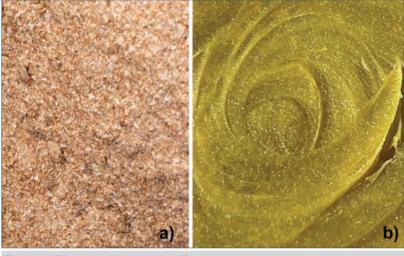


Fig. 3 - a) Silverskin; b) burro di caffè

sed con elevato indice di naturalità NOI (come indicato dalla norma ISO 16128-1:2016 [14]), derivati da polioli naturali selezionati. In particolare, la scelta è caduta su monomeri come l'acido succinico, proveniente dalla fermentazione di biomasse, e l'acido azelaico, derivato dalla trasformazione di olio di semi di girasole alto oleico europeo, per la creazione di dioli di origine completamente vegetale con funzionalità e ramificazioni alifatiche simili a quelle della controparte fossile [15].

Il processo di riprogettazione della sintesi ha compreso, quindi, l'ottimizzazione della composizione del polimero, del peso molecolare e di altri parametri per creare una struttura tipo *comb-like* per ottenere le proprietà filmogene desiderate, come adesione, flessibilità e resistenza all'acqua (Fig. 2).

Questo lavoro costituisce la base di un percorso nel campo dei filmogeni, dove sono in corso importanti sviluppi basati sull'upcycling di materiali di scarto dell'industria agroalimentare.

Un altro esempio di questa filosofia che incarna a pieno il modello di economia circolare "da rifiuto a risorsa" è rappresentato dal burro di caffè, materiale derivato dall'estratto lipidico della silverskin del caffè attraverso un processo di estrazione con CO₂ supercritica. La

silverskin, il sottile tegumento che avvolge interamente il chicco, costituisce il principale sottoprodotto della torrefazione. L'idea di utilizzare questa materia prima in cosmetica è nata nel 2018, con la partecipazione di Intercos come partner industriale al progetto "CirCo" [16], finanziato da Fondazione Cariplo e Innovhub. Il progetto ha coinvolto l'Istituto SCITEC del CNR, ESP di Unimi, l'EURAC e Favini. Durante lo sviluppo del progetto, la frazione lipidica della silverskin estratta ha mostrato grande potenzialità nei cosmetici, grazie alle sue proprietà emollienti, filmanti e benefiche per la pelle [17] (Fig. 3).

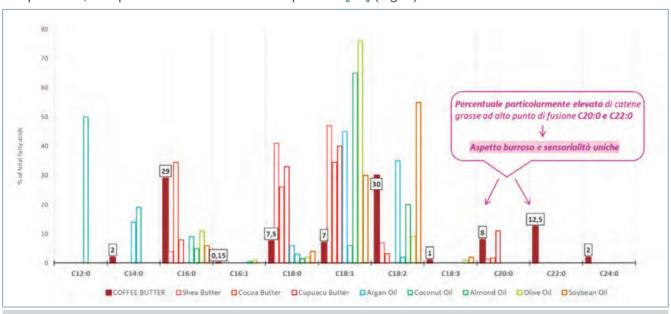


Fig. 4 - La particolare composizione degli acidi grassi del burro di caffè

Il burro di caffè si distingue dagli oli e burri vegetali comuni per la sua composizione di acidi grassi, con una percentuale insolitamente elevata di lunghe catene grasse C20:0 e C22:0 (Fig. 4), che conferiscono al burro un aspetto semisolido e la capacità di formare un microfilm sulla pelle. L'analisi del comportamento termico e della trasformazione di fase del burro di caffè ha permesso di comprendere meglio le sue caratteristiche sensoriali e facilitare la sua integrazione nelle formulazioni cosmetiche. Esso si rivela particolarmente efficace come burro emolliente e legante per polveri e la presenza di insaponificabili tipici del caffè, come kaveolo e cafestolo, contribuisce alla sua funzione biologica come antiossidante.

Il suo sviluppo industriale è stato reso possibile grazie alla collaborazione basata sull'open innovation con Illycaffè, rinomato produttore di caffè a livello mondiale, e Amarey, un'azienda biotech legata al marchio Illycaffè, impegnata nella promozione dell'economia circolare del caffè per la cosmetica e la cura personale. Durante il Cosmoprof 2024, la principale fiera cosmetica a livello mondiale, sono state presentate polveri viso contenenti il burro di caffè e, contestualmente, è stata resa pubblica la partnership tra le tre realtà [18]. Questo rappresenta un notevole risultato nell'ambito dell'innovazione e della sostenibilità, evidenziando la capacità di creare partnership efficaci e di successo per promuovere l'adozione di pratiche circolari e sostenibili nell'industria cosmetica. In conclusione, l'innovazione, come dimostrato dall'azione di Intercos, assume un ruolo cruciale nel promuovere maggiore sostenibilità e circolarità nel settore cosmetico. Grazie alla ricerca e allo sviluppo di nuove soluzioni, alla collaborazione con partner industriali e accademici e all'adozione di approcci come l'upcycling, le aziende stanno concretamente perseguendo obiettivi di sostenibilità ambientale, sociale ed economica. Tuttavia, c'è ancora molto da fare per generare un impatto significativo e queste iniziative rappresentano solo il primo passo verso un cambiamento più profondo. È necessario un impegno collettivo e una visione a lungo termine che consideri l'intero ciclo di vita dei prodotti per creare un futuro realmente sostenibile e rispettoso dell'ambiente nel settore cosmetico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] www.cosmeticaitalia.it/conoscerelindustria-cosmetica/La-cosmeticaitaliana/
- [2] F. Faraon, V. Abbondandolo et al., Cosmetic Technology, 2020, 5.
- [3] https://rspo.org/
- [4] https://responsible-mica-initiative.com/
- [5] https://crueltyfreeinternational.org/
- [6] M. Henry, J. Kirchherr et al., Journal of Industrial Ecology, 2024, 28, 320.
- [7] https://www.unimib.it/comunicati/nascejoint-lab-bicocca-intercos-competenzaaccademica-ed-esperienza-industrialeuniscono-forze
- [8] G. Distefano, C. Pirovano *et al.*, 33rd IFSCC Congress, Barcelona, Spain, 2023.
- [9] Regulation (EU) 2023/2055
- [10] G. Maio, P. Rando, US2005238611A1.
- [11] S. Morlacchi, A. Salanti, WO2010049480A2
- [12] G. Distefano, C. Pirovano *et al.*, 23rd IFSCC Conference, Zurich, Switzerland, 2015.
- [13] N. Galotto Galotto, C. Pirovano *et al.*, 25th IFSCC Conference, Milan, Italy, 2019.
- [14] ISO 16128-1:2016
- [15] G. Distefano, N. Galotto Galotto et al., 32rd IFSCC Congress, London, UK, 2022.
- [16] https://www.youtube.com/channel/UC-JRES9eER2qqi6_RKAhytw
- [17] C. Pirovano, F. Saligari *et al.*, 25th IFSCC Conference, Milan, Italy, 2019.
- [18] https://www.ilsole24ore.com/art/ partnership-intercos-amarey-e-illycaffeinnovazione-ed-economia-circolare-AFe1uw6C

Innovation in Sustainable Cosmetics

The constant drive for innovation at Intercos integrates with the evolution towards a more sustainable cosmetics sector, reflecting the importance of science in finding new solutions. The commitment of research towards the clean revolution of formulations ranges from developing new bio-based ingredients to creating raw materials through upcycling, guiding the company towards sustainability and circularity.

Transforming Basic Research into Real Innovation

Enabling extraordinary properties in materials at SAES





State-of-the-art characterization instruments



44 patent families



More than 30 advanced preparation tools



20 highly competent scientists and technicians



SHAPING FUTURE PROOF MATERIALS

Sponsor at "SCI2024 – XXVIII National Congress"





Susanna Paleari IRCrES-CNR, Milano susanna.paleari@ircres.cnr.it

LA BIOECONOMIA NEL GREEN DEAL EUROPEO

Il Green Deal Europeo, che si configura come una strategia di crescita diretta a conseguire la neutralità climatica nell'Unione Europea, offre nuove opportunità per lo sviluppo di una bioeconomia innovativa e circolare. La necessità di garantire, al contempo, un'adeguata protezione della biodiversità costituisce una delle principali sfide rilevanti.

el 2012 la Commissione Europea (CE) ha adottato una strategia [1], poi aggiornata nel 2018, che individua le linee di sviluppo della bioeconomia ed elabora un piano d'azione mirato alla loro attuazione. Su questo quadro è intervenuto il Green Deal Europeo (GDE), che si configura come una strategia di crescita, volta a trasformare l'Unione Europea (UE) in un'economia competitiva, efficiente nell'uso delle risorse e neutrale, entro il 2050, per quanto concerne l'emissione di gas ad effetto serra. Le priorità del GDE comprendono, dunque, la neutralità climatica, la protezione della biodiversità e la realizzazione di un modello di economia circolare. Sulla base del GDE, negli ultimi quattro anni, sono stati pubblicati più di trenta documenti program-

matici in tutte le aree di policy ambientale, che stabiliscono degli obiettivi specifici, insieme alle relative misure di implementazione, con ricadute rilevanti sull'intero sistema socio-economico (le strategie più interessanti per la bioeconomia sono riportate nella Fig. 1). Tale framework sta portando, da un lato, ad una radicale revisione del diritto ambientale comunitario (alla fine del 2023, quasi trenta erano le proposte legislative già adottate ed una cinquantina quelle in corso di adozione) e, dall'altro, alla mobilitazione di ingenti risorse finanziare a supporto della transizione verde (il 30% del bilancio UE 2021-2027, pari a poco meno di 600 miliardi di euro, è destinato alla realizzazione di progetti per il clima e l'ambiente).

Nel complesso, il pacchetto strategico che fa capo al GDE delinea nuove opportunità di sviluppo e nuove sfide per la bioeconomia, che verranno esaminate in sintesi nel prosieguo di questo articolo^a. Partendo dai settori primari, all'agricoltura, così come alla pesca e all'acquacoltura, viene assegnato un ruolo fondamentale nella configurazione di sistemi alimentari sostenibili, che siano in grado di garantire la sicurezza dell'approvvigionamento e l'accessibilità economica degli alimenti. A tali sistemi doveva essere dedicata una specifica proposta legislativa che però non è ancora stata presentata.

In ambito agricolo, l'aspirazione ad



Fig. 1 - Documenti strategici del 'pacchetto GDE' maggiormente rilevanti per la bioeconomia. 'COM' significa Comunicazione della Commissione europea e 'PA' Piano d'Azione. Fonte: elaborazione propria

^aPoiché il framework strategico e le proposte legislative facenti capo al Green Deal sono in continua evoluzione, ricordiamo che il presente articolo è aggiornato a fine 2023.



una maggiore sostenibilità trova riscontro nell'impegno a ridurre la dipendenza da pesticidi, antimicrobici e fertilizzanti, che va di pari passo con il potenziamento dell'agricoltura biologica (l'UE punta a destinare, entro il 2030, il 25% del terreno agricolo europeo all'agricoltura biologica). All'obiettivo di limitare l'uso dei pesticidi e di incrementare la capacità di adattamento ai cambiamenti climatici risponde, tra l'altro, l'iniziativa legislativa che 'ammorbidisce' le norme sull'immissione sul mercato delle piante prodotte con alcune nuove tecniche genomiche (non applicabili in agricoltura biologica) e degli alimenti, mangimi ed altri prodotti da esse derivati [2]. Largo spazio viene riconosciuto a pesca, acquacoltura e coltivazione delle alghe in quanto, offrendo delle fonti alternative di cibo e mangimi, possono contribuire ad alleviare la pressione esercitata sul clima e sulle risorse naturali dalla produzione agricola/allevamento. Secondo la CE, ad esempio, la domanda europea di alghe marine potrebbe passare dalle 270.000 tonnellate del 2019 a ben 8 milioni di tonnellate nel 2030 (per un valore pari a 9 miliardi di euro) (Fig. 2). Gli ambiti principali di impiego delle alghe riguarderebbero i mangimi, gli alimenti e i biostimolanti vegetali [3]. Lo sviluppo di queste attività economiche deve avvenire all'insegna della sostenibilità come testimoniato, ad esempio, dalla proposta di incrementare l'efficienza energetica di tecniche/attrezzi da pesca e di eliminare gradualmente la pesca a strascico entro il 2030 in tutte le aree marine protette.

In materia di clima ed energia, il sequestro di carbonio dall'atmosfera da parte di agricoltori/silvicoltori (carbon farming), che potrà essere certificato su base volontaria [4], viene proposto come un nuovo modello di business verde. A questa certificazione si lega quella riguardante la salute del suolo, anch'essa in fase di adozione [5]. Altre opportunità si aprono sul fronte della produzione delle energie rinnovabili, ad esempio, tramite l'agri-voltaico e la valorizzazione dei residui organici non riciclabili ai fini della generazione di bioenergia (per la quale si veda oltre).

Venendo a considerare i settori economici ed industriali secondari, si segnala, anzitutto una marcata tendenza, di carattere trasversale, alla promozione dell'eco-design. È in corso la revisione della Direttiva sulla progettazione eco-compatibile dei prodotti connessi all'energia [6], il cui ambito di applicazione verrà esteso a nuove categorie di prodotti, quali abbigliamento e mobili. Misure a supporto dell'eco-design si ritrovano anche all'interno delle proposte di revisione di altre legislazioni, quali quelle concernenti i materiali da costruzione e quelle che regolamentano determinati flussi di rifiuti ed i relativi prodotti (come gli imballaggi). Anche la strategia dell'UE sulle sostanze chimiche disegna una nuova gerarchia in materia di gestione delle sostanze chimiche, fondata sull'innovazione finalizzata a sviluppare sostanze chimiche (comprese quelle di origine biologica) sicure e sostenibili fin dalla progettazione.

Per quanto concerne specifici bioprodotti/biomateriali e la bioenergia, alcune delle aree di intervento più interessanti del GDE comprendono quanto seque:

Domanda europea di alghe e di prodotti a base di alghe La domanda di alghe marine L'UE è uno dei principali nell'UE potrebbe raggiungere i importatori mondiali 9 miliardi di EUR nel 2030 di prodotti a base di alghe marine: 554 milioni di EUR nel 2016 (aumento ≙3 000 % nello scenario migliore) Popolazione in crescita Il mercato della clorella crescerà a livello mondiale ad un tasso annuale del 6,4 % fino al 2025 75 milioni di vegani e vegetariani in Europa Il mercato della spirulina crescerà ad un tasso annuale dell'8,7 % Popolazione sempre più anziana fino al 2025 e consumatori sempre più attenti alla salute Fig. 2 - Domanda europea di alghe e di prodotti a base di alghe. Fonte: CE, 2022 [3]

- imballaggi: la nuova proposta di Regolamento della CE [7], attualmente in discussione, introduce un set articolato di misure che riguardano anche i biomateriali, quali l'obbligo di rendere tutti gli imballaggi riciclabili entro il 2030; il requisito di compostabilità per taluni imballaggi (adesivi di frutta e verdura, cialde da caffè, borse di plastica in materiale ultraleggero); i target di riuso/riempimento per varie tipologie di imballaggi; nuovi e più elevati target di riciclo per ciascun materiale da imballaggio;



CHIMICA & BIOECONOMIA

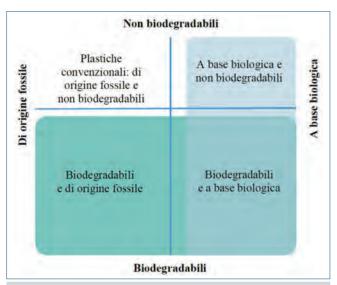


Fig. 3 - Alternative alle plastiche convenzionali. Fonte: CE, 2022 [8]

- bioplastica, plastica biodegradabile e compostabile: a queste tipologie di plastica (definite in Fig. 3), che per il momento non usufruiscono di alcun regime normativo di favore a livello europeo, la CE ha dedicato una sua recente comunicazione [8]. In tale contesto, è stata sottolineata l'importanza dei rifiuti/sottoprodotti organici: 1) quale fonte di carbonio rinnovabile utilizzabile dal settore chimico per la produzione di materiali plastici; 2) come alternativa alla biomassa primaria per la realizzazione di prodotti in bioplastica, soprattutto se connotati da un ciclo di vita breve. È stato, tuttavia, evidenziato che solo i prodotti in bioplastica con un ciclo di vita lungo che non sono inceneriti quando diventano rifiuti possono avere effetti positivi sullo stoccaggio di carbonio. La compostabilità diviene, in questo senso, essenziale e, secondo la CE, si rivela vantaggiosa per l'ambiente con riferimento a determinate applicazioni (quali quelle per cui è stato proposto l'obbligo di compostabilità nel processo di revisione della legislazione sugli imballaggi sopra richiamato), da individuarsi caso per caso;
- -rifiuti tessili: sebbene il consumo di prodotti tessili nell'UE rappresenti in media il quarto maggiore impatto negativo sull'ambiente e sui cambiamenti climatici, l'unico obbligo comunitario specifico per i rifiuti tessili consiste nell'attuarne la raccolta differenziata entro il 1° gennaio 2025. La CE ha, tuttavia, proposto di rendere i produttori respon-

- sabili, sotto il profilo finanziario, della gestione dei rifiuti che si originano dai loro prodotti. Inoltre, la strategia per prodotti tessili sostenibili e circolari ha configurato delle misure finalizzate a supportare la bioinnovazione, con l'intento di sviluppare nuovi tipi di fibre tessili e di ridurre la dipendenza dell'industria dai combustibili fossili;
- ristrutturazione degli edifici: l'UE mira a ristrutturare 35 milioni di unità immobiliari entro il 2030, in modo da abbattere le relative emissioni di gas serra del 60%. Una parte considerevole del fabbisogno di investimenti per l'attuazione degli obiettivi del GDE nei settori clima-energia (in tutto 390 miliardi di euro all'anno tra il 2021 ed il 2030) [9] è legato all'efficientamento energetico degli edifici. In linea con i principi di sostenibilità e circolarità, vengono promossi in questo contesto l'integrazione di infrastrutture verdi negli edifici rinnovati e l'uso di biomateriali/legno di origine sostenibile, in grado di immagazzinare il carbonio;
- -bioenergia: la quota delle rinnovabili dovrà salire al 42,5% entro il 2030 (Fig. 4). Per il biometano, l'UE ambisce a raggiungere una produzione annua di 35 miliardi di metri cubi entro il 2030 [10], mentre è stato fissato un target complessivo vincolante del 5,5% entro il 2030 per i biocarburanti avanzati per i trasporti (derivati da biomasse non alimentari) e i carburanti rinnovabili di origine non biologica [11]. Inoltre, le 'tecnologie del biogas/biometano sostenibile' sono indicate dall'iniziativa legislativa del 'Net-Zero Industry Act' [12] come una delle tecnologie strategiche per le quali l'UE si propone di conseguire un'autonomia produttiva pari almeno al 40% entro il 2030 e che potranno costituire l'oggetto di progetti prioritari.



Fig. 4 - L'UE mira ad incrementare la produzione di biometano





L'impiego della biomassa forestale per la produzione di bioenergia dovrà, invece, sottostare al principio dell'utilizzo a cascata che dà priorità, ove possibile, all'uso materiale di biomassa rispetto a quello a fini energetici.

In conclusione, il GDE configura una vasta gamma di nuove opportunità di sviluppo ed innovazione per la bioeconomia in diversi ambiti economici. Il fatto che tali opportunità emergano da un quadro strategico articolato, anziché da una strategia unitaria (quali quelle adottate in precedenza), se da un lato lascia un po' disorientati e rende talora più difficile evidenziare le sinergie esistenti tra i vari settori, dall'altro conferma la centralità della bioeconomia nella realizzazione di molteplici ambizioni ambientali. Emergono, tuttavia, anche alcune criticità che richiedono misure di gestione tempestive ed adeguate. Occorre, in particolare, ricordare che bioprodotti/biomateriali, sebbene spesso più rispettosi del clima (se paragonati alle alternative disponibili) e più facilmente riciclabili/compostabili. quando derivati da risorse vergini, possono generare degli impatti negativi su biodiversità ed ecosistemi. Per questa ragione, in un'ottica di economica circolare, ed anche nell'interesse della stessa bioeconomia, è necessario che essi rappresentino sempre più l'esito del processo di valorizzazione di rifiuti, residui e sottoprodotti di natura organica, dando precedenza al recupero materiale rispetto al recupero energetico.

BIBLIOGRAFIA

- [1] CE, L'innovazione per una crescita sostenibile: una bioeconomia per l'Europa, 2012, COM(2012)60 finale.
- [2] CE, Proposta di Regolamento del Parlamento europeo e del Consiglio relativo alle piante ottenute mediante alcune nuove tecniche genomiche, nonché agli alimenti e ai mangimi da esse derivati, e che modifica il Regolamento (UE) 2017/625, 2023, COM(2023)411 finale.
- [3] CE, Verso un settore delle alghe forte e sostenibile nell'UE, 2022, COM(2022)592 finale.
- [4] CE, Proposta di Regolamento del Parlamento europeo e del Consiglio che istituisce un quadro di certificazione dell'Unione per gli assorbimenti di carbonio, 2022,

- COM(2022)672 finale.
- [5] CE, Proposta di Direttiva del Parlamento europeo e del Consiglio sul monitoraggio del suolo e la resilienza, 2023, COM(2023)416 finale.
- [6] CE, Proposta di Regolamento del Parlamento europeo e del Consiglio che stabilisce il quadro per l'elaborazione delle specifiche di progettazione ecocompatibile dei prodotti sostenibili e abroga la Direttiva 2009/125/CE, 2022, COM(2022)142 finale.
- [7] CE, Proposta di Regolamento del Parlamento europeo e del Consiglio sugli imballaggi e i rifiuti di imballaggio, che modifica il Regolamento (UE) 2019/1020 e la Direttiva (UE) 2019/904 e che abroga la Direttiva 94/62/CE, 2022, COM(2022)667 finale.
- [8] CE, Quadro strategico dell'UE sulle plastiche a base biologica, biodegradabili e compostabili, 2022, COM(2022)682 finale.
- [9] CE, Piano REPowerEU, 2022, COM(2022)230 finale.
- [10] UE, Direttiva (UE) 2023/2413 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 18 ottobre 2023, che modifica la Direttiva (UE) 2018/2001, il Regolamento (UE) 2018/1999 e la Direttiva n. 98/70/CE per quanto riguarda la promozione dell'energia da fonti rinnovabili e che abroga la Direttiva (UE) 2015/652 del Consiglio, GU L, 2023/2413, 31.10.2023.
- [11] CE, Proposta di Regolamento del Parlamento europeo e del Consiglio che istituisce un quadro di misure per rafforzare l'ecosistema europeo di produzione di prodotti delle tecnologie a zero emissioni nette, 2023, COM(2023)161 finale.
- [12] Net-Zero Industry Act European Commission (europa.eu)

Bioeconomy within the European Green Deal

The European Green Deal, which is a growth strategy to transform the EU into a climate neutral economy, provides new opportunities for developing a more innovative and circular bioeconomy. The need to ensure the protection/restoration of biodiversity represents the main interlinked challenge.

CHIMICA & BIOECONOMIA

http://dx.medra.org/10.17374/CI.2024.106.3.42

Giorgio Lesage, Andrea Marenghi, Irma Nedi Mondo SpA, Alba (CN) glesage@mondoita.com

DA RIFIUTI A RISORSE: **NUOVE SOLUZIONI, IN ECODESIGN, PER LA SOSTENIBILITÀ NELLE PAVIMENTAZIONI SPORTIVE**

Sempre più l'attenzione industriale e accademica si sta focalizzando su tecniche di "ecodesign" per evitare l'utilizzo di materiali fossili, specie se di carico ambientale oneroso; di pari passo, in economia, si discute di circolarità all'uso delle sostanze. Esempi virtuosi sono quelli di cariche minerali per materiali polimerici provenienti da altre industrie o, in generale, l'uso di scarti o sottoprodotti non immediatamente utilizzabili altrove in luogo di materie prime vergini.



Fig. 1 - Esempio (dettaglio) di un pavimento sportivo in gomma (pista atletica) realizzato da Mondo

Jazienda Mondo nasce ad Alba nel 1948 come produttrice di palloni per il gioco del pallone elastico (noto anche come "pallapugno", esercizio sportivo immortalato in alcune pagine di celebri scrittori langaroli): oggi Mondo è un gruppo internazionale con stabilimenti produttivi in Italia, Spagna e Lussemburgo, oltre a filiali commerciali in Europa, Nord America e Asia. Con tre unità di business, Mondo Sport & Flooring, Artigo e Mondo Toys, il Gruppo è leader nei rispettivi settori di

pavimentazioni e attrezzature sportive, pavimentazioni commerciali, palloni e giocattoli. In più di settant'anni di appassionato lavoro migliaia di atleti hanno gareggiato sulle piste e sui pavimenti sportivi Mondo raggiungendo risultati eccezionali, infrangendo record mondiali e superando i propri limiti. Mondo progetta, produce e fornisce soluzioni sportive sicure e sostenibili sia per gli atleti che le utilizzano quotidianamente sia per l'ambiente in cui vengono installate. L'impegno di Mondo nel



ridurre l'impronta ambientale ("carbon footprint") dei propri prodotti inizia dal modo in cui vengono progettati e continua nel modo in cui vengono selezionate le materie prime, le fonti energetiche che alimentano gli impianti, fino al modo in cui i pavimenti vengono smaltiti o riciclati, con un'attenzione costante al concetto di circolarità nell'impiego delle risorse.

