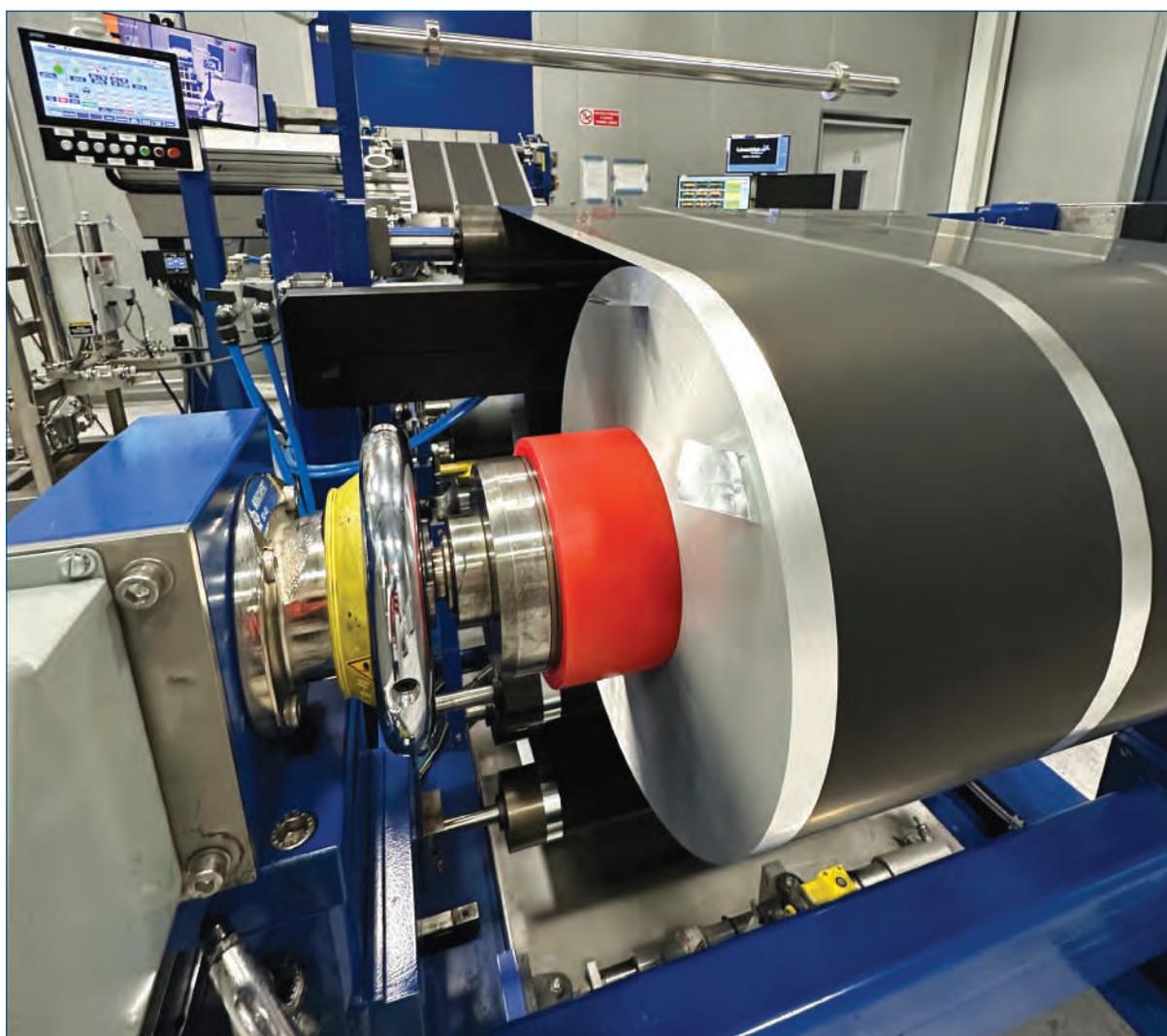


# La Chimica e Industria online

 Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana



**La chimica nell'accumulo elettrochimico di energia:  
batterie e materiali critici**

---

**Premi SCI a giovani ricercatori**

# COSTRUIAMO UN PRESENTE PENSATO PER AVERE FUTURO



Passione, spirito di squadra e uno sguardo sempre rivolto al futuro. Mapei contribuisce alle più importanti opere architettoniche e infrastrutturali, ai progetti in ambito residenziale, al restauro di edifici storici a livello globale. Nel segno dell'innovazione, ci impegniamo ogni giorno per un'edilizia sempre più sostenibile.

È TUTTO OK,  
CON MAPEI

Scopri di più su [mapei.it](http://mapei.it)

 **MAPEI**<sup>®</sup>





Catia Arbizzani

Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician"  
Università di Bologna

## LA CHIMICA NELL'ACCUMULO ELETTRICITÀ DI ENERGIA: BATTERIE E MATERIALI CRITICI

Molto spesso si tende ad attribuire il tema “batterie” al settore ingegneristico. Una prova è quella che, nonostante venga sostenuta l'importanza della multidisciplinarietà, talvolta ci viene richiesto di inquadrare la nostra ricerca in **settori** stabiliti dal Consiglio Europeo della Ricerca (ERC), e i sistemi energetici sono collocati in un settore prettamente ingegneristico. Tuttavia, nella ricerca sui sistemi di accumulo elettrochimico anche il contributo di discipline come chimica, fisica, modellistica e perfino le scienze sociali è di fondamentale importanza. Essendo io una chimica vorrei considerare proprio il contributo chimico in questo numero de “*La Chimica e l'Industria*”.

Partiamo con un articolo dell'Università di Roma “La Sapienza” per ricordare l'immenso lavoro di un chimico, il prof. Bruno Scrosati, nel campo delle batterie. A novembre, Bruno Scrosati ci ha lasciato, ma sicuramente in tutti quelli che lavorano in ambito energetico, e non solo, qualcosa è rimasto dei suoi insegnamenti, del suo entusiasmo, del suo senso dell'umorismo e della sua umanità. Il contributo a firma dei suoi più diretti collaboratori, oltre al grande affetto nei suoi confronti, ci fa capire quanto sia stata fondamentale la sua attività scientifica e quanto, attraverso di lui la ricerca italiana sulle batterie sia stata, e sia tuttora, apprezzata in tutto il mondo.

Proseguendo, parleremo di materiali e materie prime. La Commissione Europea ha individuato 15 tecnologie strategiche alle transizioni verde e digitale e tre di queste sono di natura elettrochimica: batterie Li-ione, celle a combustibile ed elet-

trolizzatori. Nell'articolo di Alberto Zanelli sono descritte le misure messe in atto dalla Commissione Europea per far fronte alla richiesta crescente di **materiali critici**, quali litio e grafite per le batterie, ma anche cobalto, platino ed altri metalli nobili per celle a combustibile ed elettrolizzatori.

I gruppi di ricerca italiani che lavorano nell'ambito della transizione energetica sono tanti, ma anche le aziende italiane coinvolte sono numerose.

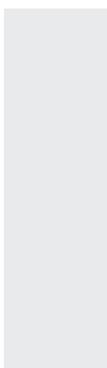
FAAM, si distingue dalle altre industrie europee non solo per l'uso di litio ferro fosfato come materiale catodico, ma anche per impiegare acqua come solvente per preparare gli elettrodi, ponendo una grande attenzione sulla sostenibilità ambientale.

MIDAC invece si inserisce nel contesto della transizione energetica per aver posto l'attenzione al riciclo delle batterie, altro aspetto di grande importanza se si vogliono preservare e rimettere in circolo le materie prime. Se i moduli delle batterie disassemblate risulteranno idonei per una “seconda vita” verranno utilizzati in applicazioni a bassa intensità, quali l'accumulo dell'energia da fonti rinnovabili, altrimenti verranno avviati al riciclo dei materiali.

Anche Ferruccio Trifirò, nel suo ‘Focus’, ci aggiorna sul progetto di SERI Industrial ed Eni di aprire un nuovo stabilimento a Brindisi per la produzione di batterie.

Come si può vedere fin qui, i materiali e la chimica giocano un ruolo fondamentale: nonostante la preoccupazione (legittima) sollevata da Claudio Della Volpe nella sua rubrica, la sua frase conclusiva è, secondo me, emblematica: “Mai come in questo momento il futuro è chimica”.

Immagine di copertina per concessione di FAAM



## EDITORIALE

### 3 LA CHIMICA NELL'ACCUMULO ELETTROCHIMICO DI ENERGIA:

#### BATTERIE E MATERIALI CRITICI

Catia Arbizzani

## 7 FOCUS SULL'INDUSTRIA CHIMICA

### ENI E SERI INDUSTRIAL: ACCORDO PER LA COSTRUZIONE DI UN IMPIANTO DI PRODUZIONE DI BATTERIE PER L'ACCUMULO DI ENERGIA A BRINDISI

Ferruccio Trifirò

## 10 ATTUALITÀ

### BIO-ETANOLO: IL NUOVO RE DELLA CHIMICA DI BASE?

Carlo Perego, Marco Ricci

### 15 LE 10 TECNOLOGIE EMERGENTI IN CHIMICA 2024

Paola Albanese, Francesca Cardano, Luca Consentino, Sara Fulignati, Tommaso Giovannini, Daniele Mazzarella, Nicola Mirotta, Roberto Nisticò, Emilia Paone, Giacomo Trapasso

## 19 CHIMICA & ELETTROCHIMICA

### BRUNO SCROSATI, LO SCIENZIATO DELLE BATTERIE

Marco Agostini, Giovanni Battista Appetecchi, Sergio Brutti, Fausto Croce, Jusef Hassoun, Maria Assunta Navarra, Stefania Panero, Stefano Passerini, Priscilla Reale

### 24 UNA TRANSIZIONE DI MATERIE PRIME

Alberto Zanelli

### 30 BATTERIE FAAM: SOSTENIBILITÀ MADE IN ITALY

Martina Romio, Muhammad Elsayed Ahmed Abdelhamid, Mark Patrick Copley, Carmen Cavallo

### 34 IL RICICLO DELLE BATTERIE AL LITIO

Matteo Cavalletti, Andrea Saletti

## 41 CHIMICA & TRASFERIMENTO TECNOLOGICO

### UNA NUOVA ATTENZIONE AL TRASFERIMENTO TECNOLOGICO

Mario Marchionna

## 42 CHIMICA & AMBIENTE

### DESORBIMENTO TERMICO E BONIFICA DI SUOLI CONTAMINATI DA IDROCARBURI. IL PROCESSO DI I.T.T.

Massimiliano Livi

### 52 BIOCOMPOSITE MANUFACTURING: THE ESTELLA PROJECT

Giorgio Tofani, Alberto Blanco, Laura Matesanz, Simona Furgoł, Natalia Biernat, Damian Kielkiewicz, Ghazal Tavakoli

Gheinani, Caroline Piffet, Arunjunai Raj Mahendran, M<sup>a</sup> Dolores Ramírez, F. J. Orriach, Santiago Rodriguez-Perez, Eva M. Baena, Daniela Trambitas, Maria F.P. Schonherr, Liliya Pullmann, Marcia Barquero, Carlos Barreiro, Tonje M.B. Heggeset, Filipa A. Vicente, Blaž Likozar

## 58 CHIMICA & FARMACEUTICA

### LIGANDI BITOPICI PER I RECETTORI CANNABINOIDI

Rebecca Ferrisi

## 62 CHIMICA & INDUSTRIA

### CHAR DALLA PIROLISI DELLE MATERIE PLASTICHE

Nicola Vecchini, Michela Signoretto

### 66 CATALIZZATORI DI SINTESI E COMMERCIAL IN OTTICA DI SOSTENIBILITÀ

Claudia Antonetti

## 70 CHIMICA & ORGANICA

### NUOVI APPROCCI CATALITICI IN SINTESI ORGANICA

Giacomo Filippini

### 73 INNOVAZIONI IN CHIMICA PER LA VITA E L'AMBIENTE

Giuseppe Floresta

### 75 GESTIONE IN SICUREZZA DI AZIDI

Michela Zuffo

## 78 CHIMICA & TEORICA

### CHIMICA POLARITONICA: MANIPOLARE LA MATERIA USANDO I FOTONI

Enrico Ronca

## PAGINE DI STORIA

### 82 MARIO MAYER: UNA STORIA ANTERIORE ALLA NASCITA DELL'UNIVERSITÀ DI FIRENZE

Marco Fontani, Serena Terzani, Mariagrazia Costa

## 89 RECENSIONI LIBRI

## DALLA LETTERATURA

90 a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

## LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

### 92 A QUANDO IL PRIMO TERAWATTORA DA ACCUMULO RINNOVABILE?

Claudio Della Volpe



94 STATO AMBIENTALE DI UN TERRITORIO-SIN  
Fabio Montagnaro



#### DIRETTORE RESPONSABILE

Matteo Guidotti

#### VICE-DIRETTORE

Mario Marchionna

#### REDAZIONE SCIENTIFICA

Anna Simonini  
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, Anna Simonini,  
Adalgisa Sinicropi, Ferruccio Trifirò, Paolo Vacca

#### COMITATO SCIENTIFICO

Alessandro Abbotto, Stefano Alcaro, Giuliana Bianco, Luigi  
Campanella, Sergio Carrà, Dario Compagnone, Mario Chiesa, Silvia  
Colombo, Claudio Greco, Gaetano Guerra, Alessandra Magistrato,  
Piero Mastroianni, Paola Minghetti, Nadia Mulinacci, Antonio Proto,  
Anna Maria Raspolli Galletti, Raffaele Riccio, Monica Santamaria,  
Mariano Venanzi, Margherita Venturi

#### 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](http://www.soc.chim.it/riviste/chimica_industria/catalogo)



# Esposizione & Conferenza

13-14 Maggio 2025

NH Milano Congress Centre, Assago



L'evento di riferimento per l'intera industria chimica italiana



L'industria chimica è in continua evoluzione, guidata da nuove tecnologie, progressi digitali, normative in cambiamento e un crescente impegno verso la sostenibilità. ChemConnect sottolinea l'importanza di restare aggiornati su temi chiave come la gestione della supply chain, la lavorazione e la produzione chimica.

[www.chemconnect.it](http://www.chemconnect.it)

Esplora presentazioni, seminari e spazi espositivi con soluzioni innovative.

Tra i settori rappresentati: Automazione e Soluzioni Software

Logistica e Gestione della Supply Chain

Gestione e Smaltimento dei Rifiuti Industriali

Servizi Regolatori e Consulenza

Etichettatura e Imballaggio

Ingegneria dei Processi

Macchinari e Impianti

Pompe e Valvole

Filtri

Strumenti e sensori



REGISTRATI ORA



con il sostegno di:



AN.I.P.L.A.  
ASSOCIAZIONE NAZIONALE  
ITALIANA PER L'AUTOMAZIONE



ASSOCIAZIONE  
NAZIONALE  
GIOVANI  
INNOVATORI



ITALIAN  
ASSOCIATION  
OF CHEMICAL  
TRADE



Organizzato da:



Ferruccio Trifirò  
Professore Emerito Università di Bologna  
ferruccio.trifiro@unibo.it

# ENI E SERI INDUSTRIAL: ACCORDO PER LA COSTRUZIONE DI UN IMPIANTO DI PRODUZIONE DI BATTERIE PER L'ACCUMULO DI ENERGIA A BRINDISI

In un precedente articolo [1], avevo riportato che Eni avrebbe chiuso l'impianto di steam-cracking di frazioni di petrolio di Brindisi e, in alternativa, avrebbe realizzato, insieme a Seri Industrial, un impianto di produzione di batterie per l'accumulo di energia. L'obiettivo delle due aziende è infatti quello di realizzare a Brindisi [2] un impianto per la produzione di batterie elettrochimiche stazionarie al Litio-Ferro-Fosfato ( $\text{LiFePO}_4$ ), destinate ad applicazioni di stoccaggio energetico (ESS) e per la mobilità elettrica industriale e commerciale. Il progetto prevede anche una linea di produzione di materia attiva e un impianto per il riciclo delle batterie precedentemente menzionate. L'obiettivo di questa nuova iniziativa industriale per Eni è contribuire alla decarbonizzazione e al rilancio economico del polo chimico di Brindisi, con l'intento di salvaguardare l'occupazione. Finalità di questo articolo è spiegare, in alcuni paragrafi, il significato delle parole sopra espresse riguardo al ruolo di queste nuove batterie, un aspetto che non era stato approfondito nell'articolo precedente. La realizzazione di questi impianti è stata discussa anche alla Camera dei Deputati il 3 dicembre.

### L'azienda Seri Industrial

Nel 1999, la famiglia Civitillo ha fondato il Gruppo Seri a San Potito Sannitico (CE) [3], per la progettazione e la costruzione di impianti per il riciclo delle batterie a fine vita. Attualmente, il Gruppo Seri Industrial opera attraverso due società: Seri Plast, attiva nella produzione e nel riciclo di materiali plastici destinati al mercato delle batterie, all'automotive, al packaging e al settore idro-termo-sanitario; e FIB, attiva nella produzione e nel riciclo di batterie al piombo e al litio, oltre che nella progettazione di impianti per il riciclo delle batterie. FIB ha realizzato

a Teverola (CE), nell'ex area Indesit, il primo sito italiano per la produzione di celle, moduli e batterie al litio. Oggi, l'azienda è attiva lungo l'intera filiera degli accumulatori elettrochimici e dei materiali plastici utilizzati nella loro produzione. Inoltre, a Caserta è stato siglato un accordo tra FIB SpA (Gruppo Seri Industrial), attiva nella produzione di accumulatori elettrici, e TME Srl (Test and Manufacturing Engineering), attiva nella realizzazione di schede elettroniche, per la nascita di un Polo Elettronico Campano [4]. L'intesa tra le due società prevede la progettazione, lo sviluppo e la fornitura di sistemi elettronici per accumulatori elettrochimici.

### Le batterie al Litio-Ferro Fosfato

Le batterie al  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) che saranno prodotte a Teverola e a Brindisi sono costituite da un catodo a base di LFP e da un anodo costituito da grafite, che ha la proprietà di intercalare efficacemente gli ioni di litio. L'elettrolita utilizzato è generalmente un solvente organico o un gel polimerico che contiene sali di litio disciolti, consentendo il loro passaggio tra gli elettrodi e generando una reazione chimica che converte energia chimica in energia elettrica [5]. La grafite, quindi, funge da sede per lo stoccaggio degli ioni di litio quando la batteria è carica, rilasciandoli durante il processo di scarica, attivando una reazione chimica che trasforma energia chimica in energia elettrica. Inoltre, queste batterie presentano un lungo ciclo di vita con un degrado minimo, rendendole ideali per applicazioni che richiedono durata e affidabilità. Esse hanno anche un'elevata stabilità termica e chimica, non rilasciano ossigeno sotto stress termico, evitando così incendi o esplosioni. Inoltre, gli elementi utilizzati sono poco nocivi per l'ambiente. Le batterie LFP mantengono buone



prestazioni anche in condizioni di alta temperatura, hanno una buona conducibilità elettrica e una lunga durata come materiale catodico. Questo evidenzia il ruolo strategico delle LFP nel mercato europeo delle batterie, soprattutto per applicazioni stazionarie e rinnovabili. Le batterie LFP furono introdotte per la prima volta da John Goodenough, fisico e chimico statunitense, nel 1996. A lui fu assegnato il premio Nobel per la Chimica il 10 dicembre 2019, insieme a Michael Stanley Whittingham e Akira Yoshino, “per lo sviluppo delle batterie agli ioni di litio” [6].

### Le batterie di tipo stazionario

Le batterie che saranno utilizzate a Brindisi sono batterie “stazionarie” (chiamate anche fisse), in quanto garantiscono una continuità energetica. Si tratta di accumulatori di energia progettati per rimanere fissi in un luogo e fornire energia in modo continuo o come fonte di riserva [7]. Queste batterie sono spesso utilizzate per garantire la continuità del servizio durante interruzioni della rete elettrica in attività critiche, come nelle infrastrutture di telecomunicazione, nei sistemi di sicurezza e allarme, nelle strutture ospedaliere, nei sistemi informatici e in altri dispositivi elettronici, dove un’interruzione dell’alimentazione elettrica può causare gravi problemi e incidenti. Un’altra caratteristica di queste batterie è che non sono soggette a restrizioni riguardo l’ingombro o il peso, ma devono comunque essere il più economiche possibile. Per garantire sicurezza, efficienza e sostenibilità, l’industria delle batterie stazionarie è regolamentata da una serie di norme e regolamenti, in particolare le norme EN11222 e EN50172, che sono tra le più rilevanti [8]. Le batterie LFP vengono anche utilizzate come ESS (Energy Storage Systems) per stabilizzare la produzione intermittente di energia elettrica da fonti rinnovabili.

La proposta di decarbonizzazione europea si realizzerà attraverso un aumento dell’uso delle rinnovabili, ma la gestione dell’intermittenza e la capacità di produzione delle batterie rappresentano un grosso problema. Le batterie proposte giocheranno dunque un

ruolo fondamentale. Infatti, l’integrazione di queste batterie con fonti di energia rinnovabile è cruciale, poiché l’energia solare ed eolica sono intermittenti per natura, e lo stoccaggio dell’energia è essenziale per attenuare le fluttuazioni e garantire un approvvigionamento energetico stabile [9]. Questi sistemi immagazzinano l’energia in eccesso generata durante i periodi di alta produzione e la rilasciano quando la domanda è elevata o la produzione è bassa. L’integrazione massimizza l’utilizzo dell’energia rinnovabile, riducendo la dipendenza dai combustibili fossili e contribuendo così alla decarbonizzazione.

### Mobilità elettrica industriale commerciale

L’utilizzo dell’auto elettrica è una soluzione per affrontare le sfide ambientali ed energetiche, e soprattutto per attuare le politiche di decarbonizzazione varate dalla Commissione Europea. Per questo motivo, è necessario sviluppare tecnologie che consentano la diffusione di auto elettriche più competitive in termini di costi e autonomia, nonché ridurre i costi di ricarica.

In conclusione, questo accordo rafforza la posizione dell’Italia nel mercato delle LFP, dove FAAM ricopre un ruolo preminente. Poiché FAAM si concentra esclusivamente sulle applicazioni stazionarie, il progetto Eni-Seri potrebbe rappresentare un’opportunità complementare piuttosto che competitiva.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Trifirò, *La Chimica e l’Industria online*, 2024, 11(6), 4.
- [2] **Eni definito il Piano di trasformazione, decarbonizzazione e rilancio di Versalis, Versalis, Urso: “Nessun disimpegno ma volontà di riconversione produttiva della chimica”**
- [3] **Seri Industrial SpA**
- [4] **FIB-TME: nasce a Caserta il primo polo elettronico campano per applicazioni IBMS | Casertaserait**
- [5] **LiFePO4 VS. Ioni di litio VS. Guida completa alla batteria Li-Po**
- [6] **John B. Goodenough - Facts - 2019 - NobelPrize.org**
- [7] **Impianti elettrici nei luoghi con pericolo di esplosione**
- [8] **La guida completa alle batterie stazionarie | S.I.E.S. Srl**
- [9] **L’industria europea delle batterie elettriche nell’attuale contesto di mercato e geopolitico | ISPI**

## **REACH**

ConSORZI, RegISTRAZIONI,  
Supporto Tecnico-Amministrativo-Legale

## **POLIMERI**

Microplastiche, Nanomateriali

## **VALUTAZIONE INTERFERENTI ENDOCRINI (ED) VALUTAZIONE DI PERSISTENZA / BIOACCUMULO MOBILITÀ / TOSSICITÀ PRODUCT SAFETY**

Regolamento CLP, SDS, Notifiche PCN e SCIP, SVHC

## **KKDIK – REACH Turco**

## **UK REACH**

## **K-REACH – Corea**

## **UA-REACH – Ucraina**



# **UNA VISIONE STRATEGICA, OLTRE LA NORMATIVA**

## **New Approach Methodologies Grouping, Read Across, QSAR, OMICS**

Costruire insieme una strategia di testing che mira a ridurre i test, i tempi e i costi grazie a un team tecnico altamente qualificato composto da esperti in:

Chimica - Biologia - Tossicologia Umana e Ambientale  
- Valutazione del Rischio

**EUROPA - TURCHIA - UK - COREA - UCRAINA**  
**[www.kahlbergconsulting.com](http://www.kahlbergconsulting.com)**



## BIO-ETANOLO: IL NUOVO RE DELLA CHIMICA DI BASE?

*La necessità di mitigare gli effetti dei cambiamenti climatici è alla base di varie strategie di decarbonizzazione che stanno investendo anche l'industria chimica. L'articolo illustra prospettive e problemi irrisolti dell'uso del bio-etanolo come materia prima per la produzione dell'etilene e, in definitiva, come intermedio chiave della chimica organica industriale dei prossimi decenni.*

### Introduzione

La crescente consapevolezza circa le nefaste conseguenze dei cambiamenti climatici è all'origine di molti progetti e iniziative per ridurre le emissioni di gas clima-alteranti. Questo fenomeno, spesso indicato come decarbonizzazione, sta inevitabilmente investendo anche l'industria chimica, con una spinta a sostituire le materie prime "fossili" (petrolio, gas naturale e carbone) con altre rinnovabili.