Questa filosofia ha ispirato una nuova generazione di pavimenti resilienti altamente ecosostenibili dal punto di vista ambientale, realizzati con un nuovo approccio progettuale (denominato bioinspired) fondato sul trasferimento delle conoscenze e dei principi biologici presenti in natura (Fig. 1). Nelle pavimentazioni resilienti si utilizza il carbonato di calcio come carica al fine di aumentarne la densità, la stabilità dimensionale e la resistenza al fuoco: tuttavia, tale materiale non è rinnovabile e proviene da fonti minerarie/fossili. Gli studi su un'alternativa sostenibile al carbonato di calcio hanno condotto il gruppo di Ricerca e Sviluppo di Mondo a valutare la fattibilità tecnica e commerciale dell'utilizzo del carbonato di calcio di origine marina come "filler biogenico", ricavato con opportuni trattamenti da gusci di molluschi bivalvi, pertanto proveniente da biomassa rapidamente rinnovabile. Da sottolineare che, ad oggi, questi gusci di molluschi bivalvi risultano scarti dell'industria dei frutti di mare (7 milioni di t/anno) destinati, purtroppo, al conferimento in discarica, un iter che, oltre al costo, risulta inutile se non dannoso per l'ambiente, rappresentando, comunque, uno spreco di biomateriali potenzialmente riutilizzabili.

Le conchiglie dei molluschi bivalvi risultano formate in massima parte da carbonato di calcio (90-95%), oltre che da fosfato di calcio (idrossiapatite) e da un'altra sostanza proteica, la conchiolina. Quest'ultima è causa di cattivo odore, per cui le conchiglie devono essere sottoposte a trattamenti specifici prima di essere micronizzate ed aggiunte alle mescole di elastomero che andranno a costituire superfici resilienti per lo sport.

Il lavoro di sviluppo effettuato da Mondo è stato quello, prima di tutto, di studiare la fattibilità dell'applicazione, per verificare le opportune condizioni e i trattamenti a cui sottoporre tale materiale affinché potesse essere utilizzato come riempitivo nelle mescole per pavimentazioni sportive e civili con uguali proprietà rispetto al carbonato "minerario", senza comprometterne le proprietà finali. Successivamente si è operato per creare una filiera tale da avere una linea di lavorazione in grado di soddisfare i quantitativi legati alle richieste di una produzione industriale.

Il crescente interesse per soluzioni sostenibili nel settore delle pavimentazioni ha portato all'adozione del carbonato biogenico come alternativa ecologica e innovativa. Questo materiale non solo offre vantaggi ambientali, come il sequestro della CO₂ atmosferica, ma anche opportunità per lo sviluppo di una nuova filiera industriale e la valorizzazione di una "materia prima seconda".

Riconoscere il carbonato biogenico da quello minerario

Il carbonato biogenico e quello minerario possono sembrare simili, tuttavia presentano differenze fondamentali, conseguenza intrinseca della loro origine e composizione, legate a vari elementi, quali:

- il carbonato biogenico è sintetizzato da organismi viventi, come coralli, molluschi e alghe, attraverso processi biologici che avvengono in mare a pressioni maggiori rispetto a quella atmosferica;
- nel carbonato biogenico è presente in misura del 4-6% la conchiolina, costituita da un insieme di proteine secrete dal mollusco stesso. Queste proteine, insieme ad altre macromolecole, formano una matrice che costituisce l'ambiente in cui nucleano e crescono i cristalli di aragonite che compongono la conchiglia dei molluschi. La conformazione dell'ambiente a livello molecolare (dovuta alla forma e alla disposizione delle macromolecole di conchiolina) favorisce la formazione di cristalli di aragonite in luogo di calcite;
- il carbonato minerario è formato da depositi minerali che si sono accumulati nel corso di milioni di anni.

Le diverse forme cristalline del carbonato di calcio (calcite trigonale romboedrica, scalenoedrale e aragonite ortorombica) possono conferire proprietà variabili al prodotto finale in cui il carbonato di calcio è impiegato in qualità di carica rinforzante. La diffrazione a raggi X (XRD: X-ray diffraction) è una tecnica analitica per identificare la struttura e i cristalli presenti in una combinazione di elementi come i minerali nella roccia. Per i minerali

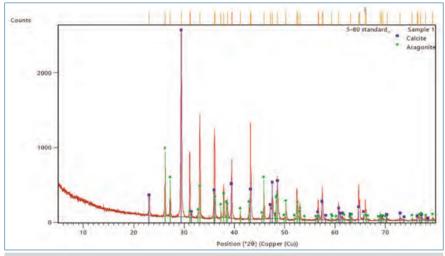


Fig. 2 - Sample 1: spettri del CaCO₃ biogenico

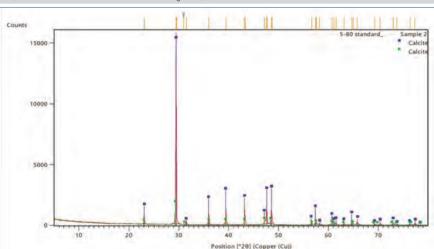


Fig. 3 - Sample 2: campione commerciale di CaCO₃ minerario

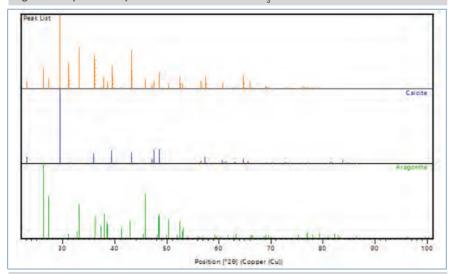


Fig. 4 - Spettri XRD di riferimento

con formule e strutture variabili come i carbonati, il metodo XRD è il migliore per la loro identificazione e la determinazione della loro proporzione in un campione: gli spettri identificano in maniera certa ciascuna forma cristallina che risponde alla radiazione con angoli di diffrazione differenti.

Il CaCO₃ proveniente da attività estrattive e quello proveniente da gusci di molluschi bivalvi si distinguono per la presenza di forme cristalline diverse; pertanto, attraverso l'analisi diffrattometrica XRD, è possibile capirne la provenienza.

Come è noto in letteratura, il carbonato proveniente dal mondo marino/acquatico è caratterizzato dal prevalere della forma cristallina dell'aragonite. Il carbonato presente nelle conchiglie è di solito sotto forma di aragonite, anche se alcune presentano sia aragonite che calcite, mentre altre, come le ostriche, contengono principalmente calcite. L'aragonite, polimorfo della calcite, è una struttura cristallina instabile con densità maggiore della calcite (3 g/cm³ e 2,7 g/cm³ rispettivamente), dovuta alla maggiore coordinazione del calcio e quindi ad un reticolo cristallino più compatto; ha il suo campo di stabilità a pressione più alta e temperatura più bassa, requisiti che si verificano principalmente in acqua, dove si sviluppano i molluschi bivalvi. Invece i carbonati provenienti da estrazioni minerarie sono costituiti principalmente da calcite e da altri cristalli minerari, ma in essi non è presente l'aragonite.

A dimostrazione di quanto detto, sono stati realizzati attraverso diffrattometro (XPERT Pro),



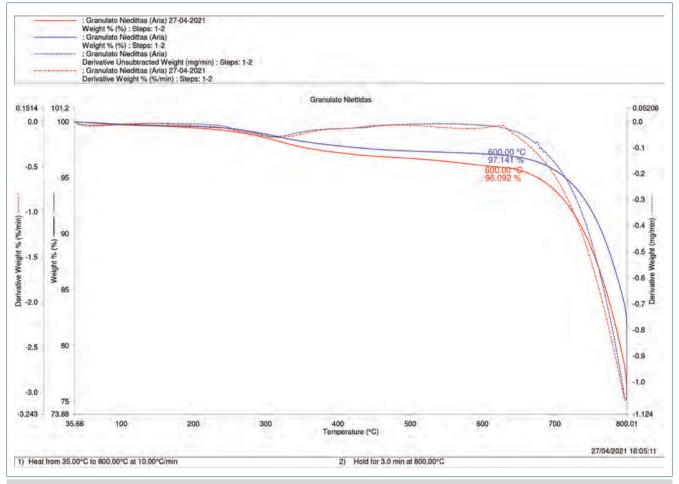


Fig. 5 - TGA di campione di gomma contenente carbonato "biogenico"

eseguendo una scansione tra $5 \le 20 \le 80$, gli spettri del CaCO₃ biogenico costituito da gusci di molluschi bivalvi polverizzati provenienti dalla Sardegna (Sample 1, Fig. 2) e di un campione commerciale di CaCO₃ proveniente da un sito minerario in Toscana (Sample 2, Fig. 3).

I risultati ottenuti dai diversi campioni (in forma di polvere) sono stati confrontati con gli spettri XRD delle fasi pure (Fig. 4) di calcite e aragonite.

Al fine di poter valutare l'origine del carbonato attraverso il suo contenuto di sostanza organica si è ricorso all'analisi termogravimetrica (TGA), con la quale si misura la variazione di massa del campione in funzione della temperatura (in condizioni di atmosfera controllata).

L'analisi è stata eseguita su campioni di gusci preventivamente lavati in acqua dolce ed asciugati, al fine di eliminare eventuale presenza di sali (per esempio NaCl ed eccesso di componenti organici), successivamente macinati e micronizzati. La presenza della sostanza organica, cioè la conchiolina, è visibile dal termogramma come perdita di peso del campione nell'intervallo di temperature tra i 200 e i 300 °C; questo perché una perdita di peso dovuta a una degradazione del carbonato di calcio avviene a temperature più elevate, oltre 500 °C (Fig. 5). Pertanto, il carbonato biogenico è identificabile e riconoscibile attraverso la struttura cristallina che lo caratterizza, cioè l'aragonite, ed una percentuale del 4-7% di massa organica che indica la presenza della conchiolina.

Vantaggi ambientali del carbonato biogenico e applicazione nelle pavimentazioni in gomma

L'utilizzo di CaCO₃ proveniente da gusci di molluschi bivalvi comporta una serie di vantaggi sia dal punto di vista ambientale sia da quello della sostenibilità.

In primo luogo, vi è disponibilità e rinnovabilità di tale materiale, oltre ad avere una significativa riduzione dei rifiuti generati nella filiera originale. I gusci di cozze sono prodotti in grandi quantità come sottoprodotto dell'industria alimentare: sono facilmente reperibili e rapidamente rinnovabili. Questo approccio circolare permette di valorizzare i sottoprodotti della filiera ittica contribuendo così ad una gestione sostenibile dei sottoprodotti e trasformando un rifiuto in una risorsa.

In aggiunta a ciò, si può evidenziare l'elevata capacità di sequestro di CO₂, in quanto i molluschi bivalvi hanno il potere di trasformare la CO₂ disciolta nell'acqua in CaCO₃. Durante la formazione dei loro gusci o conchiglie vengono assorbiti ioni di calcio (Ca²⁺) e ioni di carbonato (CO₃²⁻) dall'acqua circostante per formare cristalli di carbonato di calcio. Questo processo rimuove il carbonio dall'acqua di mare, sequestrando così il carbonio sotto forma di calcare.

La mineralizzazione del carbonato di calcio non solo aiuta i molluschi a costruire i loro gusci, ma contribuisce anche al bilancio del carbonio nell'ambiente marino. Questo fenomeno è di interesse perché può avere implicazioni nella mitigazione dei cambiamenti climatici, in quanto il carbonio sequestrato nei gusci dei molluschi può essere rimosso dall'atmosfera per lunghi periodi di tempo.

A riprova del vantaggio ambientale di queste soluzioni sono stati effettuati calcoli di LCA (Life Cycle Analysis) comparando la soluzione mineraria (o fossile) con quella, innovativa, basata su carbonato biogenico: queste valutazioni, basate su una formulazione di pista di atletica in cui sono state fatte variare solo le componenti di filler a base CaCO₃, dimostrano una riduzione promettente di GWP (Global Warming Potential), che potrebbe addirittura migliorare, incrementando metodi sostenibili anche per la produzione (ad esempio, di tutte quelle fasi in cui energia fossile può essere sostituita da energia rinnovabile).

Conclusioni

L'utilizzo del carbonato biogenico nelle pavimentazioni in gomma rappresenta una soluzione innovativa e sostenibile per il settore delle costruzioni, offrendo vantaggi ambientali significativi come il sequestro di CO, atmosferica e la riduzione delle emissioni di gas serra, oltre alla sostituzione di un materiale minerario con uno velocemente rinnovabile. Inoltre, l'impiego di carbonato di calcio biogenico al posto del carbonato di calcio di estrazione mineraria può conferire al materiale di rivestimento di una pavimentazione resiliente in gomma caratteristiche meccaniche superiori, grazie alla specifica struttura cristallina del carbonato di calcio. che permette un'ottimale distribuzione dei carichi e delle sollecitazioni, grazie alla presenza della componente proteica (conchiolina). Nello specifico, i gusci dei molluschi presentano una struttura gerarchica in cui strati proteici di conchiolina fanno da ponte tra i diversi strati dei cristalli di carbonato di calcio biogenico. La presenza della conchiolina e la peculiare struttura del carbonato di calcio biogenico consentono una maggiore compatibilità con la matrice polimerica, seppur il meccanismo di compatibilizzazione non sia ad oggi noto; è interessante comunque evidenziare la similitudine di resa con l'impiego, ad esempio, quale rinforzante, di silice additivata con composti organosilanici. Con il suo potenziale per promuovere una nuova filiera industriale e contribuire alla transizione verso un'economia più verde e circolare, il carbonato biogenico si configura come un'opportunità chiave per creare un futuro più sostenibile e resiliente

From Waste Materials into New Resources: New Solutions, via Ecodesign, for Sustainable Sport Flooring

per il nostro pianeta.

There is an increasing interest, both from industry and academic perspective to "ecodesign" approaches, to avoid the use of fossil resources based materials, especially if they have substantial environmental impacts. At the same time more and more economical analysis is focusing on "circular" approaches for materials. Relevant examples, for polymeric materials, are those of fillers deriving from other industries or, more in general, the use of waste materials or byproducts from other processes.

Get it done. Easy.



ZEISS Microscopes for your Routine and Research Laboratory





CHIMICA & BIOECONOMIA

http://dx.medra.org/10.17374/CI.2024.106.3.48



Stefano Tagliabue Corapack Srl Brenna (CO) s.tagliabue@corapack.com

LA BIOPLASTICA COMPOSTABILE

Vengono affrontati alcuni miti sulle bioplastiche compostabili, sottolineando la loro ecosostenibilità. Si esaminano gli impatti ambientali delle bioplastiche compostabili e il loro ruolo nel contesto delle nuove normative europee sui rifiuti di imballaggio. Infine, si illustrano esempi concreti di applicazioni nel settore degli imballaggi alimentari, evidenziando le innovazioni di Corapack.

Premessa

I polimeri sono onnipresenti nella nostra vita quotidiana, utilizzati in settori che vanno dall'imballaggio alimentare agli elettrodomestici. Tuttavia, la gestione dei rifiuti polimerici costituisce una sfida ambientale significativa. L'inerzia chimica dei polimeri li rende difficili da riciclare e smaltire. L'aumento demografico ha portato a un accumulo di rifiuti polimerici, con varie forme di smaltimento, compresi depositi in discariche o rilascio incontrollato nell'ambiente. La comunità scientifica sta esplorando strategie circolari, come il riutilizzo, il riciclo e l'uso di materiali biodegradabili. La biodegradabilità dipende dalla struttura chimica del polimero e dalle condizioni ambientali. I processi di biodegradazione possono avvenire aerobicamente o anaerobicamente, producendo, rispettivamente, anidride carbonica o metano. Sfruttare intelligentemente questi processi può consentire di ottenere energia e biomassa da scarti urbani, sostituendo risorse fossili e fertilizzanti chimici con risorse rinnovabili e naturali.

Biodegradabili vs compostabili

Per essere biodegradabili, i polimeri devono contenere sulla loro catena principale uno o più punti sensibili all'attività biotica o abiotica dei microrganismi; quelli disponibili sul mercato per usi industriali hanno sulla catena principale un gruppo estereo. I polimeri compostabili sono una sotto-categoria dei biodegradabili.

La norma UNI EN 13432:2002 definisce i requisiti per gli imballaggi che possono essere considerati compostabili. Perché un materiale possa essere definito come tale, deve possedere le seguenti caratteristiche:

- biodegradarsi per almeno il 90% entro 6 mesi. Questo valore viene testato utilizzando il metodo standard EN 14046, che è analogo allo standard internazionale ISO 14855;
- a contatto con materiali organici per 3 mesi, la massa del materiale deve essere costituita almeno per il 90% da frammenti di dimensioni inferiori a 2 mm. Questo valore viene testato con il metodo standard EN 14045;
- il materiale non deve avere effetti negativi sul processo di compostaggio. Il compost ottenuto dalla prova di disintegrazione viene utilizzato per la prova di ecotossicità. Si utilizzano due tipi di piante e si verifica la presenza di eventuali effetti negativi utilizzando due concentrazioni di compost. L'obiettivo è assicurarsi che il compost non produca un effetto ecotossico su queste piante superiori;
- deve avere una bassa concentrazione di metalli pesanti additivati al materiale;







- i valori di pH devono rientrare nei limiti stabiliti;
- il contenuto salino deve essere entro i limiti stabiliti:
- la concentrazione di solidi volatili deve essere entro i limiti stabiliti;
- la concentrazione di azoto, fosforo, magnesio e potassio deve essere entro i limiti stabiliti.

Alcuni miti da sfatare [1]

La bioplastica è un tipo di materiale plastico prodotto da risorse rinnovabili, come piante, alghe o microrganismi. Questo la rende una scelta più ecologica rispetto alle plastiche ottenute da fonti di combustibili fossili.

Produrre bioplastiche compostabili non significa sottrarre terreni alla produzione agricola per scopi alimentari. Nel 2021 la stima dei terreni dedicati alla produzione delle bioplastiche è dello 0,01% della superficie agricola mondiale, ossia appena 700 mila ettari [2].

Non significa neanche sottrarre materie prime per l'alimentazione umana ed animale. Spesso viene denunciato il fatto che le bioplastiche utilizzano preziose materie prime alimentari. Il caso più citato è quello dell'amido, materia prima utilizzata anche dal settore italiano delle bioplastiche. A questo proposito è necessario ricordare che l'amido viene usato da sempre a fini non alimentari: secondo "Starch Europe", il 44% della produzione di amido nella UE e nel Regno Unito è destinato a scopi industriali. Di tale percentuale, gli utenti principali sono il settore della carta e dei prodotti ondulati (32%) fino al settore farmaceutico e della chimica (7%) e altri settori non food (5%). Le bioplastiche non vengono nemmeno citate

come settore specifico di consumo di amido [3]. È bene sottolineare che le bioplastiche compostabili non contengono additivi chimici pericolosi [4]. La caratteristica che contraddistingue e definisce le bioplastiche compostabili è il fine vita (la loro compostabilità, appunto) e non l'origine (la rinnovabilità). Vi sono comunque in commercio molte bioplastiche compostabili con elevato contenuto di materia prima rinnovabile. In ogni caso, qualunque sia la natura dei componenti (petrolio o risorse agricole), le bioplastiche devono essere completamente compostabili per soddisfare i requisiti stringenti dello standard EN 13432 già citati.

Gli impatti ambientali della produzione e dell'utilizzo delle bioplastiche compostabili sono inferiori rispetto a quelli dei materiali tradizionali. Gli studi sull'LCA (Life Cycle Assessment, ovvero sull'intero ciclo di vita di un prodotto) dicono che le bioplastiche compostabili e rinnovabili sono un'opportunità per decarbonizzare l'economia e promuovere sistemi circolari [5]. A tal proposito la raccolta dell'organico è diventata obbligatoria in tutta Europa a partire dal 2024. Questa misura mira a incrementare la quantità di rifiuti raccolti separatamente e a contribuire al raggiungimento degli ambiziosi obiettivi di riciclaggio stabiliti nelle nuove regole dell'Unione Europea.

Spesso si sente dire che le bioplastiche compostabili non compostano e lo standard EN 13432 non garantisce una reale compostabilità negli impianti. Tra il 2016 e il 2017 nell'ambito dell'accordo di programma tra Assobioplastiche, CIC, CONAI e Corepla sono stati svolti test per verificare il comportamento delle bioplastiche compostabili, sia su scala di laboratorio (lab scale) sia in condizioni reali (full scale, ossia presso impianti di trattamento). Le bioplastiche compostabili (sia flessibili che rigide) si sono disintegrate e/o disgregate completamente sia nei test lab scale che in quelli full scale. I test sono stati condotti sia negli impianti di compostaggio sia in impianti integrati (digestione anaerobica e compostaggio). Alle stesse conclusioni pervengono i monitoraggi eseguiti nel 2021 dal CIC (Consorzio Italiano Compostatori) per conto di Biorepack presso 30 impianti di riciclo organico.

Un'altra accusa è relativa ai tempi troppo lunghi per la degradazione delle bioplastiche compostabili, incompatibili con il trattamento dell'umido do-

CHIMICA & BIOECONOMIA

mestico. Uno studio dell'Università di Wageningen [6] ha mostrato che, in un impianto di trattamento dei rifiuti organici olandese, i prodotti compostabili testati, certificati EN 13432, si sono biodegradati entro un massimo di 22 giorni. Anche in caso di digestione anaerobica con successiva fase di compostaggio, i test svolti nell'ambito dell'accordo di programma tra Assobioplastiche, CIC, CONAI, Corepla hanno dimostrato che la completa biodegradazione avviene in circa 55-63 giorni. È bene ricordare che, come prevedono le BAT (Best Available Techniques), per avere un riciclo organico di qualità sono fondamentali le giuste tempistiche di trattamento (9-10 settimane per gli impianti di compostaggio), mentre cicli troppo brevi non permettono di degradare efficacemente le matrici compostabili, aumentano gli scarti dell'impianto e peggiorano la qualità del compost prodotto. Il 94,9% dei processi di trattamento è idoneo a dare origine a compost e a biodegradare le bioplastiche compostabili in base ai dati e ai test (lab scale e full scale) effettuati.

Le bioplastiche ed il PPWR

PPWR (Packaging and Packaging Waste Regulations) è una nuova normativa europea che riguarda



gli imballaggi e i rifiuti di imballaggio. Questa normativa ha un impatto significativo sull'industria e sull'ambiente, con particolare attenzione alle bioplastiche compostabili. Ecco alcuni punti chiave relativi all'interazione tra PPWR e bioplastiche:

- la nuova normativa prevede l'obbligo di utilizzare alcune applicazioni compostabili a livello europeo. Gli Stati membri possono anche introdurre ulteriori disposizioni autonomamente;
- le bioplastiche compostabili sono esentate dai divieti che colpiscono il packaging monouso in plastica. Questo include gli imballaggi utilizzati per ortofrutta e nel settore Horeca (hotel, ristoranti e catering);
- le bioplastiche compostabili sono esentate dall'obbligo di contenuto minimo di materiale riciclato.
 Inoltre, il testo apre la strada al loro riciclo non solo organico, ma anche meccanico.

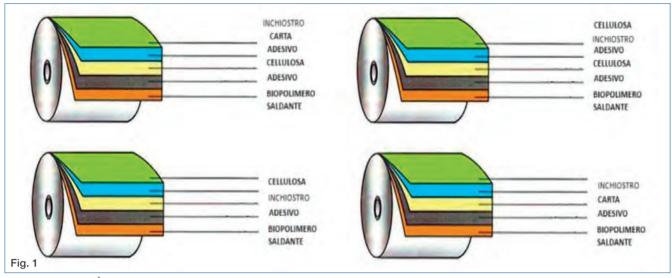
Entro tre anni dall'entrata in vigore del Regolamento PPWR, la Commissione Europea sarà obbligata a rivedere lo stato dello sviluppo tecnologico e le prestazioni ambientali degli imballaggi in materiale bioplastico. La Commissione stessa sarà tenuta a presentare proposte legislative sugli obiettivi volti a incrementare l'uso delle bioplastiche negli imballaggi, compreso il potenziale contributo dei materiali bio-based al raggiungimento degli obiettivi di riciclo per i materiali a contatto con gli alimenti, laddove non sia disponibile materiale di riciclo.

I biopolimeri compostabili [7]

Il più noto e studiato è il PLA, un poliestere alifatico lineare ottenuto mediante sintesi chimica o fermentazione. Quest'ultima viene operata in assenza di ossigeno da batteri definiti lattici sul glucosio o altro zucchero fermentabile. Il PLA è uno dei biopolimeri più promettenti presenti sul mercato ed è compostabile a livello industriale. Si presenta con delle caratteristiche di ottica simili al polipropilene e questo lo rende molto apprezzabile per tutti quei packaging che richiedono un'elevata trasparenza per vedere il contenuto. È un materiale fragile, non resiste ad alte temperature ed è molto "rumoroso" al tatto.

Un altro polimero compostabile molto apprezzato è il PBS (polibutilensuccinato) ottenuto tramite esterificazione diretta dell'acido succinico con 1,4-butandiolo. Ha una cristallinità del 35-45% che comporta una riduzione della trasparenza a fronte di una temperatura di fusione più alta rispetto al PLA





(115-120 °C). È certificato come prodotto compostabile a livello industriale.

L'aggiunta di acido adipico insieme all'1,4-butandiolo nella fase di polimerizzazione porta alla formazione del PBSA (polibutilensuccinato-co-adipato), che determina migliori caratteristiche meccaniche ma una temperatura di fusione decisamente più bassa (85 °C). Il PBSA è idoneo alla compostabilità domestica.

Inventato nel 1908 il cellophane ha conosciuto un rinnovato interesse grazie alle caratteristiche di eco-sostenibilità date da due fattori: l'uso di risorse rinnovabili (cellulosa) e la bio-compostabilità, le quali lo rendono un materiale adatto per la produzione di film plastici bio-compostabili. È un materiale molto usato per imballaggi e confezioni alimentari in quanto è resistente all'aria, all'acqua (solo dopo il processo di laccatura, che gli conferisce resistenza e proprietà barriera all'umidità); è, inoltre, biodegradabile e compostabile. Il procedimento di fabbricazione consiste nel far passare della viscosa attraverso una sottile fessura posta in un bagno di acido: la viscosa si trasforma in una pellicola di cellulosa.

Dalla teoria all'esperienza reale

Corapack è un'azienda familiare specializzata nella stampa e nella trasformazione di imballaggi flessibili, in particolare di quelli microforati per il confezionamento di prodotti alimentari. Da oltre dieci anni si è distinta nello sviluppo di soluzioni ecosostenibili e, in particolare, compostabili. Ad oggi Cora-

pack ha certificato diverse tipologie di film flessibili idonee al confezionamento della stragrande maggioranza dei prodotti alimentari. Alcune di queste soluzioni sono state progettate appositamente per il confezionamento in atmosfera modificata, in grado di garantire elevata sicurezza alimentare, mantenere inalterate le caratteristiche organolettiche e allungare la *shelf-life* degli alimenti. Esse sono state certificate dai maggiori enti riconosciuti a livello mondiale, quali TUV Austria e DINCERTCO sia per compostaggio domestico che industriale.

I film multistrato a barriera compostabili Corapack (Fig. 1) sono strutture laminate composte da due o tre strati, uniti con colla compostabile. Questi film possono essere personalizzati attraverso processi di perforazione a caldo, a freddo o laser, oltre a essere stampati e tagliati su misura presso il nostro stabilimento di Brenna. La scelta del tipo di multistrato dipende dal prodotto da confezionare e dalla shelf-life richiesta. A titolo di esempio, riportiamo alcune soluzioni sviluppate per i nostri clienti.

Confezionamento formaggi freschi

Nel 2019 lo stracchino di Nonno Nanni ha vinto il premio "Oscar dell'Imballaggio" con packaging compostabile sviluppato da Corapack e nel 2021 quello di "Prodotto dell'anno" [8].

Confezionamento carni

Nel luglio 2020 Fileni, azienda marchigiana leader nella produzione di carni biologiche in Italia, ha lanciato il nuovo packaging compostabile in ogni sua

CHIMICA & BIOECONOMIA



parte: vassoio, film, etichetta e pad assorbente. Il top della vaschetta è stato ottenuto con un film compostabile trasparente ad alta barriera sviluppato da Corapack [9].

Confezionamento caffè

Nel 2018 Corapack ha brevettato un film compostabile fratturabile a barriera gas ed umidità per le capsule Nespresso® compatibili. Nel 2024 sono già state commercializzate tutte le soluzioni compostabili sia nella versione industriale che domestica nell'ambito delle capsule per caffè e solubili Dolce Gusto®, A Modo Mio®, FAP ecc. degli imballaggi secondari per cialde, capsule e nelle buste per caffè in grani.

Confezionamento frutta

È stato realizzato il progetto ambizioso del mirtillo a residuo zero che vuole esaudire il crescente desiderio dei consumatori di acquistare frutta sempre più salutare e rispondere alla volontà di garantire la completa sostenibilità della filiera produttiva. I frutti vengono imballati in una vaschetta in cartoncino riciclabile con top compostabile macroforato prodotto da Corapack [10].

Confezionamento piatti pronti

Per soddisfare la richiesta di film barriera ossigeno, aromi e umidità per il settore dei piatti pronti, Corapack ha sviluppato due tipologie di film accoppiati per gastronomia e mense [11, 12].

Confezionamento IV gamma

Film in PLA o cellulosa microforata laser per allungare la shelf life delle insalate, accoppiati a barriera ai gas, sono state alcune delle proposte sviluppate negli anni da Corapack [13, 14].

BIBLIOGRAFIA

- [1] https://biorepack.org/comunicazione/10fake-news/bioplastiche-compostabilile-10-fake-news-che-fanno-male-allambiente.kl
- [2] https://docs.european-bioplastics.org/ publications/EUBP_Facts_and_figures.pdf
- [3] https://starch.eu/the-european-starch-industry/
- [4] https://www.polimerica.it/articolo. asp?id=26662
- [5] https://www.sciencedirect.com/science/ article/abs/pii/S0956053X17308760
- [6] https://research.wur.nl/en/publications/ the-fate-of-compostable-plastic-productsin-a-full-scale-industri
- [7] https://issuu.com/cronoart/docs/libro_x_ polimerica
- [8] https://www.nonnonanni.it/sostenibilitaambientale/compostabile/
- [9] https://www.fileni.it/blog/fileni-bio-nuovopack-compostabile/
- [10] https://www.foodweb.it/2021/04/piccolifrutti-innovazione-in-corso/
- [11] https://www.food-hub.it/media/2020/04/24/alimenti-ready-to-use/
- [12] https://www.cirfood.com/it/news/plasticfree-i-numeri-del-progetto-realizzato-conil-comune-di-salerno
- [13] https://biofuelsdigest.com/ nuudigest/2017/10/31/corapack-adoptsrenewable-cellulose-films/
- [14] https://www.fruitbookmagazine.it/mioortolancia-una-ciotola-biodegradabile-ecompostabile-per-le-insalate/

Compostable Bioplastic

The text explores the role of biodegradable and compostable polymers in tackling the environmental challenge posed by polymer waste management. It examines the environmental impacts of compostable bioplastics and their significance in the new European packaging waste regulations. Concrete examples of compostable bioplastic applications in food packaging are highlighted, with a focus on innovations by Corapack.





È una società italiana fondata nel 1971 con idee ambiziose: sviluppare innovazione responsabile e internazionalizzazione collaborando con i più importanti ricercatori del settore pubblico e privato.

Lavoriamo in campi diversi portando in ciascuna attività know-how ingegneristico made in Italy e pluridecennale esperienza con uno staff di collaboratori stabili di oltre 120 persone distribuite su tre sedi italiane e vari uffici esteri.
Oltre ad un'area di ricerca e sviluppo che garantisce il rinnovo delle competenze tecniche, l'azienda si muove lungo tre direttrici principali distinte ma pienamente integrate.

MEDICAL & PRECLINICAL

In questo settore Assing progetta e produce apparecchiature radiologiche (tavoli telecomandati) e sistemi di diagnostica per immagini di altissima qualità: genio e innovazione tecnologica Made in Italy.

SCIENTIFIC INSTRUMENTS

Nel mondo della ricerca Assing significa strumentazione scientifica ad alto contenuto tecnologico per le nanotecnologie, la scienza dei materiali, i semiconduttori. Dalla microscopia elettronica alla diffrazione e fluorescenza X, dalla microscopia a forza atomica alla spettrometria di massa isotopica: Assing è presente sempre con tecnici specializzati in grado di fornire assistenza precisa e puntuale.

ENGINEERING & CONSTRUCTION

In ambito Automotive ASSING progetta, costruisce e fa manutenzione di sistemi di test motoristici utilizzati dai principali costruttori mondiali di motori sia tradizionali che elettrici ed ibridi. In ambito Clean Rooms per industria e ricerca, Assing costruisce e gestisce ambienti a contaminazione controllata, cell factories, camere bianche assicurando sempre qualità e innovazione tecnologica.

PER SAPERNE DI PIÙ

CLICCA QUI



CHIMICA & BIOECONOMIA

http://dx.medra.org/10.17374/CI.2024.106.3.54



Mario Bonaccorso Direttore Cluster SPRING, Milano mario@clusterspring.it

BIOECONOMIA CIRCOLARE: UN METASETTORE STRATEGICO PER L'ITALIA

Alcune delle imprese leader nel settore a livello globale, con impianti produttivi unici al mondo, una ricerca che resta a livelli eccellenti, pur tra mille affanni (la spesa in ricerca e sviluppo si ferma all'1,3% del Pil, 18° Paese su 27 in Europa secondo i dati Eurostat), la capacità di costruire filiere di valore integrate nel territorio: sono questi gli elementi che caratterizzano più di tutti la bioeconomia in Italia e che fanno del nostro Paese un punto di riferimento riconosciuto.

a bioeconomia affonda le proprie radici in Italia nel 1989, quando, all'interno della Scuola di Scienza dei Materiali di Montedison, la principale impresa chimica nazionale, si sviluppa Fertec, un centro di ricerca strategico finalizzato a integrare chimica e agricoltura, che nel 1991 viene incorporato nella neocostituita Novamont. La produzione del primo sacco biodegradabile in Mater-bi risale al 1992.

L'intuizione di integrare chimica e agricoltura, costituendo il primo nucleo della chimica verde italiana, è da attribuire a Raul Gardini, all'epoca alla guida del Gruppo Ferruzzi, che dal 1987 era diventato il socio di maggioranza di Montedison e la cui attività principale era stata fino a quel momento proprio nel settore agro-alimentare, in particolare nel commercio di materie prime agricole.

Ne è passata di acqua sotto i ponti da quegli anni e per un intreccio di vicende economiche, politiche e giudiziarie, la totalità dell'attività chimica di Montedison è adesso sotto il controllo del colosso chimico-energetico Eni. Anche Novamont è entrata a far parte dallo scorso anno del Gruppo Eni.

Se l'Italia può vantare oggi una posizione di primo piano nel campo della bioeconomia europea, questo si deve con certezza a quei primi passi della chimica verde mossi all'interno del Gruppo Montedison, dove cominciava a farsi conoscere anche Catia Bastioli, l'amministratore delegato di Novamont, che dal centro ricerche Fertec ha costruito

gradualmente quella che è diventata una società leader mondiale nello sviluppo e nella produzione di bioplastiche e biochemicals, attraverso l'integrazione di chimica, ambiente e agricoltura. detenendo un portafoglio di circa mille brevetti.

La strategia nazionale

A dare finalmente una cornice stabile e coerente allo scenario italiano, è arrivata nel 2017 la prima strategia nazionale (La Bioeconomia in Italia: Un'opportunità unica per connettere Ambiente, Economia e Società), aggiornata nel 2019 (Bioeconomia: Una nuova strategia per un'Italia sostenibile). Il Paese, per elaborare la strategia e il suo aggiornamento, ha lavorato di squadra. Nella sua realizzazione sono stati coinvolti il Ministero per lo Sviluppo Economico, il Ministero delle Politiche Agricole, Alimentari e Forestali, il Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca, il Ministero della Tutela del Territorio e del Mare, la Conferenza delle Regioni e delle Province autonome, l'Agenzia per la coesione territoriale, i Cluster tecnologici nazionali per la Bioeconomia circolare (Spring) presieduto da Catia Bastioli e per l'Agrifood (Clan).

"La strategia - si legge nella sua prima versione - mira a offrire una visione condivisa delle opportunità economiche, sociali e ambientali e delle sfide connesse all'attuazione di una bioeconomia italiana radicata nel territorio. Inoltre rappresenta un'opportunità importante per l'Italia di rafforzare il suo ruolo





nel promuovere la crescita sostenibile in Europa e nel bacino del Mediterraneo".

E ancora: "La bioeconomia potrebbe notevolmente contribuire alla rigenerazione, allo sviluppo economico sostenibile e alla stabilità politica dell'area (del Mediterraneo) e, quindi, alla riduzione dei fenomeni di migrazione (ad esempio con la realizzazione di progetti di investimento locale ad alto impatto infrastrutturale e sociale, come espresso nel documento *Migration Compact* proposto dal Governo italiano)".

Vengono poi definiti alcuni strumenti per dare attuazione alla strategia, riassumibili in politiche di sostegno dal lato della domanda, quali la standardizzazione, l'etichettatura e gli appalti pubblici. "L'approccio del ciclo di vita e l'eco-progettazione dovrebbero guidare la transizione, al fine di trovare il giusto equilibrio tra i prodotti a base fossile (che danno un contributo importante nel settore dei beni durevoli) e i prodotti a base biologica, in particolare nei settori in cui le preoccupazioni ambientali sono più alte, facili-

tando il ricorso a soluzioni a basso impatto ambientale già disponibili e pronte per essere attuate".

Ma non solo: la strategia si pone il problema di promuovere la giusta comunicazione e l'informazione ai consumatori "per accrescere il livello di conoscenza dei prodotti a base biologica, mettendo in evidenza i loro impatti positivi in termini sociali e ambientali (posti di lavoro verdi, accettazione sociale, ridotte emissioni di gas serra, più basso tasso di estrazione di risorse non rinnovabili, benefici per la terra e gli ecosistemi e per la conservazione della biodiversità), al fine di aumentare la domanda privata".

Così come la necessità di creare un mercato per i prodotti della bioeconomia, favorendo l'incontro tra domanda e offerta di biomassa, tecnologia e servizi. L'aggiornamento della strategia presentato nel 2019 punta a realizzare una forte connessione tra il paradigma della bioeconomia e quello dell'economia circolare, per essere un pilastro della transizione ecologica.

La bioeconomia incontra l'economia circolare

Produrre con ciò che è disponibile localmente: scarti agricoli, residui forestali, rifiuti organici o sottoprodotti dell'industria alimentare. È questa, del resto, la grande rivoluzione rappresentata dalla bioeconomia circolare, al centro della strategia europea "Una bioeconomia sostenibile per l'Europa", presentata nell'ottobre 2018 dalla Commissione guidata da Jean-Claude Juncker.



Intorno al concetto di bioraffineria integrata nelle aree locali sono nate in Italia una serie di iniziative industriali che mirano a portare sul mercato nuovi bioprodotti innovativi, che trasformano quello che prima era uno scarto in nuove risorse che danno valore aggiunto all'economia. E che sempre di più assegnano un ruolo centrale ai centri urbani, dove - secondo le previsioni delle Nazioni Unite - nel 2050 vivrà il 70% della popolazione mondiale (oggi la percentuale è del 55%).

Uno dei casi più significativi di guesto modello, che si basa sulla creazione di filiere di valore nei territori, è proprio la già citata Novamont. L'azienda, che ha il quartier generale a Novara, promuove "un modello di bioeconomia basato sull'uso efficiente delle risorse rinnovabili e sulla rigenerazione territoriale" e ha avviato diverse bioraffinerie integrate nei territori, dedicate alla produzione di bioplastiche e di bioprodotti da fonti rinnovabili, concepiti per "la tutela del suolo e delle acque, attraverso la riconversione di siti industriali non più competitivi, nel rispetto delle specificità locali e in partnership con tutti gli attori della filiera". Tutto ciò significa una grande spinta per lo sviluppo delle aree locali, in un quadro che mira a riconnettere lo sviluppo industriale con l'ambiente e con il tessuto sociale. A entrare in gioco sono le imprese, ma anche il mondo agricolo, la rete logistica con i suoi porti, le sue reti di comunicazione, in una direzione che va verso la riduzione delle emissioni di CO₂. Lo scarto di un prodotto diventa la materia prima per creare nuova ricchezza, usando le risorse secondo il principio a cascata. L'uso a cascata delle risorse da biomassa, come il legno e i prodotti agricoli, significa un uso efficiente dal punto di vista delle risorse naturali, dei materiali e del consumo di suolo. È un principio che tende ad aumentare la produttività e l'uso efficiente di materie prime scarse e risorse preziose. Il principio di utilizzo a cascata dà la priorità agli utilizzi di valore più elevato che consentono il riutilizzo e il riciclaggio di prodotti e materie prime e promuove l'uso energetico solo quando le altre opzioni iniziano a esaurirsi. Assegna la priorità all'uso della biomassa per farne materiali piuttosto che per farne energia poiché la combustione implica la perdita della materia prima, e alla produzione di energia combinata con "sottoprodotti" come compost o nutrienti piuttosto che alle sole produzioni energetiche. Una bioraffineria, secondo la definizione che ne dà l'Agenzia internazionale per l'Energia (IEA), è il processo di trasformazione sostenibile della biomassa in una pluralità di energie (carburanti, riscaldamento, elettricità) e prodotti (alimenti, mangimi, materiali, intermedi chimici) commercializzabili sul mercato.

La strategia forestale e le implicazioni per la bioeconomia

Dal 2022, l'Italia ha anche la sua strategia forestale nazionale. Presentata il 9 febbraio 2022, definisce obiettivi e azioni per una gestione efficace e sostenibile del patrimonio forestale italiano, "nell'interesse collettivo" come viene precisato. "La sua missione - si legge nel documento elaborato dal Mipaaf (il Ministero delle Politiche agricole, alimentari e forestali), oggi Masaf - sarà di portare il Paese ad avere foreste estese e resilienti, ricche di biodiversità, capaci di contribuire alle azioni di mitigazione e adattamento alla crisi climatica, offrendo benefici ecologici, sociali ed economici per le comunità rurali e montane, per i cittadini di oggi e per le prossime generazioni."

Non poca cosa, se si considera (la fonte è proprio il Ministero) che l'80% del legname utilizzato dall'industria italiana è ancora oggi importato dall'estero. La situazione è questa: abbiamo un vero e proprio tesoro nazionale con un potenziale enorme che





non viene adeguatamente sfruttato, sprecando così l'opportunità di costruire una solida filiera bosco-legno a basso impatto ambientale. Le foreste sono essenziali per la nostra salute e per il benessere e la salute del pianeta. Sono ricche di biodiversità e sono estremamente importanti nella lotta ai cambiamenti climatici.

Oltre un terzo della superficie dell'Italia, il 36,7%, è coperto da boschi, una superficie che è aumentata del 18,4% in circa 10 anni raggiungendo gli 11 milioni di ettari. Più alberi e più foreste significano una capacità maggiore di assorbimento della CO_a, passata dalle 490 milioni di tonnellate di sedici anni fa ai 569 milioni di oggi. I dati ufficiali mostrano in Italia un valore complessivo della superficie forestale di oltre 11 milioni di ettari. La consistenza dei boschi (i valori indicano i metri cubi di biomassa) è di 165,4 metri cubi per ettaro. Fondamentale poi la valutazione sulla capacità della biomassa epigea (cioè fusti, rami e fogliame) e del legno morto (cioè alberi morti ancora in piedi o al suolo, tronchi spezzati, piccoli e grandi rami, ceppaie) di immagazzinare la CO₂: rispetto al 2005 le foreste hanno visto aumentare lo stoccaggio di anidride carbonica di ben 290 milioni di tonnellate.

La strategia forestale italiana è arrivata dopo la stessa strategia europea e si inquadra in una serie di strategie precedenti - nazionali ed europee - su temi rilevanti come l'agricoltura, la biodiversità, la bioeconomia e l'economia circolare. In generale definisce tre obiettivi per l'Italia: gestione sostenibile e ruolo multifunzionale delle foreste; efficienza nell'impiego delle risorse forestali per un impiego sostenibile delle aree rurali, interne e urbane del Paese; responsabilità e conoscenza globale delle foreste (ovvero ricerca scientifica e formazione professionale). Sono poi indicate una serie di azioni operative, specifiche e strumentali da finanziare attraverso, tra gli altri, i fondi strutturali europei, il fondo per lo sviluppo agricolo e rurale, il PNRR, i fondi di Horizon Europe e il fondo foreste del Ministero. La nuova strategia forestale dell'Unione europea per il 2030, approvata nel novembre 2021, è una delle iniziative faro del Green Deal europeo e si basa sulla strategia dell'Unione per la biodiversità per il 2030. La strategia punta a valorizzare il contributo delle foreste al raggiungimento degli obiettivi europei in materia di biodiversità, nonché all'obiettivo di riduzione delle emissioni di gas serra di almeno il 55% entro il 2030 e della neutralità climatica entro il 2050. Riconosce il ruolo centrale e multifunzionale delle foreste, il contributo dei silvicoltori e l'intero valore delle catene di valore forestali per realizzare un'economia sostenibile e climaticamente neutra entro il 2050, preservando zone rurali vivaci e prospere.

Ma perché la gestione sostenibile e responsabile delle foreste è così importane nel quadro della transizione ecologica? Gli esperti sono concordi nel ritenere che solo una gestione sostenibile e responsabile garantisce la conservazione della biodiversità e l'erogazione dei servizi ecosistemici. Inoltre, il legno ha numerosi vantaggi quando impiegato in sostituzione di altri materiali: è un materiale rinnovabile, del quale usiamo ancora oggi una minima parte rispetto a quanto la natura ricrea ogni giorno. La crescita del suo consumo è legata a diversi fattori: un incremento dei consumi di prodotti (legname per le costruzioni, mobili, imballaggi, carta, ecc.); un aumento, a partire dai Paesi a più alto tasso di sviluppo, dei consumi energetici per produzioni termiche, ma anche di energia elettrica e di biocombustibili per il settore dei trasporti; un aumento correlato ai consumi di biomasse legnose conseguente alle politiche di de-carbonizzazione e quindi all'affermazione di nuovi impieghi di materie prime rinnovabili nella bioeconomia circolare: bioplastiche, biotessuti, biofarmaci, biomateriali per l'edilizia e tutti gli altri nuovi materiali in grado di sostituire prodotti ricavati da fonti non rinnovabili.

Circular Bioeconomy: a Strategic Metasector for Italy

Some of the leading companies in the sector on a global level, with production plants unique in the world, research that remains at excellent levels, despite a thousand problems (spending on research and development stops at 1.3% of GDP, 18th country out of 27 in Europe according to Eurostat data), the ability to build value chains integrated into the territory: these are the elements that characterize the bioeconomy in Italy most of all and which make our country a recognized point of reference.

http://dx.medra.org/10.17374/CI.2024.106.3.58



Daniel G. Nocera Patterson Rockwood Professor of Energy Harvard University



Giacomo Ciamician imagined a future sustained only by sunlight, air and water - the Artificial Leaf and Bionic Leaf enable such a future. The Artificial Leaf uses sunlight to split H_2O to H_2 and O_2 . The Bionic Leaf-C takes the H_2 from the catalysts of the Artificial Leaf and combines it with CO_2 in air to make biomass and liquid fuels at efficiencies that are 10 to 100 times greater than natural photosynthesis. Extending the approach, the Bionic Leaf-N combines the H_2 from the Artificial Leaf with N_2 in the air to make a sustainable fertilizer. These discoveries of distributed Fischer-Tropsch and Haber-Bosch processes are particularly useful to the underserved of the world, where large infrastructures for fuel and food production do not exist.

iacomo Ciamician was the world's first solar photochemist. Photographs show Ciamician walking among flasks and beakers exposed to the rays of sunlight on the roof of the University of Bologna. An observed physical or chemical change in a flask or beaker indicated to Ciamician a solar photoreaction deserving of study. With this deep appreciation of the power and utility of the sun, Ciamician wrote an article for Science in 1912 entitled "The Photochemistry of the Future" that was stunning in its vision [1]. Ciamician identifies fossil fuels (in his day, coal) as an exhaustible natural resource and urges for new research that will lead to the discovery of solar-driven processes. With uncanny prescience, Ciamician proposes the concepts of biomass conversion ("the cultivation of plants may be so regulated as to make them produce abundantly such substances as can become sources of energy"), biotechnology ("through suitable inoculations" to obtain products "from plants that usually do not produce them"), N₂ and CO₂ fixation ("by using suitable catalyzers"), photovoltaics ("it is conceivable that we might make photoelectrical batteries or batteries based on photochemical processes") and a number of potential light-based technologies. He then poses his most compelling challenge - mastery of "the photochemical processes that hitherto have been the guarded secret of the plants" with the goal of using the sun to replace fossil-derived energy sources.