È difficile immaginare che a regime, sul medio-lungo periodo, tutte le attuali produzioni petrolchimiche possano essere alimentate con materie prime rinnovabili. Sembra invece più probabile che ciò che oggi si fa con molti dei prodotti petrolchimici sarà fatto con prodotti diversi, ottenuti da materie prime rinnovabili. Molti di questi prodotti sono certamente ancora da identificare ma altri, come l'acido polilattico e l'amido termoplastico, stanno già conquistando importanti quote di mercato.

Una transizione di questo tipo richiederà, tuttavia, parecchi decenni ed è realistico pensare che molte materie plastiche, fibre, gomme e tecnopolimeri continueranno ad essere prodotti fin verso la metà del secolo dai tradizionali intermedi della chimica di base: etilene, propilene, buteni, butadiene, benzene, toluene e xileni. In questo quadro è interessante chiedersi se i loro attuali processi produttivi non possano essere sostituiti da altri alimentati con materie prime rinnovabili. Nel seguito focalizzeremo l'attenzione sulla produzione di etilene, caposaldo di primaria importanza per l'odierna industria petrolchimica.

### Etilene e etanolo

*Ethylene is sometimes known as the "king of petrochemicals".* Così Sami Matar e Lewis F. Hatch introducono il capitolo dedicato ai derivati dell'etilene nel loro libro *"Chemistry of Petrochemical Processes"* [1]. Infatti, già a cavallo della seconda guerra mondiale la petrolchimica si era sviluppata ed imposta basandosi proprio sull'etilene come *building block*, soppiantando l'acetilene fino ad allora prodotto da carbone (Fig. 1).

Le fortune dell'etilene erano basate sulla disponibilità delle materie prime (petrolio o gas naturale) e su un processo di produzione, lo *steam cracking*, decisamente più competitivo rispetto al vecchio processo al carburo di calcio per fare acetilene. Anche se lo *steam cracking* era stato brevettato oltre un secolo fa, la sua applicazione su larga scala avvenne nell'immediato dopoguerra e in Italia negli anni Sessanta del secolo scorso.

Ora, con la crisi generale della petrolchimica europea e la chiusura degli impianti italiani di *cracking* recentemente annunciata da Versalis, la società chimica di Eni, viene da chiedersi come si potrà soddisfare la domanda di etilene per la produzione, in continua crescita, delle materie plastiche. Si stima, infatti, che il mercato dell'etilene, trainato soprattutto da Cina e India, possa crescere fino al 2032 con una CAGR (tasso di crescita annuo composto) del 5,3% [2].

È dunque possibile individuare potenziali fonti rinnovabili da cui derivare l'etilene e gli altri intermedi della chimica di base, senza dover partire da petro-

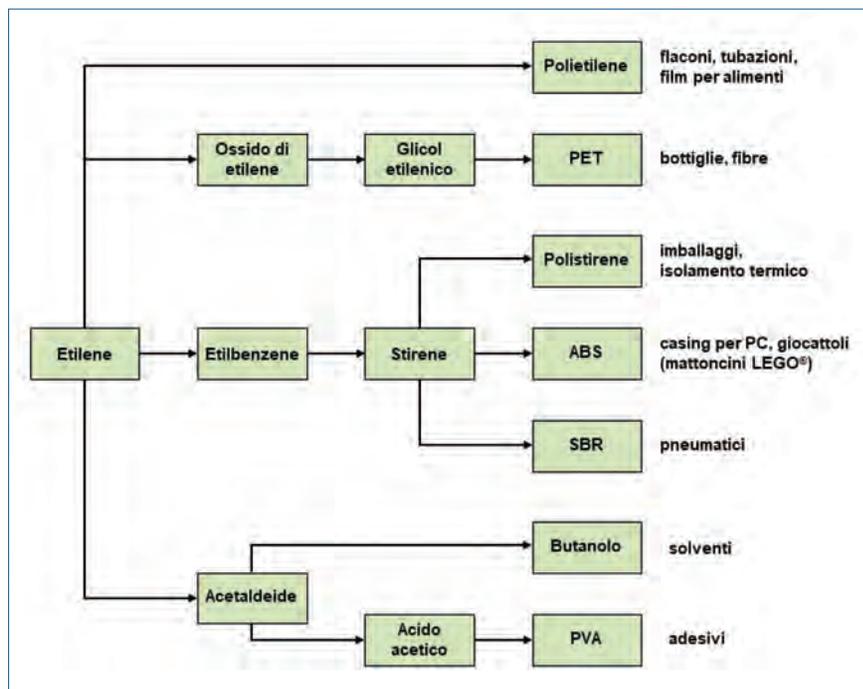


Fig. 1 - I derivati dell'etilene e i loro principali impieghi. PET, polietilentereftalato; ABS, copolimeri acrilonitrile-butadiene-stirene; SBR, gomme stirene-butadiene; PVA, alcol polivinilico

lio o gas naturale, in ottica di decarbonizzazione? A questa domanda si sta già tentando di rispondere da decenni, fin dai tempi delle crisi petrolifere degli anni Settanta, suggerendo, per esempio, l'uso degli zuccheri come materie prime [3]. Tuttavia ora, di fronte alla chiusura di numerosi impianti di *steam cracking* per la produzione di olefine e di *reforming* per la produzione di aromatici, e, soprattutto, di fronte ad un piano di decarbonizzazione che, almeno sulla carta, prevede l'abbandono delle fonti fossili a favore di quelle rinnovabili, molti centri di ricerca accademici e industriali stanno perseguendo con maggior decisione la via delle fonti rinnovabili.

Sotto il profilo chimico il modo più semplice per sostituire l'etilene di origine fossile sembra quello di partire da bio-etanolo. In fondo, il passaggio da etanolo a etilene è una reazione banale, acido catalizzata, già praticata industrialmente, anche se su una scala limitata. Una volta prodotto l'etilene, si può continuare a produrre i suoi derivati come oggi, con la differenza che si tratterà di prodotti ricavati da fonti rinnovabili.

E gli altri intermedi della chimica di base: propilene, buteni, butadiene, benzene, toluene, xileni? Oggi

essi sono ottenuti come coprodotti dell'etilene nello *steam cracking* (propilene, buteni, butadiene) oppure prodotti in altri processi (*reforming* per benzene, toluene, xileni), ma possono essere sintetizzati anche a partire dall'etilene o direttamente dall'etanolo. Esistono in letteratura numerosi studi al riguardo, di cui si riportano alcuni esempi recenti [4]. In alcuni casi si tratta di processi noti, come per esempio la produzione di butadiene da etanolo, già applicata tra gli anni Trenta e gli anni Settanta del secolo scorso [5]. In altri casi si tratta di adottare processi catalitici originariamente sviluppati per altri scopi, come per esempio l'aromatizzazione di frazioni C4 che si possono ottenere per dimerizzazione di etilene [6].

Per questi intermedi sono allo studio, a dire il vero, anche altri processi e altre fonti rinnovabili. Per esempio dalla gassificazione di biomasse e rifiuti si ottiene gas di sintesi (una miscela di CO e H<sub>2</sub>), tradizionale materia prima per la produzione di metanolo da cui poi ricavare olefine (principalmente etilene e propilene) con i processi MTO (*methanol to olefins*) [7], una tecnologia che, quando si parte da biomasse, è anche indicata con l'acronimo BTO, *biomass to olefins* [8]. Sempre da gas di sintesi è possibile, con altre vie sintetiche come la sintesi di *Fischer-Tropsch*, produrre alcoli, olefine e paraffine.

In tempi più recenti e con l'urgenza della decarbonizzazione, si sono fatte strada anche vie sintetiche a partire da CO<sub>2</sub>, catturata da fonti concentrate (per esempio centrali termiche, raffinerie, cementifici, acciaierie) o direttamente dall'atmosfera (la cosiddetta DAC, *Direct Air Capture*) e successivamente ridotta con idrogeno verde (ovvero prodotto con energia elettrica rinnovabile) per arrivare di nuovo a gas di sintesi, da trasformare poi secondo le due modalità prima esposte [9]. Questo approccio, molto considerato anche per la produzione dei carburanti sostenibili (*e-fuel*), ha il suo maggior ostacolo nei costi. Confrontando diversi studi

si trovano dati che oscillano tra 1,85 e 3,5 volte il costo corrente dell'etilene prodotto da petrolio via *steam cracking* [9].

In ogni caso, nonostante le promesse di molti di questi approcci, al momento la produzione dei principali intermedi della chimica di base a partire da etanolo resta di gran lunga l'alternativa più semplice per sostituire l'etilene di origine fossile. Allora è fatta? Incoroniamo l'etanolo come il nuovo re della chimica di base? Purtroppo ci sono ancora degli ostacoli.

### Le fonti di etanolo rinnovabile

L'etanolo, come l'etilene, non è una materia prima, ma un intermedio.

Oggigiorno le maggiori fonti di etanolo sono gli zuccheri e gli amidi, e, in particolare, lo zucchero di canna e il mais. Anche lo zucchero da barbabietola viene usato ma in misura minore. Così come in misura minore si utilizzano altri cereali come il grano. Secondo il REN21 *Renewables 2024 Global Status Report* [10], nel 2022 si sono prodotti 106 miliardi di litri di bio-etanolo, destinato ai trasporti come carburante. Di questi la maggior parte è stata prodotta da mais (66,2 miliardi di litri), la restante parte dagli zuccheri (38,6 miliardi di litri).

Di recente sono stati avviati alcuni impianti per la produzione di etanolo *Advanced* (anche chiamato *cellulosic* o *2G* che sta per seconda generazione) in quanto ricavato da zuccheri ottenuti per saccarificazione di biomasse lignocellulosiche di scarto. Il primo è stato quello avviato nel 2013 da Biochemtex a Crescentino in Piemonte, mentre l'ultimo in ordine di tempo è quello avviato in Brasile dalla Raizen, che trasforma la bagassa, sottoprodotto della canna da zucchero, in 82 milioni di litri/anno di etanolo [11]. Nell'insieme, tuttavia, la produzio-

ne mondiale di bio-etanolo cellulosico supera di poco il miliardo di litri e rappresenta, quindi, una percentuale molto bassa rispetto alla domanda totale di bio-etanolo come carburante.

Dal punto di vista della sostenibilità, il bio-etanolo cellulosico rappresenta un importante miglioramento rispetto al bio-etanolo tradizionale, quando utilizzato come carburante, rispetto alla benzina di origine fossile: i dati riportati nella RED II (*Renewable Energy Directive*) della Unione Europea lo certificano (Tab. 1) [12].

In ogni caso, sia che si tratti di zuccheri da canna o da bietola o prodotti per saccarificazione di biomasse, sia che si tratti di amidi, il cuore di queste tecnologie è la fermentazione.

La fermentazione è stata applicata con successo anche per trasformare gas esausti di impianti siderurgici, ricchi in CO e H<sub>2</sub>, sempre per produrre etanolo. La tecnologia è stata sviluppata da Lanza-tech, una società neozelandese che l'ha applicata in diversi impianti siderurgici in Cina e India e ne sta realizzando uno anche in Belgio in un'acciaiera di Arcelor Mittal [13].

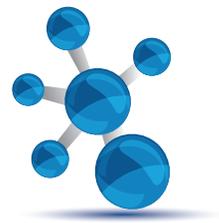
Un modo invece tutto chimico per produrre etanolo da biomasse e rifiuti è stato sviluppato e applicato dalla canadese Enerkem che ad Edmonton (Canada) ha realizzato un impianto che produce etanolo da rifiuti. Il primo stadio è la gassificazione dei rifiuti per dare CO e H<sub>2</sub>. Segue poi la sintesi di metanolo che viene trasformato in etanolo per carbonilazione ad acido acetico e successiva riduzione con idrogeno [14].

### Cosa manca all'etanolo per essere il nuovo re della chimica di base?

La produzione mondiale di etanolo è rilevante: 106 miliardi di litri nel 2022, ovvero 83,6 milioni di tonnellate (Mt) che corrispondono stechiometricamente a 50,9 Mt di etilene. Tuttavia, nello stesso anno la produzione di etilene è stata di 225,52 Mt, circa cinque volte la quantità che si potrebbe ottenere trasformando l'intera produzione di etanolo. È vero che, nel lungo termine, la domanda di etilene per la produzione di materie plastiche dovrebbe diminuire col loro riciclo: la IEA (*International Energy Agency*), nel rapporto "*Net Zero Roadmap*", aggiornato nel 2023 [15], prevede che il riciclo di materie plastiche raggiungerà il 51% nel 2050 (contro appena

Materia prima per la produzione del bio-etanolo	Riduzione emissioni di GHG, %
Mais	28-69
Altri cereali	24-67
Zucchero di canna	70
Paglia di cereali	83-85

Tab. 1 - Riduzione delle emissioni di gas clima-alteranti (GHG, *GreenHouse Gases*) con l'uso, come carburante, di bio-etanolo prodotto a partire da diverse materie prime



il 16% del 2022). Questo permetterà un aumento di produzione secondaria (quella fatta a partire da materiale riciclato) fino al 35% del totale, contenendo la domanda di monomeri (etilene, propilene ecc.) “vergini”. Anche in questo scenario, tuttavia, sarebbe comunque necessario aumentare in misura imponente la capacità produttiva di bio-etanolo. In ogni caso queste trasformazioni non sono istantanee ma avvengono in un certo lasso di tempo e quindi, in linea di principio, non possiamo escludere che il bio-etanolo divenga in futuro uno dei principali *building block* della chimica industriale. Resta però da verificare se è disponibile una sufficiente quantità di materie prime per produrlo.

Prima però di addentrarci in questa valutazione è necessario evidenziare che in prospettiva futura, l'utilizzo di fonti agricole in competizione col ciclo alimentare e l'uso di acqua e territorio, per produrre biocarburanti, saranno banditi. Questo prevede la RED III e anche le normative in fase di adozione in altri Paesi OCSE. Presumibilmente lo stesso criterio sarà esteso anche alle materie prime per altri settori industriali. È pertanto prevedibile che per produrre bio-etanolo da destinare all'industria chimica, come per i biocarburanti, si dovrà ricorrere alle biomasse di scarto, ovvero quelle contemplate nell'allegato IX della RED [12].

Una stima della disponibilità a livello mondiale di queste biomasse è stata pubblicata dalla IEA nel 2017 [16], con una previsione per il 2060 di una quantità (in termini di contenuto energetico) compresa tra 130 e 240 EJ. Se calcoliamo il contenuto di energia dell'etanolo necessario per soddisfare la domanda di 225,52 Mt di etilene, otteniamo circa 10 EJ. Quindi, anche tenuto conto dell'energia necessaria per la conversione della biomassa in etanolo e poi in etilene, ci sarà biomassa in abbondanza, anche per soddisfare gli altri utilizzi (biocarburanti, biogas, elettricità e calore).

Un sostanziale contributo potrà venire anche dalla produzione di etanolo dai gas esausti delle acciaierie, raffinerie ecc. Secondo Lanzatech i gas esausti delle acciaierie e delle raffinerie potrebbero fornire una quantità di etanolo rilevante:  $30 \times 10^9$  e  $5 \times 10^9$  galloni/anno rispettivamente, il che significa 104 Mt/anno di etanolo [17]. Oggi però questa tecnologia è applicata in soli 6 impianti che producono complessivamente 300.000 t/anno di etanolo.

Quindi, mettendo insieme biomasse di scarto e gas esausti si potrebbe soddisfare la domanda di bio-etanolo necessaria a soppiantare l'etilene petrolchimico. Tuttavia per raggiungere un tale obiettivo è necessario accelerare su sviluppo e applicazione delle tecnologie di produzione di etanolo, innanzitutto quello cellulosico, che oggi valgono solo l'1% circa della produzione totale. In un rapporto del 2018 [18] si evidenziava che, malgrado tra il 2013 e il 2015 fossero già stati avviati 6 impianti nel mondo, la diffusione di questa produzione andava a rilento, malgrado i sussidi e le agevolazioni normative. Tra le ragioni principali quella legata ai costi elevati rispetto al bio-etanolo da zucchero di canna e mais.

#### Nel mentre...

In direzione del tutto opposta sembrano però andare, almeno per il momento, l'industria chimica extra-europea e il mercato mondiale. In un recente report di IEA (luglio 2024) [19], relativo alle prospettive del petrolio, si prevede che, sulla base delle condizioni e delle politiche di mercato odierne, la domanda globale di petrolio si stabilizzerà verso la fine del decennio a circa 106 Mbarili/giorno nel contesto dell'accelerazione della transizione alle tecnologie energetiche pulite. Prima, però, fino al 2030, essa aumenterà leggermente, sostenuta da un maggiore utilizzo di carburante per aerei e delle materie prime richieste dal boom del settore petrolchimico. Infatti i consumi di nafta, gas di petrolio liquefatto (GPL) ed etano (cioè delle materie prime utilizzate negli *steam cracking*) aumenteranno di 3,7 Mbarili/g tra 2023 e 2030. La crescita sarà dominata dalle economie asiatiche, soprattutto India e Cina.

In pratica quindi la IEA, in considerazione della crescita della domanda di materie plastiche, fibre, gomme e tecnopolimeri, prevede, almeno fino alla fine del decennio, che la stessa sarà ancora sostenuta dal petrolio. È pertanto ragionevole pensare che, con la riduzione della produzione petrolchimica in Italia e in Europa, si assisterà ad un aumento delle importazioni dai suddetti Paesi di materie plastiche per alimentare le nostre industrie manifatturiere, mentre per una reale conversione verso un'industria chimica decarbonizzata si dovrà attendere più a lungo.

C'è di più. In Cina sono stati costruiti ben 14 impianti basati sulla tecnologia MTO. Questa scelta strategica è stata trainata dalla crescente domanda del paese di etilene e propilene. Ma questo non significa che la stessa vada nella direzione della decarbonizzazione. Anzi. Il metanolo poi trasformato in olefine, proviene dalla gassificazione di carbon fossile [20] che certo non è più sostenibile del petrolio o del gas naturale.

## Conclusioni

Sulla base di quanto appena riportato, non si può arrivare ad una risposta definitiva alla domanda posta inizialmente.

Il bio-etanolo ha tutte le caratteristiche e le potenzialità per imporsi come nuovo re della chimica di base, soppiantando l'etilene derivato dal petrolio e dal gas naturale. Ma, almeno per il prossimo decennio, questo non succederà visto che, a fronte della riduzione di capacità produttiva in Europa, e in particolare in Italia, si assiste ad un aumento di produzione in Asia, soprattutto in India e Cina.

Il rischio è che la strategia europea e italiana di puntare a una decarbonizzazione sia vanificata dall'espansione delle economie asiatiche.

Speriamo, quindi, che la decarbonizzazione non diventi nei fatti solo una deindustrializzazione del vecchio continente.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Matar, L.F. Hatch, *Chemistry of Petrochemical Processes*, 2<sup>nd</sup> Ed., Gulf Professional Publishing, 2001.
- [2] <https://www.marketresearchfuture.com/reports/ethylene-market-931> (visitato il 29/12/2024).
- [3] W. Swodenk, *Chem. Ing. Tech.*, 1983, **55**, 683.
- [4] a) R.A. Dagle, A.D. Winkelman *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, **59**, 4843; b) H. Xiang, R. Xin *et al.*, *Resources Chemicals and Materials*, 2022, **1**, 47; c) G. Garbarino, G. Pampararo *et al.*, *Energies*, 2020, **13**, 3587.
- [5] G. Pomalaza, P. Arango Ponton *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2020, **10**, 4860.
- [6] D. Zeng, G. Zhu, C. Xia, *Fuel Processing Technology*, 2022, **226**, 107087.
- [7] C. Perego, M. Ricci, *La Chimica e l'Industria*, 2023, **1**, 14.
- [8] G. Talero, Y. Kansha, *Chemical Engineering Research and Design*, 2023, **199**, 689.
- [9] G.A. Cuevas-Castillo, S. Michailos *et al.*, *Journal of Cleaner Production*, 2024, **469**, 143143.
- [10] REN21, *Renewables 2024 Global Status, Report Collection: Energy Supply*.
- [11] Brazil's Raizen launches second-generation ethanol plant, mulls new contracts, *Hydrocarbon Processing News*, May 24, 2024.
- [12] Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the Council, 11 December 2018.
- [13] <https://www.wsj.com/articles/a-yeast-like-bacteria-can-cut-carbon-emissions-while-creating-sustainable-aviation-fuel-and-sneakers-a98fb98b> (visitato il 29/12/2024).
- [14] [https://mission-innovation.net/wp-content/uploads/2023/09/2023-07-13-Enerkem-Mission-Innovation-Canada-\\_Enerkem-vFIN.pdf](https://mission-innovation.net/wp-content/uploads/2023/09/2023-07-13-Enerkem-Mission-Innovation-Canada-_Enerkem-vFIN.pdf) (visitato il 29/12/2024).
- [15] IEA, *Net Zero Roadmap: A Global Pathway to Keep the 1.5 °C Goal in Reach*. 2023 Update, September 2023.
- [16] IEA, *Technology Roadmap Delivering Sustainable Bioenergy*, 2017.
- [17] <https://www.nepic.co.uk/wp-content/uploads/2016/09/DrSSimpson-Lanzatech.pdf> (visitato il 29/12/2024).
- [18] A. Ernsting, R. Smolker, *Biofuelwatch*, September 2018.
- [19] IEA, *Oil 2024, Analysis and forecast to 2030*, June 2024.
- [20] M. Ye, P. Tian, Z. Liu, *Engineering*, 2021, **7**, 17.

### Bioethanol: the New King for the Industrial Organic Chemistry?

Decarbonizing as far as possible the industrial productions is a must in order to mitigate the effect of climate change. The paper deals with both perspectives and unsolved problems of the possible use of bio-ethanol as the raw material for producing ethylene and, ultimately, as the key intermediate for the industrial organic chemistry of the next decades.

Paola Albanese<sup>a</sup>, Francesca Cardano<sup>b</sup>, Luca Consentino<sup>c</sup>, Sara Fulignati<sup>d</sup>, Tommaso Giovannini<sup>\*e</sup>, Daniele Mazzarella<sup>f</sup>, Nicola Mirotta<sup>g</sup>, Roberto Nisticò<sup>h</sup>, Emilia Paone<sup>i</sup>, Giacomo Trapasso<sup>l</sup>

## LE 10 TECNOLOGIE EMERGENTI IN CHIMICA 2024

Per evidenziare il contributo della chimica al progresso tecnologico, IUPAC seleziona annualmente le “Top Ten Emerging Technologies in Chemistry”: dieci innovazioni che offrono soluzioni rivoluzionarie alle principali sfide globali. In questo articolo, i 10 Young Observer italiani (<https://www.iupac.cnr.it/it/young-observers>) presentano e discutono le tecnologie emergenti selezionate per il 2024.



NAO  
IUPAC  
CNR

### Introduzione

L'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) è l'autorità mondiale per gli standard digitali in chimica, la nomenclatura e la terminologia chimica, inclusa l'assegnazione dei nomi ai nuovi elementi della tavola periodica, i metodi standardizzati di misurazione e le masse atomiche. Fondata nel 1919, IUPAC ha creato e continua a conservare il linguaggio comune della chimica, riunendo chimici di tutto il mondo e promuovendo lo sviluppo sostenibile.

IUPAC comprende 57 nazioni affiliate, ognuna rappresentata dalla propria National Adhering Organization (NAO). Per l'Italia, questo ruolo è ricoperto dal Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR). Con l'obiettivo di rafforzare la partecipazione di giovani ricercatori alle attività di IUPAC, il NAO-CNR-IUPAC (<https://www.iupac.cnr.it/>) ha istituito, a partire dal 2021, un bando per selezionare dieci Young

Observers italiani. I vincitori del bando per il periodo 2024-25 sono gli autori di questo articolo. Tra le numerose iniziative della IUPAC, il progetto Top Ten Emerging Technologies in Chemistry riveste un ruolo di particolare rilevanza, mirando a identificare e valorizzare tecnologie emergenti in grado di affrontare le sfide globali con soluzioni innovative e sostenibili. In questo articolo, sono presentate e

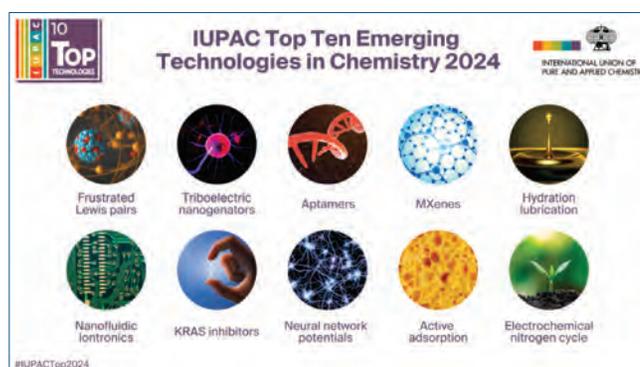


Fig. 1 - Le 10 tecnologie emergenti in Chimica selezionate da IUPAC per il 2024 (<https://iupac.org/what-we-do/top-ten/>)

### Autori

<sup>a</sup> Dipartimento di Biotecnologie, Chimica e Farmacia e Dipartimento di Scienze Fisiche, della Terra e dell'Ambiente, Università degli Studi di Siena

<sup>b</sup> Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Torino

<sup>c</sup> Dipartimento STEBICEF, Università degli Studi di Palermo e Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati, CNR, Palermo

<sup>d</sup> Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa

<sup>e</sup> Dipartimento di Fisica e INFN, Università degli Studi di Roma Tor Vergata

<sup>f</sup> Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche, Università degli Studi di Roma Tor Vergata

<sup>g</sup> CNR - Unità Valorizzazione della Ricerca, Roma

<sup>h</sup> Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università degli Studi di Milano-Bicocca

<sup>i</sup> Dipartimento DICEAM, Università degli Studi Mediterranea di Reggio Calabria

<sup>l</sup> Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università Ca' Foscari Venezia

\*tommaso.giovannini@uniroma2.it

discusse le dieci tecnologie che gli esperti IUPAC hanno selezionato per il 2024 [1] (Fig. 1).

## 1. Coppie di Lewis frustrate

Una coppia di Lewis frustrata (frustrated Lewis pair - FLP) è un composto o una miscela che contiene un acido e una base di Lewis che, per motivi sterici, non possono legarsi direttamente. Le FLP hanno dimostrato che processi tradizionalmente riservati ai metalli di transizione possono essere promossi da molecole leggere a base di P, N e B [2]. Le FLP sono infatti in grado di attivare molecole come H<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub> o legami C-H e C-F, e trovano applicazione nella catalisi asimmetrica, nella chimica radicalica [3] e nella produzione di materiali innovativi, tra cui polimeri biodegradabili, sensori e materiali autoriparanti [4, 5].

## 2. Nanogeneratori triboelettrici

Un nanogeneratore triboelettrico (*triboelectric nanogenerator* - TENG) è un dispositivo che sfrutta l'effetto triboelettrico per convertire l'energia meccanica in energia elettrica. L'effetto triboelettrico consiste nel trasferimento di cariche elettriche tra due materiali diversi a seguito di contatto e separazione, che crea una differenza di potenziale. I TENGs sono una tecnologia rivoluzionaria per l'elettronica di uso quotidiano nell'alimentazione di smartphone, tracker fitness [6], fino all'ambito biomedico [7] (pace-maker) e trovano anche impiego nell'Internet of Things (IoT), in ambito smart city ed in robotica [8].

## 3. Aptameri

Gli aptameri sono brevi sequenze di acidi nucleici (DNA o RNA) che si legano con elevata specificità e affinità a bersagli quali peptidi, proteine, e ioni metallici. Noti anche come "anticorpi sintetici", operano in maniera analoga agli anticorpi tradizionali, ma possono essere sintetizzati chimicamente *in vitro*, senza l'uso di organismi viventi, riducendo costi e tempi di produzione, e garantendo un'elevata riproducibilità [9a]. Le applicazioni degli aptameri variano dalla diagnostica [9b], alla terapia specifica [9c], e al *drug delivery*, con il rilascio selettivo di farmaci verso cellule target come quelle tumorali [10].

## 4. MXenes

L'isolamento del primo materiale bidimensionale, il grafene, nel 2004 ha aperto una nuova area di ricerca nei campi della scienza dei materiali, della

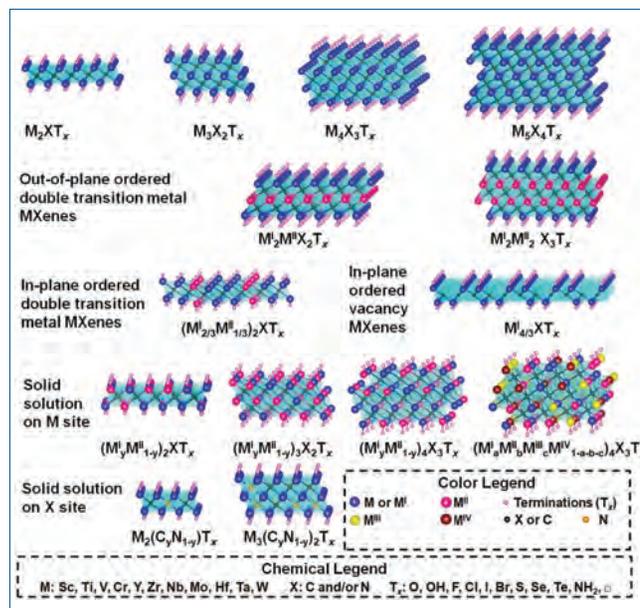


Fig. 2 - Strutture e composizioni tipiche degli MXenes. Immagine riprodotta da [13]

fisica e della chimica. Nel 2011, sono stati scoperti gli MXenes, materiali bidimensionali basati su carburi, nitrucci e carbonitrucci di metalli di transizione (Fig. 2) caratterizzati da una combinazione unica di conduttività metallica, idrofilicità e chimica superficiale modulabile. Gli MXenes trovano applicazione in vari ambiti, spaziando dall'accumulo di energia, all'elettrochimica, alla catalisi e alle tecnologie ambientali [11-13], fino a trovare impiego come catalizzatori per la produzione di H<sub>2</sub>, rappresentando un'alternativa sostenibile ai metalli nobili.

## 5. Lubrificazione per idratazione

Ispirandosi alla natura, la lubrificazione per idratazione riproduce i sofisticati meccanismi che rendono fluido e senza sforzo il movimento delle articolazioni [14]. Le proprietà uniche dell'acqua, come l'aumento della viscosità sotto pressione senza solidificare, consentono una lubrificazione estremamente efficace [15]. Strati d'acqua stabilizzati da molecole come la lubrificina riducono quasi a zero l'attrito. La lubrificazione per idratazione si basa su idrogel avanzati, biocompatibili e resistenti, usati in lenti a contatto, protesi articolari e strumenti medici e promettenti anche per l'ingegneria tissutale e la rigenerazione [16].

## 6. Ionotronica nanofluidica bioispirata

Il cervello umano è un sistema intelligente basato sullo scambio di informazioni sotto forma di impulsi

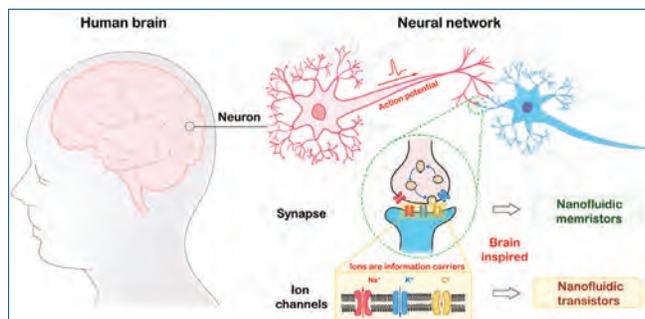


Fig. 3 - Schemi dei meccanismi ionici coinvolti nella generazione e trasmissione dei segnali nel cervello umano e della loro ispirazione per lo sviluppo della ionotronica nanofluidica bioispirata. Immagine riprodotta da [18]

elettrici (sinapsi) [17]. Questo processo ha ispirato lo sviluppo di dispositivi in scala nanometrica capaci di regolare diversi parametri, riproducendo i segnali elettrici neurali e svolgendo funzioni di memoria [18]. Questi sistemi, noti come *Bioinspired Nanofluidic Ionotronics* (BNI), sottopongono la soluzione acquosa ricca di ioni che scorre al loro interno a un *nanoconfinamento*, rendendo le molecole *superfluide* (Fig. 3) e riducendo l'energia necessaria per il loro trasporto nel sistema [17, 18]. I BNI aprono nuove prospettive sia nella costruzione di reti neurali artificiali sia nel trattamento di patologie neurologiche [18, 19].

## 7. Inibitori di KRAS

Molte forme tumorali sono causate dall'espressione di geni mutati (oncogeni). Tra i più diffusi vi è la mutazione di KRAS (*Kirsten Rat Sarcoma Virus*) [20] che ha un ruolo fisiologico chiave nella regolazione del ciclo cellulare. L'oncogene è stato considerato "non trattabile" a causa della sua complessa attività biochimica fino al 2013, quando è stata identificata la prima molecola in grado di inibire efficacemente e selettivamente la mutazione di KRAS, aprendo prospettive terapeutiche [21]. Questo traguardo ha portato all'approvazione di due farmaci, un passo decisivo nel trattamento delle mutazioni di KRAS trasformandole in bersagli farmacologici concreti per combattere il cancro [22].

## 8. Potenziali a reti neurali

Il Machine Learning (ML) e l'Intelligenza Artificiale (IA) hanno rivoluzionato la chimica e la scienza dei materiali, come dimostrato dal Premio Nobel per la Chimica 2024 [23]. Tra gli algoritmi più innovativi spiccano i *Neural Network Potentials*, che utilizzano reti neurali addestrate su simulazioni computazionali ad alto livello [24] per modellizzare il comportamen-

to di sistemi chimici complessi (Fig. 4) [25], non trattabili con i metodi tradizionali della chimica teorica e computazionale. Questa tecnologia sta già mostrando applicazioni di successo, come la progettazione di nuovi materiali, l'ottimizzazione di reazioni chimiche e la predizione di strutture proteiche.

## 9. Adsorbimento attivo

L'adsorbimento è il fenomeno superficiale in cui avviene l'aumento della concentrazione di una sostanza (adsorbato) sulla superficie di un sistema condensato (adsorbente) attraverso forze superficiali/interfacciali. L'adsorbimento è sempre stato considerato come un processo "passivo", fino a che, nel 2021, è stato riportato un processo di adsorbimento innovativo di tipo "attivo" (definito come adsorbimento meccanico, "*mechanisorption*") basato sull'utilizzo di strutture metallo-organiche decorate con macchine molecolari [26] in grado di "afferrare" le molecole di adsorbato in condizioni di non-equilibrio [27]. Questa scoperta apre nuovi scenari in settori come l'energia, il risanamento ambientale, la biomedicina, e il dosaggio di farmaci.

## 10. Elettrificazione del ciclo dell'azoto

Il ciclo dell'azoto è fondamentale per la vita sulla Terra e per l'industria chimica moderna, ma il suo impatto ambientale è significativo. Tra le sue fasi chiave, la sintesi dell' $\text{NH}_3$  tramite il processo Haber-Bosch, essenziale per i fertilizzanti, è responsabile di circa

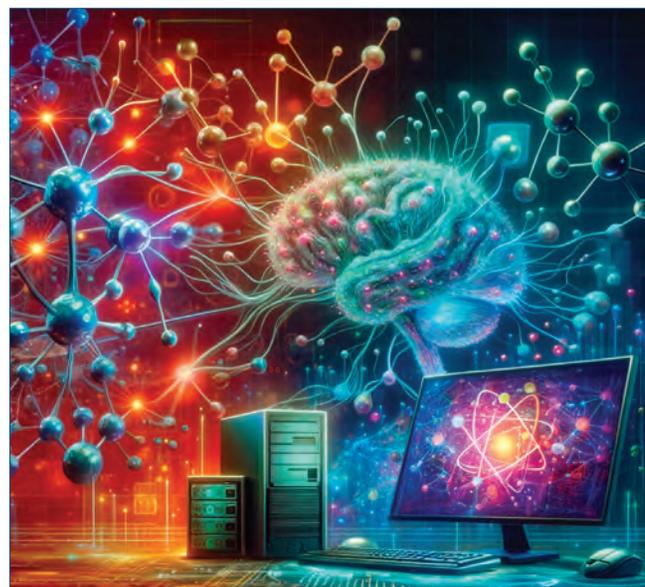


Fig. 4 - Rappresentazione di DALL-E (<https://openai.com/dall-e>) per illustrare le prospettive dei potenziali a reti neurali. Immagine riprodotta da [25]

l'1,5% delle emissioni globali di CO<sub>2</sub>. L'elettificazione del ciclo dell'azoto, sfruttando elettrocatalisi e fonti energetiche rinnovabili, offre un'alternativa per rendere sostenibile questo sistema, riducendo le emissioni e l'inquinamento da fertilizzanti azotati [28]. Restano numerose sfide catalitiche ed elettrochimiche per elettrificare il ciclo che renderanno necessaria una profonda trasformazione dell'industria chimica attuale [30].

## Conclusioni

Le tecnologie emergenti del 2024 selezionate da IUPAC dimostrano il potenziale della chimica nell'affrontare le sfide globali e promuovere uno sviluppo sostenibile, riflettendo alcune tendenze che stanno modellando il futuro di questa disciplina e delle scienze ad essa connesse. Il ruolo sempre più centrale dell'intelligenza artificiale, presente nelle tecnologie scelte nell'ultimo triennio da IUPAC, sta rivoluzionando il modo in cui nuovi materiali vengono scoperti e le proprietà chimico-fisiche di sistemi complessi vengono predette. Allo stesso tempo, l'interconnessione con la fisica, la scienza dei materiali e le bioscienze continua a crescere, come dimostrano gli MXEne, i nanogeneratori triboelettrici, e le applicazioni biomediche degli aptameri e le innovazioni nella lubrificazione per idratazione. Questi sviluppi non solo rispondono alle sfide scientifiche ed economiche globali, ma si allineano anche ai progressi celebrati dai recenti Premi Nobel per la Chimica.

In conclusione, le innovazioni selezionate per il 2024 evidenziano come la ricerca interdisciplinare e l'applicazione pratica possano trasformare idee rivoluzionarie in soluzioni concrete per il benessere globale.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Gomollón-Bel, *Chem. Int.*, 2024, **46**, 8.
- [2] D.W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 10018.
- [3] M. Ju *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, **145**, 19478.
- [4] A.R. Jupp *et al.*, *Trends Chem.*, 2019, **1**, 35.
- [5] D.W. Stephan, *Chem*, 2018, **4**, 2483.
- [6] Z.L. Wang *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 2250.
- [7] Z.L. Wang, *ACS Nano*, 2013, **7**, 9533.
- [8] F.R. Fan *et al.*, *Nano Energy*, 2012, **1**, 328.
- [9] a) M.R. Dunn *et al.*, *Nat. Rev. Chem.*, 2017,

- 1**, 0076; b) L.F. Yang *et al.*, *Chem. Sci.*, 2023, **14**, 4961; c) S. Ni *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2021, **13**, 9500.
- [10] A. Fallah *et al.*, *Biochem. Biophys. Rep.*, 2024, **40**, 101852.
- [11] M.D. Firouzjaei *et al.*, *Mater. Today Adv.*, 2022, **13**, 100202.
- [12] M. Naguib *et al.*, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 4248.
- [13] M. Naguib *et al.*, *Adv. Mater.*, 2021, **33**, 2103393.
- [14] J. Klein, *Friction*, 2013, **1**, 1.
- [15] L. Ma *et al.*, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 6060.
- [16] W. Lin *et al.*, *Acc. Mater. Res.*, 2022, **3**, 213.
- [17] L. Yu *et al.*, *Nano Res.*, 2024, **17**, 503.
- [18] Y. Hou *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2023, **14**, 2891.
- [19] W. Chen *et al.*, *Science*, 2023, **382**, 559.
- [20] L. Huang *et al.*, *Sig. Transduct. Target Ther.*, 2021, **6**, 386.
- [21] J.M. Ostrem *et al.*, *Nature*, 2013, **503**, 548.
- [22] B.O. Herzberg *et al.*, *Oncologist*, 2023, **28**, 283.
- [23] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2024/summary/>
- [24] S. Käser *et al.*, *Digit. Discov.*, 2023, **2**, 28.
- [25] T.T. Duignan. *ACS Phys. Chem. Au*, 2024, **4**, 232.
- [26] E.R. Kay *et al.*, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2015, **54**, 10080; C.J. Bruns *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 2186; V. Balzani *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1542.
- [27] L. Feng *et al.*, *Science*, 2021, **374**, 1215.
- [28] Z.Y. Wu *et al.*, *Nat. Commun.*, 2021, **12**, 2870.
- [29] D. Erdemir *et al.*, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2024, **82**, 1230.
- [30] U.B. Shahid *et al.*, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2021, **30**, 100790.

## The 2024 Top Ten Emerging Technologies in Chemistry

To highlight the impact of chemistry on technological progress, IUPAC annually selects the "Top Ten Emerging Technologies in Chemistry": ten innovations offering groundbreaking solutions to major global challenges. In this article, the 10 Italian Young Observers (<https://www.iupac.cnr.it/it/young-observers>) present and discuss the emerging technologies selected for 2024.





Marco Agostini<sup>a</sup>, Giovanni Battista Appetecchi<sup>b</sup>, Sergio Brutti<sup>a</sup>,  
Fausto Croce<sup>c</sup>, Jusef Hassoun<sup>d</sup>, Maria Assunta Navarra<sup>a</sup>,  
Stefania Panero<sup>a</sup>, Stefano Passerini<sup>e,f</sup>, Priscilla Reale<sup>b</sup>

<http://dx.medra.org/10.17374/CI.2025.107.1.19>

<sup>a</sup>Sapienza Università di Roma, Italia

<sup>b</sup>Agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile (ENEA), Italia

<sup>c</sup>Università degli Studi G. D'Annunzio Chieti-Pescara, Italia

<sup>d</sup>Università degli Studi di Ferrara, Italia

<sup>e</sup>Helmholtz Institute Ulm - Karlsruhe Institute of Technology, Germania

<sup>f</sup>Austrian Institute of Technology, Austria

## BRUNO SCROSATI, LO SCIENZIATO DELLE BATTERIE

*Il Prof. Scrosati lascia un'impronta indelebile nelle scienze chimiche e nelle tecnologie elettrochimiche di accumulo e conversione dell'energia, in particolare nella ricerca sulle batterie al litio. I suoi studi pionieristici su nuovi materiali, sia elettrodici che elettrolitici, hanno portato allo sviluppo di batterie più efficienti e durature, rivoluzionando lo scenario energetico. La sua passione per la ricerca e la sua straordinaria capacità di insegnamento hanno ispirato generazioni di ricercatori.*



### I materiali ad intercalazione nelle batterie litio-ione Elettrodi positivi

A partire dagli anni Novanta Bruno Scrosati ha contribuito con le sue ricerche alla diffusione delle bat-

terie litio-ione (LIB) mediante lo studio di materiali catodici lamellari, quali  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) e  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA), caratterizzati da un inferiore contenuto di Co, maggiore compatibilità ambientale, promettenti capacità e stabilità, nonché minor costo rispetto al convenzionale  $\text{LiCoO}_2$ . Si è anche dedicato, tra i primi, a strutture alternative, ad esempio l'olivina  $\text{LiFePO}_4$ , un catodo poli-anionico sostenibile e notevolmente stabile, utilizzato nelle LIB commerciali già all'inizio degli anni Duemila [1]. Ulteriori ricerche sono state da lui rivolte alle olivine sostituite, quali  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  e  $\text{LiCoPO}_4$  per ottenere una tensione di lavoro più elevata. Una classe emergente di catodi ad alta energia, studiata da Bruno Scrosati, è rappresentata dalle strutture a spinello, come  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  e  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , che operano fino ad alti voltaggi [2]. Infine, fondamentale e pionieristico è stato l'interesse da lui rivolto a sistemi innovativi con catodo ad ossigeno ( $\text{Li|O}_2$ ) o a base di zolfo ( $\text{Li|S}$ ) ad altissima densità di energia e rilevante sostenibilità [3], che verranno discussi in seguito. Lo schema in Fig. 1 mostra lo sviluppo dei materiali catodici per batterie Li-ione a cui Bruno Scrosati ha contribuito [4].

Bruno Scrosati, prima di essere eletto Presidente della Società Chimica Italiana (1996-1998), era stato Presidente della Divisione di Elettrochimica della SCI (1993-1995). È stato il primo Presidente non americano della Electrochemical Society (2003-2004), Fellow della stessa società e della IUPAC. Ha ricevuto il titolo di Doctor in Science *honoris causa* dall'Università di St. Andrews, Scozia (1996), l'Honorary Doctorate in Science and Technology da Chalmers University of Technology, Svezia (2008) e dalla University of Ulm, Germania (2012). Tra i riconoscimenti più rilevanti, ricordiamo il Research Award della Battery Division della Electrochemical Society (1997), il premio Italgas, Science and Environment, XVI edizione (2004), la medaglia Alessandro Volta della sezione europea dell'Electrochemical Society (2006), il "Sigillo d'Oro" della Società Chimica Italiana (2007) e il premio De Nora dell'Electrochemical Society (2012).

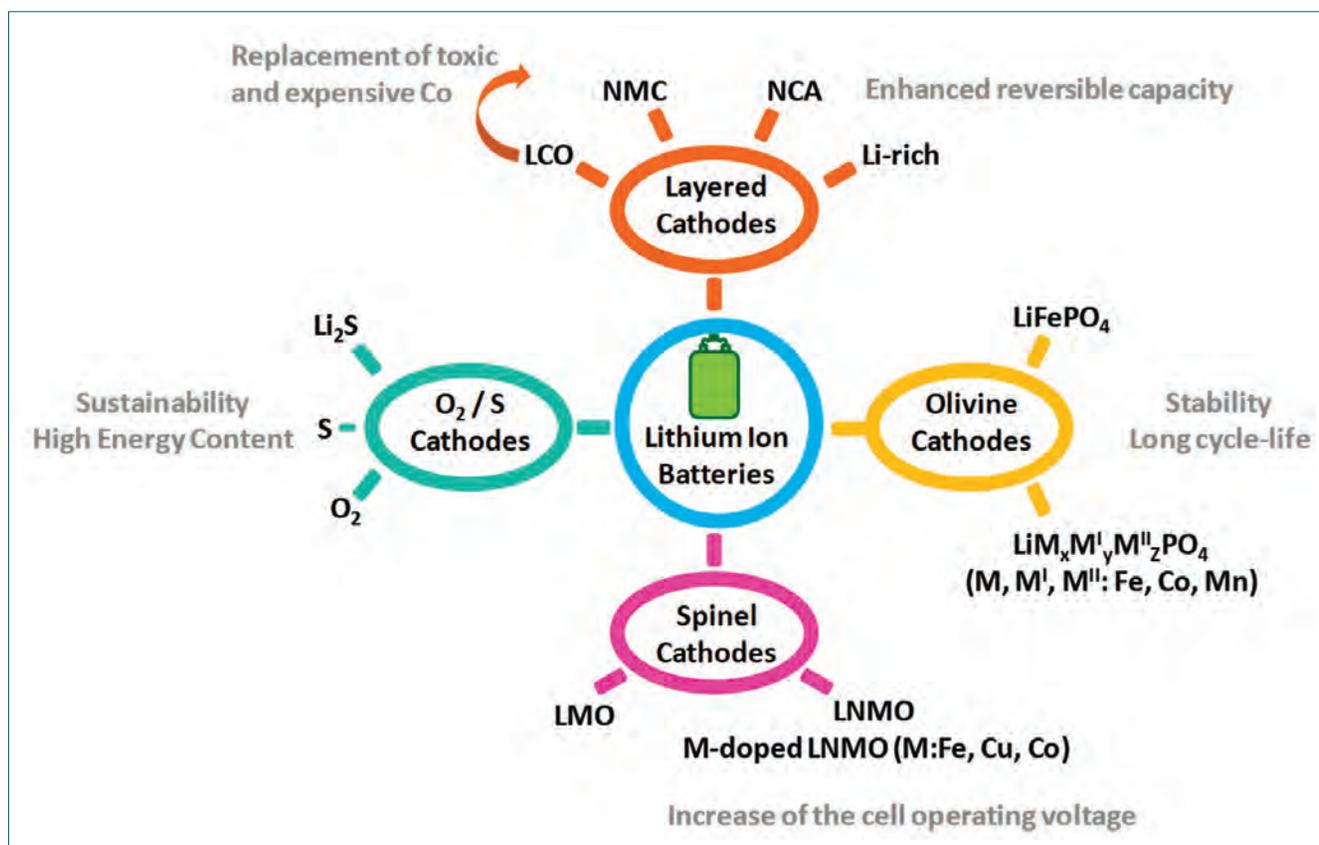


Fig. 1 - I materiali catodici sviluppati per le batterie litio-ione, da [4] con autorizzazione (copyright Royal Society of Chemistry)

## Elettrodi negativi

Nel 1980 Bruno Scrosati pubblicava il lavoro pionieristico “A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes” [5] che realizzava concretamente l’intuizione di Armand [6] di sostituire l’elettrodo negativo di litio metallico con un secondo elettrodo ad intercalazione.

Negli anni successivi, Bruno Scrosati è andato anche oltre il concetto di materiali ad intercalazione, arrivando a proporre elettrodi negativi a conversione e ad alligazione.

Di grande interesse sono i lavori su grafiti naturali chimicamente modificate con potassio, su carboni pirolitici, e recentemente sul grafene. Lo studio di materiali carboniosi, tal quali e come compositi con altri elementi attivi, è stato senz’altro uno dei temi centrali nella ricerca di settore, insieme alla nanostrutturazione, permettendo di sfruttare materiali altrimenti di scarso interesse: ossidi e leghe.

Tra gli ossidi a intercalazione, studi di rilievo sono stati condotti sugli ossidi di titanio  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$  e  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . La nanostrutturazione e la formazione di

compositi con carbone ha successivamente ridestato l’interesse verso ossidi a conversione, fino a quel momento trascurati per le loro complesse cinetiche di reazione, quali  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{CuO}$ .

Un’altra classe tecnologicamente importante è quella dei sistemi metallici in grado di alligare elettrochimicamente litio, e.g. Al, Sn, Sb, Si, interessanti per le elevate capacità specifiche ma limitati dalle variazioni di volume reticolare che ne compromettono la stabilità meccanica. A tale riguardo, Bruno Scrosati ha proposto con successo il nanoconfinamento in matrice carboniosa ad elevato sviluppo superficiale mediante infiltrazione e successiva riduzione di un precursore organometallico. Elettrodi a base di Sn/C così preparati sono in grado di scambiare  $500 \text{ mAhg}^{-1}$  a 0,8C, per oltre 200 cicli con totale efficienza [7].