A response to Ciamician's prescient challenge is now needed more than ever. Energy demand by

The award "Premio Città di Firenze sulle Scienze Molecolari" was established in 2002 from an idea born at the Scientific Pole of the University of Florence and in particular at the Magnetic Resonance Center (CERM) by initiative of the late Prof. Ivano Bertini. It is intended as a tribute of the City of Florence to the scientific community and to the commitment of the researchers to improve the future of mankind.

It is an occasion to solicit for the interest of the civic society on the importance of the scientific research for the development of the Country and to the benefit of mankind.

The award is assigned to outstanding molecular scientists in recognition of their contribution to the scientific progress. The winners of the past editions are all prominent figures in their research field, ranging from biophysics, to energy, from molecular genomics to the most modern applications of chemical research in pharmacology, diagnostics and therapeutics.

More info: https://www.cerm.unifi.it/premio-citta-di-firenze





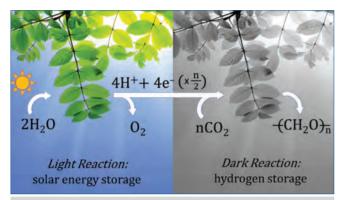


Fig. 1 - Photosynthesis proceeds by light and dark reactions. In the light reaction, solar photons are stored by rearranging the bonds of water to hydrogen and oxygen. In the dark reaction, the hydrogen produced from water splitting is stored by fixing it with carbon dioxide to produce biomass and carbohydrates

mid-century will be driven by 3 billion people currently without access to reliable energy and 3 billion new inhabitants to our planet who will primarily reside in the Global South. With the understanding that climate change will largely be driven by these 6 billion new energy users, providing this cohort with carbon neutral energy is a requisite to mitigating climate change. To achieve this goal, a new science needs to be discovered - the science envisioned by Ciamician. Mastery of the photosynthetic process furnishes a distributed and renewable energy system that uses sustainable inputs - sunlight, air and water - that are available to all.

This article, summarizing a lecture delivered on the occasion of the "Premio Città di Firenze", describes science advances that meet Ciamician's challenge from over a century ago. The Artificial Leaf and Bionic Leaf enable distributed and renewable systems for biomass, fuels, and fertilizer production, and the synthesis of complex molecules such as vitamins using the inputs of only sunlight, air and any water source.

Natural Photosynthesis

Photosynthesis comprises light and dark processes (Fig. 1). In the light process, the leaf absorbs solar light to rearrange the bonds of $\rm H_2O$ to $\rm O_2$ and " $\rm H_2$ ", which is fixed as NADPH/H $^+$ in Nature. In the dark process, the " $\rm H_2$ " is combined with $\rm CO_2$ to produce biomass and/or carbohydrate. Thus, in photosynthesis, energy storage of solar light is achieved by water splitting whereas the production of carbo-

hydrate/biomass is Nature's method of storing the H_2 that is released from water-splitting reaction. As shown in Fig. 1, the water-splitting light reaction is a 4-electron/4-proton reaction and the carbon-fixing dark reactions involve a multiple ne⁻/nH⁺ (e.g., n = 24 for glucose, $C_6H_{12}O_6$) reaction. Consequently, in heeding Ciamician's call to master photosynthesis, we set out on three major paths:

- 1) the creation of an experimental and theoretical framework to describe the coupling of electrons to protons;
- 2) the creation of the Artificial Leaf to accomplish the light reaction of photosynthesis, *i.e.*, the splitting of H₂O to O₂ and H₂;
- 3) the creation of the Bionic Leaf to accomplish the dark reaction, by taking the H₂ produced from the catalysts of the Artificial Leaf and combining it with CO₂ to produce biomass and liquid fuels.

Proton-Coupled Electron Transfer

The coupling of electrons to protons in the light and dark reactions of photosynthesis is needed for high energy efficiency [2]. When we began our studies, a framework for proton-coupled electron transfer (PCET) did not exist, leading us to design the first experiments to temporally resolve the movement of an electron coupled to a proton [3-5]. These

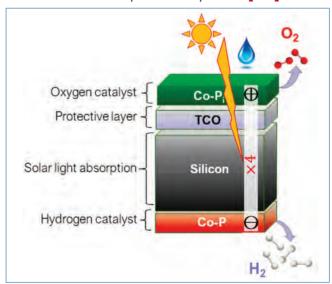


Fig. 2 - The Artificial Leaf: the p-side of Si is coated with protective transparent conducting oxide (TCO) and CoPi OER catalyst layers. The n-side is coated with a Co-P HER catalyst layer. Similar to the Kok cycle in the Photosystem, the absorption of four photons produces the oxidizing and reducing equivalents for water splitting

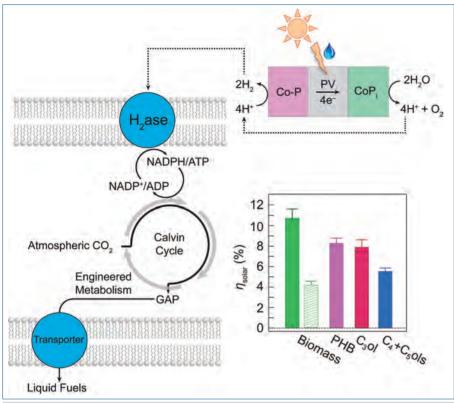


Fig. 3 - Bionic Leaf-C: $\rm H_2$ produced from the catalysts of the Artificial Leaf is used to power cellular biomachinery of the bacteria, *C. necator*, for $\rm CO_2$ fixation to produce biomass or liquid fuels along engineered metabolic pathways. The inset shows the solar energy efficiencies, driven by a photovoltaic device of 20% efficiency for: biomass = $\rm C.$ necator and PHB = polyhydroxybutyrate; $\rm C_3$ ol = isopropanol; and $\rm C_4 + \rm C_5$ ols (isobutanol + isopentanol)

experimental kinetics measurements provided a framework in which we developed the first theory for PCET [6]. Upon this foundation of PCET, cobalt/ nickel-phosphate/borate (Co/Ni-P/B) oxygen evolution reaction (OER) catalysts [7, 8] and NiMoZn and Co-P hydrogen evolution reaction (HER) catalysts were developed. These catalysts are unique because they are self-healing [9, 10] and continually renew themselves during OER. The ability to perform water splitting under mild conditions as a result of self-healing has the advantages of (i) using any water source (e.g., seawater, natural water, wastewater [11, 12]), (ii) facilitating the interfacing of water-splitting catalysts with materials such as Si, and (iii) operating in buffered water, thus allowing for the integration of water-splitting catalysts with microorganisms.

The Artificial Leaf

The Artificial Leaf accomplishes the light reaction of photosynthesis. It is composed of a silicon wa-

fer coated on one side with the CoP, or NiB, OER catalyst and the other side with a NiMoZn or a cobalt-phosphide (Co-P) HER catalyst [13] (Fig. 2). The ability to perform water splitting at pH 7 allows for Si corrosion to be easily avoided by protecting it with a simple transparent conducting oxide (TCO). The Artificial Leaf is the first wireless water-splitting device, capturing the light reaction of photosynthesis - the use of sunlight to split H₂O to H₃ and O₂ from neutral water at atmospheric pressure and room temperature but at water-splitting efficiencies that are much greater than Photosystems II and I [14]. Moreover, the Artificial Leaf achieves an important milestone with regard to storing solar energy for the underserved as it is a minimally engineered device (Si with simple coatings) that can operate from locally sourced water.

The Bionic Leaf-C

The Bionic Leaf-C accomplishes the dark reaction of photosynthesis [15, 16]. It uses the H₂ generated by the catalysts of the Artificial Leaf to power the cellular biosynthetic machinery of a bacterial microorganism, *C. necator*, to convert carbon dioxide from air into biomass and liquid fuels. The H₂ from water splitting is coupled to the production of NADPH and ATP within the cell via hydrogenases; ATP (cellular energy source) and the NADPH (reducing source) in turn drive the fixation of carbon dioxide from air (Fig. 3). As shown in the inset, a solar-to-biomass yield of 10.8% is achieved using a 20% photovoltaic device. This biomass efficiency accounts for H₂ generation, H₂ solubility, and the energy efficiency associated with cell growth and maintenance. Moreover, the Bionic Leaf-C operating in air (hatched line in inset bar graph) is only 2.7 times lower in efficiency than that when it operates in pure CO₂, despite a CO₂ concentration difference between air and pure CO₂ of 2500, demonstrating the effectiveness of carbon-concen-



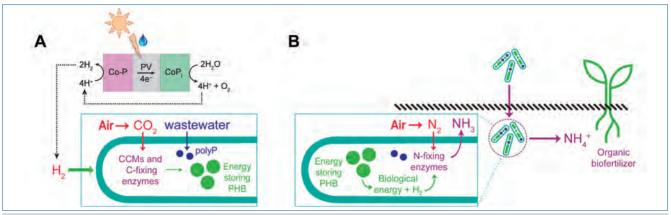


Fig. 4 - The Bionic Leaf-N: A) The bacteria *Xanthobacter autotrophicus (X.a.)* combines H₂ from solar water splitting with CO₂ to produce polyhydroxybutyrate (PHB) and then (B) draws on the PHB as internal energy and hydrogen supply to power the nitrogen fixation cycle to produce ammonia and solid N biomass. Once PHB is produced, a solar source is no longer needed as solar light is effectivelty stored in PHB. The organism may then be introduced into soil to fix nitrogen for crop fertilization. When grown in the presence of wastewater, the organism will also sequester P in the form of cyclic and linear polyphosphate (polyP). The process allows for the sustainable and distributed production of fertilizer from sunlight, atmospheric CO₂ and N₂ and wastewater

trating mechanisms in the microorganism. The carbon flux within the Bionic Leaf-**C** may be redirected from cell growth (*i.e.*, biomass) to metabolically engineered pathways placed in the microorganism to result in the synthesis of liquid alcohols, namely isopropanol (C_a), isobutanol (C_b) and isopentanol

 (C_5) at solar-to-liquid fuel efficiencies of 6 to 8%, depending on the liquid fuel. Thus, the Bionic Leaf-**C** is x10 more efficient than natural photosynthesis for the best growing biomass (e.g., 1% for soy, switch grass), and with regard to liquid fuels, is x100 times more efficient than the best biomass-to-biofuels

processes. In effect, the Bionic Leaf-**C** is a distributed and sustainable surrogate for Fischer-Tropsch using only sunlight, air and water as its inputs.

$\begin{array}{c} 2H_2 \\ 2H_2 \\ 2H_1 \\ 2H_2 \\ 2H$

Fig. 5 - Bionic Leaf-N for sustainable chemical synthesis.

Vitamin B2 produced from sunlight, air and water by an engineered *X.a.*

The Bionic Leaf-N and Sustainable Manufacturing

The Bionic Leaf-N is an extension of the Bionic Leaf-C and is able to fix carbon dioxide and nitrogen from air [17]. A microorganism, Xanthobacter autotrophicus (X.a.) has parallel C- and N-fixing pathways (Fig. 4). The C-fixing pathway operates in a similar fashion to the Bionic Leaf-C; H_a produced from the catalysts of the Artificial Leaf is combined with CO₂ from air to produce polyhydroxybutyrate (PHB), which is stored internally within X.a. The PHB biopolymer provides the bacteria with an energy supply, as it is a nascent source of intracellular energy (ATP) and hydrogen (NADPH/H+). With its own internal energy, X.a.-

CHIMICA & ENERGIA

PHB fixes nitrogen at exceptionally high turnover frequency (1.9x10⁴ s⁻¹ per bacterial cell) and turnover number (9x109 bacterial cell-1). The Bionic Leaf-N as a living biofertilizer is consequential to mitigating CO₂ release into the atmosphere, as the industrial synthesis of ammonia results in CO₂ emissions that are greater than for any other chemical-making reaction [18]. As an example, in a large 400-acre farm trial for leafy vegetables, 130 lbs of N was needed per acre for crop growth. By replacing 90% of the chemical fertilizer with the Bionic Leaf-N, 153 metric tons of carbon dioxide was prevented from being released into the atmosphere [2]. Additionally, the Bionic Leaf-N is important to sustainable farming as it avoids nitrogen runoff, as well as fixing P from wastewater [19] to allow for the cycling of the biogenic elements of C, N and P.

Beyond fertilizer production, the powerful tool of synthetic biology allows the Bionic Leaf-C/N to be generalized as a renewable chemicals synthesis platform, depending on the biomachinery to which water splitting is coupled. As an example of the power of the approach, we have metabolically engineered X.a. to fix carbon and nitrogen from air to produce the complex heterocycle, vitamin B2 (Fig. 5), if you will, vitamins from thin air [20].

Concluding Comment

With the discovery of PCET, the Artificial Leaf and the Bionic Leaf, we find satisfaction in contributing to future generations the consoling prophecy of Ciamician "...if our black and nervous civilization, based on coal, shall be followed by a quieter civilization based on the utilization of solar energy, that will not be harmful to progress and to human happiness".

REFERENCES

- [1] G. Ciamician, Science, 1912, **36**, 385.
- [2] D.G. Nocera, J. Am. Chem. Soc., 2022, 144, 1069.
- [3] C. Turró, C.K. Chang et al., J. Am. Chem. Soc., 1992, **114**, 4013.
- [4] J.A. Roberts, J.P. Kirby, D.G. Nocera, J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 8051.
- [5] C.J. Chang, J.D.K. Brown et al., Electron Transfer in Chemistry, V. Balzani (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2001, Vol. 3, Ch. 2.4, pp. 409.
- [6] R.I. Cukier, D.G. Nocera, Annu. Rev. Phys. Chem., 1998, 49, 337.

- [7] M.W. Kanan, D.G. Nocera, *Science*, 2008, **321**, 1072.
- [8] M. Dincă, Y. Surendranath, D.G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2010, **107**, 10337.
- [9] D.G. Nocera, *J. Am. Chem.* Soc., 2009, **131**, 3838.
- [10] C. Costentin, D.G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2017, **114**, 13380.
- [11] A.S. Esswein, Y. Surendranath et al., Energy Environ. Sci., 2011, 4, 499.
- [12] T.P. Keane, S.S. Veroneau *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 2023, **145**, 4989.
- [13] S.Y. Reece, J.A. Hamel *et al.*, *Science*, 2011, **334**, 645.
- [14] D.G. Nocera, Acc. Chem. Res., 2012, 45, 767.
- [15] C. Liu, B.C. Colón et al., Science, 2016, **352**, 1210.
- [16] D.K. Dogutan, D.G. Nocera, *Acc. Chem. Res.*, 2019, **52**, 3143.
- [17] C. Liu, K.K. Sakimoto *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2017, **114**, 6450.
- [18] Ammonia: Zero-Carbon Fertiliser, Fuel and Energy Store, The Royal Society, London, 2016.
- [19] V.S. Mandala, D.M. Loh *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 18407.
- [20] R.S. Sherbo, P.A. Silver, D. G. Nocera, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2022, 119, e2210538119.

Realizzare il futuro energetico di Ciamician

La foglia artificiale e la foglia bionica permetterebbero di realizzare il sogno di Giacomo Ciamician, che immaginava un futuro energetico basato solo su luce solare, aria e acqua. La foglia artificiale utilizza la luce solare per scindere l'acqua in idrogeno e ossigeno. La Bionic Leaf-C prende l'idrogeno prodotto grazie ai catalizzatori attivi nella foglia artificiale e lo combina con la CO₂ presente nell'aria per produrre biomassa e combustibili liquidi con efficienze da 10 a 100 volte superiori alla fotosintesi naturale. Analogamente, la Bionic Leaf-N combina l'idrogeno della foglia artificiale con l'azoto presente nell'aria per creare un fertilizzante sostenibile. Queste scoperte, derivate dai processi Fischer-Tropsch e Haber-Bosch, sono particolarmente utili per le popolazioni dove non esistono grandi infrastrutture per la produzione di carburante e cibo.





Maintenance, ready, go!

With the new GCMS-QP2050, you can save a lot of maintenance time: Thanks to ion source maintenance, it takes less than a minute and the instrument is ready to start again. Beyond that, it's highly durable due to a long-life filament lasting about five times longer than usual.

Minimum maintenance

Simple and time-saving replacement of the ion source

High durability

Filament with a five times longer operating life than normal

Efficient workflow

Smart SIM $^{\text{TM}}$ automatically selects the optimal analysis method





Learn more!

CHIMICA & INDUSTRIA

http://dx.medra.org/10.17374/CI.2024.106.3.64



Vincenzo Russo Dipartimento di Scienze Chimiche Università degli Studi di Napoli 'Federico II' v.russo@unina.it

INTENSIFICAZIONE DI PROCESSO

Nel presente articolo sono raccolte e discusse le definizioni e i risultati più recenti nell'ambito dell'intensificazione dei processi chimici. L'intento è quello di fornire ai lettori i concetti di base, corredati di alcuni esempi applicativi, di una disciplina che è ormai ben consolidata e considerata un tema attuale nel campo della chimica industriale e dell'ingegneria delle reazioni chimiche.

lel 2000 Stankiewicz e Moulijn [1] hanno definito l'intensificazione di processo (PI) come l'insieme dei metodi tecnico-scientifici utili all'ottimizzazione di un processo chimico in termini di efficienza, qualità dei prodotti, costi di investimento e di esercizio, sprechi e sicurezza. A partire da questo momento, sono stati pubblicati diversi libri [2-5] focalizzati sulla PI nell'industria chimica. In questo articolo viene data una panoramica sulle principali strategie dell'intensificazione di processo con alcuni esempi applicativi.



Fig. 1 - Definizione dei concetti principali dell'intensificazione di processo. Adattato da Haase *et al.* 2022 [7]

Panoramica sulle strategie per l'intensificazione di processo

Van Gerven e Stankiewicz [6] hanno definito quattro principi per l'intensificazione di processo:

- massimizzazione dell'efficienza degli step intramolecolari e intermolecolari;
- ottimizzazione della fluidodinamica;
- massimizzazione delle superfici di scambio tra diverse fasi reattive;
- integrazione di più operazioni nella stessa apparecchiatura.

Questi principi sono accettati in tutto il mondo e

considerati, oggi, una pratica e una teoria consolidata (Fig. 1). L'intensificazione di processo ha permesso lo sviluppo di processi in cui le reazioni chimiche sono caratterizzate da forti limitazioni (ad esempio, elevata esotermicità, bassa miscibilità dei reagenti) andando oltre i protocolli classici della chimica industriale (come per la sintesi di Kolbe-Schmitt o la bromurazione del 3-nitrotoluene [8]) e di sviluppare processi one-pot che riducono gli scarti dovuti alla sintesi di intermedi chimici (sintesi di acido fenilboronico [9]). Nel paragrafo

successivo, vengono illustrati i metodi più recenti di intensificazione di processo. Gli aspetti legati all'energia non sono trattati per brevità e si rimanda alla lettura di articoli dedicati [7].

Descrizione delle principali strategie di intensificazione di processo Reattori strutturati e miniaturizzati

L'integrazione di catalizzatori eterogenei, dotati di struttura geometrica regolare e definita, in reattori a letto fisso è un approccio efficace per intensificare il trasporto di massa e di energia. La porosità e la geometria dei pori sono progettati in modo tale o da migliorare il trasporto diffusivo o far sì che le

A Vincenzo Russo è stata conferita la Medaglia 'Giorgio Squinzi' 2023 dalla Divisione di Chimica Industriale della Società Chimica Italiana.



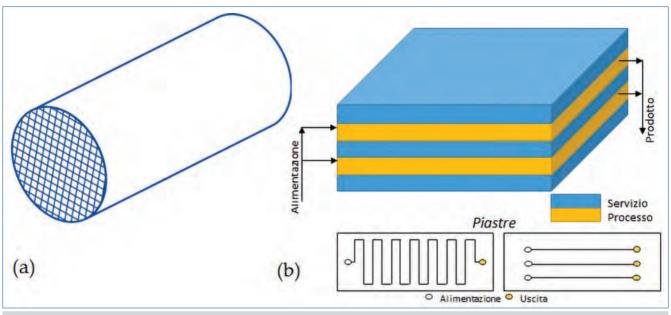


Fig. 2 - Confronto tra diversi sistemi catalitici strutturati: a) monolite; b) micro-reattore

limitazioni diffusive siano sfruttate per promuovere le reazioni desiderate, sopprimendo le reazioni collaterali. In questo modo, è possibile sostituire gli impaccamenti convenzionali (pellet o estrusi) con strutture catalitiche ben definite. Nei reattori chimici, i monoliti con strutture a nido d'ape sono stati utilizzati nel trattamento dei gas di scarico sin dagli anni Settanta. I monoliti sono costituiti da una serie di canali paralleli sviluppando elevate superfici specifiche, dell'ordine dei 1000 m²/m³, con elevate porosità (80% e oltre) [10] (vedi Fig. 2a). Di solito, questi sistemi sono prodotti tramite estrusione di una pasta ceramica (diametro idraulico fino a 0,7 mm [11]) o per avvolgimento di una serie di lamiere ondulate (diametro idraulico fino a 0,6 mm [12]). Diametri ancora più piccoli, pari o inferiori a 100 μm, sono generati tramite lavorazioni meccaniche, ad esempio mediante fresatura, o tramite processi chimici, ad esempio etching o incisione. Queste ultime tecniche sono comunemente usate per realizzare i micro-reattori, sistemi a piastre parallele, ciascuna caratterizzata dalla presenza di canali dal diametro dell'ordine di um. Affiancando alternativamente piastre in cui fluiscono reagenti e piastre in cui fluisce il fluido di servizio è possibile costruire reattori caratterizzati da eccellenti proprietà di scambio termico (vedi Fig. 2b), premettendo di lavorare anche in condizioni di temperatura non convenzionali [13].

Dopo il 2003, strutture caratterizzate da schiume a celle aperte sono state sempre più al centro della ricerca a causa delle loro elevata porosità e superfice specifica [14]. Tuttavia, queste strutture non hanno trovato ancora applicazione industriale in quanto non esistono metodi efficienti e affidabili per depositare la fase attiva sulle schiume.

Miscelatori statici

La miscelazione gioca un ruolo molto importante nei processi industriali, in quanto il modo in cui i reagenti vengono miscelati influisce sulla selettività delle reazioni chimiche e, di consequenza, sull'efficienza del processo. Un miscelatore statico si compone di elementi, installati all'interno di tubi, caratterizzati da una specifica forma geometrica (elicoidale, a lame, a lamiere ondulate, design multistrato e design chiuso con canali [15, 16]) disegnata ad hoc in base al tipo di fluidi da mescolare. Possono essere realizzati in diversi materiali rendendoli adatti anche a condizioni di reazione drastiche (per esempio, ambienti fortemente ossidanti). I miscelatori statici sono ampiamente utilizzati nell'industria di processo grazie alle loro caratteristiche [1, 17]. soprattutto se installati all'interno di scambiatori di calore, facendo in modo che la reazione chimica e il trasferimento di calore avvengano nella stessa apparecchiatura. Vengono utilizzati in alternativa ai classici miscelatori dinamici in quanto si possono

ottenere risultati simili in termini di efficienza di mescolamento ma con costi energetici inferiori. Ulteriori vantaggi includono i bassi costi operativi e la maggiore sicurezza legata al loro esercizio [15, 18].

Reattori multifunzionali

Il termine multifunzionale indica chiaramente che all'interno di una singola apparecchiatura coesistono più operazioni unitarie/reattori chimici. Il vantaggio principale di questo approccio consiste nel realizzare un'apparecchiatura, in cui sia la cinetica che i fenomeni di trasporto siano ottimizzati, consentendo di ottenere il prodotto desiderato ad elevata resa e selettività, e, allo stesso tempo, separarlo dalla miscela di reazione. Il reattore FCC (Fluid Catalytic Cracking) è un esempio di reattore multifunzionale composto da:

- i) il riser, il reattore chimico;
- ii) un primo letto fluido, utile alla separazione dei prodotti di reazione dal catalizzatore esausto;
- iii) un secondo letto fluido per rigenerare il catalizzatore mediante ossidazione del coke.