## Gli elettroliti nelle batterie litio-ione I liquidi ionici

Nel settore degli elettroliti, Bruno Scrosati ha intravisto come prioritaria la necessità di incrementare i livelli di sicurezza e stabilità degli elettroliti liquidi



Fig. 2 - Immagine del liquido ionico PYR<sub>14</sub>TFSI

aprotici. Tra i primi, si è interessato di liquidi ionici, sali fusi a temperature inferiori a 100 °C, proposti nelle batterie come alternativa, non infiammabile e non volatile, ai solventi organici. Il gruppo di ricerca diretto da Bruno Scrosati ha investigato sistemi elettrolitici contenenti il liquido ionico PYR<sub>14</sub>TFSI (butilmetilpirrolidinio bis(trifluorometilesulfonil)immide, Fig. 2) per batterie sodio-ione. Gli elettroliti PYR<sub>14</sub>TFSI-NaTFSI hanno mostrato un punto di fusione attorno a -30 °C, risultando interessanti per applicazioni alle basse temperature [8].

Successivamente, sono state studiate formulazioni costituite da PYR<sub>24</sub>FSl (butiletilpirrolidinio bis(fluorosulfonil)immide) e PYR<sub>24</sub>TFSI, che hanno mostrato elevata conducibilità ( $10^{-3}$  Scm<sup>-1</sup>) anche alle basse temperature (-20 °C), ampia stabilità elettrochimica (>4 V) ed applicabilità in celle con catodo LiFePO<sub>4</sub> ed anodo ad alligazione a base di Sn [9, 10].

Infine, Bruno Scrosati ha mostrato la possibilità di migliorare le caratteristiche dei singoli liquidi ionici combinando opportunamente materiali puri. A questo scopo, sono state studiate miscele di liquidi ionici, costituite da due cationi pirrolidinio, che presentano differenti catene alchiliche laterali,

combinati con l'anione TFSI [11]. Tale approccio ha garantito un trasporto ionico ottimizzato rispetto ai liquidi ionici puri, in particolare a basse temperature.

### Elettroliti polimerici

Altro importante contributo è stato dato da Bruno Scrosati nello sviluppo degli elettroliti polimerici allo stato solido per batterie al litio, proposti più di quattro decenni fa, quando è stata dimostrata la capacità dell'ossido di polietilene (PEO) di sciogliere opportuni sali di litio [12]. In seguito, sono state sviluppate le batterie litio-metallo con elettrolita polimerico, che oggi sono l'unica variante disponibile in commercio di batterie allo stato solido. Negli ultimi tre decenni, sono state proposte e verificate molte modifiche di questo sistema di base, che comportano l'aggiunta di solventi convenzionali a base di carbonati organici, polimeri a basso peso molecolare, e materiali ceramici attivi nella conduzione degli ioni litio [13, 14].

Molti di questi approcci sono ancora in fase di esplorazione per la realizzazione delle LIB e di batterie al litio-metallo (LMB) commerciali. Di partico-

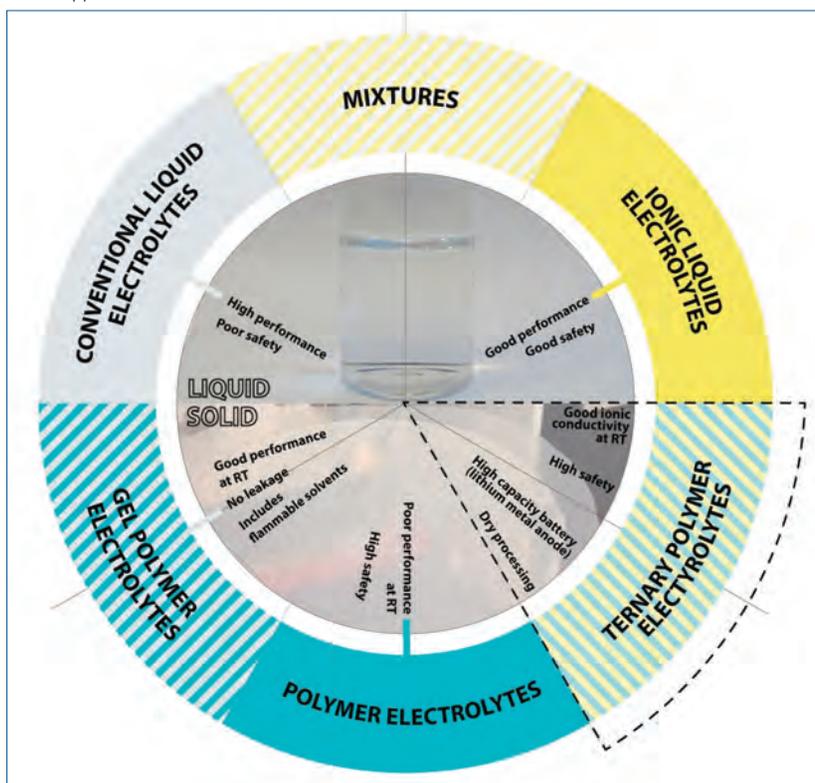


Fig. 3 - Tipologie di elettroliti impiegate nello sviluppo delle LIB e delle LMB, da [15] con autorizzazione (copyright Wiley-VCH Verlag)

lare interesse sono gli elettroliti polimerici ternari, ovvero sistemi conduttori di ioni costituiti da un polimero che incorpora due sali, uno contenente litio e l'altro che introduce anioni aggiuntivi in grado di ridurre la cristallinità delle catene polimeriche [15]. Tra i sali amorfizzanti ben si collocano i liquidi ionici, la cui aggiunta nei sistemi polimero-sale venne proposta nel 1995 [15]. La Fig. 3 riassume la tipologia di elettroliti sviluppati per LIB e LMB con il contributo di Bruno Scrosati.

## Gli elettroliti gel e nanocompositi per batterie e celle a combustibile

Gli elettroliti gel, o elettroliti polimerici gelificati, costituiti da un polimero organico e da uno o più solventi aprotici a basso peso molecolare, rappresentano una via di mezzo fra i polimeri conduttori ionici solvent-free e le soluzioni elettrolitiche non acquose.

In questo settore, il gruppo di ricerca di Bruno Scrosati ha svolto un ruolo di primo piano, focalizzando lo studio sull'applicabilità degli elettroliti gel in dispositivi elettrochimici per la conversione e l'accumulo dell'energia, sia accumulatori basati sul litio (Li-metallico, Li-ione) che celle a combustibile a bassa temperatura.

Le principali matrici polimeriche utilizzate per la realizzazione degli elettroliti gel sono state quelle a base di PAN (poliacrilonitrile) [16], PMMA (polimetilmetacrilato) [17], PVA (polivinilalcol) [18] e PVdF (polivinilidendifluoruro) [19] o loro miscele [20]. I solventi aprotici utilizzati nella preparazione dei gel hanno riguardato gli alchil carbonati ma anche i meno convenzionali liquidi ionici [21] e sali di litio quali  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ .

Agli inizi degli anni Duemila, nello specifico settore delle celle a combustibile ad elettrolita polimerico, oltre lo studio degli elettroliti gel, Bruno Scrosati ha intravisto la possibilità di additivare le matrici polimeriche a scambio protonico convenzionali, tipo Nafion®, con nanoparticelle funzionalizzate, allo scopo di aumentare i siti acidi responsabili della conduzione ionica, l'idratazione e la stabilità delle membrane [22], contribuendo ad un filone di ricerca ancora oggi investigato per la definizione di membrane ottimizzate.

## Le nuove chimiche nei sistemi di accumulo

### Li-S

Bruno Scrosati è stato un vero punto di riferimento nella ricerca sulle batterie litio-zolfo (Li|S), considerate tra le alternative più promettenti alle tradizionali batterie agli ioni di litio, grazie alla loro capacità teorica di circa 1.675 mAh/g e un'elevata densità energetica (~2.600 Wh/kg).

Tra i contributi più rilevanti di Bruno Scrosati vi è lo sviluppo di elettroliti solidi capaci di ridurre il cosiddetto "shuttle effect" dei polisolfuri e di migliorare la stabilità dell'interfaccia elettrolita-anodo. In diverse pubblicazioni, ha dimostrato l'efficacia degli elettroliti polimerici ad elevata stabilità termica, caratteristica fondamentale per migliorare la sicurezza delle batterie Li|S [23]. Un altro aspetto chiave delle sue ricerche ha riguardato l'ottimizzazione dei catodi mediante l'impiego di materiali porosi conduttivi combinati a polisolfuri sciolti in soluzione elettrolitica, allo scopo di limitare la migrazione dei polisolfuri verso l'anodo [24, 25]. Inoltre, Bruno Scrosati ha svolto un ruolo essenziale nell'approfondimento dei meccanismi coinvolti nelle batterie Li|S, in particolare nelle reazioni di riduzione e nella formazione dei prodotti di scarica mediante l'impiego di tecniche avanzate di microscopia elettronica e spettroscopia a raggi X [26], gettando le basi per l'evoluzione delle batterie Li-S.

### Li-aria

Tra il 2011 e il 2018 la ricerca di Bruno Scrosati, nella fase conclusiva della sua attività, ha prodotto studi pionieristici nell'emergente tecnologia ibrida tra celle a combustibile e batterie, denominata Li-aria o  $\text{Li|O}_2$ : dispositivi dalle prestazioni teoriche che eccedono i 3.500 Wh/kg. In questo campo il lavoro di ricerca del gruppo di Bruno Scrosati ha aiutato da un lato la verifica sperimentale di nuove formulazioni e tecnologie e dall'altro la comprensione dei fondamenti chimico-fisici ed elettrochimici del meccanismo di funzionamento delle Li-aria. In una serie di lavori in collaborazione, Bruno Scrosati ha proposto l'innovativo uso di elettroliti solidi, di carboni ad alta area superficiale come elettro-catalizzatori, di formulazioni elettrolitiche a base eterea o a base di liquidi ionici [27, 28].



In studi a contenuto maggiormente fondamentale, ha partecipato alla dimostrazione dell'utilizzo della microscopia elettronica a trasmissione nell'analisi dei prodotti di riduzione all'elettrodo positivo, allo studio del magnetismo nei prodotti di scarica, alla descrizione dell'evoluzione dell'interfase elettrodo positivo/elettrolita durante ripetuti cicli di carica e scarica e agli studi relativi al cross-talk elettrodo positivo/elettrodo negativo e a possibili materiali elettronegativi alternativi al litio metallico per la minimizzazione del degrado operativo [29, 30].

## BIBLIOGRAFIA

- [1] F. Croce, A. D'Epifanio *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, **5**, A47.
- [2] J. Hassoun, S. Panero *et al.*, *Adv. Mater.* 2009, **21**, 4807.
- [3] B. Scrosati, J. Hassoun *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 3287.
- [4] D. Di Lecce, R. Verrelli, *et al.*, *Green Chem.*, 2017, **19**, 3442.
- [5] M. Lazzari, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, 1980, **127**, 773.
- [6] M.B. Armand, Intercalation Electrodes, in *Materials for Advanced Batteries*. NATO Conf. Ser. (VI Mater. Sci.), D.W. Murphy, J. Broadhead, B.C.H. Steele (Eds.), Springer, Boston, MA, 1980, **2**, 145.
- [7] G. Derrien, J. Hassoun *et al.*, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 2336.
- [8] J. Serra Moreno, G. Maresca *et al.*, *Electrochem. Comm.*, 2014, **43**, 1.
- [9] Y. Deguchi, J. Serra Moreno *et al.*, *Electrochem. Comm.*, 2014, **43**, 5.
- [10] J. Hassoun, A. Fericola *et al.*, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 574.
- [11] J. Serra Moreno, S. Jeremias *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2015, **151**, 599.
- [12] H. Zhang *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, **59**, 534.
- [13] F. Croce, F. Gerace *et al.*, *Electrochim. Acta*, 1998, **39**, 2187.
- [14] F. Croce, G.B. Appetecchi *et al.*, *Nature*, 1998, **394**, 456.
- [15] I. Osada, H. de Vries *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 500.
- [16] G. Dautzenberg, F. Croce *et al.*, *Chem. Mat.*, 1994, **6**, 538.
- [17] G.B. Appetecchi, F. Croce *et al.*, *Electrochim. Acta*, 1995, **40**, 991.
- [18] S. Panero, P. Fiorenza *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, A2400.
- [19] F. Ciuffa, F. Croce *et al.*, *J. Power Sources*, 2004, **127**, 53.
- [20] A. Martinelli, M.A. Navarra *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, 3992.
- [21] M.A. Navarra, J. Manzi *et al.*, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 125.
- [22] M.A. Navarra, F. Croce *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3210.
- [23] B. Scrosati, J. Hassoun *et al.*, *Energy and Environmental Science*, 2011, **4**, 3287.
- [24] M. Agostini, Y. Aihara *et al.*, *Solid State Ionics*, 2013, **244**, 48.
- [25] J. Hassoun, B. Scrosati, *Advanced Materials*, 2010, **22**, 5198.
- [26] M. Agostini, B. Scrosati *et al.*, *Advanced Energy Materials*, 2015, **5**, 1500481.
- [27] J. Hassoun, F. Croce *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 2999.
- [28] G.A. Elia, J. Hassoun *et al.*, *Nano Letters*, 2014, **14**, 6572.
- [29] G.A. Elia, D. Bresser *et al.*, *ACS Applied Mat. Interf.*, 2015, **7**, 22638.
- [30] W.-J. Kwak, H.-J. Shin *et al.*, *J. Mat. Chem. A*, 2016, **4**, 10467.

### Bruno Scrosati, The Battery Scientist

Prof. Scrosati leaves an indelible mark on chemical sciences and electrochemical technologies for energy storage and conversion, particularly in lithium battery research. His pioneering studies on new materials, both electrodes and electrolytes, have led to the development of more efficient and long-lasting batteries, revolutionizing the energy scenario. His passion for research and his extraordinary teaching ability have inspired generations of researchers.



## UNA TRANSIZIONE DI MATERIE PRIME

*I sistemi elettrochimici di accumulo e conversione di energia, non solo le batterie ma anche la combinazione tra elettrolizzatori e celle a combustibile, sono tra le tecnologie strategiche per le transizioni energetica e digitale dell'Unione Europea che richiedono una vera e propria transizione anche nell'approvvigionamento di materie prime sempre più diversificate e difficili da reperire.*

La Commissione Europea (CE) ha individuato 15 tecnologie strategiche strumentali alle transizioni verde e digitale nonché per le applicazioni di difesa e aerospazio (Tab. 1), tra esse, 3 sono di natura prettamente elettrochimica: batterie Li-ione, celle a combustibile ed elettrolizzatori [1]. L'Unione Europea (UE) deve quindi garantirsi l'approvvigionamento delle materie prime necessarie per realizzare queste 15 tecnologie allo scopo di rimanere competitiva a livello globale, di affrancarsi dalla dipendenza dai combustibili fossili per contenere l'inquinamento atmosferico nelle aree più fortemente antropizzate e per raggiungere gli obiettivi di riduzione dell'emissione di gas clima-alteranti. In particolare, i dispositivi elettrochimici sopraelencati sono riconducibili all'accumulo elettrico necessario come tampone alla discontinuità della produzione energetica ottenuta da fotovoltaico ed eolico, come vet-

Tecnologia	Materie prime
Batterie Li-ione	Li, grafite, Co, Mn, Ni, Cu, P, Al, F, Fe
Celle a combustibile	Ce, Ir, B, Ru, Gd, Pt, grafite, Co, Pd, Si, Mn, Ni, Cu, La, Y, Sr, Sc, feldspati, barite, Zr, Cr, Fe, TiO <sub>2</sub>
Elettrolizzatori	Mg, Ce, Ir, B, Ru, Gd, Rh, Pt, grafite, Co, Pd, Si, W, Ni, Cu, Nb, La, Y, Sr, Sc, V, barite, Ta, Al, Mo, Ag, Zr, Cr, K, Fe, TiO <sub>2</sub> , Au, carlcare
Turbine eoliche	Dy, Tb, B, Nd, Pr, Si, Mn, Ni, Nb, Al, Mo, Cr, Fe, silice, Pb, cemento, Pb
Motori elettrici per trazione	Dy, Pr, Si, Cu, Al, Mo, Cr, Fe
Fotovoltaico solare	Ga, B, Ge, Si, Ni, Cu, P, Sb, As, Al, F, Zr, Cr, In, Fe, Te, Se, silice, Cd, Zn, Pb
Pompe di calore	Dy, B, Nd, Pr, Si, Mn, Ni, Cu, Al, F, Mo, Ag, Cr, Fe, Au, Zn
Fe ridotto direttamente da H <sub>2</sub> e fornaci ad arco elettrico	Grafite, Si, Mn, P, V, Al, Sn, Zr, Cr, magnesite, H <sub>2</sub> , Fe, calcare, silice
Reti di trasmissione dati	Ga, B, Ru, Nd, Sm, Gd, Pr, Rh, Pt, Li, Bi, Ge, grafite, Pt, Si, Mn, W, Ni, Cu, Ho, Tm, Yb, Nb, La, Y, Sr, V, Sb, As, barite, Ta, Al, F, Mo, Cr, Fe, Au, Te, Se, Zn, Pb
Data storage e servers	Dy, Tb, Ga, Mg, B, Ru, Nd, Pr, Rh, Bi, Ge, Pd, Si, Mn, Ni, Cu, P, Sc, Sb, Be, As, Hf, barite, He, Al, Sn, Ag, Xe, Cr, Kr, Ne, In, Fe, TiO <sub>2</sub> , Au, Zn
Smartphone, tablets e computer portatili	Dy, Ga, Mg, Ce, B, Ru, Nd, Gd, Pr, Rh, Bi, Ge, grafite, Co, Ti, Pd, Si, Mn, W, Ni, Cu, La, Y, P, Sr, Sb, Be, As, barite, Ta, Al, F, Sn, Mo, Ag, Xe, Cr, Kr, Ne, Fe, Au, silice, Cd, talco, Zn, Pb
Manifattura adattiva	Mg, Co, Ti, Si, Mn, W, Ni, Nb, Sc, V, Hf, Al, Mo, Cr, Zr, Fe
Robotica	Dy, Mg, Ga, Ce, B, Nd, Sm, Gd, Pr, Pt, Li, Ge, grafite, Co, Ti, Pd, Si, Mn, Ni, Cu, Er, Eu, Ho, Tm, Yb, La, V, Sb, Al, F, Sn, Mo, Ag, Cr, K, In, Fe, Re, Au, Te, calcare, Zn, Pb
Droni	Dy, Mg, Ga, Ce, B, Nd, Sm, Gd, Pr, Pt, Li, grafite, Co, Ti, Pd, Si, Mn, W, Ni, Cu, Er, Eu, Ho, Tm, Yb, Nb, La, V, Sb, feldspati, Hf, Ta, Al, F, Sn, Mo, Ag, Cr, K, In, Fe, Re, Au, Te, calcare, Zn, Pb
Lanciatori spaziali e satelliti	Dy, Mg, Ga, Ce, Ir, Nd, Sm, Gd, Rh, Pt, Li, Bi, Ge, Co, Ti, Pd, Si, Mn, W, Ni, Cu, Yb, Nb, La, Y, P, Sc, V, Sb, Be, As, Hf, barite, Ta, He, Al, F, sughero, Mo, Ag, Xe, Zr, Cr, Kr, In, H <sub>2</sub> , Fe, Au, Se, silice, S, Zn, Pb

Tab. 1 - Tecnologie strategiche per la UE e relative materie prime [1, 2]



Materie prime critiche	Principale produttore	Quota di produzione	Principale fornitore della UE	Quota fornitura alla UE	Materie prime strategiche
As	Cina	44%	Belgio	59%	
B	Turchia	48%	Turchia	99%	B, grado metallurgico
Barite	Cina	32%	Cina	45%	
Bauxite/allumina/Al	Australia	28%	Guinea	63%	bauxite/allumina/Al
Be	USA	67%	USA	60%	
Bi	Cina	70%	Cina	65%	Bi
Carbon coke	Cina	53%	Polonia	26%	
Co	Cina	85%	Non disp.	-	Co
Cu	Cina	28%	Polonia	19%	Cu
Feldspato	Turchia	32%	Turchia	51%	
Fluorite	Cina	56%	Messico	33%	
Fosforite	Cina	48%	Marocco	27%	
Ga	Cina	100%	Cina	100%	Ga
Ge	Cina	94%	Cina	45%	Ge
Grafite naturale	Cina	67%	Cina	40%	Grafite, grado batteria
He	USA	56%	Qatar	35%	
Hf	Francia	49%	Francia	76%	
Li	Cina	56%	Cile	75%	Li, grado batteria
Metalli gruppo Pt*	Sudafrica	75%	Non disp.	-	Metalli gruppo Pt*
Mg	Cina	91%	Cina	96%	Mg metallico
Mn	Sudafrica	29%	Sudafrica	41%	Mn, grado batteria
Ni, grado batteria	Cina	32%	Russia	29%	Ni, grado batteria
Nb	Brasile	92%	Brasile	92%	
P	Cina	75%	Kazakistan	65%	
Sb	Cina	56%	Turchia	69%	
Sc	Cina	67%	Cina	67%	
Si metallico	Cina	76%	Norvegia	33%	Si metallico
Sr	Iran	37%	Spagna	99%	
Ta	R.D. Congo	35%	R.D. Congo	35%	
Terre rare leggere**	Cina	85%	Cina	85%	Terre rare per magneti permanenti (Nd, Pr, Tb, Dy, Gd, Sm, Ce)
Terre rare pesanti***	Cina	100%	Cina	100%	
Ti metallico	Cina	43%	Kazakistan	36%	Ti metallico
W	Cina	89%	Cina	32%	W
V	Cina	62%	Cina	62%	V

\*Os, Ir, Pt, Rh, Ru, Pd (quest'ultimo prodotto per il 40% in Russia)  
 \*\*La, Ce, Pr, Nd, Sm  
 \*\*\*Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

Tab. 2 - Materie prime critiche e strategiche [1-3]

tore energetico nei veicoli a emissione zero e a tutta l'elettronica portatile.

Per mettere in sicurezza le catene di approvvigionamento delle tecnologie strategiche, nel maggio

2024 la UE ha adottato il cosiddetto *Critical Raw Materials Act* [2] che riporta le 34 materie prime non energetiche e non agricole considerate critiche (Tab. 2) [3] perché alla base di filiere produttive

di grande importanza economica ma con un rischio di approvvigionamento rilevante, rischio che deriva spesso da un'alta concentrazione dell'offerta in pochi Paesi terzi. Considerato il ruolo fondamentale di molte di queste materie prime critiche nella realizzazione delle transizioni verde e digitale e dato il loro utilizzo in applicazioni aerospaziali e per la difesa, la CE ha individuato tra di esse 17 materie prime definite strategiche secondo i criteri seguenti:

- la quantità di tecnologie strategiche che ne impiegano una come fattore produttivo;
- la quantità necessaria per la fabbricazione di tecnologie strategiche rilevanti;
- la domanda di tecnologie strategiche rilevanti prevista a livello mondiale.

Guardando ai metalli implicati nei dispositivi elettrochimici, mentre Ni è sia critico che strategico quando ha grado di purezza adeguato all'impiego nelle batterie, grafite, Li e Mn sono critici a qualsiasi grado di purezza ma diventano strategici solo quando il grado è quello adeguato all'uso negli accumulatori.

Al, Co, Cu, i metalli del gruppo del Pt (la UE raggruppa Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt poiché si trovano spesso associati nelle miniere e hanno usi simili [4]), Si e Ti metallici sono invece sia critici che strategici a qualunque grado di purezza. Queste materie prime sono spesso estratte in poche regioni dove si concentrano le riserve, sono trasportate per la trasformazione in luoghi dove l'energia, la manodopera e la tutela ambientale costano meno, per poi essere vendute per la fabbricazione dei componenti e l'assemblaggio nei dispositivi finali. Per quanto riguarda alcune materie prime, l'approvvigionamento dell'UE dipende quasi esclusivamente da un unico Paese con un rischio elevato di perturbazioni dell'esportazione che può compromettere la produzione interna (Tab. 2). Al fine di contenere tale rischio e aumentare la resilienza economica, l'UE ha stabilito misure di supporto e monitoraggio delle grandi aziende che estraggono o utilizzano materie prime strategiche e prove di stress sulle catene di approvvigionamento, ha inoltre fissato di raggiungere entro il 2030 i seguenti parametri di riferimento:

- dipendenza inferiore al 65% da un unico Paese

terzo per quanto riguarda l'approvvigionamento di qualsiasi materia prima strategica;

- costituzione di scorte strategiche ovvero quantità di materie prime immagazzinate da un operatore pubblico o privato per utilizzarle in caso di perturbazione dell'approvvigionamento;
- capacità estrattiva interna pari almeno al 10% del consumo annuo di materie prime strategiche ove le riserve geologiche sul territorio lo consentano;
- capacità di trasformazione interna pari almeno al 40% del consumo annuo interno di materie prime strategiche;
- capacità di riciclaggio pari almeno al 25% del consumo interno annuo di materie prime strategiche.