Un caso interessante è l'uso di reattori a membrana. in cui le membrane vengono utilizzate per separare selettivamente uno dei prodotti durante la reazione. Ulteriori esempi di reattori multifasici sono la cromatografia. l'estrazione e la distillazione reattiva [19]. La distillazione reattiva rappresenta una combinazione di reazione chimica e distillazione, normalmente condotta utilizzando catalizzatori eterogenei impaccati all'interno di un'unica apparecchiatura con la presenza di un ribollitore di fondo e un condensatore di testa. Generalmente, l'unità funziona a pressione costante, garantendo un controllo preciso della temperatura sul letto catalitico, il cui gradiente è dettato dalla temperatura dei singoli piatti di equilibrio. Nel caso di reazioni reversibili, in cui le molecole sono caratterizzate da diversi punti di ebollizione. la distillazione reattiva consente di separare i prodotti una volta formati, permettendo di spostare l'equilibrio verso destra della reazione e lavorare a conversioni maggiori rispetto a quelle ottenibili utilizzando reattori convenzionali. L'estrazione reattiva combina la reazione chimica e l'estrazione liquido-liquido, in cui un solvente viene alimentato in co-corrente o in controcorrente a un reattore a letto fisso, impaccato con un catalizzatore eterogeneo. Anche questa apparecchiatura

è particolarmente adatta per reazioni reversibili. La cromatografia reattiva è una tecnica che combina reazione chimica e separazione cromatografica nella stessa unità. Un reattore cromatografico è un reattore a letto fisso in cui il materiale di impaccamento agisce sia da catalizzatore che da fase stazionaria per la separazione. Questa tipologia di reattore multifunzionale offre diversi vantaggi rispetto ai classici reattori a letto fisso:

- i) miglioramento della conversione e superamento dei limiti di equilibrio, nel caso di reazioni reversibili:
- ii) separazione dei prodotti;
- iii) miglioramento della selettività nel caso di *network* di reazione complesso [19, 20]. Questo sistema è adatto per reazioni di esterificazione o di chetalizzazione, in cui l'acqua deve essere rimossa in corso per ottenere la conversione completa del reagente limitante [21]. Un esempio recente riguarda l'esterificazione dell'acido levulinico ad etil levulinato promossa da una resina a scambio ionico (Dowex 50WX-8) condotta in un reattore cromatografico [20]. Gli autori hanno dimostrato che lavorando a temperature blande è stato possibile ottenere conversione completa dell'acido levulinico, cosa non fattibile utilizzando reattori a letto fisso convenzionali (Fig. 3).

Modalità di esercizio dinamiche

Nelle modalità di funzionamento dinamiche, i parametri di processo, come la direzione del flusso, le

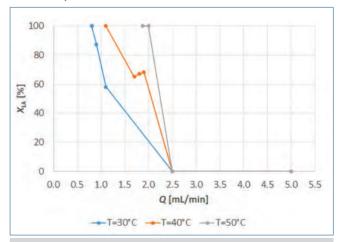


Fig. 3 - Conversione dell'acido levulinico (X_{LA}) a dare etil levulinato per esperimenti condotti a diversa temperatura e portata volumetrica (Q) in un reattore cromatografico impaccato con Dowex 50WX-8 [21]



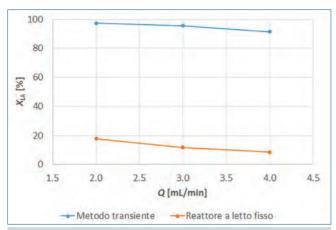


Fig. 4 - Conversione dell'acido levulinico (X_{LA}) a dare etil levulinato per esperimenti condotti in un reattore a letto fisso impaccato con Amberlite IR-120, in modalità dinamica e convenzionale, al variare della portata volumetrica (Q), fissando una temperatura di T = 50 °C

portate, le concentrazioni, le temperature e le pressioni, vengono modulati periodicamente, il che può essere ottenuto, ad esempio, mediante inversioni di flusso, modulazione dei parametri di ingresso e movimento del reattore. Le modalità di funzionamento dinamiche dei reattori chimici possono migliorare la conversione dei reagenti, la selettività verso la molecola bersaglio, l'efficienza energetica e la durata del catalizzatore. Regolando le condizioni di esercizio che cambiano dinamicamente sulla superficie del catalizzatore, lo stesso può operare o in regime cinetico o in regimi multipli, in modo da massimizzare la resa e la selettività della reazione. L'inerzia termica del letto catalitico può essere utilizzata per preriscaldare i flussi di prodotto e per omogeneizzare i profili di temperatura [4, 22, 23].

Di seguito si riporta un esempio applicativo di variazione dinamica delle condizioni di esercizio per il caso studio della reazione di esterificazione dell'acido levulinico a etil levulinato, promossa da Amberlite IR-120. Sono stati condotti esperimenti in un reattore a letto fisso convenzionale, confrontando i risultati con quelli ottenuti imponendo una rampa regolare della portata volumetrica variabile da 2 a 4 mL/min. imponendo una rampa di 1 mL/min. ogni 5 minuti (Fig. 4). Da notare che, a parità di condizioni operative, è possibile ottenere conversioni prossime all'unità se la portata volumetrica viene modulata in modo dinamico.

I reattori a flussi invertiti sono stati studiati per le reazioni esotermiche dal 1960. In questo caso, la posizione di ingresso e uscita dei reagenti e dei prodotti viene alternata periodicamente, invertendo la direzione del flusso all'interno del reattore [24]. In questo modo, l'inerzia termica del letto catalitico viene utilizzata per aumentare rapidamente la temperatura del fluido all'ingresso del reattore, rendendo i profili di temperatura ottimali per reazioni reversibili e selettive [24, 25].

Un altro modo per provocare cambiamenti periodici all'interno di un reattore chimico è quello di ruotare parti o l'intero reattore. Il reattore a letto rotante è un tipico esempio, dove, tramite la rotazione del letto catalitico, vengono creati sottili film di fluido su un disco rotante posto all'interno del reattore, fenomeno che fornisce elevate velocità di trasferimento di massa [26].

Conclusioni

In questo articolo è stata data una panoramica sulle possibili vie per intensificare un processo chimico, verificando che non esiste né una soluzione unica, né una soluzione generalizzabile, ma la strategia di intensificazione va cucita attorno allo specifico problema chimico. Pertanto, è necessario rimanere aggiornati ed esplorare nuove soluzioni reattoristiche per poter disegnare l'industria chimica del domani.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Stankiewicz, J.A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, **41**, 1920.
- [2] F.J. Keil (Ed.), in Modeling of Process Intensification, Wiley-VCH, 2007, 1-7.
- [3] A.L. Tonkovich, E. Daymo, Process Intensification, De Gruyter, 2018.
- [4] A.I. Stankiewicz, T.V. Gerven, G. Stefanidis, The Fundamentals of Process Intensification, Wiley-VCH, 2019.
- [5] D. Reay, C. Ramshaw, A. Harvey, Process Intensification: Engineering for Efficiency, Sustainability and Flexibility, 2nd Ed, Butterwoth-Heinemann, 2013.
- [6] T. Van Gerven, A. Stankiewicz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, **48**, 2465.
- [7] S. Haase, P. Tolvanen, V. Russo, *Processes*, 2022, **10**, 99, DOI: **10.3390/pr10010099**
- [8] T. Illg, P. Löb, V. Hessel, *Bioorg. Med. Chem.*, 2010, **18**, 3707.

CHIMICA & INDUSTRIA

- [9] V. Hessel, C. Hofmann et al., Org. Proc. Res. Dev., 2004, 8, 511.
- [10] V. Tomašić, Catal. Today, 2007, 119, 106.
- [11] H. Knon, T. Brennscheidt, P. Flörchinger, MTZ, 2001, **9**, 662.
- [12] R. Brueck, K. Mueller-Haas et al., SAE Technical Papers, 2002, DOI: 10.4271/2002-01-0347
- [13] V. Hessel, *Chem. Eng. Technol.*, 2009, **32**, 1641.
- [14] F. Lali, F.A. Pahner, R. Lange, Int. J. Chem. Eng., 2016, 2016, DOI: 10.1155/2016/7082381
- [15] A. Ghanem, T. Lemenand et al., Chem. Eng. Res. Des., 2014, **92**, 205.
- [16] Z. Anxionnaz, M. Cabassud et al., Chem. Eng. Process., 2008, **47**, 2029.
- [17] A.I. Stankiewicz, J.A. Moulijn, *Chem. Eng. Prog.*, 2000, **96**, 22.
- [18] F. Yuan, Z. Cui, J. Lin, *Energies*, 2020, **13**, 1228.
- [19] V. Russo, R. Tesser *et al.*, Chemical Engineering Journal, 2019, **377**, 119692, DOI: **10.1016/j.cej.2018.08.078**
- [20] C. Rossano, C.L. Pizzo *et al.*, *Processes*, 2021, **9**, DOI: **10.3390/pr9091684**
- [21] A.E. Rodrigues, C.S.M. Pereira, J.C. Santos, *Chem. Eng. Technol.*, 2012, **35**, 1171.
- [22] F.J. Keil (Ed.), Modeling of Process Intensification, Wiley-VCH, 2007.
- [23] Y.S.H. Matros, G.A. Bunimovich, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1996, **38**, 1.
- [24] L. Mastroianni, M. Di Serio et al., Chem. Eng. Sci., 2023, 280, 119019, DOI: 10.1016/j.ces.2023.119019
- [25] Y.S H. Matros, G.A. Bunimovich, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 1996, **38**, 1.
- [26] S.D. Pask, O. Nuyken, Z. Cai, *Polym. Chem.* 2012. **3**, 2698.

Process Intensification

The most recent definitions and findings in the field of process intensification are presented, providing to the readers the basic concepts, with some application examples of a modern discipline in the field of industrial chemistry and chemical reaction engineering.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 27

È disponibile il 27° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Bortolo Gabriele

e Domenico Spinelli

https://www.soc.chim.it/it/libri_collane/ths/vol_27_2023

A

TARGETS IN HETEROCYCLIC SYSTEMS

Sono disponibili anche i volumi 1-26 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di \in 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 segreteria@soc.chim.it

CHIMICA & INDUSTRIA

http://dx.medra.org/10.17374/CI.2024.106.3.69

Silvia Bordiga

Dipartimento di Chimica, NIS Center e INSTM Reference Center Università di Torino silvia.bordiga@unito.it

DALLE MOLECOLE AI MATERIALI E DAI MATERIALI ALLE MOLECOLE: UN FANTASTICO MONDO DA ESPLORARE CON LE SPETTROSCOPIE

Il contributo illustrerà due esempi in cui l'uso combinato di spettroscopie e modellistica molecolare ha aiutato la comprensione di catalizzatori complessi, basati su unità molecolari che si formano in catalizzatori eterogenei in ambienti chimici molto specifici o specie molecolari introdotte in materiali tridimensionalmente organizzati, come "linker misti MOF", per riprodurre sofisticati siti attivi identificati in enzimi attivi per la reazione di interesse.

a stragrande maggioranza dei prodotti dell'industria chimica e non solo, deriva da processi che fanno uso di catalizzatori. Fu Berzelius a formalizzarne la definizione, intuendo l'esistenza di sostanze in grado di influire sulla velocità delle reazioni chimiche. Nel 1836 Berzelius (chimico Svedese) ideò il termine catalisi combinando due parole Greche κατά (giù) e λύσις (sciogliere), intendendo porre l'accento sulla capacità del catalizzatore di

portare a compimento una reazione che, in sua assenza, non sarebbe avvenuta, perché troppo lenta. Secondo Berzelius il catalizzatore è una sostanza che permette una reazione senza consumarsi poiché è restituito "integro" al termine dell'intero ciclo catalitico. A partire dall'intuizione di Berzelius, molte generazioni di scienziati, prevalentemente chimici ma non solo, hanno sviluppato un'enorme gamma di molecole, materiali e sistemi biologici, noti come catalizzatori. Nella Fig. 1a) sono messi a confronto due cammini per la

stessa reazione. La curva nera percorre il profilo di reazione in assenza del catalizzatore, mentre la curva grigia illustra il percorso di reazione in presenza del catalizzatore [1].

Tipicamente, in una reazione catalizzata, la barriera di attivazione si riduce e questo comporta un aumento di velocità. In Fig. 1c) è schematizzato il modo con cui agisce un catalizzatore. I reagenti interagiscono con il catalizzatore (simbolo A, gial-

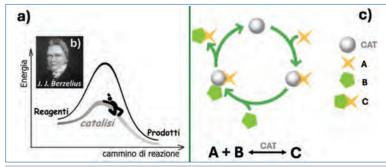


Fig. 1 - a) Profilo di reazione senza il catalizzatore (linea nera) e con il catalizzatore (linea grigia); b) Fotografia di Jöns Jacob Berzelius; c) schema di un ciclo catalitico: la sfera grigia rappresenta il catalizzatore, i simboli giallo e verde sono i reagenti, mentre il simbolo giallo/verde è il prodotto

L'articolo riprende quanto presentato da Silvia Bordiga in occasione della 'Paolo Chini Memorial Lecture' nel novembre 2023 a Milano, promossa dalla Divisione di Chimica Industriale della SCI.

lo e simbolo B, verde) dando origine al prodotto (simbolo C, giallo e verde) ripristinando il catalizzatore (simbolo grigio), che sarà pronto per un nuovo ciclo. I catalizzatori hanno permesso la sintesi di una straordinaria piattaforma di molecole e materiali che hanno dato un contributo sostanziale alla nostra crescita, facilitando e allungando la nostra vita. Lo sviluppo dei catalizzatori, soprattutto quelli conosciuti come catalizzatori eterogenei, è stato in gran parte condotto con approcci empirici (trial and error) e facendo ricorso soprattutto all'esperienza pregressa. Le ragioni per cui si è riscontrata una certa difficoltà nell'applicare approcci di sviluppo razionali è dovuta al fatto che fino a tempi piuttosto recenti non si avevano molte possibilità per correlare la struttura del catalizzatore con le sue proprietà catalitiche. Questo, in primo luogo, perché gli strumenti disponibili per monitorare un catalizzatore nelle sue reali condizioni di operatività (in genere alta temperatura ed alta pressione) erano molto limitati. Negli ultimi trent'anni, il raggiungimento di una serie di avanzamenti scientifici e tecnologici ha dato un impulso straordinario sia agli approcci sperimentali che computazionali ed ora la distanza fra ciò che siamo in grado di osservare e quanto avviene in un reattore si è di molto ridotta. Nell'ambito delle spettroscopie, le tecniche di cui mi occupo, si sono osservati miglioramenti molto rilevanti in molti ambiti ed in particolare:

- i) Crescita di sensibilità: pensiamo al passaggio dagli spettrofotometri infrarossi che lavoravano con un'ottica tradizionale, all'ottica che ricorre all'interferometro di Michelson (FFT-IR) o alle camere CCD per gli spettrofotometri Raman, o gli strumenti NMR ed EPR ad alto campo, le sorgenti di luce di sincrotrone, tanto per citare alcuni esempi. Questo ha permesso di sviluppare studi risolti nel tempo e nello spazio.
- ii) Sviluppo di celle di misura per studi "in situ" ed in condizioni "operando": attualmente il mercato offre una vasta gamma di prodotti che permettono di effettuare le misure di caratterizzazione in condizioni di temperatura e pressione controllate e vicine a quelle di esercizio delle reazioni di interesse. Inoltre, in alcuni casi, l'uso di fibre ottiche inserite direttamente nei reattori, permette di acquisire dati spettroscopici (i.e. UV-vis; Raman) direttamente dentro i reattori.
- iii) Avanzamento negli strumenti (hardware) ed approcci (programmi) per la modellizzazione: pensiamo a come sono cresciuti i modelli che ora si possono trattare, sia in numero di atomi che li compongono, che in complessità, rendendoli direttamente confrontabili con i dati raccolti sperimentalmente, per esempio informazioni sia sulle proprietà strutturali, anche di specie molto diluite e reattive, o di profili di reazione. Questo punto ha favorito lo sviluppo di lavori che com-

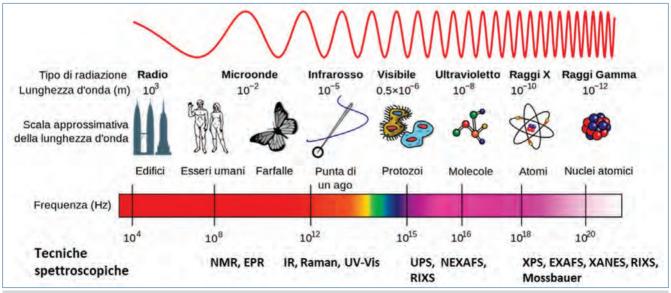


Fig. 2 - Scala delle energie dello spettro della radiazione elettromagnetica, dal basso verso l'alto: tecniche sperimentali, energia, scala approssimativa delle lunghezze d'onda ed infine i valori delle lunghezze d'onda





Fig. 3 - Schema di una marmitta catalitica con un ingrandimento della struttura alveolare che supporta il catalizzatore.

binano studi computazionali a studi sperimentali. iv) *Utilizzo di metodi statistici, machine learning e di intelligenza artificiale*: la disponibilità di acquisire e condividere una quantità massiccia di dati, sta favorendo lo sviluppo di approcci statistici che si stanno rivelando estremamente potenti nel descrivere sistemi complessi e la loro evoluzione durante le reazioni che li coinvolgono. In questo ambito si constata una mancanza sia di linee guida per la standardizzazione dei formati con cui i dati sono salvati e resi disponibili alla comunità, sia di risorse, visto che in genere al momento non sono allocati specifici finanziamenti per l'organizzazione e stoccaggio dei dati acquisiti.

Le importanti innovazioni tecnologiche ed i nuovi sviluppi metodologici, vanno sommati all'intrinseca ricchezza dello spettro della radiazione elettromagnetica, composto da: i) onde radio (da 3 Hz a 3 THz - comprese le microonde), ii) radiazioni ottiche (da 300 GHz a 3 PHz - compresa la radiazione visibile "luce") e iii) radiazioni ad alta energia (da 30 PHz ad oltre 300 EHz - Raggi X e Raggi Gamma),

come illustrato schematicamente in Fig. 2. A seconda dell'energia posseduta dai fotoni di una certa famiglia di radiazioni, questi sono in grado di interferire con le molecole ed i materiali, in maniere specifiche, capaci di fornire informazioni sulla natura chimica delle specie coinvolte. L'analisi della radiazione che emerge dal campione, è quanto è oggetto di misura nelle spettroscopie, dando delle informazioni utili per risalire alla composizione e reattività delle specie presenti nel campione ed alla loro evoluzione, nel caso partecipino ad una reazione [2, 3].

In questo contributo, illustrerò brevemente come le tecniche spettroscopiche siano state fondamentali allo sviluppo di nuovi catalizzatori per uno sviluppo sostenibile, facendo riferimento ad alcuni casi specifici, affrontati negli ultimi anni, insieme a molti colleghi e studenti [4-6].

Il primo esempio trattato, riguarda uno dei catalizzatori che elimina gli ossidi di azoto dagli scarichi dei motori diesel, grazie al processo conosciuto come "NH₃ SCR DeNOx" (riduzione selettiva degli ossidi di azoto usando NH₃ come agente riducente, Fig. 3) e si basa su materiali zeolitici (silico-alluminati, cristallini porosi) scambiati con ioni rame. Le attività che ci hanno coinvolto si sono rivolte a comprendere al meglio la reazione in combinazione al catalizzatore che la rende possibile, in modo da poter sviluppare catalizzatori che siano attivi e selettivi in un ampio intervallo di temperature e per tempi lunghi, senza disattivarsi [7-9].

La reazione sembra piuttosto semplice, ma non lo è, e vede coinvolti sia gli ioni rame, che passano da ioni Cu(l) a ioni Cu(ll), che gruppi ossidrilici acidi che garantiscono la disponibilità di NH₃ per la reazione di riduzione:

$$4NH_3 + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$$

Studi spettroscopici, combinati con studi computazionali hanno messo in evidenza che a tem-

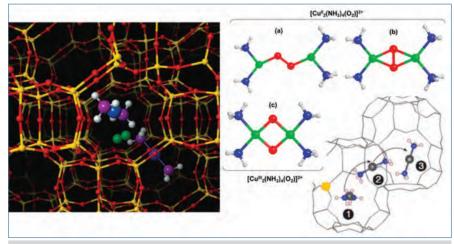


Fig. 4 - A sinistra: rappresentazione grafica di una cavità zeolitica che contiene due complessi [Cu¹(NH $_3$) $_2$] ed una molecola di O $_2$. A destra in basso: schema della posizione del complesso [Cu¹(NH $_3$) $_2$], mentre si muove da una cavità all'altra. A destra in alto: le tre possibili specie (a), (b) e (c) che si formano quando coppie di specie del tipo [Cul(NH $_3$) $_2$], reagiscono con molecole di O $_2$

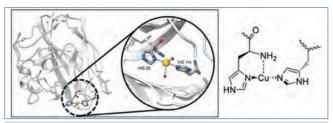


Fig. 5 - Modello schematico del sito attivo dell'enzima LPMO. Protein Data Bank ID: 4alc. [16]

perature moderate, intorno ai 200 °C, la specie cataliticamente attiva è una specie che si forma a partire da due complessi di $\text{Cu(I)}(\text{NH}_3)_2$ [10], che reagiscono con una molecola di ossigeno per dare una specie molecolare che è in grado di convertire l'NO in N_2 . In tutto il corso della reazione, molte sono le specie che si formano, sia coinvolgendo il rame come Cu(I) che come Cu(II), ma, tra tutte, la specie che sembra essere determinante per il buon esito della reazione a temperature modeste (intorno ai 200 °C) è $[\text{CuI}_2(\text{NH}_3)_4(\text{O}_2)]^{2+}$, una specie molecolare prevista per la prima volta da studi di tipo computazionali [11] e poi riconosciuta da misure sperimentali [12].

In Fig. 4 sono rappresentate le specie che si formano quando il materiale è messo in contatto con una miscela NH₃/NO a temperature intorno ai 200 °C. La miscela riduce gli ioni rame e porta alla formazione di complessi [Cul(NH₃)₂]. Queste specie si comportano come vere e proprie molecole che si muovono all'interno delle cavità del materiale, come è mostrato dal disegno, dove i numeri 1, 2 e 3 ci permettono di seguire la traiettoria di una specie molecolare che parte dalla posizione 1) in una cavità, si muove nella posizione 2), all'intersezione di due cavità ed entra nell'altra cavità 3). Nella parte alta dell'immagine sono infine riportate le tre possibili

specie (a), (b) e (c) che si formano quando coppie di specie del tipo [Cul(NH₃)₂], reagiscono con molecole di ossigeno. Uno studio modellistico [11] aveva predetto che la specie più stabile fosse la specie c), mentre un insieme di dati raccolti con la spettroscopia UV-visibile e le spettroscopie di assorbimento di raggi X (XANES ed EXAFS), hanno indicato che la specie predominante sia la specie b). In questo ambito ora la sfida è essere in grado di capire i processi di invecchiamento dei catalizzatori, in modo da riuscire a prevenire la disattivazione dei catalizzatori o, per lo meno, a permettere una loro efficace rigenerazione.

Il secondo esempio, invece, si propone di seguire l'inserimento di una specie molecolare all'interno di una struttura tridimensionalmente organizzata di natura ibrida (organica ed inorganica) nota come Metal Organic Framework (MOF) [13-15].

I motivi strutturali da inserire possono essere delle modifiche di specie molecolari di origine sintetica oppure essere costituiti da un piccolo insieme di atomi presenti nel centro attivo dell'enzima che svolge la reazione di nostro interesse. Più nello specifico, le monoossigenasi sono una classe di enzimi che aggiungono un singolo gruppo idrossile al substrato con cui sono messe in contatto. La metano monoossigenasi particellare (pMMO) e la polisaccaride monoossigenasi litica (LPMO) presentano entrambe un motivo strutturale noto come "istidina" brace", che coordina un atomo di rame (Fig. 5). La coordinazione tridentata del rame a forma di T da parte dell'istidina, in letteratura è stato identificato come un elemento chiave per la reattività di LPMO. Per questa ragione si sono sviluppati dei complessi molecolari che riproducessero quel motivo strut-

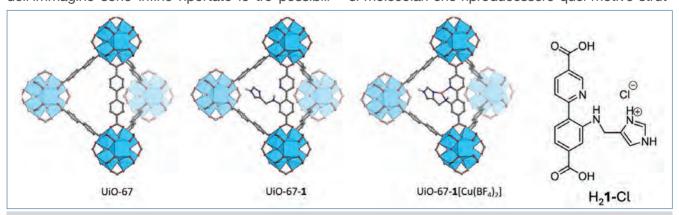


Fig. 6 - Rappresentazione schematica dell'incorporazione del complesso 1 nel MOF UiO 67. Da sinistra verso destra: UiO-67, UiO-67 con l'inserimento di 1 nel reticolo e successiva metallazione con $Cu(BF_4)_2 \cdot GH_2O$ per dare: UiO-67-[1Cu][BF_4]₂



turale al fine poi di inserirli all'interno di un MOF, sperando di riuscire ad ottenere un materiale cataliticamente attivo e selettivo in reazioni di ossidazione parziale. Un esempio recentemente studiato è mostrato in Fig. 6, che riporta lo studio illustrato nel recente lavoro di I. Gerz et al. [17]. Al momento siamo riusciti a preparare alcuni di questi materiali e a caratterizzarli con svariate tecniche spettroscopiche, per rivelare la nuclearità della specie rame ed il suo stato di ossidazione (Cul o Cul), la sua reattività nei confronti di semplici substrati organici come il cicloesano o il cicloesene, usando l'acqua ossigenata o il ter-butil-idroperossido come ossidante. I primi risultati sono incoraggianti anche se va migliorata la stabilità del rame nel complesso (poiché nelle condizioni di reazione si osserva un certo "leaching" del rame) e l'attività e la selettività, non sono ancora ottimali [17,18]. Stiamo pertanto lavorando a nuove generazioni di complessi [19, 20], opportunamente modificati per poter essere usati come leganti nei MOFs, in modo da avere a disposizione nuovi materiali MOFs, ottenuti usando leganti misti. In questo contesto, ci stiamo infine rivolgendo a materiali non solo basati su clusters a base di Zr(IV), ma anche a base di Ce(IV), anche per poter provare reazioni foto o elettro catalizzate.

Ringraziamenti

Silvia Bordiga è profondamente in debito con tutti i colleghi e studenti passati e presenti che hanno contribuito a sviluppare la ricerca illustrata nel contributo. I risultati presentati sono stati sostenuti finanziariamente dal programma di finanziamento MUR (Department of Excellence 2023-2027, CUP: D13C22003520001, CH4.0 project) e da Horizon 2020 dell'Unione Europea Marie Skłodowska-Curie n. 955839 (CHASS) e convenzione n. 847439 e dal Consiglio Europeo della Ricerca (ERC), nell'ambito del programma di ricerca e innovazione Horizon 2020 ERC-Synergy progetto n. 856446 (CUBE).

BIBLIOGRAFIA

- [1] https:/it.wikipedia.org/wiki/Catalisi
- [2] Springer Handbook of Advanced Catalyst Characterization, Springer, I.E. Wachs, M.A. Bañares (Eds.), 2023.
- [3] E. Borfecchia, L. Mino et al., Studies in Surface Science and Catalysis, 2017, **177**, 221.
- [4] C. Lamberti, A. Zecchina et al., Chem. Soc. Rev., 2010, **39**(12), 4951.

- [5] S. Bordiga, E. Groppo et al., Chem. Rev., 2013, **113**(3), 1736.
- [6] E. Borfecchia, D. Gianolio et al., in Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts, F. Llabres i Xamena, J. Gascon (Eds.), Catalysis Series; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2013, 143.
- [7] T.V.W. Janssens, H. Falsig *et al.*, *ACS Catal.*, 2015, **5**(5), 2832.
- [8] E. Borfecchia, P. Beato et al., Chem. Soc. Rev., 2018, **47**, 8097.
- [9] A.Y. Molokova, R.K. Abasabadi et al., Chem. Sci., 2023, **14**, 11521.
- [10] F. Giordanino, E. Borfecchia et al., J. Phys. Chem. Lett., 2014, **5**, 1552.
- [11] C. Paolucci, I. Khurana *et al.*, *Science*, 2017, **357**, 898.
- [12] C. Negri, T. Selleri et al., J. Am. Chem. Soc. 2020, **142**, 15884.
- [13] https://www.cube-synergy.eu/
- [14] J.H. Cavka, S. Jakobsen *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 2008, **130**(42), 13850.
- [15] S. Øien-Ødegaard, B. Bouchevreau et al., Inorg. Chem., 2016, **55**(5), 1986.
- [16] M. Gudmundsson, S. Kim et al., J. Biol. Chem. 2014, **289**(27), 18782.
- [17] I. Gerz, E.S. Aunan *et al.*, *Dalton Trans.*, 2024, **53**, 814.
- [18] L. Braglia, E. Borfecchia et al., Catal. Today, 2017, **283**, 89.
- [19] B. Centrella, G. Deplano, *Dalton Trans.*, 2022, **51**, 14439.
- [20] A. Damin, M. Bonomo et al., ACS Omega 2024, **9**, 16610.

From Molecules to Materials and from Materials to Molecules: a Fantastic World to Explore with Spectroscopies

The contribution will illustrate two examples in which the combined use of spectroscopies and molecular modeling has helped the understanding of complex catalysts, based on molecular units that form in heterogeneous catalysts in very specific chemical environments or molecular species introduced into three-dimensionally organized materials, such as "mixed linkers MOFs", to reproduce sophisticated active sites identified in enzymes active for the reaction of interest.

CHIMICA & MATERIALI

http://dx.medra.org/10.17374/CI.2024.106.3.74



alberto.cremona@clariant.com



COPPER PERSPECTIVES

Copper, a transition metal with unique physico-chemical properties, is a key element playing an important role in the global decarbonization process with particular regard to industrial equipment, electronics, communications, construction, and transports. The present article aims at a concise update concerning main current and future uses, production, reserves, and recycling prospects.

The history of civilization owes an enormous debt to the red metal, one of the first known elements still enjoying today a unique reputation as economic indicator. Its contemporary industrial importance is vital for many technologies enabling the transition to a climate neutral economy, and catalysis constitutes a remarkable use: the global nano copper oxide market was valued at US\$ 39.1 million in 2021 [1].

Although ranking fourth after iron, aluminum, and chromium in terms of mined quantity, copper is a geochemically scarce element: while iron and aluminum are estimated to constitute respectively 5% and 8% of the earth's continental crust, copper content is around 0.006%. Furthermore, economically relevant iron ore deposits contain 20-65% iron, and bauxite deposits 22-29% aluminum, whereas concentrations of main copper mines are today generally lower than 0.5% [2].

Its utility is based both on physical and chemical properties: electrical and thermal conductivity, ductility, and corrosion resistance. Values of melting point and density are 1,083°C and 8.93 g/cm³ respectively. The three traditional copper-based alloys, *i.e.*, brass (with zinc), bronze (with tin) and nickel-silver (zinc and nickel, with 52-80% Cu), contain no less than 40% copper. Hundreds copper alloys are classified under international standards and produced in all forms (wire, sheet, strip, plate, etc.) with a wide range of physical and mechanical properties [3].

Copper belongs to group IB transition metals with a [Ar]3d¹⁰4s¹ electronic structure and a single valence electron. The element is low in the reactivity series and at room temperature in dry air slowly de-

velops a thin protective film of copper (I) oxide. The presence of one electron in the s subshell above the filled d orbital makes copper ductile and conductive (thermally as well as electrically), whereas the characteristic color results from the electronic transition between the filled d orbital and the half-filled 4s orbital. Gold and silver, the other elements of the group IB, display physico-chemical properties similar to copper but availability and price differ by orders of magnitude [4].

Copper is a commodity metal, whose transactions are fixed at the London Metal Exchange (LME), the Commodity Exchange Division of the New York Mercantile Exchange (COMEX/NYMEX), and the Shanghai Futures Exchange (SHFE). These markets provide for the trading of futures, thus playing an important role in the global pricing mechanism; their exchanges account only for a fraction of the volume actually traded, the bulk takes place directly between producers and users [5].

The International Copper Association (ICA) - Washington, DC, USA - is a nonprofit organization of the copper industry and its stakeholders. Members represent the majority of the world's primary copper production, smelter/refiners, and fabricators, and more than 500 organizations are partners worldwide [6].

The International Copper Study Group (ICSG) is an intergovernmental organization of copper producing and consuming states functioning as an international commodity board. Member states represent approximately 85% of world mine production, refined production and usage and the main purpose is to promote international cooperation in the field [7].





Fig. 1 - Global copper demand, in % (from The Pathway for Copper to 2030, RFC Ambrian, May 2022)

The present note aims at a concise update about uses, production, market, and reserves.

Uses

In 2022 refined copper usage stood at over 26 million metric tons and the market was balanced with a deficit amounting to less than 1% of global consumption: during the past decade strong growth in emerging economies and an increased use for innovative technologies led to significantly higher copper demand [8]. Copper consumption analysis can be related mainly to industry and product. In 2021 equipment accounted for about 32% of demand, building and construction 28%, infrastructure 16%, transport and industrial sectors 12% each (Fig. 1) [9]. Main product was wire, which represented about 60% of the share: for example, it represents 6-9% by weight (approximately 30 kg) of the content of a typical internal combustion engine (ICE) automobile, whereas an electric car would require up to three times more copper [10]. Proportion is even higher in the case of energy systems and new renewables contain even 12 times more copper than traditional ones. Considering the global megatrends for population, energy technologies, and transportation, the ability of copper to signal turning points in the economy will be reinforced: today, the new energy sector accounts for a small share but in the future around three-quarters of demand will come from solar photovoltaics, electric vehicles, wind turbines, batteries, and geothermal plants [11].

Copper's versatility is displayed in different fields of heterogeneous catalysis with particular importance for methanol and vinyl chloride synthesis [12, 13].

Methanol is one of the most common petrochemicals, accounting for roughly 16% of primary petrochemical consumption. It is an important building block to produce plastics, paints, cosmetics, pharmaceuticals, and pesticides. Derived chemicals include formaldehyde, acetic acid, olefins (via the methanol-to-olefins, MTO, and methanol-to-propylene, MTP processes), alternative fuels, and it provides an energy storage carrier for hydrogen. In 2022 methanol production was estimated over 111 million

metric tons, an increase of nearly 4% compared to the previous year [14].

Vinyl chloride monomer (VCM) is a precursor compound for polyvinyl chloride (PVC), the second most widely consumed polymer used for production of pipes, fittings, profiles, cables, wires and sheets. In 2020, world VCM capacity amounted to 57.4 million metric tons, and China accounted for over 40% of the share [15].

Methanol synthesis is a very exothermic reaction, and the conversion is equilibrium limited:

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_2OH$$

The synthesis is conducted at 35-55 bar and 200-300 °C. In this temperature range, the maximum theoretical single pass conversion, which is limited by the reaction equilibrium, is 55-75%, although conversion is typically limited due to heat management. Selectivity can reach 99.9% with minor amounts of side products such as dimethyl ether and higher alcohols.

The current low-pressure technology came in use in 1970, though in principle copper catalysts had been known since the 1920s. The catalyst formulation is Cu/ZnO with a molar ratio of Cu/Zn in the range 2-3 and alumina acting as structural promoter to reduce the deactivation rate. Copper works as active element and ZnO is thought to function as a physical spacer between Cu nanoparticles. Before going into operation, the catalyst must be reduced converting copper oxide to the metallic form [16]. These catalysts are also active for the water gas shift reaction, which makes it possible to produce

methanol from CO_2 . Capturing and converting greenhouse gases emissions is an advantageous technology for addressing global climate change and synthesizing methanol from CO_2 is a valuable approach. In practice, the composition of the synthesis gas employed for methanol synthesis contains a H_2 :CO ratio larger than 2, partly to enable conversion of CO_2 in the syngas and partly to suppress side reactions.

The catalyst lifetime is several years, and deactivation can occur by Cu metal phase sintering and sulfur or halogenide poisoning [17]. It can be estimated that over 7,000 tons of copper are held up in industrial reactors for methanol production worldwide: since the operational cycle is up to 4 years, 1,800 tons of copper would be theoretically needed per year and metal price variations exert a high impact on cost.

Regarding the manufacture of VCM, ethylene oxidative hydrochlorination covered over 66% of global production in 2020, and the remainder was produced by the acetylene route in coal-based economies. The scheme of the strongly exothermic oxychlorination reaction of ethylene to ethylene dichloride (EDC) catalyzed by cupric chloride supported on γ -Al₂O₃ is the following:

$$\mathsf{CH_2} \texttt{=} \mathsf{CH_2} + \mathsf{1/2O_2} + \mathsf{2HCI} \to \mathsf{CH_2CI} \texttt{-} \mathsf{CH_2CI} + \mathsf{H_2O}$$

The process, first commercialized in the mid-1960s, is executed in fluid or fixed bed reactors at 200-240 °C and 2-5 bar. Selectivities to EDC may be higher than 99%, with main by-products organochlorine compounds, CO and CO₂. The final step of the process is the thermal cracking of EDC at temperature around 500 °C to form VCM and HCI [18].

It is generally accepted that the reaction mechanism involves a three-step redox process: i) reduction of CuCl₂ to CuCl, ii) oxidation of CuCl to give an oxychloride, and iii) chlorination of copper oxychloride to CuCl₂ with HCl.

The competition between oxidation and chlorination processes depends on the operative conditions (mainly temperature and reactants partial pressures), which influence the catalyst surface composition. Promoters (e.g., alkali earths metals and rare earth elements) can specifically increase the rate of the different steps and a high Cu²⁺ con-

centration is the key to high activity, selectivity, and stability of the catalysts [19].

The deposition of iron on the catalyst due to erosion in reactor walls leads to a yield increase of the total oxidation products and the main causes of deactivation are poisoning by impurities entering the reaction zone (e.g., sulfur-containing compounds), particle agglomeration, and copper loss. It can be estimated that around 380 tons of copper are held up in industrial reactors for VCM production worldwide.

Other important and growing sectors for the metal in heterogenous catalysis concern hydrogenation, oxidation, and environmental reactions (e.g., nitrogen oxides (NO_.) reduction) [20, 21].

Production & market

Total annual copper mine production increased by nearly 4% in 2022 to 21,922 thousand metric tons and growth rate in 2023 will be over 3%, benefiting from additional output of new and expanded mines: in 1990 it was slightly above 9,000 thousand metric tons. Major mining companies dominate the business, but rising prices and scarcity are kindling the development of artisanal mining, such as it happens from time immemorial for gold and silver [22].

Copper is seldom found in metallic form (Fig. 2) and out of more than 200 minerals with definable amounts only 20 are relevant as ores. Normally it is chemically combined with other elements and, as

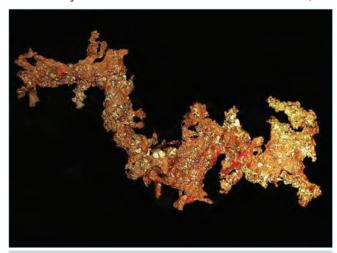


Fig. 2 - Native copper mineral from Michigan (USA) (photograph by R.M. Lavinsky, distributed under a CC-BY 3.0 license)





a typical chalcophilic element, sulfides are the principal class representing around 80% of the overall natural occurrence of the element. The most common is chalcopyrite CuFeS₂, a sulfide of copper containing nearly 35% copper and covering about half the world's deposits; bornite (Cu₅FeS₄) and chalcocite (Cu₂S) are prominent minerals. The other important class of industrial interest comprises the oxide minerals (e.g., cuprite Cu₂O) [23].

Metallic elements frequently found in copper ores are iron, lead, zinc, antimony, and others: for example, the Sudbury (Canada) mine contains also platinum group elements and Central African Copperbelt deposits are associated with cobalt. Indium, tellurium, selenium, and germanium are produced as by-product of copper metallurgy.

The major source of copper are porphyry deposits. where the primary economic mineral may be chalcopyrite or other sulfides minerals located along the west coasts of South and North America and in the South Pacific islands of Indonesia. These deposits have low grade (0.3-1.0% copper) and large tonnage (often greater than 1 billion tons): nowadays, high-grade mines (>2% Cu) are exhausted and the average copper content constitutes an essential economic factor. Mining and ore beneficiation contribute up to two-thirds of the final cost of copper and the extraction of precious metals and other elements can be decisive for the profitability. Primary copper predominantly comes from terrace-shaped open-pit mines, allowing economies of scale for the exploitation of low-grade ores: profitable production requires a minimum copper content in some cases as low as 0.3%, declining from the average copper grade of 1% in 2000 (Fig.

Overall refining processes depend on the ore type. After crushing and grinding, the sulfidic ores can be concentrated from 0.3-1% to 20-40% copper content by froth flotation, and this concentrate is processed by pyrometallurgy and refined by electrolysis; according to another path, the less common oxidic ores are processed by hydrometallurgy and routed to leaching (solvent extraction) and electrowinning to recover a pure copper metallic cathode (SXEW process).

In the pyrometallurgical process, sulfide ore concentrate is roasted in air at 1,200-1,300 °C to give



Fig. 3 - Satellite image of the Escondida mine in Chile in 2000. Courtesy of NASA/METI/AIST/Japan Space Systems and U.S./Japan ASTER Science Team

a matte (primarily Cu₂S) with a copper content of about 50-70%. The matte is oxidized by dry air being flowed above the melt. Iron sulfide is oxidized and combines with the slag, while copper sulfide gives molten copper, called blister. The blister, which contains about 1% impurities, is melted in pure oxygen and cast into rectangular anodes and must be further electrorefined. A flash smelting process combining all the reaction phases - roasting, smelting, and converting - in a single step is generally adopted today.

Pure electrorefined copper cathodes (*i.e.*, at least 99.95 wt% Cu, with oxygen maximum 30 ppmw) are remelted in air or an inert atmosphere and cast formed, making commercial products (*e.g.*, bars, rods, ingots). Impurities must be reduced to a minimum of some parts per million, as even very small amounts can affect thermal and electrical conductivities.

In the hydrometallurgical process oxide ores and tailings are leached by a dilute sulfuric acid solu-

tion, producing a dilute copper sulfate aqueous solution. The mother liquor is then treated and transferred to an electrolytic cell. During electrolysis, copper metal electrodeposits at the cathode made from pure copper foil, while oxygen is evolved at the anode. During the electrolytic process, traces of precious metals (Ag, Au) and platinum group metals (Pt, Pd) can be recovered from the spent electrolytic bath. This process requires ten times as much electrical energy as classical electrolytic refining and established solvent extraction techniques do not work well on copper sulfide ores [25].

In 2021 Latin America was by far the largest producing region, with a total production volume that reached 8.7 million tons, representing 41% of the total. Chile, Peru, China, and Congo led the producing countries ranking with 5.6, 2.2, 1.8, and 1.8 million tons respectively. Mineral wealth greatly contributes to the regional economy: for the last two decades, for example, 10% of Chile's GDP came from copper mining. China dominates the smelter (almost 50%) and refining (42%) sectors: the country is the largest consumer of refined copper with apparent usage of around 13.9 million tons [8].

Global reserves are diversified across regions and reckoned to be around 890 million tons with Chile, Australia and Peru holding the main shares with 190 million tons (21%), 97 million tons (11%), and 81 million tons (9%) respectively. Over 50% of documented reserves are located in five coun-

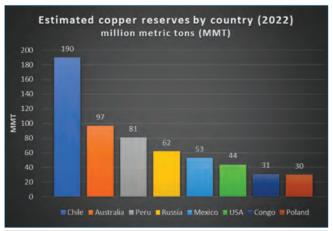


Fig. 4 - Copper reserves in million metric tons (from U.S. Geological Survey, Copper, Mineral Commodity Summaries, January 2023)

tries: Chile. Australia. Peru. Mexico and the United States (Fig. 4) [26]. The burn-off time around 40 years (defined as the ratio between known reserves and average annual mining rate at the current consumption rates) remained unchanged since the 1960s: reserves have grown in parallel with increased demand, but trends display that needs will increase even faster in the future. Model curves for global copper production indicate that an output maximum is expected around 2030 and copper mining capacity is expected to hit 31.2 million tons by 2026. The price of copper is soaring and fluctuates between economic cycles and mining issues: in March 2022 the red metal hit its record level. It is difficult for producers to accommodate changes in consumer demand and spikes can cause temporary shortages, with consequent sudden price increase [27].

Therefore, supply restrictions could potentially threaten a long-term sustainable demand and in 2023 the EU added copper to the list of critical materials [28]. In Japan the metal isn't enclosed in the current stockpiling system relying on imported resources and in 2021 it didn't meet the US criteria of the revised critical mineral methodology, which considers the metal essential but with a low risk of supply restriction: a lobbying action for the classification as a critical material was ensued [29, 30].

Recovery & sustainability

Recycling extends the use of resources minimizing waste and it was estimated that 33% of the world's copper consumption came from recycling in 2021, a figure that has been constant during the last years although most applications stay in use for decades [31]. Copper scrap also reflects demand and prices: during periods of higher prices, recovery increases. With declining ore grades, higher energy requirements are requested for the same extractive amount, whereas secondary copper production requires only 20% of the energy used for primary production. Furthermore, the necessity of intensive investment and large infrastructures entails a high extraction cost and an intensive dialog with the local communities due to environmental issues [32, 33].

Copper maintains its chemical and physical properties after the recycling process: about 75% of



copper produced since 1900 is still in use and it was estimated that approximately 440 million tons of copper were in use worldwide in 2015. Alternative materials, such as aluminum, display inferior electrical and thermal properties, thus permitting only a partial substitution potential [34].

There are large regional variations in recycling, which depend on collection efficiency and application: for example, copper grade is less critical in pipes and roofing, where each country adopts different solutions based on historical usage. In the EU, Japan, and China more than half of all copper is recycled after use. Market and customers play another important role; copper scrap is mainly produced in cities whereas copper smelters are often located in more remote areas [35].

It is important to distinguish the different sources. resulting from either metal discarded in fabrication or finished product manufacturing processes ("new" scrap) or end-of-life (EOL) products ("old" scrap). "New" scrap supply grows only with actual copper demand and is relatively insensitive to price. The most important driver is post-consumer "old" scrap, which is divided into several categories depending on concentration and enters the refining process at the different stages already described for the primary production cycle. Pure scrap >99% Cu is directly remelted; lightly contaminated scrap with >88% Cu must be refined. Shredder material containing around 60% Cu (e.g., from vehicles) is treated in primary copper smelters, since it needs to be smelted, converted, and refined to remove impurities. Electronic scrap from waste electric and electronic equipment (WEEE) contains 5-30% copper and is another important source: printed circuit boards typically contain around 20% w/w copper, whereas smartphones content is around 13% w/w. Major companies operate state-of-theart recovery techniques with integrated cycles and copper constitutes on average around 20 wt% of the metal mix volume, thus making up for an important share of the value at current price [36-38]. New methods for valorizing the e-waste are being approached and a copper-based heterogeneous catalyst obtained from treatment of smartphones and printed circuit boards via precipitation/deposition on a y-alumina support displayed excellent hydrogenation properties [39].

The ubiquitous presence of copper in the journey of human society is destined to persist only by a closer synergy between all stakeholders and available resources.

REFERENCES

- [1] Focus on Catalysts, February 2023, Elsevier.
- [2] R.U. Ayres *et al.*, The Life Cycle of Copper, its Co-Products and By-Products, IIED, 2002, 7.
- [3] H.W. Richardson, Handbook of Copper Compounds and Applications, Dekker, 1997, 13.
- [4] F. Habashi, Handbook of extractive metallurgy, vol. II, Wiley-VCH, 1997, 495.
- [5] M. Thompson, Base Metals Handbook, CRC, 2006, 170.
- [6] https://copperalliance.org/
- [7] https://icsg.org/
- [8] The World Copper Factbook 2022, ICSG, 2022.
- [9] The Pathway for Copper to 2030, RFC Ambrian, May 2022.
- [10] H. Lipowski, E. Arpaci, Copper in the Automotive Industry, Wiley-VCH, 2007.
- [11] K. Hund *et al.*, Minerals for Climate Action: The Mineral Intensity of the Clean Energy Transition, WBG, 2020.
- [12] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet, Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, Wiley-VCH, 2017, 332.
- [13] B.E. Leach, Applied Industrial Catalysis, vol. I, Academic Press, 1983, 239.
- [14] G.A. Olah *et al.*, Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, Wiley-VCH, 2009, 185.
- [15] Vinyl Chloride Monomer (VCM), CEH, IHS Markit, March 2021.
- [16] P.J.A. Tijm et al., Applied Catalysis A: General, 2001, **221**, 275.
- [17] A. Prasnikar et al., Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, **58**, 13021.
- [18] A. Montebelli et al., Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, **54**, 9513.
- [19] H. Ma et al., ACS Catalysis, 2020, **10**, 9299.
- [20] H.F. Rase, Handbook of Commercial Catalysts, CRC, 2000.
- [21] R.A. van Santen, Modern Heterogeneous Catalysis, Wiley-VCH, 2017, 440.
- [22] Copper Market Forecast 2023/2024, ICSG, April 2023.

- [23] M.E. Schlesinger *et al.*, Extractive Metallurgy of Copper, Elsevier, 2011, 19.
- [24] J. Jessop, M. Thompson, The International Copper Industry, Woodhead, 2002, 12.
- [25] W.G. Davenport *et al.*, Extractive Metallurgy of Copper, Pergamon, 2002, 31.
- [26] Copper, Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey, January 2023.
- [27] The future of Copper, S&P Global, July 2022.
- [28] M. Grohol, C. Veeh, Study on the Critical Raw Materials for the EU, Publications Office of the European Union, 2023.
- [29] I. Littlewood, Add Copper to the Critical Mineral List Now, CDA, 2022.
- [30] Bridging the copper supply gap, McKinsey, February 2023.
- [31] Copper recycling, International Copper Association, 2021.
- [32] L. Ciacci et al., Global Environmental Change, 2020, 63, 102093.
- [33] Copper Book: 2021-2030 Outlook, Citi Research, 2021.
- [34] Copper is the new oil, Goldman Sachs, April 2021.