I programmi di espansione delle tecnologie strategiche richiedono una rapida crescita dell'estrazione di materie prime critiche, la maggior parte delle quali sono costituite da metalli; insieme all'estrazione si deve ragionare sul riciclaggio per valorizzare i rifiuti già presenti nel territorio UE e trasformarli in materie prime secondarie. Oggi batterie, apparecchiature elettroniche e veicoli spesso sono spediti in Paesi terzi per essere riciclati creando il paradosso che la UE finisce per comprare due volte lo stesso metallo. In teoria i metalli possono essere riciclati all'infinito ma in pratica sia la selezione dei rifiuti che i processi di riciclaggio, soprattutto se indirizzati ad ottenere alti gradi di purezza, comportano perdite di materia oltre a richiedere quantità di energia paragonabili all'estrazione mi-



Fig. 1 - Miniera a cielo aperto di Fe in Bosnia-Erzegovina

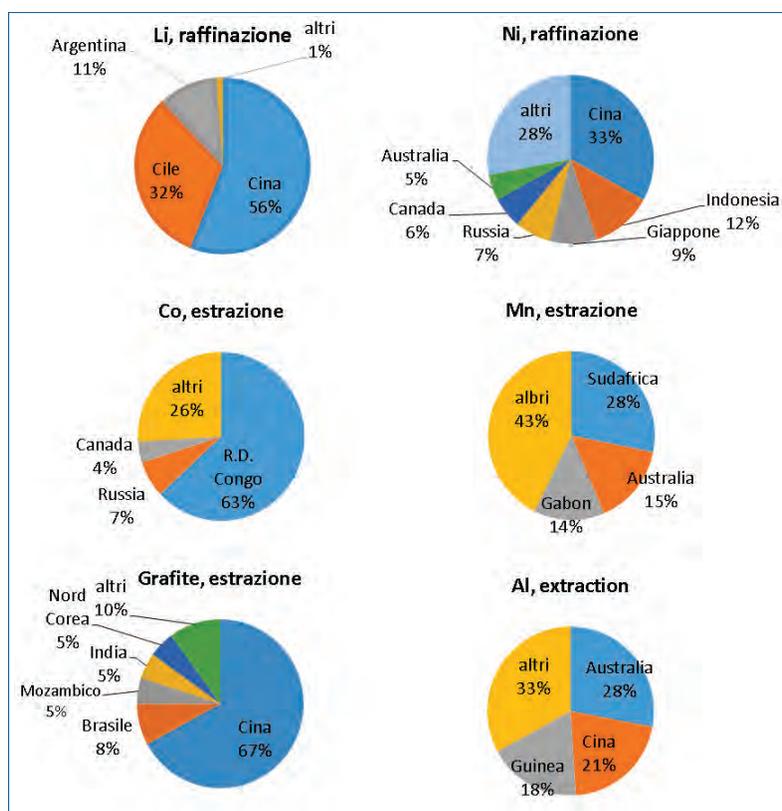


Fig. 2 - Paesi di Principali produttori di materie prime per accumulatori Li-ione

neraria. Le imprese che vendono materie prime critiche primarie o secondarie dovrebbero quindi fare la valutazione dell'impronta ecologica (Fig. 1) mentre quelle che acquistano e trasformano materie prime critiche dovrebbero fornire tutte le informazioni necessarie per riciclare i materiali. Nonostante diversi materiali contenuti in prodotti a fine vita abbiano tassi di riciclo superiori al 40-50%, e che per i metalli di largo utilizzo quali Fe, Al, Ni, Mn e alcuni metalli preziosi sia molto più elevato, il contributo del riciclo alla domanda complessiva di tali materiali è spesso insufficiente. Ci sono inoltre altri materiali critici e/o strategici (ad esempio Li, Ge e grafite) con tassi di riciclo inferiori al 15%.

### Batterie Li-ione

La tecnologia Li-ione comincia a svilupparsi negli anni Ottanta [5] ma è negli anni Duemila che vede un aumento di produzione di due ordini di grandezza. Le materie prime critiche che rientrano nella catena del valore degli accumulatori Li-ione sono riportati in Tab. 1: il 37% di esse viene estratto in

Cina, il 16% in Africa e il 16% in America Latina; queste ultime due aree geografiche tuttavia scompaiono nella fase di trasformazione dei minerali mentre la Cina tratta il 72% dei semilavorati (Fig. 2), produce il 62% di componenti e arriva al 79% del prodotto assemblato importando da Corea e Giappone una parte dei componenti. In nessun'altro Paese o unione di Stati si supera la quota di estrazione del 3% delle materie prime mentre la produzione di batterie Li-ione è stimata al 7% in USA, 6% in UE, 5% in Corea e 4% in Giappone.

Nel 2021 la UE non aveva capacità rilevanti di raffinazione del Li o produzione di grafite sia naturale che sintetica ma negli ultimi anni sono state individuate miniere e costruiti impianti che dovrebbero consentire il raggiungimento dell'obiettivo di produrre almeno il 10% della richiesta interna entro il 2030. La situazione per l'elettrodo positivo è migliore per la capacità di raffinazione dei metalli e per la tendenza a utilizzare ossidi a basso contenuto di Co, sia per gli elettrodi basati su ossidi Ni-Mn-Co che per quelli Ni-Co-Al per i quali si ha una produzione attorno al 9% e 14% rispettivamente. A questa tendenza si aggiunge l'ingresso sul mercato delle batterie con catodo al ferro fosfato.

Per i veicoli elettrici in UE, partendo dai 4 GW del 2015, si prevede che la potenza installata nel 2030 sarà tra i 55 e gli 86 GW, mentre nel 2050 tra i 311 e i 273 GW. Di conseguenza, si prevede che la domanda europea di litio nel 2030 potrà arrivare a 12 volte rispetto a quella registrata nel 2020 e a 21 volte nel 2050. Per prevenire possibili perturbazioni di questo sviluppo la CE cercherà di diversificare i fornitori, rafforzare la capacità di raffinare i metalli, accelerare la capacità produttiva dei componenti e favorire lo sviluppo della catena di valore delle batterie Li-ione sostenibili.

La sostituzione di Li con Na all'elettrodo negativo e l'utilizzo di varie forme di S, o di ossidi di V, all'elettrodo positivo potranno portare a nuovi dispositivi di accumulo elettrochimico meno soggetti a rischio di approvvigionamento delle materie prime

ma la loro incidenza sul mercato è attualmente irrilevante, la ricerca e sviluppo è incoraggiata ma è difficile fare previsioni affidabili sull'utilizzo nel medio periodo.

## Celle a combustibile

Le celle a combustibile sono sistemi di conversione elettrochimica che, rispetto ai motori a combustione interna hanno efficienza più elevata e non generano i tipici sottoprodotti della combustione ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ , particolato). Sono presenti sul mercato celle a combustibile alimentate a metanolo e aria che producono  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  ma, per contrastare l'emissione di gas clima-alteranti, la tendenza è utilizzare come combustibile il cosiddetto "idrogeno verde", ovvero  $\text{H}_2$  prodotto per elettrolisi di  $\text{H}_2\text{O}$  sfruttando energia elettrica prodotta da fonti rinnovabili. Ricombinando  $\text{H}_2$  con l' $\text{O}_2$  dell'aria, la cella a combustibile restituirà  $\text{H}_2\text{O}$  ed energia con una discreta efficienza chiudendo un ciclo in cui  $\text{H}_2$  diviene una forma di accumulo dell'energia elettrica. Le tecnologie che attualmente dominano il mercato sono *Solid Oxide Fuel Cell* (SOFC), operanti ad alta temperatura ( $>500$  °C), e *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (PEMFC), operanti a temperatura relativamente più bassa. Le materie prime implicate nella costruzione di SOFC includono Ni, Zr e varie terre rare all'anodo, mentre al catodo usano Co, Fe, Mn, Sr e La. Le PEMFC invece hanno elettrodi carboniosi (contenenti anche grafite) e possono impiegare come catalizzatori Co, Pt, Pd, Ru o Ir (Tab. 1).

Anche per le celle a combustibile, la UE estrae solo il 3% delle materie prime ma produce il 18% dei semilavorati, il 25% dei componenti, tuttavia, per il prodotto finito, copre solo il 12% del mercato globale dominato dalla Cina con un 67% evidentemente ottenuto acquistando anche componenti provenienti da UE e USA. Nel 2020 la Corea è stata il principale produttore di veicoli alimentati con celle a combustibile, immettendo sul mercato 10 mila pezzi, ma si prevede che, entro il 2050, nel mondo circoleranno circa 10 milioni di veicoli con questo tipo di alimentazione. Un tale sviluppo deve essere preceduto dalla realizzazione di dispositivi per la produzione, lo stoccaggio e la distribuzione sostenibili di  $\text{H}_2$ .

## Elettrolizzatori

Gli elettrolizzatori consentono di utilizzare l'energia elettrica per produrre  $\text{H}_2$  da  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{H}_2$  può essere accumulato per poi riutilizzarlo nelle celle a combustibile o come riducente al posto del *carbon-coke* per estrarre i metalli dai minerali: anche quest'ultima è una delle 15 tecnologie strategiche per la UE ed impianti sperimentali basati su questa tecnologia sono in costruzione in Svezia e in Spagna. Nel 2021, dei circa  $5 \times 10^{11}$   $\text{Nm}^3$ /anno di  $\text{H}_2$  prodotti globalmente, solo lo 0,1% era prodotto per elettrolisi, a causa dell'elevato costo degli impianti e per la concorrenza di quello prodotto dal carbone come "gas d'acqua" (idrogeno grigio) e del metano con il processo Fauser (idrogeno blu). Si stanno sviluppando diversi tipi di elettrolizzatori; il più comune lavora a bassa temperatura in soluzione alcalina ma ci sono prototipi con separatore polimerico a scambio protonico e con membrane a scambio anionico; ad alta temperatura lavorano, invece, sistemi sperimentali a ossidi solidi. Le materie prime che si possono utilizzare per gli elettrolizzatori sono i metalli del gruppo del Pt nei catalizzatori; Au, Co, Cr e Ag in elettrodi e collettori di corrente;  $\text{K}_2\text{CO}_3$  nell'elettrolita; Zr e Ti nei separatori a ossidi solidi, e le altre riportate in Tab. 1, a seconda della tecnologia. Come nei casi precedenti la UE ha un'estrazione molto limitata delle materie prime per le celle alcaline ma guadagna posizioni nei semilavorati, assumendo la *leadership* nei componenti e negli assemblati. Il progetto ambizioso, da realizzare entro il 2030, è installare elettrolizzatori per 40 GW sul territorio UE e altrettanti fuori UE. Tuttavia, tenuto conto che gli elettrolizzatori hanno un'efficienza media del 70%, questa potenza non dovrebbe soddisfare la domanda di  $\text{H}_2$  prevista per lo stesso anno, inoltre, desta preoccupazione la disponibilità dei metalli del gruppo del Pt per i quali, ad eccezione di Ir, si prevede di reperirne il 40% dal riciclaggio dei catalizzatori presenti negli scarichi dei veicoli con motore a combustione interna. Si devono anche progettare le reti di distribuzione e di stoccaggio, tenendo conto che  $\text{H}_2$  può infragilirsi i materiali delle attuali reti di distribuzione del gas e che la liquefazione di  $\text{H}_2$  comporta un discreto dispendio energetico poiché il suo punto critico è 33 K.



## Conclusioni

In generale, lo sviluppo dell'accumulo elettrochimico in UE soffre del rischio di approvvigionamento delle materie prime per cui è necessario applicare al più presto i principi dell'economia circolare rendendo efficienti i processi estrattivi, progettando dispositivi in cui le materie prime critiche siano sostituite da quelle non critiche, in cui la riparazione e il ricondizionamento siano agevolati, le parti poco usurate siano facili da riusare e quelle usurate siano facili da separare per favorire il riciclaggio dei materiali [6].

## BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Carrara, S. Bobba *et. al.*, Supply chain analysis and material demand forecast in strategic technologies and sectors in the EU - A foresight study, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2023, DOI: [10.2760/386650](https://doi.org/10.2760/386650)
- [2] Regolamento (UE) 2024/1252 del Parlamento Europeo e del Consiglio dell'11 aprile 2024, Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea.
- [3] European Commission: Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs, M. Grohol, C. Veeh, Study on the critical raw materials for the EU 2023 - Final report, Publications Office of the European Union, 2023, <https://data.europa.eu/doi/10.2873/725585>
- [4] European Commission: Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs, Study on the review of the list of critical raw materials - Final report, Publications Office, 2017, 1-44, <https://data.europa.eu/doi/10.2873/876644>
- [5] M. Mastragostino, C. Arbizzani, F. Soavi, *La Chimica e l'Industria online*, 2020, 4(2) 9.
- [6] **Commissione Europea, Comunicazione della Commissione al Parlamento Europeo, al Consiglio, al Comitato Economico e Sociale Europeo e al Comitato delle Regioni, Un nuovo piano d'azione per l'economia circolare, COM(2020) 98 final.**

**NUOVA  
ENERGIA PER LA  
TUA AZIENDA**

**AGICOM** S.r.l.

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ PER QUESTA RIVISTA  
[www.agicom.it](http://www.agicom.it)





## BATTERIE FAAM: SOSTENIBILITÀ MADE IN ITALY

**Sostenibilità ed innovazione sono le parole chiave che descrivono la strategia di FAAM nel produrre batterie con il minimo impatto socio-ambientale. La scelta di commercializzare batterie assemblate con elettrodi preparati attraverso processi acquosi, ridotto contenuto di sostanze perfluoroalchiliche (perfluoroalkyl substances - PFAS) e basati sulla chimica  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) rende FAAM un protagonista nella transizione energetica europea.**

Acquistata nel 2013 da Seri Industrial, FAAM è la prima azienda in Italia e nel sud Europa nella produzione e nella commercializzazione di batterie agli ioni litio (LIB). FAAM si distingue dalle altre industrie europee non solo per l'uso di  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) come materiale catodico, ma anche per impiegare acqua come solvente per processare i componenti in *slurries* (inchiostri). Questi approcci garantiscono prestazioni elevate ed affidabilità, ma pongono un'enfasi significativa sulla sostenibilità ambientale, rappresentando una scelta consapevole e responsabile per il futuro. FAAM completa il quadro di produzione di batterie sostenibili da un lato con lo sviluppo di hardware e software per ottimizzare il sistema di gestione delle celle nel modulo batteria (BESS); dall'altro l'attuazione ed implementazione di sistemi di riciclo di batterie a fine vita. FAAM si posiziona quindi come una realtà italiana leader in Europa per sviluppare una filiera sostenibile e

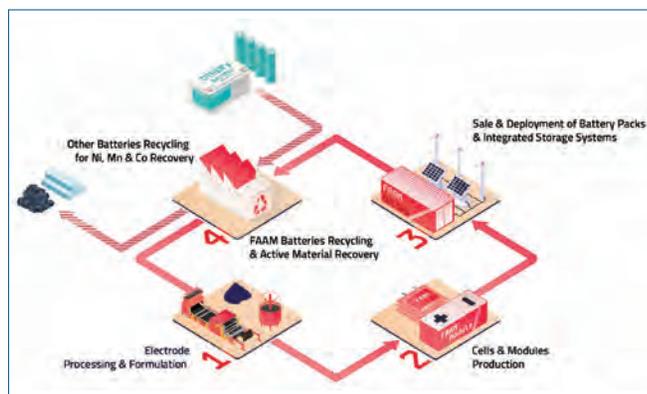


Fig. 1 - La "value chain" del processo produttivo a FAAM

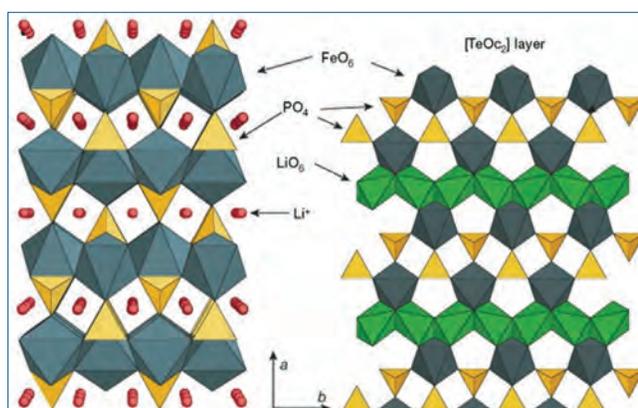


Fig. 2 - Struttura cristallina del  $\text{LiFePO}_4$  in proiezione lungo il piano [0 0 1] [12]

circolare per la produzione e recupero di batterie litio-ione (Fig. 1).

### Chimica LFP: sicurezza e sostenibilità

La tecnologia delle batterie sviluppate e prodotte da FAAM si basa sull'uso di LFP come materiale catodico. Questo materiale è stato scelto tra altre chimiche, come ad esempio  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) o  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  (NMC), per i suoi numerosi vantaggi, tra cui: sicurezza, costi e compatibilità ambientale [1]. La stabilità e la sicurezza intrinseca dell'LFP derivano dalla presenza di legami forti tra gli atomi di P ed O, che creano una struttura polianionica atta ad intercalare reversibilmente ioni  $\text{Li}^+$  (Fig. 2) [2]. La stabilità del legame P-O si traduce in una drastica riduzione del rischio di incendi, esplosioni, aumenti incrollati di temperatura (*overheating*) ed emissione di gas tossici (*outgassing*) per le



batterie che utilizzano la chimica LFP [3-6]. Come conseguenza aggiuntiva della forza del legame P-O, le celle contenenti LFP mantengono la stabilità elettrochimica ( $\sim 170$  mAh/g) per un elevato numero di cicli di carica e scarica a diverse intensità di corrente (10 mila cicli a 100% *depth of discharge*) e voltaggi nominali di 3,2-3,4 V vs. Li<sup>+</sup>/Li [7]. Queste caratteristiche sono cruciali non solo per la sicurezza degli utenti finali, ma anche per applicazioni in settori sensibili, come quello automobilistico e residenziale. Nonostante le batterie che utilizzano LFP come materiale attivo abbiano una bassa densità di



Fig. 3 - La produzione attraverso processi acquosi a FAAM

energia (160 Wh/kg) rispetto a quelle contenenti NMC (210-220 Wh/kg) [8], il costo inferiore per ciclo di vita le rende economicamente vantaggiose per usi su larga scala o stazionari (*grid*). È inoltre stimato che la chimica LFP sia meno costosa di quella NMC (NMC622) di circa 10% per kW/h [9]. L'abbondanza del Fe metallico nella crosta terrestre (quarto elemento con una concentrazione del 5,63%) è un fattore che riduce i costi di produzione di LFP [10]. Per concludere, la mancanza di cobalto rende la chimica LFP una scelta etica e sostenibile rispetto ad altri materiali catodici presenti in commercio [11].

#### Produzione a base d'acqua ed elettrodi non fluorurati: un approccio innovativo

Uno degli elementi chiave che distingue FAAM dai suoi concorrenti è l'utilizzo di processi di produzione a base d'acqua, evitando l'uso di *n*-metil-2-pirrolidone (NMP), un solvente tossico comunemente impiegato nella produzione di *slurries* (Fig. 3). L'NMP è noto per i suoi effetti nocivi sulla salute umana e sull'ambiente. L'esposizione a questo solvente può causare irritazioni cutanee, respiratorie e danni a lungo termine agli organi. Il processo di smaltimento e gestione dei rifiuti contenenti NMP è complesso e costoso, rappresentando così una sfida significativa per le aziende del settore. FAAM, al contrario, ha sviluppato una tecnologia

di produzione innovativa che utilizza solo acqua come solvente. Questo approccio non solo elimina i rischi associati all'NMP, ma riduce anche l'impatto ambientale complessivo della produzione di batterie. L'uso di acqua come solvente è una scelta ecologica che dimostra l'impegno di FAAM verso pratiche di produzione sostenibili e responsabili. L'acqua utilizzata proviene da un processo di demineralizzazione dell'acqua comune, così da abbattere drasticamente le emissioni di CO<sub>2</sub>. Nel 2023, le emissioni totali di CO<sub>2</sub> legate all'uso di gas naturale e gasolio (Scope 1) sono ammontate a 1904 t, mentre 3242 t sono state emesse come conseguenza dell'uso di energia elettrica (Scope 2 *market-based*). Questi valori sono in netto contrasto con quelli resi pubblici da un'azienda concorrente nello stesso anno. Tale azienda, con una produzione annua di batterie NMP pari a 1 GWh, ha dichiarato emissioni pari a 19.910 e 45.800 t per Scope 1 e Scope 2, rispettivamente.

Come ulteriore, ed ultimo non per importanza, vantaggio all'uso di acqua come solvente per la produzione dei materiali anodici e catodici, FAAM propone elettrodi totalmente *fluoro-free*, e liberi anche da sostanze fluorurate. I *binders* (leganti polimerici che connettono i materiali attivi con materiali carboniosi conduttori di elettroni) usati nelle batterie litio-ione sono generalmente costituiti da PVDF (*polyvinylidene fluoride* o *polyvinylidene difluoride*).

Questa sostanza contiene fluoro e potrebbe essere inclusa, a breve, nella categoria delle sostanze PFAS dalla Comunità Europea. I PFAS sono una classe di composti chimici artificiali utilizzati in molteplici applicazioni industriali per le loro proprietà resistenti all'acqua, al grasso ed al calore [13]. I PFAS sono anche noti come "sostanze chimiche eterne" a causa della loro persistenza nell'ambiente e del loro accumulo negli organismi viventi. L'esposizione ai PFAS è stata collegata a numerosi problemi di salute, tra cui cancro, malattie del fegato, problemi di sviluppo nei bambini e riduzione della risposta immunitaria. La soluzione di FAAM di produrre elettrodi a base acquosa comporta l'uso di binders PFAS-free, rappresentando un impegno significativo per la salute pubblica e la protezione dell'ambiente. Questa scelta riflette una strategia aziendale orientata verso l'innovazione sostenibile e la responsabilità sociale.

## Impatti ambientali e sociali

La produzione di batterie con l'utilizzo di acqua come solvente, senza uso di metalli pesanti (e.g. Co e Ni) ed a ridotto contenuto di PFAS (necessari nella formulazione dell'elettrolita) ha un impatto significativo sull'ambiente e sulla società. In termini ambientali, l'eliminazione di solventi tossici e sostanze persistenti riduce la contaminazione del suolo e delle risorse idriche, contribuendo a mantenere gli ecosistemi più sani e non inquinati. Inoltre, la produzione a base d'acqua consente un ciclo di vita delle batterie più pulito, dal momento della produzione fino allo smaltimento. Dal punto di vista sociale, l'approccio sostenibile di FAAM migliora la salute e la sicurezza sia dei lavoratori coinvolti nella produzione sia dei clienti. Riducendo l'esposizione a sostanze chimiche tossiche, si crea un ambiente di lavoro più sicuro e salubre, dimostrando un forte impegno verso il benessere dei propri dipendenti. La scelta dell'azienda di impegnarsi nel riciclo di batterie Li-ione a fine vita contribuisce significativamente a ridurre l'impatto sull'ambiente e promuovere il re-utilizzo di risorse (energia, componenti e materiali). Questo impegno, oltre a comportare il recupero di sostanze chimiche "preziose", contribuisce a preservare risorse naturali ed evitare i rischi di impatto ambientale legati all'attività estrattiva, alla produzione di nuove LIB e allo smaltimento non corretto. Le strategie impiegate per riciclare batterie LFP sono

tre: pirometallurgico (processo termico), idro-metallurgico (processo acquoso) e riciclo diretto. Il processo idro-metallurgico risulta essere più conveniente rispetto a quello pirometallurgico grazie al basso consumo energetico, alle ridotte emissioni di CO<sub>2</sub> e al recupero di Li metallico con una purezza elevata [14-16]. Questi due processi sono usati a livello industriale per recuperare metalli sotto forma di composti più semplici come: CoSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub> e Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Queste sostanze sono utilizzate per re-sintetizzare materiali catodici attivi, abbattendo così i costi di produzione. Nonostante ciò, l'utilizzo di acidi e reagenti ossidanti comporta l'aumento di emissioni di gas serra e la creazione di un flusso secondario di rifiuti [17, 18]. Queste problematiche, al contrario, vengono mitigate dall'impiego del riciclo diretto. Le batterie con chimica LFP si prestano all'utilizzo di questo ultimo metodo poiché non contengono metalli pesanti e mantengono invariata morfologia e struttura cristallina a fine del ciclo di vita della cella. Il riciclo diretto rivitalizza direttamente LFP degradato per formare nuove particelle di LFP che possono essere utilizzate nella produzione di nuove celle, richiedendo meno energia, solventi e precursori chimici [19, 20].

## Innovazione e competitività

L'innovazione tecnologica è al centro della strategia di FAAM. La transizione verso processi di produzione di elettrodi a base d'acqua e PFAS-free non è solo una scelta etica, ma anche una decisione strategica per aumentare la competitività nel mercato europeo e globale. Con una crescente consapevolezza e domanda di soluzioni sostenibili, FAAM è ben posizionata per rispondere alle esigenze dei consumatori e delle aziende che cercano alternative ecologiche. L'impegno dell'azienda

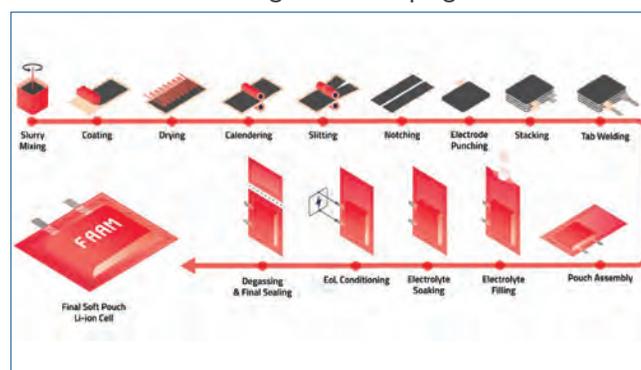


Fig. 4 - Panoramica dei passaggi usati per la produzione di soft pouch cells a FAAM



si declina nello sviluppo di processi acquosi per ottenere come prodotto finale pacchi di batterie composti da *soft pouch-cells* LFP-grafite (Fig. 4) e con una capacità finale richiesta dal consumatore. Le batterie LFP di FAAM, grazie alla loro sicurezza, durata e sostenibilità, sono ideali per una vasta gamma di applicazioni, dai pesanti sistemi di trazione su strada e navale all'energia rinnovabile, dalle applicazioni industriali a quelle domestiche. La *mission* di FAAM si concretizza anche nel piano di espansione dell'impegno scientifico e produttivo con la crescita della produzione di batterie Li-ione da 300 MWh a 8 GWh (capacità annua), assemblaggio di celle prismatiche e sviluppo di batterie Na-ione. Per completare la *value chain*, una linea pilota per il riciclo di batterie Li-ione a fine vita è stata pianificata nella strategia di crescita di FAAM. Questa versatilità, combinata con una produzione responsabile, rende FAAM un partner ideale per aziende ed istituzioni che cercano di ridurre la loro impronta ecologica senza compromettere le prestazioni.

### Conclusioni

FAAM è una realtà tutta italiana che coniuga innovazione tecnologica, sostenibilità ambientale e responsabilità sociale. L'adozione di processi produttivi a base d'acqua e l'eliminazione dei PFAS nei suoi elettrodi sono testimonianze dell'impegno aziendale verso un futuro più verde e sicuro. La nostra azienda dimostra che è possibile produrre batterie di alta qualità senza compromettere la salute umana e l'ambiente, ponendosi come leader nel settore delle tecnologie energetiche sostenibili. In un mondo in cui la domanda di soluzioni energetiche pulite e sicure è in costante crescita, FAAM è all'avanguardia, offrendo prodotti che non solo soddisfano le esigenze di oggi, ma che proteggono anche il pianeta per le generazioni future. La dedizione alla ricerca e sviluppo di tecnologie innovative continua a spingere i confini di ciò che è possibile, stabilendo nuovi standard per l'industria delle batterie e contribuendo in modo significativo a un futuro sostenibile.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, 1188.
- [2] A. Nekahi, A. Kumar *et al.*, *Materials Science*

- & Engineering R*, 2024, **159**, 100797.
- [3] K. Zaghbi, A. Guerfi *et al.*, *J. Power Sources*, 2013, **232**, 357.
- [4] Y. Maeyoshi, S. Miyamoto *et al.*, *J. Power Sources*, 2017, **337**, 92.
- [5] H. El-Shinawi, E.J. Cussen, S.A. Corr, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 6946.
- [6] B. Ramasubramanian, S. Sundarrajan *et al.*, *Batteries*, 2022, **8**, 133.
- [7] Y. Preger, H.M. Barkholtz *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 120532.
- [8] S. Link, C. Neef, T. Wicke, *Batteries*, 2023, **9**, 261.
- [9] K. Zaghbi, M.V. Reddy *et al.*, Secondary batteries - lithium rechargeable systems - lithium-ion | positive electrode: lithium iron phosphate, Elsevier Science, Ulm, 2025, 267.
- [10] Visualizing the abundance of elements in the Earth's crust, <https://www.weforum.org/stories/2021/12/abundance-elements-earth-crust/>, ultimo accesso 12 dicembre 2024.
- [11] E. Olivetti, G. Ceder *et al.*, *Joule*, 2017, **1**, 229.
- [12] H. Chen, M. Geng *et al.*, *Coatings*, 2024, **14**, 832.
- [13] S.Y. Wee, A.Z. Aris, *Npj Clean Water*, 2023, **57**.
- [14] D. da Silva Vasconcelos, J.A. Soares Tenório *et al.*, *Metals*, 2023, **13**, 543.
- [15] H. Nie, L. Xu *et al.*, *Green Chem.*, 2015, **17**, 1276.
- [16] X. Lai, Y. Huang *et al.*, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2021, **146**, 111162.
- [17] W. Lv, Z. Wang *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**, 1504.
- [18] X. Panpan, Q. Dai *et al.*, *Joule*, 2020, **4**, 2609.
- [19] Y. Shi, G. Chen *et al.*, *ACS Energy Lett.*, 2018, **3**, 1683.
- [20] Y. Shi, G. Chen, Z. Chen, *Green Chem.*, 2018, **20**, 851.

### FAAM Batteries: Sustainability Made in Italy

Sustainability and innovation are the pillars of FAAM's strategy to produce batteries with minimal social and environmental impact. The choice to market batteries assembled with electrodes prepared via aqueous processes, low perfluoroalkyl substances (PFAS) content and based on LiFePO<sub>4</sub> (LFP) chemistry makes FAAM a central player in the European energy transition.



## IL RICICLO DELLE BATTERIE AL LITIO

***Le batterie al litio (LIB) sono presenti ormai in tutti gli oggetti di uso comune e rappresentano una delle tecnologie abilitanti più promettenti per la transizione energetica. La loro rapida diffusione, unita alla presenza di materiali considerati critici, sta spingendo le aziende a sviluppare processi virtuosi per il loro riciclo ed implementare così una catena chiusa del loro valore.***

### Introduzione

La batteria al litio è un dispositivo elettrochimico che permette di accumulare energia con un'elevata densità rispetto ad altri sistemi di accumulo e con lunghi cicli vita; per questo motivo si sono rapidamente diffuse soprattutto nei dispositivi portatili ed oggi trovano impiego in tantissime applicazioni, *in primis* le auto elettriche.

Nel confronto con altre tecnologie di accumulo elettrochimico (es. NiMH o Piombo-Acido), le batterie al litio presentano una serie di vantaggi quali una vita più lunga, una densità energetica più elevata, una minore autoscarica, una tensione di lavoro più alta. I vantaggi sopra descritti spiegano il perché le batterie al litio si stanno rapidamente diffondendo nel mercato e stanno modificando gli oggetti di uso comune. La veloce diffusione di questa tecnologia è rappresentata anche dalle stime di crescita del loro mercato: secondo lo studio condotto da McKinsey il fabbisogno mondiale di batterie al litio raggiungerà i 4700 GWh al 2030 [1]. Inoltre, gli obiettivi del Green Deal Europeo [2], che hanno l'ambizioso obiettivo di rendere l'UE la prima zona al mondo a impatto climatico zero entro il 2050, fanno della tecnologia delle batterie al litio una delle tecnologie abilitanti di punta per la transizione energetica.

Gli ambiziosi obiettivi comunitari, uniti all'elevata diffusione di questa tecnologia nel mercato, non sono comunque esenti da rischi e da problemi, soprattutto legati alla sostenibilità del processo di produzione ed alla crescente richiesta di materiali [3]. Di conseguenza, negli ultimi anni, si è osserva-

to un aumento diretto nello sfruttamento richiesto dei depositi minerali per fornire le materie prime necessarie al mercato per la produzione di batterie al litio. Questo fenomeno ha comportato un aumento dell'impatto ambientale associato all'estrazione dei metalli, in diretto conflitto con la ricerca di riduzione del cambiamento climatico che la tecnologia stessa aspira ad avere.

La creazione di una catena chiusa del valore delle batterie al litio rappresenta una strada obbligata verso la sostenibilità del processo di produzione e l'unico percorso possibile verso l'indipendenza nell'approvvigionamento dei materiali critici per la produzione delle batterie, per rendere la tecnologia sostenibile e l'Europa indipendente nella produzione di questa tecnologia.

Il divario tra riciclo e produzione rappresenta attualmente una fonte inutilizzata di materiali preziosi, oltre a rappresentare una perdita economica diretta e un pericolo ambientale; questo divario si traduce in una crescente necessità di materie prime vergini, con il relativo impatto ambientale [4].

Per ovviare a questi problemi e per incentivare il riciclo delle batterie al litio, la Commissione Europea ha emanato un nuovo Regolamento europeo sulle batterie pubblicato il 28 luglio 2023 [5], che definisce l'intero ciclo di prodotto e ne regola il riciclo e l'utilizzo di materiali riciclati per la produzione delle nuove batterie.

Il nuovo regolamento mira a migliorare il riciclo e la sostenibilità obbligando i produttori di batterie al litio ad aumentare i tassi di riciclo e ad utilizzare i metalli recuperati dal processo di riciclo, quali



litio, nichel e cobalto, per la produzione di nuove batterie. Infatti, esso impone dei requisiti minimi di efficienza nel riciclo dei materiali provenienti dalle batterie ed un'efficienza minima per quello che riguarda il recupero dei metalli critici. In aggiunta a questo, il nuovo regolamento impone l'uso, a partire dal 2031, di una quantità minima di metalli riciclati per la produzione di nuove celle.

I processi di riciclo rappresenteranno, quindi, non solo un'opzione praticabile per la reintroduzione dei composti di batterie agli ioni di litio nel ciclo economico, ma saranno obbligatori, a partire dal 2027, per ottemperare ai requisiti di legge richiesti dalla Comunità Europea. Gli obiettivi imposti dalla Commissione Europea in termini di riciclo spingeranno le aziende a sviluppare processi sempre più virtuosi e il riciclo rappresenterà un aspetto fondamentale dell'economia circolare (EC) e della catena del valore delle batterie al litio.

### Tecniche per il riciclo delle batterie al litio

In termini generali, una batteria al litio è formata da una o più celle elettrochimiche collegate in serie e/o in parallelo e racchiuse in un involucro metallico o plastico. La cella al suo interno è a sua volta formata da 4 elementi principali: catodo, anodo, separatore ed elettrolita. Questi elementi vengono realizzati in modo differente e la tipologia dei materiali impiegati ne determina le prestazioni. Quindi, quando si parla di batteria al litio, si parla di un'ampia famiglia di prodotti con caratteristiche anche molto diverse tra loro. La classificazione della cella avviene in base al materiale catodico di cui sono composte. La Tab. 1 presenta la composizione di una tipica cella al litio con la differenziazione dei

Componenti della cella al litio	%w/w	Materiali più utilizzati
Contenitore cella	~25%	Alluminio/plastica
Materiale catodico	~27%	$\text{LiCoO}_2$ , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ , $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , $\text{LiFePO}_4$
Anodo	~17%	Grafite/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
Collettori di corrente	~13%	Rame/alluminio
Elettrolita	~10%	Soluzione di sali di litio disciolti in solventi carbonati
Separatore	~4%	Polipropilene
Binder	~4%	PVdF

Tab. 1 - Composizione di una cella al litio

materiali impiegati sulla base delle diverse applicazioni.

La quantità dei materiali impiegati e la loro ampia differenziazione rende il processo di riciclo particolarmente complesso soprattutto se il processo mira a trattare tutti i tipi di chimica.

Le varie fasi del processo di riciclo possono essere classificate in 4 macro-gruppi che sono: pretrattamento, processo meccanico, processo idrometallurgico e processo pirometallurgico. Le quattro fasi non sono necessariamente sempre presenti in un unico processo di recupero; l'impiego di una o più fasi determina la caratteristica peculiare del processo di riciclo e ne influenza le prestazioni in termini di efficienza del processo stesso.

Nei paragrafi sottostanti sono descritte più nel dettaglio le fasi salienti del processo di riciclo delle batterie al litio.

### Pre-trattamento

Il pre-trattamento rappresenta la fase iniziale del processo di riciclo; questa fase è di fondamentale importanza per la sicurezza dell'impianto e per aumentare l'efficienza dei processi di recupero a valle. Lo stoccaggio delle batterie, anche se non riguarda strettamente il processo in sé, rappresenta una delle fasi più delicate per la sicurezza del processo; l'opportuno stoccaggio e la compartimentazione delle batterie permettono di ridurre i rischi di incendio ed il propagarsi dello stesso nelle fasi precedenti il processo di recupero vero e proprio. La batteria al litio, oltre che dalle celle, è composta da componenti di varia natura (cablaggi, chassis meccanici, schede elettroniche, bus bar ecc.): questi componenti devono essere separati prima che le batterie vengano trattate all'interno dell'impianto per suddividere i componenti macroscopici ed aumentare la resa del processo di riciclo.

Dopo la separazione dei vari componenti e la loro suddivisione, le batterie agli ioni di litio esauste possono essere scaricate prima di essere trattate, infatti, spesso mantengono una carica residua che, se non rimossa, può rappresentare un potenziale rischio di combustione o esplosione a causa dei solventi infiammabili presenti nell'elettrolita.

La classificazione delle varie tipologie di batteria in funzione della loro chimica rappresenta un altro passaggio della fase del pre-trattamento. Alcuni



Fig. 1 - Macinato di cella dopo separazione elettrolita

processi di recupero dei materiali delle batterie al litio possono ridurre le loro prestazioni se vengono “inquinati” con altri materiali. Ad esempio, l'efficacia della separazione data dal processo idrometallurgico può ridursi in presenza di inquinanti provenienti da altre chimiche di batterie e per questo è opportuno selezionarle a monte prima che queste vengano processate.

Una volta smontate, scaricate e separate per tipologia di chimica, i moduli batteria o le celle possono essere trattati mediante processi meccanici e/o processi pirometallurgici.

### Processo meccanico

Il processo meccanico ha come scopo quello di liberare le componenti che costituiscono la cella al litio e separarle oppure prepararle per le fasi successive di processo. Per liberare le singole componenti della cella si possono utilizzare processi manuali oppure automatici. Il primo permette di

suddividere le componenti in modo più accurato ma con una maggiore complessità di processo; viceversa un processo automatico, quale la frantumazione mediante “shredder”, permette l'apertura della cella in modo rapido ed è il metodo più utilizzato nei processi di scala industriale (Fig. 1).

Il componente a più valore aggiunto di una cella al litio è senza dubbio la “black mass”. Questa polvere, che si presenta di colore nero, è un mix di materiale catodico ed anodico. Dei due componenti, il materiale di maggior interesse è quello catodico dove sono presenti i metalli di pregio che dovranno essere successivamente recuperati. Il materiale anodico, quasi prevalentemente grafite, non ha un valore commerciale in sé ma diventa importante recuperarlo per raggiungere le percentuali di efficienza previste del nuovo regolamento batterie.

Tutti gli altri componenti della cella quali: elettrolita, separatore, case metallico, collettore di corrente e *binder* possono essere suddivisi sfruttando le diverse proprietà meccaniche e fisiche dei singoli componenti mediante processi meccanici, quali la frantumazione, setacciatura, separazione magnetica e densimetrica ed altri con il fine di suddividere e separare le varie frazioni.

Una volta ottenuta la “black mass” questa verrà trattata con processi idrometallurgici per la separazione dei singoli metalli.

### Processo pirometallurgico

La pirometallurgia è un metodo di riciclo ampiamente utilizzato nei processi industriali attuali per il recupero dei metalli provenienti da batterie al litio esauste, che permette una maggiore duttilità e semplicità di processo, ma con un'efficienza ridotta ed un consumo maggiore di energia.

Durante il processo pirometallurgico, i componenti organici delle batterie al litio vengono prima degradati termicamente, e successivamente, utilizzando agenti riducenti a circa 1500 °C, si producono le leghe metalliche; infine, il gas viene pirolizzato e raffreddato a circa 1000 °C per prevenire la formazione e il rilascio di gas tossici. Il processo pirometallurgico offre diversi vantaggi, come un flusso di processo breve, bassi requisiti di attrezzatura e forte operabilità, oltre ad essere una tecnologia matura.



Fig. 2 - Processo lisciviazione - Scala Laboratorio

Il processo, tuttavia, presenta anche alcuni svantaggi. L'elevato consumo di energia è una delle principali preoccupazioni associate alla pirometallurgia, così come il significativo inquinamento ambientale dovuto al rilascio di inquinanti durante il processo.

Il processo comporta anche una bassa purezza del prodotto e i metalli spesso non possono essere recuperati come singoli metalli o singoli ossidi, ma come leghe metalliche. Uno degli svantaggi della pirometallurgia è la difficoltà nel recuperare litio e alluminio durante il processo di fusione di riduzione a causa della loro vigorosa attività riducente.

Nel complesso, nonostante le sfide, la pirometallurgia rimane un metodo di riciclaggio ampiamente utilizzato grazie alla sua efficienza e alla sua efficacia nel recupero di metalli preziosi da LIB esaurite.

### **Processo idrometallurgico**

Nel processo di riciclo delle batterie al litio, il processo idrometallurgico è utilizzato per recuperare i singoli metalli a partire dalla "black mass" o dalle leghe provenienti dal processo pirometallurgico, permettendo di ottenere prodotti finali con un'elevata purezza e quindi con un maggior valore economico.

Il processo idrometallurgico si basa sulla lisciviazione ("leaching", Fig. 2) che consiste nel disciogliere gli ioni metallici provenienti dai rifiuti delle batterie con acidi o alcalini per permettere successivamente una precipitazione selettiva dei metalli stessi.

La lisciviazione acida è un metodo comunemente utilizzato per recuperare metalli preziosi da batterie agli ioni di litio esaurite, in cui viene utilizzato acido solforico o cloridrico per dissolvere gli ioni metallici. La lisciviazione alcalina, d'altra parte, utilizza una soluzione basica, in genere idrossido di sodio o idrossido di potassio, per estrarre gli ioni metallici.

Dopo la lisciviazione, vengono utilizzate tecniche di separazione e purificazione per rimuovere le impurità e isolare gli ioni metallici per un'ulteriore purificazione dei materiali recuperati (vedi immagine Fig. 2).

Una tecnica promettente per ottenere i sali dei metalli è l'estrazione con solvente, un processo che separa gli ioni metallici dalle impurità in un sistema bifase utilizzando differenze di solubilità tra gli ioni metallici e il solvente. Questa tecnica viene utilizzata dopo la lisciviazione principalmente per rimuovere impurità come alluminio, rame e aumentare la



Fig. 3 - MIDAC SpA, sede centrale

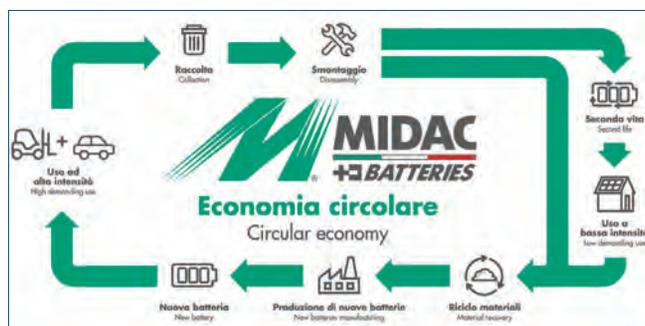


Fig. 4 - Progetto di economia circolare MIDAC

purezza dei metalli di interesse. La precipitazione chimica è un altro metodo utilizzato per la separazione dei metalli e la rimozione delle impurità. Il processo prevede la regolazione del pH della soluzione per precipitare i diversi metalli.

A valle del processo idrometallurgico si ottengono i sali dei metalli che possono essere impiegati come precursori per realizzare il materiale catodico di nuove celle al litio e chiudere così la catena del valore della batteria.

### Il processo di riciclo MIDAC

Il processo di riciclo delle batterie al litio che MIDAC sta realizzando (Fig. 3), si innesta in un progetto più ampio di economia circolare delle batterie in cui il riciclo rappresenta uno dei suoi tre pilastri.

Come rappresentato in Fig. 4, MIDAC intende recuperare, mediante il consorzio di afferenza Ecopower, le batterie industriali ed *automotive*. Le batterie recuperate verranno disassemblate in un nuovo stabilimento dedicato al processo di riciclo ed il loro disassemblaggio verrà eseguito in modo manuale o semi-automatico con il fine di suddividere le varie componenti ed ottenere il modulo batteria.

Il modulo batteria potrà così essere testato, con appositi algoritmi sviluppati mediante l'uso dell'intelligenza artificiale, per poter ricavare lo stato di salute del modulo e poterlo classificare sulla base della sua vita residua. Il punto di forza del metodo sviluppato è dato dalla velocità di misura (qualche

secondo) e dall'elevata accuratezza. Se il modulo risulterà idoneo per il *2<sup>nd</sup> life*, questo verrà utilizzato per nuove batterie realizzate con moduli di seconda vita in applicazioni a bassa intensità, quali l'accumulo dell'energia da fonti rinnovabili.

Nel caso la batteria non risulti idonea per il *2<sup>nd</sup> life*, questa verrà riciclata e le sue componenti recuperate all'interno dell'impianto di riciclo delle batterie al litio.

Il primo passaggio del processo di riciclo vero e proprio consiste nello scaricare, recuperando l'energia elettrica residua, i moduli batteria e questi suddividerli, per tipologia di chimica in modo da trattare lotti omogenei. I moduli verranno quindi ulteriormente smontati e le componenti suddivise per ottenere le celle che verranno triturate all'interno dello "shredder" (v. Fig. 1) dove avverrà, oltre alla macinazione, anche il recupero dell'elettrolita dal resto dei componenti.

Le singole frazioni verranno trattate, sfruttando le diverse proprietà fisiche dei vari elementi, per separare il catodo e l'anodo dalle restanti frazioni e ottenendo, come prodotto finale, la *black mass*. Sulla base delle chimiche in ingresso, la *black mass* derivante dal processo di riciclo, verrà trattata in maniera differente. Nel caso di trattamento di chimiche a base cobalto (NMC, NCA ecc.) verranno utilizzati processi idrometallurgici dove sarà possibile ottenere i vari metalli separati con un'elevata purezza. Per quello che riguarda le chimiche LFP, mediante un apposito brevetto sviluppato da MI-



Fig. 5 - Processo idrometallurgico scala laboratorio



Fig. 6 - Hub MIDAC per il riciclo delle batterie al litio

DAC, sarà possibile rigenerare la materia attiva per poterla riutilizzare per la produzione di nuove celle. Grazie al processo sopra descritto è possibile ottenere un'efficienza superiore all'80%, come richiesto dal nuovo regolamento batterie, ed ottenere metalli puri che potranno essere impiegati nella produzione di nuovo materiale catodico e permetteranno la chiusura della catena del valore della batteria al litio. L'impianto verrà realizzato inizialmente nella sua scala pilota da 200 t/anno per poi essere affinato ed esteso alla scala industriale da 15.000 t/anno (Fig. 5).

### Conclusioni

Le nuove normative europee in termini di mitigazione degli effetti del cambiamento climatico stanno spingendo il settore delle batterie, ed in particolare quello delle batterie al litio, verso una rapida penetrazione del mercato. La necessità di reperire materie prime per la produzione delle celle può essere affrontata solamente sviluppando una catena del valore chiusa della batteria al litio sviluppando il riciclo ed il recupero delle materie prime contenute nelle batterie per la produzione di nuove celle. Attualmente i processi più diffusi a livello industriale sono i processi pirometallurgici che, seppur rappresentano un'elevata flessibilità in ingresso, non permettono tassi di recupero elevati. Processi virtuosi che non coinvolgono processi pirolitici si stanno rapidamente diffondendo; MIDAC propone un processo che coniuga un processo meccanico ad uno idrometallurgico riuscendo a rigenerare la materia attiva derivante da batterie con chimica LFP. Il metodo proposto è allineato agli ambiziosi

standard che la Comunità Europea ha imposto con il nuovo Regolamento Batterie e l'impianto si candida ad essere uno degli Hub principali per il riciclo delle batterie al litio in Italia (Fig. 6).

### BIBLIOGRAFIA

- [1] McKinsey, Battery 2030: Resilient, sustainable, and circular, 16 Gennaio 2023, <https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/battery-2030-resilient-sustainable-and-circular>
- [2] Commissione Europea, <https://www.consilium.europa.eu/it/policies/green-deal/>
- [3] UNDP (United Nations Development Programme), Human Development Report 2015.
- [4] T. Georgi-Maschler, B. Friedrich *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2012, **207**, 173.
- [5] Commissione Europea, Regolamento (UE) 2023/1542 del Parlamento Europeo e del Consiglio, <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/ALL/?uri=CELEX:32023R1542>
- [6] J. Heelan, E. Gratz *et al.*, *JOM*, 2016, **68**, 2632, DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-016-1994-y>

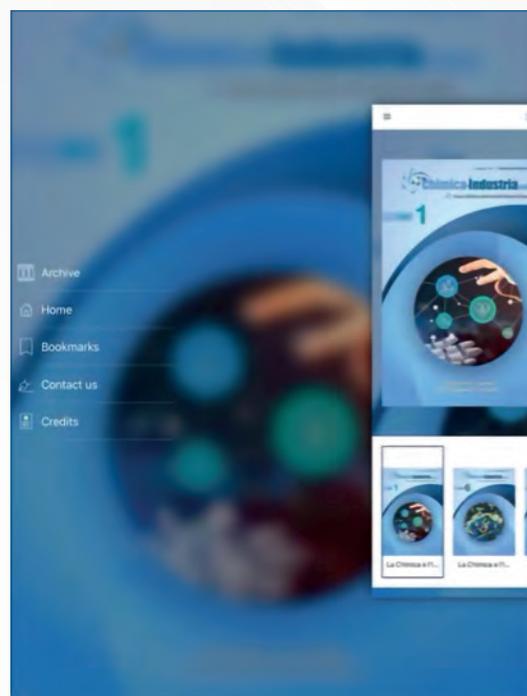
### Lithium Battery Recycling

Lithium batteries are widely present in our life and represent one of the most promising enabling technologies for the energy transition. Their fast market growth, combined with the presence of materials considered critical, is pushing companies to develop virtuous processes for their recycling and thus implement a closed value chain.