- [35] Net Zero Roadmap for Copper and Nickel Mining, IFC, January 2023.
- [36] E. Worrell, M.A. Reuter, Handbook of recycling, Elsevier, 2014, 85.
- [37] M. Bonnin et al., Resources, Conservation and Recycling, 2015, **99**, 48.
- [38] A. Loibl, L.A. Tercero Espinoza, *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, **169**, 105462.
- [39] P. Ryabchuck et al., ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2021, **9**, 10062.

Rame: prospettive

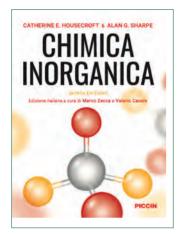
Il rame, metallo di transizione dalle proprietà fisico-chimiche uniche, è un elemento chiave che svolge un ruolo importante nel processo globale di decarbonizzazione con particolare riguardo alle apparecchiature industriali, all'elettronica, alle comunicazioni, all'edilizia e ai trasporti. Il presente articolo si propone di fornire un sintetico aggiornamento sui principali usi attuali e futuri, produzione, riserve e prospettive di riciclo.





CHIMICA INORGANICA

C.E. Housecroft, A.G. Sharpe Edizione italiana a cura di Marco Zecca e Valerio Causin Piccin Pag. 1296, brossura, 98 euro, V Ed. ISBN 9788829934249



erfettamente adatto a studenti universitari o a coloro che vogliono approfondire il vasto mondo della chimica, giunge alla quinta edizione questo libro sulla "chimica inorganica" ampiamente rispettato e riconosciuto a livello internazionale, considerati anche i due autori di fama mondiale

nel campo delle materie scientifiche. La chimica inorganica è di fondamentale importanza non solo come scienza di base, ma anche in termini della grande misura in cui interferisce con altri settori della chimica. Ci sono parecchi concetti e principi chiave che sostengono l'intera disciplina e questo testo fornisce senza dubbi una chiara e completa esposizione dei principi base di questa materia nei suoi 29 capitoli, completo anche di appendice più che vasta, partendo dal concetto base di atomo fino ai metalli che sono presenti anche nel campo della biochimica.

La simmetria molecolare, utile ai fini della comprensione delle proprietà chimico-fisiche delle molecole, viene spiegata nel dettaglio, così come le tecniche sperimentali, essenziali nella vita quotidiana di un chimico in diversi settori, che vanno dall'industria farmaceutica fino al campo forense. Il libro presenta anche degli esercizi di auto-apprendimento in ogni capitolo, per aiutare nella comprensione di quanto studiato, e interessanti spunti di attualità, come, ad esempio, quello relativo all'idrogeno come nuova fonte energetica o alle batterie a nichel-idruri metallici. Oltre alla classificazione dei legami dei composti organometallici, vengono illustrati nuovi approcci per stimare le energie reticolari. Partendo da un gruppo della tavola periodica, ciascun metallo e la sua chimica di coordinazione, viene spiegato nel dettaglio, incluse le sue proprietà magnetiche. Molto interessante è sicuramente il capitolo dedicato alle molte applicazioni dei catalizzatori metallici nella sintesi sia su piccola scala che su scala industriale, in cui viene dato risalto soprattutto ai catalizzatori contenenti metalli del blocco d, molto importanti nell'industria chimica. Con ben sei capitoli all'interno di esso, i metalli del blocco d occupano una buona parte del testo, dove nulla viene trascurato, a partire dalle considerazioni di carattere più generale fino ai meccanismi di reazione dei loro complessi.

Dal punto di vista grafico, il libro presenta delle immagini molto belle, non solo utili ai fini della comprensione ma anche per cercare di attirare l'attenzione del lettore con colori accesi.

La bibliografia è davvero immensa e completa, presente in ogni punto di lettura per chi volesse ricollegarsi a quel determinato argomento. Cos'altro aggiungere? Nulla! Questo libro rappresenta davvero uno dei testi più completi e di agile lettura sul mondo della chimica inorganica anche se direi, più in generale, sulle scienze chimiche, visto che tratta anche altri rami di questa materia. Non si può che suggerirne l'acquisto.

Salvatore Impemba

SCRIVERE E SPERIMENTARE Marie-Anne Paulze-Lavoisier segretaria della "nuova chimica"

F. Antonelli Viella Pag. 284, brossura, 30 euro ISBN 9791254691946



I ruolo delle donne nella scienza, per quanto ancora non totalmente esplorato, è stato da sempre importante e fondamentale per tanti aspetti. In questo contesto una figura molto peculiare è quella di Marie-Anne Paulze-Lavoisier, ultima figlia di Jacques Paulze, impiegato del-

la Ferme Générale francese, un'impresa privata che aveva in appalto dalla monarchia francese la riscossione di determinate tasse. A soli tre anni perse la madre e fu mandata in un convento dove ricevette la sua educazione formale.

RECENSIONI libri

Nel 1771, a soli 13 anni, il padre per evitarle il matrimonio con un cinquantenne la offrì in sposa a uno dei suoi colleghi fermier-général Antoine Lavoisier, un nobile e scienziato francese, che accetta. Antoine e Marie-Anne si sposarono il 16 dicembre 1771. Lavoisier aveva circa 28 anni, mentre Marie-Anne circa 13.

Il 1771 è l'anno dal quale Francesca Antonelli comincia il racconto della vita di Marie-Anne Paulze-Lavoisier. L'autrice ha conseguito un dottorato all'Università di Bologna e all'École des Hautes Études en Sciences Sociales ed è stata assegnista di ricerca all'Università di Bologna. Da gennaio 2023 è Marie Skłodowska-Curie Fellow all'Universitat de València. Si occupa di genere e scienza tra Settecento e Ottocento, su cui ha pubblicato vari saggi e curatele.

La necessità di un testo su Madame Lavoisier non scaturisce, come la stessa autrice sottolinea nell'introduzione, dalla necessità di restituire visibilità a una donna dimenticata dalla storia. Marie-Anne Paulze-Lavoisier non è certamente una sconosciuta, ma, a partire dalla seconda metà del secolo scorso, furono ampiamente riconosciuti i suoi ruoli come traduttrice e illustratrice dei testi considerati importanti per la rivoluzione chimica che si stava compiendo, nella promozione delle teorie del marito attraverso un'intensa attività salottiera ed epistolare. Lo scopo di questo volume è ben più ampio e per certi versi ambizioso, ovvero quello di raccontare come i saperi scientifici vengono costruiti e conservati, facendo emergere il ruolo delle donne in questa attività, ancora poco esplorata.

Per questa ragione se i capitoli iniziali dedicati prevalentemente al contributo della Paulze-Lavoisier alla compilazione delle note di laboratorio, a dimostrazione, se ce ne fosse ancora bisogno, della partecipazione attiva e competente di Madame Lavoisier nella costruzione e nell'interpretazione degli esperimenti del marito, ancora più di interesse sono i capitoli finali in cui si traccia il lavoro della Paulze-Lavoisier per conservare, rielaborare e diffondere le idee della nuova chimica nei quarant'anni che seguirono la morte del marito.

Attraverso il punto di vista privilegiato, che è il laboratorio dei Lavoisier, fulcro dello sviluppo della nuova chimica, si riescono a capire le dinamiche, le modalità e gli sviluppi della chimica francese alla fine del Settecento. Ma si può arrivare anche a comprendere come sia stato costruito il mito di Lavoisier, motore unico di una rivoluzione epocale. Il racconto è supportato da puntuali, estesi e completi riferimenti bibliografici e di materiale d'archivio che lasciano solo intravedere l'ampio lavoro storiografico compiuto dall'autrice.

Nonostante la ricchezza di informazioni e documentazione, la lettura è piacevole e scorrevole, tanto che il testo, sicuramente un saggio di riferimento per gli storici della disciplina, può essere letto tranquillamente anche dai profani come un avvincente racconto.

Antonella Maria Maggio

LA MONA LISA È LA SECONDA VERSIONE DI LEONARDO?

Percorso metodologico, fonti storico-bibliografiche, giudizio finale

S. Lorusso lermArte Pag. 136, brossura, s.i.p. ISBN 9788891325839



questo il titolo del libro di Salvatore Lorusso, scritto con la collaborazione di Angela Mari Braida e Andrea Natali, pubblicato da L'ERMA di Bretschneider (Roma, Bristol) nell'aprile 2022. Salvatore Lorusso è stato professore ordinario di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali dell'U-

niversità di Bologna. La sua attività di ricerca è stata rivolta principalmente allo studio del "sistema: manufatto-ambiente-biota" e alla valutazione diagnostica, analitica, tecnica ed economica nel settore della conservazione e valorizzazione del patrimonio culturale e ambientale.

Nel volume sono riportati i risultati delle ricerche che l'autore ha svolto nel corso degli anni in merito all'attribuzione e all'autenticazione di vari manufatti di interesse storico-artistico, archeologico e archivistico-librario.

Facendo seguito alle precedenti indagini, la ricerca ha trattato il tanto dibattuto caso di studio sulla Mona Lisa di Leonardo ed è continuata con un primo e un secondo volume.

In particolare, ci si riferisce al dipinto della Mona Lisa di Isleworth o Earlier Mona Lisa, olio su tela, con colonne, eseguita da Leonardo da Vinci 11/12 anni prima della Mona Lisa, olio su tavola con tracce di colonne, conservata nel Museo del Louvre di Parigi. Dopo le fasi della ricerca relativa al primo volume sulla Mona Lisa di Isleworth e con l'obiettivo di confermare i precedenti risultati conseguenti la valutazione soggettiva e oggettiva del dipinto, l'impegno, l'imperativo direi, è stato mirato allo sviluppo di un ulteriore percorso metodologico, rispondendo così alla domanda posta nel titolo del libro "È la Mona Lisa del Louvre la seconda versione di Leonardo?" La risposta è legata alla comprensione di quando è stata dipinta la Mona Lisa del Louvre, stabilendone la data di esecuzione e, di conseguenza, la data dell'altro dipinto menzionato in precedenza, cioè l'altra versione della Mona Lisa di Leonardo.

Quindi, valutando i riferimenti storico-bibliografici tratti dalle pubblicazioni scientifiche di autori dal 1500 ad oggi, sono state considerate e discusse le corrispondenti opinioni.

Per dare una risposta alla domanda posta in precedenza "Quando Leonardo ha eseguito la Mona Lisa del Louvre?" e per una comprensione più facile e chiara, i vari punti riferiti a quei testi sono stati raccolti in un elenco sintetico. Tali punti, complessivamente 8, contraddistinguono i due dipinti sulla base di caratteristiche storico-bibliografiche, visivo-estetiche, stilistiche, strutturali e analitiche. Ed è indubbio, quindi, come il Prof. Lorusso evidenzia, che tale sequenza così nutrita e allo stesso tempo diversificata di dati debba essere riconducibile a quel vicendevole bisogno di sintesi fra scienza ed arte e ad un concetto di valutazione dell'opera d'arte sulla base della interdisciplinarità.

Ne consegue che, nella specifica valutazione del presente caso di studio sulla Mona Lisa, tutte le caratteristiche precedenti descritte nel volume dimostrano con ragionevole certezza che Leonardo eseguì due distinti dipinti della Mona Lisa con caratteristiche diverse: la prima versione, la Mona Lisa di Isleworth o Earlier Mona Lisa non completa, e la successiva versione, la Mona Lisa del Louvre, completa, stilisticamente e strutturalmente diversa dalla prima.

Ferruccio Trifirò

VETRINA SCI

Polo SCI - Polo a manica corta, a tre bottoni, bianca ad effetto perlato, colletto 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 abitual-

mente 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 ce-

lebrativo 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 messaggio8, simone.fanfoni@soc.chim.it

DALLA LETTERATURA



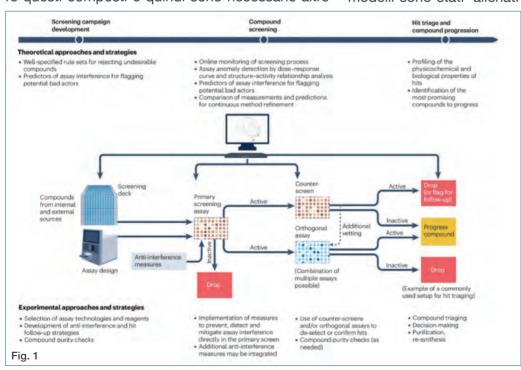
a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera Dipartimento di Chimica Università di Milano silvia.cauteruccio@unimi.it monica.civera@unimi.it

Come evitare composti 'interferenti' nei saggi biologici applicando una strategia computazionale

Nei saggi HTS (high-throughput screening) sono valutati a livello sperimentale anche centinaia di migliaia di composti al giorno. Questo processo ha lo scopo di identificare potenziali hits per lo sviluppo di farmaci, prodotti per la cosmesi o l'industria agro-alimentare. Tuttavia, solo una piccola frazione di queste molecole 'attive' riflette una reale e specifica interazione con la macromolecola di interesse. Esiste un numero considerevole di composti, PAINS (pan-assay interference compounds) o CIA-Ts (compounds interfering with an assay technology) che possono comportarsi da falsi hits perché capaci di interferire con il saggio biochimico. Questi composti sono dei 'bad actors' e vanno eliminati per evitare di sprecare tempo e risorse nel loro sviluppo. Solitamente le loro caratteristiche strutturali e chimico-fisiche li rendono capaci di aggregare, chelare metalli, essere chimicamente molto reattivi, legarsi in modo promiscuo a più macromolecole, o interferire con la lettura di un segnale spettroscopico. Come riportato in un recente lavoro [L. Tan et al., Nat. Rev. Chem., 2024, DOI: https:// doi.org/10.1038/s41570-024-00593-3), un singolo screening biologico non è sufficiente a identificare questi composti e quindi sono necessarie altre strategie. Dal punto di vista sperimentale si possono fare, in aggiunta al saggio primario, esperimenti 'ortogonali', ovvero misurare lo stesso effetto biologico usando tecnologie e condizioni diverse per confermare l'attività, o saggi di controllo, ovvero ripetere il saggio nelle stesse condizioni sperimentali ma senza far avvenire la reazione o evento biologico, una sorta di 'bianco' in cui il composto interferente non dovrebbe cambiare il suo responso.

Tan et al. riportano nel loro lavoro anche un elenco molto esaustivo dei tools computazionali che possono aiutare ad individuare i composti interferenti. Questa trentina di software si differenziano per come analizzano i dati biologici di collezioni di molecole disponibili in vari databases. I metodi più utilizzati sono quelli rule-based, ovvero che identificano molecole interferenti sulla base della presenza di alcuni elementi strutturali codificati da stringe SMARTS ottenute dall'analisi di librerie di molecole attive. Esistono diversi metodi e regole differenti che dipendono dal data set utilizzato per il training e la validazione del modello. Anche la similarità tra composti, ed i metodi statistici o di machine learning sono molto utilizzati. Ad esempio, HitDexter [C. York et al., J. Chem. Inf. Model., 2019, 59, 1030] è una piattaforma web per la predizione di interferenze basata sull'intelligenza artificiale. I modelli sono stati 'allenati' su grandi collezioni di

> molecole prese dal database PubChem Bio-Assay. In generale, gli autori raccomandano di valutare ogni tool in relazione a come il modello è stato costruito e validato, e quindi il dominio di applicabilità e, anche per gli approcci in silico. di combinare risultati di metodi diversi per rendere la predizione più attendibile. Sempre Tan et al. propongono una pipeline per integrare metodi sperimentali e computazionali in modo efficiente (Fig. 1).





Metodologie per la rimozione e determinazione di PFAS nelle acque

I composti perfluoroalchilici, noti con l'acronimo PFAS (perfluoroalkyl substances), appartengono ad una famiglia di composti organici di origine sintetica caratterizzati da una catena alchilica di lunghezza variabile (C4-C16) nella quale gli atomi di idrogeno sono stati completamente (perfluoroalchilici) o parzialmente (polifluoroalchilici) sostituiti con atomi di fluoro. All'estremità di queste catene si trovano gruppi funzionali polari, generalmente carbossilati, solfonati o fosfati, che rendono i PFAS degli ottimi tensioattivi, con numerosi impieghi per la produzione di cosmetici, detergenti, schiume estinguenti e materiali per l'alimentazione. Se da un lato la notevole stabilità chimica e termica di questi composti, principalmente legata al numero di legami C-F, li rende intermedi altamente versatili in molte produzioni industriali, dall'altro però conferisce loro una particolare resistenza alla degradazione tanto da guadagnarsi il titolo di "forever chemicals", essendo stati classificati come inquinanti organici persistenti. La loro presenza è stata riscontrata a livello mondiale in matrici ambientali, quali acque e suoli, con conseguente accumulo negli organismi acquatici e terrestri, compreso l'uomo. È ormai appurato che l'esposizione ai PFAS porta ad effetti negativi sulla salute dell'uomo e degli animali, e tra questi, l'acido perfluoroottanoico (PFOA, Fig. 2a) e l'acido perfluoroottansolfonico (PFOS, Fig. 2a) sono stati ampiamente studiati e regolamentati negli ultimi due decenni in risposta alle loro pericolosità sia dall'Autorità Europea per la Sicurezza Alimentare (EFSA) che dall'EPA (Environmental Protection Agency) statunitense, limitando il loro utilizzo e i loro valori massimi soprattutto nelle acque potabili e nei prodotti alimentari fino a 4 ng/L (https://www.epa.gov/system/ files/documents/202304/PFAS%20NPDWR%20

Public%20Presentation Full%20Technical%20 Presentation 3.29.23 Final.pdf). In questo contesto anche la ricerca accademica continua ad interessarsi attivamente a questa problematica, sviluppando tecnologie, principalmente basate su processi di adsorbimento, sempre più all'avanquardia per la loro rimozione e determinazione a basse concentrazioni [F. Xiao, ACS EST Water, 2024, **4**, 1191]. È stato, ad esempio, messo a punto un metal-organic framework (MOF, U1, Fig. 2b) a base di Zr(IV) con un legante perilenico (Fig. 2b) in grado di rilevare il **PFOA** fino a concentrazioni 1,7 mM in sospensioni acquose, mediante una risposta di fluorescenza altamente selettiva [L. Zang, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2024, DOI: 10.1021/ acsami.4c03389]. L'equilibrio di adsorbimento di PFOA nei nanopori di U1 è determinato dalla complessazione del gruppo carbossilico di PFOA con il centro metallico di Zr(IV) e dalle interazioni idrofobiche che si instaurano tra la catena fluorurata di **PFOA** con il *backbone* clorurato del legante perilenico. Al contrario, è stato ottenuto uno scarso adsorbimento da parte di U1 nei confronti di PFOS dovuto alla debole complessazione tra Zr(IV) e il gruppo solfonico di PFOS rispetto al gruppo carbossilico di PFOA. L'adsorbimento fisico di PFOA da diverse matrici acquose è stato realizzato anche mediante l'impiego di gel a base di polistirene sindiotattico (sPS) meso e macroporoso fino a concentrazioni <1 mg/L [S.C. Jana, Langmuir, 2024, DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c00482]. L'adsorbimento di **PFOA** da parte di questi gel può essere attribuito alla forte affinità di **PFOA** per la superficie sPS e l'aggregazione di molecole di PFOA all'interfaccia solido-liquido e/o all'interno dei pori del gel. Inoltre, l'elevata area superficiale di questi gel permette di riutilizzare più volte tale sistema mantenendo alti valori di efficienza di separazione (fino al 90% dopo 5 cicli).



LA CHIMICA ALLO SPECCHIO



Claudio Della Volpe UNITN, SCI, ASPO-ITALIA claudio.dellavolpe@unitn.it

MA COSA È LA BIOECONOMIA?

Bioeconomia è uno di quei termini la cui definizione è più a rischio. Se la si cerca in letteratura si trova sostanzialmente due insiemi di tracce, con contenuti esattamente opposti.

Non è una mia scoperta o una mia pretesa: la notazione è stata fatta nella letteratura scientifica, per esempio da Mario Giampietro (Fig. 1), un ingegnere chimico italiano che si è però dedicato poi all'analisi economica: Vengono approfondite due nar-

rative sulla bioeconomia circolare:

(i) il nuovo paradigma economico basato sul progresso tecnologico (l'economia delle promesse tecnologiche), che cerca una crescita economica perpetua;

(ii) una narrazione entropica (termodinamica) che riflette sui limiti alla crescita economica imposti dalla natura.

Ciò che occorre notare subito è che la definizione dominante nella nostra società è la prima, non la seconda, ed è quella promossa dalle istituzioni europee o dalle grandi istituzioni internazionali:

"La bioeconomia comprende quelle parti dell'economia che utilizzano risorse biologiche rinnovabili provenienti dalla terra e dal mare - come colture, foreste, pesci, animali e microrganismi - per produrre cibo, materiali ed energia" (Commissione europea per la ricerca e l'innovazione, n.d.).

"Tutti i settori industriali ed economici e i servizi ad essi associati che producono processi o utilizzano in qualsiasi modo risorse biologiche (piante, animali, microrganismi). Questi settori comprendono: l'agricoltura e la silvicoltura, l'industria alimentare, la pesca, l'acquacoltura, parti dell'industria chimica, farmaceutica, cosmetica, cartaria e tessile, nonché l'industria energetica" (Bioökonomierat (German Bio-economy Research and Technology), 2009).

Ma in realtà l'idea della bioeconomia viene da lontano; fu di fatto inventata oltre cento anni fa.



Il termine bioeconomia è infatti stato coniato da T.I. Baranoff, un biologo marino russo, per indicare un problema sistemico inerente lo sfruttamento delle risorse rinnovabili. Baranoff si riferiva al suo lavoro come 'bionomica' o 'bioeconomia', sebbene facesse poco riferimento esplicito ai fattori economici" (Gordon, 1954, p. 125). Baranoff accoppiò i termini "bio" ed "economia" per indicare che la gestione economica della pesca deve considerare simultaneamente due questioni rilevanti:

i) il ritorno economico dell'investimento (tipico della narrazione economica), un'informazione rilevante per il sistema economico di controllo;

ii) il rischio che un eccessivo sfruttamento della capacità di offerta dell'ecosistema acquatico possa causare l'esaurimento dello stock ittico, riducendo così la produttività a lungo termine dell'attività economica (un problema ecologico), un'informazione che si riferisce ai processi biofisici che hanno luogo nell'ambiente. Il lavoro di Baranoff è importante in quanto ha proposto un nuovo termine per segnalare che lo sfruttamento economico di una risorsa rinnovabile deve rispettare i limiti esterni imposti dalle caratteristiche dell'ecosistema sfruttato (cioè, "il come" che limita "il cosa"). Infatti, la crescita di un'attività economica che sfrutta risorse rinnovabili è limitata dalla velocità e dalla densità con cui le risorse vengono rigenerate dai processi ecologici.

L'idea della "bioeconomia" rimase sopita fino agli anni Settanta, quando l'economista Georgescu-Roegen pubblicò "Energia e miti economici" (Georgescu-Roegen, 1975) e "Bioeconomia: un nuovo sguardo sulla natura dell'attività economica" (Georgescu-Roegen, 1977). La bioeconomia era "un termine destinato a farci tenere continuamente presente l'origine biologica del processo economico e quindi a mettere in evidenza il problema dell'esistenza dell'umanità con una riserva limitata di risorse accessibili, localizzate in modo

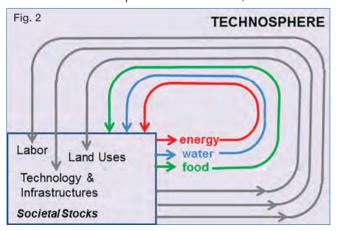


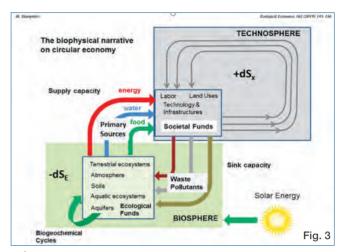
diseguale e di cui ci si appropria in modo diseguale". Georgescu-Roegen capì che il limite della concezione economica tradizionale, basata sul mercato capitalistico, era trascurare le radici fisiche dell'economia, le basi naturali delle risorse; l'economia ragiona su un ciclo apparentemente "chiuso" ma solo nel senso che trascura le radici materiali dei beni economici (le sorgenti naturali e gli scarti reflui) l'economia è essenzialmente lineare. L'introduzione formale del riciclo e della sostenibilità in effetti non elimina l'esigenza di sviluppo infinito propria dell'economia capitalistica e al massimo la sostituisce con la pretesa (mai dimostrata) di poter disgiungere l'aumento di valore economico dall'aumento delle quantità fisiche. La tecnosfera è il campo di applicazione dell'economia, come mostrato nella Fig. 2.