# La Chimica e l'Industria online

Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana



## SCARICA LA APP!!

Leggi la rivista  
sul telefonino e sui tuoi dispositivi.

È gratuita!  
Disponibile per sistemi Android e iOS.





## UNA NUOVA ATTENZIONE AL TRASFERIMENTO TECNOLOGICO

La sessione tematica “Industry & Technology Transfer”, svoltasi il 28 agosto scorso nell’ambito del Congresso Nazionale SCI 2024 ha portato a offrire uno sguardo a 360 gradi sulle tematiche riguardanti il passaggio dalla ricerca allo sviluppo fino all’implementazione industriale (*La Chimica e l’Industria*, 2024, 8(6), 36). Si era cercato di dipingere in maniera originale il cammino dell’innovazione verso l’applicazione sia in una dimensione verticale del transfer tecnologico delle ricerche svolte nell’ambito dei centri di ricerca pubblici, che progrediscono verso lo sviluppo industriale, sia in una dimensione orizzontale dove le tematiche di sviluppo industriale erano state affrontate rispetto a svariati settori dell’applicazione chimica tenendo presente anche l’interazione con start-up e spin-off innovativi.

In generale, il processo di trasferimento tecnologico comporta sia la crescita della maturità della tecnologia stessa (tracciabile in termini di TRL, *Technology Readiness Level*), sia il trasferimento e la maturazione del sapere fra svariati attori, tanto all’interno di una singola azienda passando dalla ricerca & sviluppo fino alle linee di business, quanto e sempre di più con l’interazione di diverse entità, come centri di ricerca, spin-off, start-up, industrie e anche fondi di venture capital, i quali stanno supportando sempre di più la maturazione delle tecnologie.

Considerando la mia pur ridotta esperienza personale, trovo che tutto ciò sia realmente un’arte e non basta la preparazione scientifica/tecnologica per avere successo.

Ovviamente il processo di trasferimento è irto di notevoli difficoltà, soprattutto nel “mezzo del cammino di nostra vita” (la cosiddetta “death valley” dello sviluppo) e, in un campo fisico e sperimentale,

come quello della chimica, la capacità di accedere a strutture pilota rappresenta spesso un aspetto critico per lo sviluppo delle ricerche; potersi servire di centri specializzati e centralizzati faciliterebbe assai lo scale-up dei ritrovati.

Sono tanti i modelli possibili, come anche mostrato a SCI 2024, dalla collaborazione profonda fra università e grande azienda, che è stata certamente alla base del premio Nobel del professor Natta, alla crescita di ricerche condotte in strutture pubbliche e supportate da fondi di venture capital, che può essere esterno o anche creato dalle stesse aziende, allo *scouting* continuo da parte delle aziende di soluzioni avanzate promosse da start-up mediante diverse iniziative di *open innovation*. La generazione e la corretta gestione della proprietà intellettuale derivante rimane uno dei pilastri fondamentali nel campo.

Nella sessione tematica di agosto ci si è resi conto che gli sforzi per favorire il trasferimento tecnologico delle ricerche più promettenti sono tuttora ben lungi dall’essere ottimali e strutturali, ma si osservano decisi segnali di miglioramento rispetto a qualche anno fa, sia nella volontà di sviluppo da parte dei centri di ricerca pubblici che nella presenza di attori che aiutano a progredire gli sforzi per un effettivo sviluppo.

Il risultato di tale sessione, originale anche perché non tradizionalmente configurabile nelle classiche attività della SCI, e l’apprezzamento di chi vi ha partecipato, e ulteriormente rafforzato da un recentissimo webinar organizzato a gennaio dalla Commissione Industria della SCI, ci ha stimolato, come Comitato di Redazione, a proseguire nello sforzo e, a partire dal prossimo numero della rivista e in quelli successivi, abbiamo deciso, dunque, di trattare la tematica con un articolo dedicato.



# DESORBIMENTO TERMICO E BONIFICA DI SUOLI CONTAMINATI DA IDROCARBURI. IL PROCESSO DI I.T.T.

*Per alcuni processi di bonifica di terreni contaminati da idrocarburi, può essere utilizzata la tecnologia del desorbimento termico, con la quale si intende il processo con cui la matrice contaminata viene sottoposta ad un riscaldamento che permette la migrazione in fase gassosa dell'inquinante organico, con successivi trattamenti dell'effluente gassoso. Il desorbimento termico consente di trattare una vasta gamma di contaminanti organici anche con alte concentrazioni in ingresso e garantisce un'elevata efficienza di rimozione.*

Con il termine "sito contaminato" ci si riferisce a tutte quelle aree nelle quali, in seguito ad attività umane, è stata accertata un'alterazione delle caratteristiche qualitative dei terreni, delle acque superficiali e sotterranee, le cui concentrazioni superano quelle imposte dalla normativa. Per quanto riguarda le tecniche di bonifica, esse si distinguono in biologiche, chimiche, fisiche e termiche, in funzione delle metodologie utilizzate:

- nelle prime vengono generalmente impiegati microrganismi per i quali l'inquinante costituisce nutrimento ottenendo la degradazione dello stesso in anidride carbonica e acqua;
- le seconde, sfruttando specifiche reazioni chimiche, scompongono gli agenti inquinanti in sostanze meno tossiche;
- i trattamenti fisici, sfruttando le differenti caratteristiche del contaminante rispetto al mezzo inquinato, consentono una separazione della fase inquinante, la sua rimozione ed il successivo trattamento;
- attraverso i trattamenti termici si mira alla distruzione della sostanza inquinante o alla immobiliz-

zazione nel mezzo che la contiene, per procedere alla successiva rimozione.

Inoltre, esse possono essere ulteriormente suddivise in base al luogo in cui viene effettuato l'intervento. Il testo unico ambientale [1] distingue le tecnologie di bonifica: interventi *in situ*, oppure interventi *ex situ*.

Nella Fig. 1 sono riportate le principali tecniche di bonifica suddivise secondo i canoni appena descritti e che vengono riportati anche in una pubblicazione dell'ISAPRA [2].

La scelta del metodo di bonifica varia in funzione di:

- tipologia di inquinante;
- estensione e concentrazione;
- tipologia di matrice contaminata;
- risultati che si devono raggiungere per il risanamento da conseguire.

Nel caso di contaminazioni vaste e con inquinanti variegati vengono generalmente integrate più tecnologie; in particolare, le attività di bonifica che comportano lo scavo del terreno, è rappresentato dai volumi di terreno da movimentare, dalla sua collocazione, dalla profondità alla quale si trova la



Tecnica	Localizzazione	Metodologia utilizzata	Intervento	Matrice ambientale
Separazione (l'inquinante è separato dal mezzo inquinato e trattato)	In situ	Chimico-fisica	soil flushing; soil vapor extraction; dual phase extraction; air sparging; vagliatura; pump & treat	Suolo; Suolo-Acque; Sottosuolo; Acque sotterranee
		Termica	desorbimento; thermal enhanced (TEVES)	Suolo
		Biologica	soil washing	Suolo
	Ex situ	Chimico-fisica	soil washing; estrazione con solventi	Suolo
		Termica	desorbimento	Suolo
Trasformazione (l'inquinante è trasformato in sostanze meno pericolose o innocue)	In situ	Biologica	bioventing; biosparging; natural attenuation; barriere biologiche	Suolo; Suolo-Acque; Sottosuolo; Acque sotterranee
		Chimico-fisica	barriere permeabili reattive	Acque sotterranee
	Ex situ	Biologica	landfarming; biopile; bioslurry; inertizzazione	Suolo
		Chimico-fisica	trattamenti chimici; inertizzazione	Suolo
		Termica	incenerimento; pirolisi	Suolo
Immobilizzazione (l'inquinante viene immobilizzato o in una matrice o tramite trasformazione in sostanze meno mobili)	In situ	Chimico-fisica	solidificazione; contenimento	Suolo
		Termica	vetrificazione	Suolo
	Ex situ	Chimico-fisica	solidificazione	Suolo
		Termica	vetrificazione	Suolo

Fig. 1 - Tecniche di bonifica

contaminazione e dalla necessità di trattamento e/o smaltimento della matrice.

Gli interventi di bonifica devono tenere presenti alcuni criteri generali, come ad esempio:

- preferire bonifiche che eliminino l'inquinante o ne riducano la concentrazione;
- privilegiare le tecniche di bonifica che permettano di riutilizzare il suolo *in situ* evitando il costo di trasporti e movimentazioni di grandi volumi;
- individuare le tecniche che permettano il trattamento e il riutilizzo, se non nel sito, almeno come materiali di riempimento;
- evitare rischi igienico-sanitari per la popolazione durante lo svolgimento degli interventi;
- adeguare gli interventi di ripristino ambientale alla destinazione d'uso finale tenendo conto anche delle caratteristiche morfologiche dell'area.

La scelta della tecnologia di ripristino ambientale viene studiata sulla base dei parametri che condizionano l'applicabilità dei diversi processi, quali:

- caratteristiche chimico-fisiche e biologiche della matrice (distribuzione granulometrica, contenuto di argilla e frazione di carbonio organico, umidità, pH, ecc.);

- tipologia del sito (superficie e volume da risanare, profondità della contaminazione, presenza di falde, ecc.).

Come scritto in precedenza, il primo fondamentale elemento per la definizione delle più idonee tecnologie di bonifica applicabili parte dalla conoscenza delle principali caratteristiche chimico-fisiche, tossicologiche ed ambientali dei contaminanti presenti nella matrice oggetto di bonifica. Parallelamente si procede ad un'accurata attività di caratterizzazione del sito inquinato e dell'area soggetta agli effetti dell'inquinamento.

La scelta della migliore tecnica di bonifica disponibile non può prescindere da un'approfondita valutazione ed un bilanciamento dei vari interessi tecnico-strategici e dall'analisi delle numerose variabili, quali ad esempio: lo stato del sito (dismesso o attivo), eventuali progetti di riutilizzo del sito, il livello di protezione dell'ambiente che si vuole conseguire, la sostenibilità ambientale delle tecnologie di bonifica selezionate.

Le principali classi di contaminanti presenti sono soprattutto due:

- composti organici;
- composti inorganici.

Il processo di individuazione della migliore tecnologia o delle tecnologie che dovranno operare in sinergia è un processo molto lungo ed articolato che deve bilanciare rischi, costi e traguardi raggiungibili in tempi certi, così che il beneficio sia il migliore possibile.

La corretta definizione e la successiva realizzazione degli interventi di bonifica devono essere preceduti da un'accurata attività di caratterizzazione del sito inquinato e dell'area soggetta agli effetti dell'inquinamento.

### Composti organici

I principali composti organici che si trovano nei terreni sono gli idrocarburi che derivano dalle attività umane legate all'utilizzo di prodotti petroliferi (carburanti, lubrificanti ecc.). Gli idrocarburi si differenziano principalmente per il loro numero di atomi di carbonio e di idrogeno, ma anche per la presenza di ramificazioni (alifatici), anelli benzenici (aromatici) e con sostituenti di varia natura (alogeni, ossidrilici ecc.) e, infine, composti metallo-organici (Pb ecc.).

Solitamente in un sito contaminato si trovano miscele di idrocarburi in quanto i prodotti commerciali sono comunque una miscela eterogenea e con il passare del tempo, subisce una distribuzione differenziata nell'ambiente dei singoli composti della miscela di partenza, che, per le loro proprietà chimico-fisiche, si ripartiscono in misura differente nelle varie matrici ambientali, subendo specifici processi di degradazione o modifica.

## Composti inorganici

Sebbene tra le sostanze inorganiche che interessano le contaminazioni ambientali esistano anche composti quali fluoruri, solfati, nitriti, boro e cianuri, i contaminanti prevalenti appartengono alla famiglia dei metalli.

Quelli che meritano una maggiore attenzione sono: mercurio, arsenico, manganese, piombo, cadmio, cromo, tallio.

In particolare, va ricordato che il mercurio viene rinvenuto in aree industriali sia dove vi erano processi che lo utilizzavano come catalizzatore sia perché presente all'interno di termometri e barometri analogici. Il piombo viene spesso trovato in suoli industriali in quanto il piombo tetraetile, sostanza tossica appartenente ai metallorganici, veniva utilizzato come additivo della benzina come antidetonante e per questo se ne trovano in grandi quantità.

## I trattamenti di bonifica

I trattamenti di bonifica sono classificati in funzione della natura del processo o del meccanismo previsto per il trattamento degli inquinanti:

- biologico;
- chimico;
- fisico.

Per tecnologie biologiche, si intendono quei trattamenti che utilizzano l'attività metabolica di microrganismi autoctoni presenti nel sottosuolo, oppure introdotti al suo interno, che riescono a decomporre le molecole organiche. Scopo di questa tecnologia consiste nell'incrementare la crescita microbica, garantendo la presenza di nutrienti e di adeguate condizioni ambientali (come ad es. pH, temperatura), al fine di velocizzare i processi.

Tra i trattamenti biologici sono inclusi anche quelli noti come Phytoremediation, che si basano sulla capacità di alcune piante di estrarre dal suolo i

contaminanti, concentrandoli principalmente nelle parti aeree (fusto e foglie). Una volta accumulato il contaminante, le piante devono essere avviate a smaltimento controllato. Questa tecnica risulta particolarmente adatta per il trattamento dei composti inorganici come i metalli pesanti; che si trovano nel primo metro del sottosuolo.

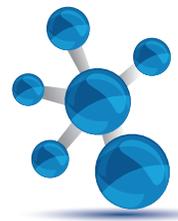
I metodi chimico-fisici sono quelli più variegati e sfruttano le proprietà chimiche e fisiche del contaminante, o della matrice contaminata, per individuare la tecnica migliore per la riduzione della concentrazione degli inquinanti e/o ridurre la loro diffusione.

A seconda del principio di funzionamento, possiamo avere:

- riduzione: vengono utilizzati degli agenti chimici che permettono la trasformazione della struttura dei composti inquinanti al fine di ottenere una minore tossicità rispetto alle relative forme ossidate;
- ossidazione: l'utilizzo di agenti ossidanti può avvenire sia iniettando miscele ossidanti all'interno della matrice ambientale interessata, sia con l'esposizione del terreno ad aria compressa tra i 90 e i 550 °C. In ambedue i casi il processo ossidativo trasforma l'inquinante organico, in acqua e anidride carbonica o, nel caso di soluzioni, in una sostanza con una minore tossicità (es.: da idrocarburo ad alcool);
- fissazione: si utilizza in prevalenza per ridurre la mobilità dei contaminanti (ad es. dei metalli pesanti) tramite l'iniezione di agenti chimici chelanti, che si accumulano in determinate porzioni di suolo e vengono quindi rimosse e trattate;
- estrazione: si utilizzano iniezioni con solventi per trasferimento degli inquinanti dalla fase solida a quella liquida, i quali vengono successivamente rimossi dal sottosuolo e trattati.

I trattamenti fisici hanno come obiettivo il mutamento dello stato fisico degli inquinanti attraverso:

- inertizzazione/stabilizzazione: l'utilizzo di particolari agenti chimici di varia natura determina la formazione di una massa stabile a ridotta permeabilità;
- termici: viene utilizzato il calore al fine di aumentare la volatilità, bruciare, decomporre o fondere i inquinanti, producendo composti inorganici (ad es. CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, ossidi di azoto ecc.). All'interno di tale categoria rientra la tecnica della vetrificazione che consiste nella creazione di una matrice solida amorfa, ricca in inquinanti immobilizzati all'interno di una matrice molto resistente.



Suolo	Composti Inorganici						Composti Organici										Tempi	Necessità di manutenzione/ monitoraggio a lungo termine	Impatti a breve e lungo termine sulle risorse naturali
	Arsenico	Cadmio	Cromo	Piombo	Mercurio	Zinco	Altri metalli e composti inorganici	Idrocarburi Aromatici	Idrocarburi Policiclici Aromatici	Idrocarburi Alifatici clorurati cancerogeni	Idrocarburi Alifatici clorurati non cancer.	Idrocarburi Alifatici alogenati cancer.	Nitrobenzoni	Clorobenzoni	Fenoli non clorurati	Fenoli clorurati			
<b>trattamento biologico in situ</b>																			
- Bioventing	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
- Bioremediation (aerobica)	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
- Bioremediation (anaerobica)	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
- Phytoremediation	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
<b>trattamento chimico-fisico in situ</b>																			
- Ossidazione chimica	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
- Ossidazione elettrochimica	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
- Separazione elettrocinetica	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
- Soil Flushing	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
- Soil Vapour Extraction	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
- Solidificazione/Stabilizzazione	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
<b>trattamento termico in situ</b>																			
- Trattamento termico	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
<b>trattamento biologico ex situ (con escavazione)</b>																			
- Biopile	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
- Compostaggio	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
- Landfarming	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
- Bioreattori	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
<b>trattamento chimico-fisico ex situ (con escavazione)</b>																			
- Estrazione chimica	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
- Ossidazione/riduzione chimica	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
- Dealogenazione	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
- Separazione (Gravità, Magnetica, Fisica)	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
- Soil Washing	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
- Solidificazione/Stabilizzazione	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
<b>trattamento termico ex situ (con escavazione)</b>																			
- Incenerimento/Pirolisi	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
- Desorbimento termico	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●

Fig. 2 - Matrice di screening realizzata da ISPRA [2, 3]

Solitamente come riferimento conosciuto ed utilizzato a livello nazionale ed internazionale sono stati utilizzati, a seguito di modifiche sia la matrice di screening realizzata da ISPRA [2, 3] (Fig. 2), sia la matrice di screening sviluppata dalla Federal Remediation Technologies Roundtable [4].

### Trattamento termico - Desorbimento

Come si evince dalla matrice di screening relativa alle tecnologie di bonifica, il desorbimento termico risulta essere il più veloce e a minor costo tra i trattamenti termici utili per le bonifiche di suoli contaminati. Nell'insieme dei trattamenti di desorbimento termico si intendono, generalmente, processi che consentono di bonificare suoli, fanghi ecc. in matrici solide palabili (terreni, fanghi, sedimenti) contaminate da sostanze organiche vaporizzabili (idrocarburi, pesticidi, diossine ecc.).

Nei processi di desorbimento termico si sottopone la matrice contaminata ad un riscaldamento (diretto o indiretto) in modo da provocare la migrazione dell'inquinante verso la fase gassosa, che verrà successivamente sottoposta ad idonei trattamenti di decontaminazione. L'utilizzo del sistema indiretto è favorito

in particolari condizioni, come quando la concentrazione dell'idrocarburo supera il 5% e non è possibile mescolare il terreno impregnato con altro pulito per diluire la presenza dell'inquinante. Le temperature di trattamento impiegate sono molto variabili, ma generalmente comprese tra 90 e 550 °C: in queste condizioni è possibile avere una parziale decomposizione (pirolisi/ossidazione) della sostanza organica desorbita. Trattamenti operanti a più alte temperature (>1.000 °C), che comportano una simultanea distruzione dell'inquinante, vengono general-

mente classificati quali trattamenti di termodistruzione. La configurazione tipica prevede che il materiale contaminato attraversi il forno e fuoriesca dalla parte opposta. Il flusso gas-materiali, può essere di tipo equicorrente o controcorrente, a seconda del tipo di materiale e delle temperature che si desidera raggiungere. I gas prodotti dal riscaldamento vengono inviati a un ciclone e successivo filtro a maniche, per l'abbattimento delle polveri e, successivamente, alla camera di postcombustione per eliminare gli eventuali prodotti incombusti.

La temperatura, il tempo di residenza e il grado di vuoto all'interno dell'unità di desorbimento sono tali da consentire la separazione dell'acqua e degli inquinanti, dalla sostanza solida.

Il trattamento di desorbimento termico consta, normalmente, di 4 fasi principali:

- 1) pre-trattamento del materiale contaminato;
- 2) fase di desorbimento;
- 3) post-trattamento del materiale solido trattato.
- 4) trattamento delle emissioni gassose con espulsione in atmosfera, e di eventuali residui (smaltimento) derivanti dal sistema di trattamento delle emissioni.

La temperatura, il tempo di residenza e il grado di vuoto nell'unità di desorbimento sono tali da consentire la separazione dell'acqua e degli inquinanti, dalla sostanza solida.

I gas e i vapori che vengono liberati nel desorbitore sono convogliati, con un sistema a vuoto o per mezzo di un gas di trasporto, ad un sistema di filtrazione per il trattamento di tutte le polveri, con recupero e ricircolo nella zona di trattamento. Successivamente gas e micro-particelle residue sono convogliati, con un sistema a vuoto o per mezzo di un gas di trasporto, in un'unità di trattamento dove vengono distrutti termicamente o adsorbiti su carbone attivo. L'acqua recuperata nell'unità di trattamento vapori può essere condensata con recupero energetico e aggiunta al materiale bonificato in uscita dal desorbitore.

Il calore necessario al desorbimento può essere fornito essenzialmente in due modi diversi:

- a) diretto: con una fiamma posizionata direttamente sulla superficie del materiale contaminato; in questo caso, alcuni composti possono subire un'ossidazione termica. Questo tipo di sistema è più efficiente dal punto di vista energetico ed economico, poiché è in grado di trattare portate maggiori di terreno (2-50 t/h) e ha costi operativi inferiori. Queste unità sono ideali per il trattamento di matrici con un potere calorifico di 900-2400 kJ/kg, un contenuto organico non superiore al 5% e con contenuto di umidità relativamente basso (<25%);
- b) indiretto: con un bruciatore che riscalda preventivamente il gas di trasporto, che poi viene inviato nel desorbitore, dove avviene il trasferimento di calore al materiale contaminato; oppure con riscaldamento delle lamiere del desorbitore, all'interno del quale viene mantenuta un'atmosfera con aria o inerte. I gas in uscita dall'unità di desorbimento sono costituiti (oltre che dal gas vettore) dal vapore acqueo e dagli inquinanti rilasciati, mentre i gas di combustione del combustibile seguono percorsi differenti. La capacità del sistema indiretto varia tra 2 e 15 t/h, solitamente non supera il 50% della rimozione, mentre non ha limitazioni relativamente al potere calorifico e al contenuto di umidità del materiale da trattare. In ambedue i casi, aria o gas inerte, il volume delle emissioni inquinate è ridotto e i contaminanti sono più concentrati, mentre le temperature raggiungibili sono più basse rispetto allo scambio diretto.

A seconda della temperatura alla quale viene condotto il trattamento, si distinguono il desorbimento termico a bassa o ad alta temperatura.

Nel primo caso, le temperature operative sono comprese tra 90 e 350 °C, valori sufficienti nel caso di inquinamento da idrocarburi leggeri ( $C < 12$ ), ed il principale obiettivo sono i composti organici volatili non alogenati e i combustibili.

Nel secondo caso, nell'eventualità di inquinamento da idrocarburi pesanti ( $C > 12$ ), si opera tra 320 e 550 °C ed è applicato alla rimozione dei composti organici semivolatili, dei composti policiclici aromatici, dei PCB e dei pesticidi.

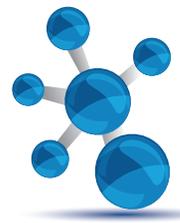
Minore è la temperatura operativa più il suolo bonificato conserverà la propria struttura fisica e, in una certa misura, il proprio contenuto di sostanze umiche. Le tipologie di desorbimento sono descritte di seguito.

### **Unità di desorbimento diretto a tamburo rotante (rotary dryer)**

È una tecnologia utilizzata sia in impianti fissi che mobili. Consiste in un reattore cilindrico metallico (tamburo), lievemente inclinato rispetto all'orizzontale per favorire l'avanzamento del materiale. La configurazione tipica prevede che il materiale contaminato attraversi il forno e fuoriesca dalla parte opposta. Il flusso gas-materiali, può essere di tipo equicorrente o controcorrente, a seconda del tipo di materiale e delle temperature che si desidera raggiungere. Mentre i gas prodotti dal riscaldamento vengono inviati a un ciclone e/o successivo filtro a maniche, per l'abbattimento delle polveri e, successivamente, alla camera di postcombustione per eliminare gli eventuali prodotti incombusti.