La bioeconomia *al contrario* riconosce prima di tutto questa origine fisica e soprattutto ne riconosce le limitazioni, quei confini planetari che non si possono superare ma in realtà sappiamo che sono stati già alterati in almeno 2/3 dei casi considerati (si vedano gli studi del gruppo di Johan Rockström).

Nella definizione di bioeconomia considerata nei progetti UE il limite non è mai esplicitamente considerato; si suppone non solo di poter disgiungere la crescita fisica da quella economica basandosi sugli sviluppi tecnologici, ma si trascura che occorre partire da questa dimensione esterna per stabilire le quote di flussi di materia ed energia che è possibile sottrarre al sistema senza danneggiarlo.

Certo l'industria per i propri scopi di risparmio economico riesce a riciclare una parte ridotta dei beni estratti dalla crosta terrestre, ma questo non ha impedito di violare i cicli naturali più importanti: C, N e P sono stati completamente alterati, non esistono





più, nella forma in cui li abbiamo studiati o immaginati nei secoli scorsi. E le risorse minerali, che non sono certo rinnovabili alla scala umana, sono state e verranno sostanzialmente distrutte da ogni futura espansione tecnologica.

Si pensa di poter ovviare al problema con un riciclo più o meno spinto; la questione è che il riciclo prima di tutto non può essere totale, ma nemmeno lontanamente può avvicinarsi a valori realmente elevati; dunque sarà inevitabile un "consumo" di preziose risorse non sostituibili su scala umana.

Il quadro espresso dal secondo grafico (Fig. 3) è completamente diverso, poiché i limiti dell'attività umana sono decisi esternamente, dalle dimensioni del processo naturale e devono essere strutturati su quello e non sulla pretesa di una crescita che continua infinitamente ed indipendentemente dall'energia libera che il sistema ci mette a disposizione. E, infine, le dimensioni effettive di tale energia libera vengono valutate sempre come "enormi" sulla scala umana, senza considerare i numerosissimi "servizi" ecosistemici già svolti dalla biosfera: la biosfera non è al nostro servizio ed è stata già intaccata pesantemente dalla nostra attività. La realtà è che occorre ridurre il consumo umano di risorse se si vuole mantenere la vitalità della biosfera e tale diminuzione è e rimane inconcepibile in un sistema produttivo basato sul profitto economico privato e sull'accumulo. La bioeconomia non è realizzabile senza cambiare completamente gli obiettivi dell'attività economica e non può essere sostituita da un riciclo o da una naturalizzazione delle fonti energetiche che saranno sempre parziali. Riciclo e rinnovabili sono certo desiderabili ma non decisivi, senza la riduzione delle nostre pretese di specie.



www.syensqo.com



PIONIERI NELL'INNOVAZIONE SOSTENIBILE

Nata dallo spinoff da Solvay nel dicembre 2023, Syensqo rappresenta un'eccellenza nello sviluppo e industrializzazione di polimeri speciali, indispensabili nelle tecnologie più avanzate quali elettrificazione auto, tecnologie di comunicazione avanzata (5G/6G), realtà aumentata e virtuale, purificazione dell'acqua e separazione della anidride carbonica da aria o miscele di gas per combattere l'effetto serra.

Presente in Italia con il quartier generale a Bollate (MI) e i siti produttivi di Ospiate di Bollate (MI) e Spinetta Marengo (AL), oltre 1150 dipendenti e un fatturato di € 1,3 miliardi.

I laboratori di ricerca di Bollate sviluppano materiali innovativi che rendono possibili le nuove tecnologie quali batterie a litio o idrogeno verde per la mobilità carbon free. Qui è stata sviluppata e brevettata la famiglia di perfluoro-ionomeri Aquivion® per produrre membrane polimeriche a scambio protonico attraverso un impianto pilota a Spinetta, inaugurato nel 2023 per un investimento di 9,5M€.





Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale Università degli Studi di Napoli 'Federico II'



NUOVE FRONTIERE PER LO STOCCAGGIO SICURO DI IDROGENO IN SOLUZIONE ACQUOSA

condo i dati diffusi dall'International Renewable Energy Agency (IRENA), nel 2022, 131 Paesi responsabili dell'88% del totale delle emissioni di gas serra hanno annunciato politiche di neutralità carbonica. In tale panorama, le proiezioni mostrano che il 70% del processo di mitigazione sarà imputabile a politiche di efficientamento energetico, l'elettrificazione di settori strategici e l'utilizzo di fonti rinnovabili. L'idrogeno è universalmente riconosciuto come uno dei vettori energetici che giocherà un ruolo fondamentale nel processo di decarbonizzazione previsto per i prossimi decenni, contribuendo al 10-15% della riduzione di emissioni di gas serra, in particolar modo in quei settori dove le tecnologie alternative sono meno mature, come nell'industria pesante, nei trasporti e nello stoccaggio di surplus energetico [1]. Anche l'Unione Europea ha recentemente delineato politiche energetiche che prevedono, entro il 2030, la realizzazione di elettrolizzatori per un totale di 40 GW per la produzione di 10 milioni di tonnellate di idrogeno verde, anche finanziando la ricerca e promuovendo la collaborazione internazionale [2]. Negli Stati Uniti, la "Fuel Cell and Hydrogen Energy Association" (FCHEA) ha recentemente pubblicato un documento sottoscritto da venti multinazionali energetiche, delineando un percorso strategico per la realizzazione di un'economia statunitense dell'idrogeno, individuando tre principali sfide: il miglioramento e la competitività economica di tecnologie di produzione di idrogeno a basso impatto, di trasporto e stoccaggio sicuro ad alto rendimento e di utilizzatori ad alta efficienza [3].

Ad oggi, lo stoccaggio pone alcune tra le principali sfide legate all'impiego capillare e su vasta scala delle tecnologie dell'idrogeno [4]. Questo è da ricondursi principalmente alla mancanza di infrastrutture diffuse e ai problemi intrinseci derivanti dalle proprietà chimico-fisiche dell'idrogeno. L'idrogeno è un gas estremamente leggero, caratterizzato da basse densità, elevata capacità di diffondere attraverso materiali e giunzioni, forte potere riducente, e un intervallo di



Fig. 1 - Classificazione delle principali tecniche di stoccaggio dell'idrogeno

infiammabilità in aria (4-75%) molto più esteso dei comuni combustibili e vettori energetici che dominano il mercato attuale. Affinché la densità energetica su base volumetrica sia compatibile con le applicazioni tecnologiche è quindi necessario stoccare l'idrogeno in condizioni estreme di alta pressione e/o bassa temperatura. Le tecnologie mature per lo stoccaggio di idrogeno si basano su metodi fisici (Fig. 1) e sono principalmente lo stoccaggio sottoforma di gas pressurizzato (350-700 bar) o liquido a temperature criogeniche fino a -253 °C [5]. Entrambe le soluzioni presentano numerose criticità legate alla gestione e il mantenimento di tali condizioni operative, efficienze energetiche ridotte dai lavori di compressione e liquefazione necessari, e seri rischi per la sicurezza [6, 7].

Studi relativi all'analisi del rischio di sistemi di stoccaggio di idrogeno compresso e liquido, nonché la limitata casistica incidentale raccolta ad oggi, mostrano come il rilascio accidentale in pressione possa evolvere verso scenari quali incendi a torcia (*jet fire*), rottura catastrofica dei serbatoi di contenimento e/o transizioni di fase repentine e violente, risultanti in esplosioni fisiche. Queste possono essere accompagnate incendi di tipo *fireball* o esplosioni di nubi infiammabili, confinate o non confinate - anche a grande distanza dai punti di rilascio - nel caso di scale che prevedano quan-

AIDIC



Fig. 2 - Scenari incidentali derivanti dall'utilizzo di idrogeno. Da sinistra verso destra: esplosione e conseguente incendio da fireball di un furgone trasportante idrogeno compresso, Ohio, USA (Credit: WBNS 10TV Columbus, Ohio); simulazione di jet fire da combustibile compresso; conseguenze di esplosione da idrogeno, AB Specialty Silicones, Illinois, USA (Credit: Chemical Safety Board)

titativi di idrogeno dell'ordine del centinaio di chilogrammi (Fig. 2) [8-12].

Per tali motivi, la ricerca scientifica si muove da decenni verso lo sviluppo di sistemi di stoccaggio innovativi che prevedano l'impiego di materiali solidi e liquidi che possano fungere da carrier (Fig. 2). Nel primo caso si utilizzano solidi assorbenti e/o adsorbenti come idruri, MOFs (Metal Organic Frameworks), materiali carboniosi. Nonostante il grande sforzo in questa direzione, restano numerosi i limiti legati alla variabilità delle condizioni di temperatura e pressione per le fasi di stoccaggio e rilascio, che portano a perdite di efficienza energetica, nonché ad una complessa gestione termica che trova difficoltà ad affermarsi nel trasferimento tecnologico. Inoltre, molte delle classi di materiali citate risultano instabili dopo un limitato numero di cicli di utilizzo e suscettibili di reazioni esplosive quando accidentalmente a contatto con l'aria e/o l'umidità atmosferica. I carrier liquidi sono di grande interesse e prevedono l'idrogenazione di composti che possano poi essere successivamente deidrogenati per il rilascio di idrogeno. Anche in questo caso esistono criticità legate alla tossicità e infiammabilità di alcuni dei composti impiegati, nonché alla gestione termica delle reazioni di idrogenazione e deidrogenazione, e all'impiego di catalizzatori che prevedono fasi attive a base di metalli preziosi [5, 13]. Tuttavia, la notevole diffusione industriale di liquidi organici fa sì che i carrier liquidi abbiano un notevole interesse per lo stoccaggio nel breve e medio termine, dal momento che, per il loro utilizzo, è possibile ricorrere a infrastrutture mature e consolidate.

In questo ambito, l'attenzione di alcuni gruppi di ricerca si è spostata verso la possibilità di utilizzare *carrier* costituiti da soluzioni acquose di sali organici che possano superare parte dei limiti delle tecnologie attuali [14]. In tale contesto, una collaborazione nata tra gruppi di ricerca del Dipartimento di Ingegneria Chimica, dei Materiali e della Produzione Industriale dell'Università degli Studi di Napoli Federico II, ha

indagato le potenzialità tecnologiche e lo stato dell'arte di un nuovo sistema acquoso basato sull'impiego di formiati [15]. I formiati sono i sali dell'acido formico, non tossici, sicuri, e facilmente ottenibili da processi innovativi e rinnovabili da biomasse. In presenza di acqua e di un opportuno catalizzatore, una reazione di deidrogenazione porta alla formazione di bicarbonati e il rilascio di idrogeno

$$HCOO^{-} + H_{2}O \rightarrow HCO_{3}^{-} + H_{2}$$

A differenza della deidrogenazione dell'acido formico che risulta nella formazione competitiva di monossido di carbonio e anidride carbonica, tale reazione di interesse mostra una selettività unitaria a idrogeno. Studi termodinamici recentemente pubblicati [16] mostrano, inoltre, come la temperatura di annullamento dell'energia libera di Gibbs sia prossima ai 50 °C, in dipendenza dello specifico sale adottato. Tale proprietà consente di spostare agevolmente l'equilibrio variando temperatura e pressione in *range* prossimi alle condizioni ambientali. Gli studi pubblicati ad oggi, mostrano che

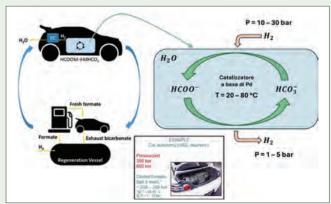


Fig. 3 - Ciclo di interconversione formiato/bicarbonato: condizioni operative ed esempi di potenziali utilizzi per applicazioni mobili (adattato da [15]). L'autonomia riportata per sistemi diluiti omogenei può essere incrementata dall'utilizzo di soluzioni sovrasature

Metodo di stoccaggio	Densità energetica (MJ/L)	T (°C)	P (bar)
Compresso 350 bar	2,5-2,9	Ambiente	350
Compresso 700 bar	2,9-4,9	Ambiente	700
Liquido	6,4-8,0	-253200	Ambiente
Idruri	9,0-14,0	200-450	20-120
MOF	7,0	-190	100
LOC	7,8	20-250	1-70
Formiato in soluzione acquosa	1,5-5,0	20-90	1-20

Tab. 1 - Confronto tra le densità energetiche volumetriche e le condizioni di rilascio e stoccaggio per le principali tecnologie studiate

la reazione di rilascio di idrogeno può essere favorita tra i 50 e gli 80 °C e pressione ambiente, mentre la fase di idrogenazione può essere agevolmente condotta a temperature nel range 20-80 °C applicando una sovrappressione di idrogeno di poche decine di bar [15]. La possibilità di invertire facilmente la reazione in condizioni simil-ambientali consente di superare gran parte dei limiti associati alla gestione termica dei sistemi chimici di interconversione studiati sino ad oggi. Tali condizioni rendono il sistema un potenziale candidato per lo stoccaggio di idrogeno sia per applicazioni mobili che stazionarie (Fig. 3).

La densità energetica volumetrica di tali sistemi è, in teoria, limitata dalla solubilità dei sali, che consente densità energetiche fino a valori di 1,85 MJ/L per sistemi omogenei (Tab. 1). Tuttavia, la possibilità di lavorare con soluzioni sovrasature, ancora molto poco investigata in letteratura, consentirebbe di aumentare tali densità energetiche fino a valori di 5,00 MJ/L.

L'efficienza energetica di tali sistemi, nonché la loro possibilità di generare potenze compatibili con le applicazioni tecnologiche, dipende in maniera cruciale dalla messa a punto di sistemi catalitici che siano in grado di assicurare cinetiche di rilascio adeguate in condizioni di reazione relativamente blande. I sistemi catalitici messi a punto negli ultimi decenni prevedono l'utilizzo di una fase attiva a base di palladio, eventualmente co-dopata con metalli quali oro, argento, alluminio, su supporti solidi carboniosi o semiconduttori (Tab. 2) [14, 15].

Nonostante non esistano studi esaustivi sull'ottimizzazione delle cinetiche di reazione in vista di applicazioni tecnologiche, i risultati pubblicati ad oggi sono promettenti e già forniscono cinetiche di rilascio dell'idrogeno compatibili con molte delle potenze medie richieste da numerose applicazioni. Un recente studio di letteratura [15] pone in evidenza le principali caratteristiche dei sistemi catalitici realizzati,

Catalizzatore	Prestazioni	
Palladio su materiale carbonioso mesoporoso	Buona ciclabilità, attivo a 80 °C	
Palladio su carboni attivi	Buona ciclabilità, attivo tra 20 e 80 °C, rese >90%	
Palladio su ossido di grafene ridotto	Buona ciclabilità, attivo tra 80 e 100 °C, rese >90%	
Palladio su carbonio dopato (N, P)	Buona ciclabilità, attivo a 80 °C, rese >90%	
Palladio o palladio/argento su TiO ₂	attivo tra 20 e 80 °C	
Ossido di palladio su nanotubi di titanato	Buona ciclabilità, attivo a 25 °C, testato solo per la deidrogenazione	
Palladio/alluminio nanoporoso non supportato	Buona ciclabilità, attivo a 80 °C, rese fino a 87%	
Palladio/oro su ossido di grafene ridotto	attivo tra 30 e 80 °C, rese >90%	

Tab. 2 - Principali sistemi catalitici eterogenei proposti in letterature e loro prestazioni [15]

mettendoli in relazione alle potenze di diverse applicazioni tecnologiche. In particolare, le cinetiche di reazione assicurate dai sistemi studiati sono confrontati con le curve di iso-potenza media (Fig. 4) per diverse applicazioni tecnologiche, in funzione del volume di stoccaggio necessario per sostenere le diverse applicazioni con soluzioni omogenee di formiati e utilizzatori con un'efficienza del 50%. I risultati riportati in Fig. 4 dimostrano che, adottando i migliori sistemi catalitici disponibili, volumi di stoccaggio fino all'ordine di 1 m³ di soluzione sarebbero in grado di assicurare agli utilizzatori potenze medie compatibili con quelle richieste da trasporti su strada e rotaia. Applicazioni nell'ambito delle potenze elettriche comunemente richieste da edifici civili e commerciali sembrerebbero essere di ancor più semplice attuazione.

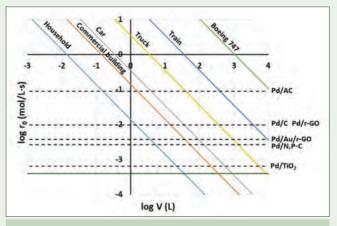


Fig. 4 - Curve di iso-potenza media per diverse applicazioni. Volume di stoccaggio necessario ad assicurare potenze per utilizzatori con il 50% di efficienza e soluzioni omogenee di formiato in funzione delle cinetiche di reazione di alcuni dei principali sistemi catalitici riportati in letteratura (adattato da [15])

AIDIC

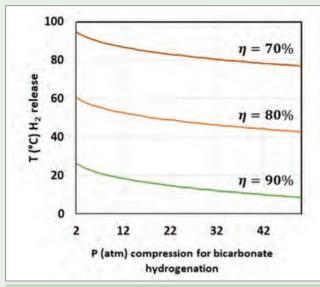


Fig. 5 - Efficienza energetica del sistema di stoccaggio basato su soluzioni acquose di formiato e bicarbonato in funzione delle condizioni operative (adattato da [15])

Studi preliminari sulle efficienze energetiche di tale sistema [15] mettono in luce come le principali perdite siano da imputare al riscaldamento delle soluzioni acquose alla temperatura di reazione richiesta, nonché alla compressione dell'idrogeno nella fase di idrogenazione. In Fig. 5 si riportano le efficienze energetiche del sistema di stoccaggio al variare della temperatura di reazione e della pressione per la fase di idrogenazione. Considerando i dati medi ad oggi pubblicati, che prevedono temperature di circa 70 °C e pressioni per l'uptake tra i 20 e i 30 bar, l'efficienza energetica si attesta tra il 70 e il 75%, paragonabile a quella dei sistemi basati sull'impiego di batterie al litio o idrogeno liquido, ma ancora inferiori rispetto ai sistemi a idrogeno compresso. In tal senso, la messa a punto di sistemi catalitici che possano lavorare a temperature simil-ambientali, risulta la principale sfida per un incremento dell'efficienza.

Al di là delle limitazioni attuali, il sistema di stoccaggio basato sull'utilizzo di formiati in soluzione acquosa offre innegabili vantaggi anche dal punto di vista della sicurezza e del rischio. La percezione pubblica del rischio costituisce uno degli aspetti fondamentali per l'accettazione sociale delle tecnologie dell'idrogeno, in particolar modo laddove si prevedano utilizzi capillari e decentralizzati. Il sistema emergente offre caratteristiche di sicurezza intrinseca legate in primo luogo alla possibilità di realizzare lo stoccaggio in condizioni prossime a quelle ambientali. Inoltre, la presenza di acqua nel sistema fa sì che, anche in presenza di scenari incidentali esterni e/o effetti domino, la diluizione con vapore acqueo dell'idrogeno accidentalmente rilasciato inertizzi

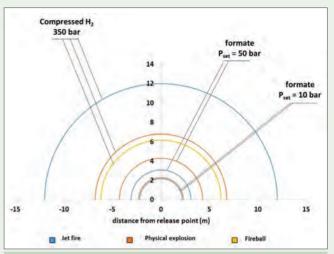


Fig. 6 - Mappe di rischio interessate da una probabilità di decesso del 50% per sovrapressione e flusso termico derivanti da scenari incidentali riguardanti un singolo serbatoio di stoccaggio contenente 4,7 kg di $\rm H_2$. Idrogeno compress a 350 bar vs. soluzione acquosa di formiati a diversi valori della pressione delle valvole di rilascio $\rm P_{set}$ (adattato da [17])

il sistema, riducendo la probabilità di innesco e le conseguenze di eventuali incendi e/o esplosioni, grazie alla riduzione della trasmissività dell'aria e della temperatura adiabatica di fiamma, portando alla sostanziale riduzione del flusso termico per irraggiamento e della velocità di propagazione di fiamma [17]. A titolo di esempio, in Fig. 6, si riportano le mappe di rischio recentemente pubblicate [17] relative a scenari incidentali derivanti da un incendio in prossimità di un serbatoio di stoccaggio standard da 4,7 kg di idrogeno; le curve mettono in evidenza la minore estensione delle aree affette da scenari incidentali anche in condizioni di perdita di controllo derivanti da deviazioni dalle normali condizioni operative.

In definitiva, lo stoccaggio di idrogeno tramite interconversione ciclica catalitica di formiato e bicarbonato si delinea come un metodo alternativo sicuro, con promettenti margini di miglioramento dal punto di vista delle efficienze energetiche e possibilità di utilizzo nel settore mobile e stazionario. L'implementazione tecnologica sarà determinata dagli avanzamenti della ricerca in tre settori cruciali:

- la messa a punto di sistemi catalitici efficienti, resistenti alla disattivazione, che assicurino velocità di reazione adeguate in condizioni quanto più prossime a quelle ambientali;
- la realizzazione e la gestione di sistemi sovrasaturi eterogenei che consentano di aumentare le densità energetiche volumetriche;
- la realizzazione di impianti pilota che prevedano l'accoppiamento con serbatoi polmone che possano assicurare potenze variabili degli utilizzatori.

BIBLIOGRAFIA

- [1] https://www.irena.org/Energy-Transition/ Technology/Hydrogen (23/03/2024)
- [2] Q. Hassan, S. Algburi *et al.*, *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, **184**, 1069; https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.02.030
- [3] https://static1.squarespace.com/ static/53ab1feee4b0bef0179a1563/t/5e7c a9d6c8fb3629d399fe0c/1585228263363/ Road+Map+to+a+US+Hydrogen+ Economy+Full+Report.pdf
- [4] H. Li, X. Cao et al., Energy Reports, 2022, **8**, 6258 https://doi.org/10.1016/j.egyr.2022.04.067
- [5] M.R. Usman, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 167, 112743. https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112743
- [6] L. Guo, J. Su et al., International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 51, 1055. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.08.248
- [7] Z. Yao, W. Qi et al., Energies, 2023, 16, 7727. https://doi.org/10.3390/en16237727
- [8] M. Dadashzadeh, S. Kashkarov *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, **43**, 6462. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.195

- [9] R. Moradi, K.M. Growth, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44, 12254.
 https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.041
- [10] S.T. Le, T.N. Nguyen et al., International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48, 2861. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.082
- [11] X. Wang, B. Li et al., Journal of Energy Storage, 2023, 72, 108455. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108455
- [12] Q. Ba, Z. Zhao et al., International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 51, 917. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.06.265
- [13] E. Rivard, M. Trudeau *et al.*, *Materials*, 2019, **12**, 1973. https://doi.org/10.3390/ma12121973
- [14] A. Bahuguna, Y. Sasson, *ChemSusChem*, 2021, **14**, 1258. https://doi.org/10.1002/cssc.202002433
- [15] M. Calabrese, D. Russo et al., Renewable and Sustainable Energy Reviews 2023, 173, 113102. https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113102
- [16] D. Russo, M. Calabrese, et al., International Journal of Hydrogen Energy 2022, 47, 31370. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.07.033
- [17] D. Russo, R. Andreozzi *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, **65**, 421. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.04.069

Chemistry Europe Fact Sheet

16 chemical societies, 15 European countries. Evaluate, publish, disseminate, and amplify the scientific excellence of chemistry researchers from around the globe Family of high-quality scholarly chemistry journals, in high-quality publications. covering a very broad range of disciplines. Hub: Societies: www.chemistry-europe.org www.chemistryviews.org/ chemistry-europe-member-societies/ **Association** Mission **ChemistryViews** What is happening in Science Chemistry the global chemistry 3 per year, free Newsletter news Europe magazine community www.chemistryviews.org/register/ www.chemistryviews.org **Fellows** Award Program Recognizes members for their outstanding Recognizes outstanding achievements. contributions to chemistry. www.chemistryviews.org/fellows/ www.chemistryviews.org/chemistryeuropeaward/





Il progresso della Sarte da qui.





buoni motivi per associarsi alla SCI

VOCE UNICA

Rappresentiamo e valorizziamo ogni singolo membro della comunità chimica

NETWORKING

Organizziamo attività congressuali ricche di opportunità e relazioni

FORMAZIONE

Progettiamo attività di formazione per docenti, insegnanti, ricercatori e professionisti

OPPORTUNITÀ

Agevoliamo percorsi scientifici e professionali con borse di studio, progetti e diffusione di informazione

PUBBLICAZIONI

Valorizziamo l'eccellenza nella ricerca e la comunicazione della nostra scienza in Italia, in Europa e nel mondo

NUOVE GENERAZIONI

Ogni anno ideiamo iniziativ<mark>e per</mark> appassionare gli studenti alla bellezza e all'importanza della Chimica



Associati subito

www.soc.chim.it