### **Unità di desorbimento indiretto a tamburo rotante (rotary dryer)**

È una tecnologia utilizzata sia in impianti fissi che mobili. Consiste in un reattore cilindrico metallico (tamburo), lievemente inclinato rispetto all'orizzontale per favorire l'avanzamento del materiale. La configurazione tipica prevede che il materiale contaminato attraversi il forno e fuoriesca dalla parte opposta, mentre i gas e vapori prodotti dal riscaldamento materiale, vengono inviati a un ciclone e poi ad uno scrubber e/o filtro a maniche, per l'abbattimento delle polveri e, successivamente, alla camera di postcombustione per eliminare gli eventuali



	ORGANICI ORGANIC										INORGANICI INORGANIC									
	Alogenati volatili Volatile halogenated	Alogenati semivolatili Semi-volatile halogenated	Non alogenati volatili Volatile non-halogenated	Non alogenati semivolatili Semi-volatile non-	PCB	PCBs	Pesticidi Pesticides	Diossine/Furani Dioxins / Furans	Cianuri organici Organic cyanides	Metalli Volatili (Hg) Volatile metals (Hg)	Metalli Volatili (escluso Hg) Volatile metals (excl. Hg)	Metalli non volatili Non-volatile metals	Amianto Asbestos	Materiali radioattivi Radioactive materials	Corrosivi inorganici Inorganic corrosive	Cianuri inorganici Inorganic cyanides				
TERRENO SOIL	■	■	■	■	■	■	▲	■	■	■	■	■	■	■	■	■				
FANGO SLUDGE	■	■	■	■	■	■	▲	▲	■	▲	■	■	■	■	■	■				
SEDIMENTO SILT	▲	▲	▲	▲	■	▲	▲	■	■	■	■	■	■	■	■	■				

■ Efficacia dimostrata (prove di trattabilità eseguito con successo a diverse scale)  
Proven (treatability tests successfully performed at different scales)

▲ Efficacia potenziale  
Potential efficacy

□ Nessuna efficacia  
No effective

Fig. 3 - Elenco materiali trattabili con il desorbimento termico

prodotti incombusti. Mentre i fumi di combustione, vengono emessi o convogliati a sistemi di scambio, per ottimizzare il rendimento termico, e poi vengono emessi in atmosfera.

### Unità di desorbimento a coclee (thermal screw)

Consiste in una serie di coclee cave che, avanzando, movimentano, miscelano e riscaldano il materiale contaminato. Il riscaldamento è realizzato facendo circolare all'interno delle coclee un fluido (di solito olio, vapore o sali fusi, o in alternativa è possibile un riscaldamento diretto, di tipo distribuito prevalentemente nella zona dove scorre il materiale da trattare). Il materiale in uscita dall'unità di desorbimento è raffreddato, solitamente con acqua, per abbattere le polveri. Mentre i gas e vapori prodotti dal riscaldamento materiale, vengono inviati a un ciclone e poi ad uno scrubber e/o filtro a maniche, per l'abbattimento delle polveri e, successivamente, alla camera di postcombustione per eliminare gli eventuali prodotti incombusti. La tipologia di riscaldamento dipende molto dalla concentrazione degli idrocarburi presente nel terreno; solitamente se inferiore al 5% si utilizza il sistema diretto, che garantisce prestazioni e consumi migliori. Il desorbimento termico è spesso utilizzato in combinazione con il *soil washing* o l'inertizzazione.

L'economia del processo risente del contenuto di umidità del materiale da trattare, come pure del contenuto di limi, argille e materiale umico, in quanto tendono a legare i contaminanti organici.

Per queste ragioni il terreno, prima di essere inviato all'impianto di TD, viene trattato in modo da evitare l'ingresso di zolle di dimensioni maggiori di 100 mm, che ridurrebbero la possibilità di un desorbimento degli inquinanti al loro interno.

I materiali trattabili con il desorbimento termico o Thermal Desorption (TD) sono riportati nella Fig. 3.

Anche la quantità di fini è un fattore importante per giudicare l'efficacia di una tecnologia piuttosto che di un'altra. In particolare, la percentuale massima di filler (la frazione granulometrica con dimensioni inferiori o uguali a 0,075 mm), non dovrebbe essere superiore al 15% in peso. Resta però inteso che il TD può trattare terreni con granulometria inferiore a 0,075 mm e con percentuali superiori al 15% (massimo 35% in peso), ma ciò determinerà una riduzione della capacità di trattamento del TD. Come si evince dal grafico della Fig. 4, all'aumentare della percentuale di filler (a parità di umidità del terreno), si riduce la potenzialità di resa della macchina. È anche importante determinare il grado di argilla, limo, sabbia e ghiaia del terreno. La composizione ideale per il trattamento tramite desorbimento termico è un terreno sabbioso non consolidato che può presentare un po' di ghiaia. Le argille e i limi sono

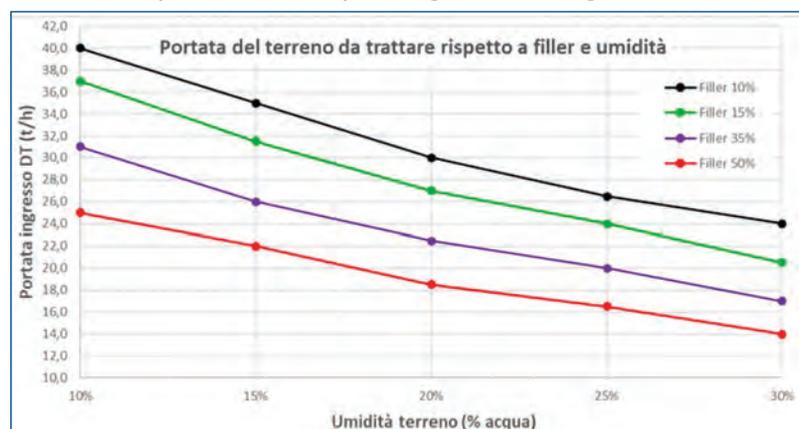


Fig. 4 - Potenzialità macchina in base ad umidità e contenuto di filler

meno ideali perché tendono ad agglomerarsi in particelle più grandi che sono meno suscettibili al trasferimento completo di calore e quindi i contaminanti non sono completamente volatilizzati.

Tra i produttori di questa tipologia di sistemi di TD vi è una realtà tutta italiana.

I.T.T. Srl è una società italiana attiva nella progettazione e realizzazione di impianti il disinquinamento di materiali di varia natura e per il loro riutilizzo. La società nasce dalla fusione delle esperienze dei soci nel campo della tecnica di bonifica, meccanica di precisione, costruzione di impianti e controllo degli stessi, disponendo già di installazioni e referenze in Italia e all'estero.

Come già illustrato il TD dal punto di vista costruttivo è costituito da un forno cilindrico metallico (tamburo rotante con tenute a labirinto), costruito in modo tale da favorire l'avanzamento del materiale il forno è fatto in modo tale poter avere un recupero energetico importante a differenza di altre tecnologie concorrenti. La configurazione prevede che il materiale contaminato attraversi il forno e fuoriesca in prossimità del punto di ingresso. Il flusso gas-matrice è solitamente controcorrente. I gas prodotti dal riscaldamento vengono inviati ad un filtro a maniche, per l'abbattimento delle polveri e, successivamente, alla camera di post-combustione per eliminare i prodotti desorbiti. La temperatura, il tempo di residenza all'interno dell'unità di desorbimento sono tali da consentire la separazione dell'acqua e degli inquinanti, dalla sostanza solida e con una temperatura di trattamento che può arrivare anche ai 500 °C, essendo un processo controcorrente, la temperatura dei fumi in uscita, dal lato opposto rispetto al bruciatore, è di circa 140-180 °C.

Lo schema dell'impianto (Fig. 5) sviluppato per poter affrontare al meglio le problematiche sopra riportate è il seguente:

- 1) tramoglia/e di carico dell'impianto (dove viene inserita la matrice da trattare);
- 2) essiccatore tramite Thermal Desorber;
- 3) raccolta dei fumi in uscita dal TD ed invio dei gas al filtro a maniche (separazione gas-polveri). In questo passaggio è possibile eliminare le polveri contenute nei fumi prima dell'invio dei gas al post combustore rigenerativo;
- 4) i gas, purificati dalle polveri, finiscono all'interno di un post combustore rigenerativo,

dove i residui desorbiti vengono decomposti in acqua e anidride carbonica. I gas depurati finiscono sul camino di espulsione;

- 5) le polveri raccolte nel filtro sono raccolte su big-bag per altra destinazione (Es.: inertizzazione o smaltimento);
- 6) per quanto riguarda il terreno, in uscita dal TD, questo viene raffreddato, con acqua, all'interno di un mixer ed inviato, tramite un nastro trasportatore brandeggiante, in un cumulo per essere raccolto;
- 7) il processo è corredato di:

- uno scrubber venturi che abbatte la polvere proveniente dal sistema di raffreddamento dei terreni, mentre l'aria pulita prosegue fino al camino di uscita principale.

- una torre di lavaggio in grado di abbattere eventuali emissioni acide che possono svilupparsi all'interno del TD.

La temperatura del TD, il tempo di residenza al suo interno ed il grado di vuoto nell'unità di desorbimento sono tali da consentire la separazione dell'acqua e degli inquinanti, dalla matrice solida. Con temperature operative comprese tra 90 e 350 °C, queste sono sufficienti a far desorbire la totalità degli idrocarburi leggeri ( $C < 12$ ) ed il principale obiettivo sono i composti organici volatili compresi gli alogenati. Nel momento in cui l'inquinamento è dato da idrocarburi pesanti ( $C > 12$ ) e composti alogenati, ma anche composti organici come policiclici aromatici, PCB e pesticidi, è necessario aumentare la temperatura fino a 500 °C.

Il desorbimento termico è spesso utilizzato in combinazione con i procedimenti di *soil washing* o di inertizzazione.

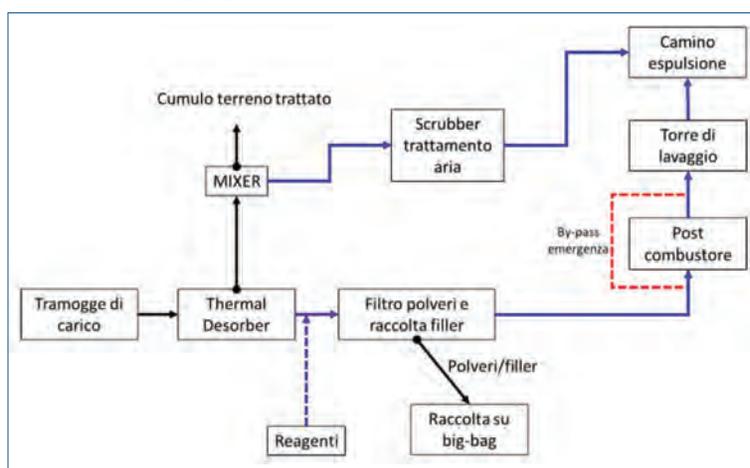


Fig. 5 - Schema dell'impianto

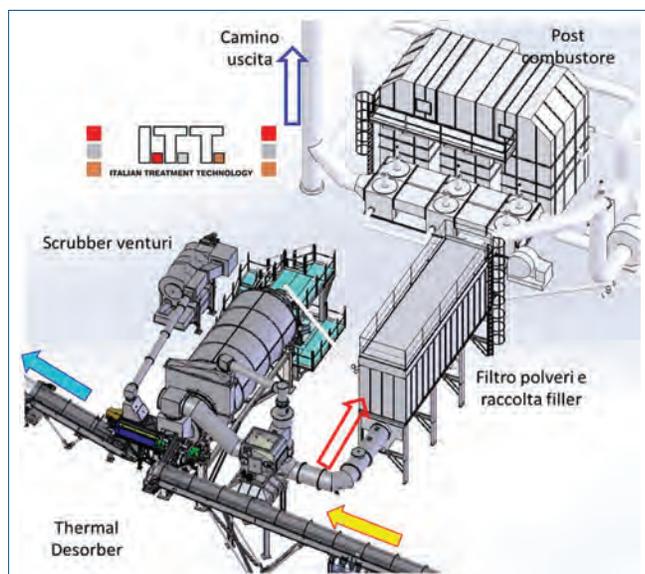


Fig. 6 - Particolare dell'impianto. Thermal Desorber, filtro e post-combustore

L'economia del processo risente del contenuto di umidità del materiale da trattare, come pure del contenuto di limi, argille e materiale umico, in quanto tendono a legare i contaminanti organici alla matrice solida.

Nella Fig. 6 viene riportata la vista dell'impianto rispetto allo schema precedentemente riportato ed oggetto della presente relazione.

Nella rappresentazione grafica dell'impianto sono riportati i principali apparecchi: alimentazione del TD, TD con raccolta dei fumi ed invio dei gas ad un filtro a maniche. I gas, purificati dalle polveri, finiscono all'interno di un post combustore rigenerativo. Il terreno in uscita dal TD, viene raffreddato, con acqua, all'interno di un mixer ed inviato, tramite un nastro trasportatore brandeggiante, in un cumulo per essere raccolto. Il processo è corredato di uno scrubber Venturi che abbate la polvere proveniente dal sistema di raffreddamento dei terreni.

### Fase di desorbimento

Una volta che il materiale entra all'interno del TD il materiale viene investito da un flusso che aumenta la sua temperatura man mano che il terreno procede all'interno del forno rotativo; così si ottiene l'evaporazione dell'acqua interstiziale e dei contaminanti. Gli inquinanti organici vaporizzati vengono aspirati ed inviati all'interno di un post-combustore rigenerativo. Il disegno interno del TD studiato da I.T.T. impedisce alla matrice di non entrare in diret-

to contatto con la fiamma; così da poter mantenere il più possibile inalterate le proprietà del terreno di partenza. L'impianto è stato realizzato in modo da evitare, in ogni suo punto, potenziali fuoriuscite di polveri e degli inquinanti desorbiti.

### Funzionalità

Considerando che, generalmente, l'umidità del terreno è compresa nel range 15-25% e con un limite di idrocarburi massimi contenuti nel materiale da trattare max 5% (considerando C<12 e C>12), un impianto dotato di un bruciatore a gas metano da 8 MW ha una capacità di trattare materiali che varia da 20-45 t/h (inteso come materiale vergine in ingresso) ed una produzione di materiale secco che sarà compresa tra 14 t/h e 30 t/h. Attraverso un recupero termico, studiato da I.T.T., i consumi di combustibile primario si riducono da un 20% a un 35% rispetto agli altri impianti che utilizzano la stessa tecnologia. Per quanto riguarda la % di abbattimento si fa presente che:

- per gli idrocarburi C<12 questi desorbono nella parte iniziale TD, fino a raggiungere il post combustore con i fumi,
- per gli idrocarburi C>12, il desorbimento avviene in prossimità della zona fiamma senza che il terreno sia a contatto diretto con la stessa.

L'abbattimento è quello previsto dal D.Lgs. 152/06 (Allegato 4/14 - Allegato 5 al Titolo V della Parte quarta) ed in base al grado di inquinamento iniziale, è possibile determinare se il prodotto in uscita dal TD avrà le caratteristiche della colonna A (verde pubblico/residenziale) oppure nella B (terreni commerciali/industriali) del D.Lgs. 152/06.

Il materiale verrà trattato ad una temperatura massima di 500 °C e, nel caso in cui gli idrocarburi non venissero desorbiti, in prossimità dalla fiamma, decomporranno (Tab. 1).

Inquinante	Concentrazione ingresso al TD (% p/p)	Concentrazione uscita dal TD (% p/p)
Idrocarburi TOC IPA PCB PCDD/PCDF Altri organici	Concentrazione massima 5%*	Concentrazione massima 0,005%*
*sommatoria di inquinanti a base idrocarburo		

Tab. 1 - Abbattimento idrocarburi risultante del 99,9%. Umidità massima prevista nel terreno in ingresso 25%

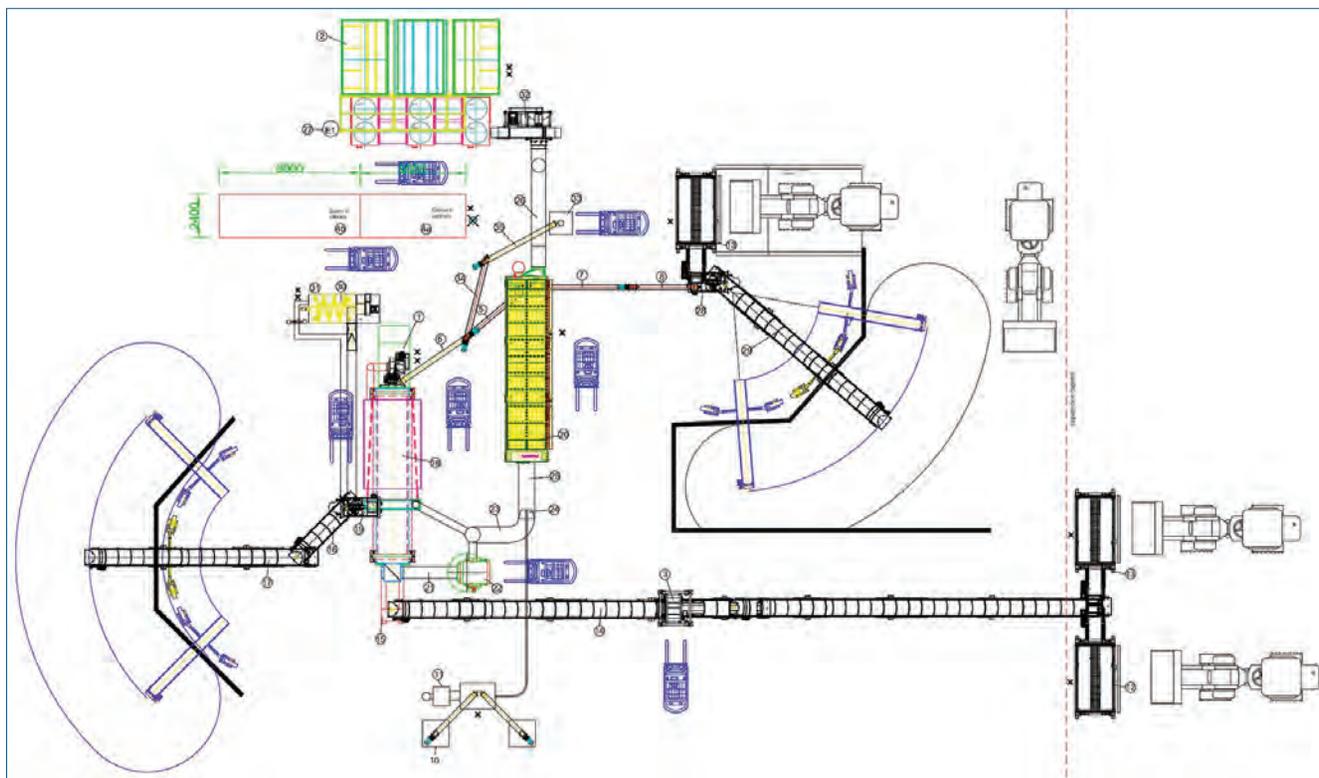


Fig. 7 - Rappresentazione dell'impianto con vista dall'alto

## Desorbitore termico

Il cilindro rotante viene montato su n. 2 anelli forgiati e torniti, in acciaio ad elevate prestazioni, che sono fatti ruotare da 4 rulli di sostegno motorizzati ciascuno da un motoriduttore. Il cilindro è dotato di avanzato porta bruciatore, con tenuta di tipo a labirinto, tra parte fissa e rotante.

Il desorbitore è inoltre dotato di un particolare sistema di raffreddamento con recupero di calore, che preriscalda il materiale da trattare in ingresso, con un notevole risparmio energetico.

La temperatura di trattamento e la portata di gas al bruciatore sono variate in automatico in funzione del quantitativo di composti organici in ingresso che determinano maggiori o minori apporti termici (Fig. 7).

## Thermal Desorber I.T.T. e normativa di riferimento

Il processo del desorbimento termico è, come detto, derivato dal processo di essiccazione e riscaldamento di inerti idonei alla produzione di conglomerati bituminosi richiamato dalla D.Lgs. 152/06. In particolare, il forno di essiccazione degli aggregati, come il TD, è dotato di un bruciatore in cui la fiamma e i prodotti della combustione vengono in con-

tatto con il prodotto da essiccare, in questo caso con il terreno, con camera di combustione mantenuta in depressione per evitare qualsiasi fuoriuscita di polveri, vapori o altro durante il trattamento. Per queste peculiari caratteristiche l'impianto del TD è tecnologicamente assolutamente diversa rispetto a quella a cui si applica l'Allegato I, alla Parte V del D.Lgs. 152/06 - alla Parte III del paragrafo 1 "impianti di combustione con potenza termica inferiore a 50 MW", tanto è vero che al medesimo paragrafo il legislatore ha stabilito che il paragrafo 1 non si applica ai seguenti impianti: "impianti in cui i prodotti della combustione sono utilizzati prevalentemente per il riscaldamento diretto, l'essiccazione o qualsiasi altro trattamento degli oggetti o dei materiali, come forni di riscaldamento e forni di trattamento termico".

Sempre per le caratteristiche tecnologiche particolari, anche il D.M. 133/05, che fa riferimento all'incenerimento e al co-incenerimento, non trova applicazione per questa tipologia di impianti. È comunque possibile effettuare un monitoraggio, sia in continuo sia tramite campionamento, delle emissioni di questo impianto: - misure in continuo di: O<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, HF, H<sub>2</sub>O, HCl, TOC e polveri totali, grazie ad una centralina



CODICE CER	DESCRIZIONE RIFIUTO
CC-220	terra e rocce, contenenti sostanze pericolose
CC-92480	terra e rocce, diverse da quelle di cui alla voce 170503*
CC-90009	fanghi di dragaggio, contenenti sostanze pericolose
CC-99282	fanghi di dragaggio, diversi da quelli di cui alla voce 170505*
CFT7455	pietrisco per massicciate ferroviarie, contenente sostanze pericolose
DKY709	pietrisco per massicciate ferroviarie, diverso da quello di cui alla voce 1 70507*
CC-220	fanghi prodotti da trattamenti chimico-fisici, contenenti sostanze pericolose
CC-92480	fanghi prodotti da trattamenti chimico-fisici, diversi da quelli di cui alla voce 19 02 05
CC-90009	fanghi prodotti dal trattamento biologico delle acque reflue industriali, diversi da quelli di cui alla voce 19 08 11
CC-99282	rifiuti solidi prodotti dalle operazioni di bonifica dei terreni, contenenti sostanze pericolose
CFT7455	rifiuti solidi prodotti dalle operazioni di bonifica dei terreni, diversi da quelli di cui alla voce 19 13 01*
DKY709	fanghi prodotti dalle operazioni di bonifica dei terreni, contenenti sostanze pericolose
CC-90009	fanghi prodotti dalle operazioni di bonifica dei terreni, diversi da quelli di cui alla voce 191303*
CC-99282	fanghi prodotti dalle operazioni di risanamento delle acque di falda, contenenti sostanze pericolose
CFT7455	fanghi prodotti dalle operazioni di risanamento delle acque di falda, diversi da quelli fa cui alla voce 19 13 05*
DKY709	rifiuti liquidi acquosi e concentrati acquosi prodotti dalle operazioni di risanamento delle acque di falda, contenenti sostanze pericolose
MRT-2359	rifiuti liquidi acquosi e concentrati acquosi prodotti dalle operazioni di risanamento delle acque di falda

*\*costo della fitodepurazione "escluso l'apporto di terreno vegetale"*

Tab. 2

di misura installata sul camino dopo il post-combustore;  
- campionamento in discontinuo dei metalli (Cd, Tl, Hg, Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V), diossine e furani, IPA, benzene.

### Elenco Codici CER autorizzati

La tipologia di rifiuti che possono essere trattati nell'impianto proposto da I.T.T., vi è una grande varietà di terre contenenti rifiuti è riassunto nella Tab. 2. Le soluzioni tecniche individuate da I.T.T., con portate che vanno da 3 a 50 t/h ed un ventaglio di matrici in ingresso estremamente variabili, con elevate percentuali di rimozione ed un risparmio energetico superiore, per tonnellata di matrice trattata, gli consente di trovare applicazione in importanti siti di bonifica.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] Decreto Legislativo 152/2006 (Allegato III al Titolo V).  
[2] ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Dipartimento Stato

dell'Ambiente e Metrologia Ambientale, Annuario e Statistiche ambientali, 2010.

- [3] <https://www.isprambiente.gov.it/it/attivita/suolo-e-territorio/siti-contaminati/tecnologie-di-bonifica>  
[4] [https://www.frtr.gov/matrix2/section3/table3\\_2.pdf](https://www.frtr.gov/matrix2/section3/table3_2.pdf)

### Thermal Desorption and Remediation of Hydrocarbon-Contaminated Soils. The I.T.T. Process

For some remediation processes of soil contaminated by hydrocarbons, thermal desorption technology can be used, which means the process by which the contaminated matrix is subjected to heating that allows the migration of the organic pollutant into the gaseous phase, with subsequent treatments of the gaseous effluent. Thermal desorption allows to treat a wide range of organic contaminants even with high inlet concentrations and ensures high removal efficiency.



Giorgio Tofani<sup>a</sup>, Alberto Blanco<sup>b</sup>, Laura Matesanz<sup>b</sup>,  
 Simona Furgol<sup>c</sup>, Natalia Biernat<sup>c</sup>, Damian Kiełkiewicz<sup>c</sup>, Ghazal Tavakoli Gheinani<sup>d</sup>, Caroline Piffet<sup>e</sup>,  
 Arunjunai Raj Mahendran<sup>f</sup>, M<sup>a</sup> Dolores Ramírez<sup>g</sup>, F. J. Orriach<sup>g</sup>, Santiago Rodriguez-Perez<sup>h</sup>, Eva M. Baena<sup>h</sup>,  
 Daniela Trambitas<sup>i</sup>, Maria F.P. Schonherr<sup>i</sup>, Liliya Pullmann<sup>l</sup>, Marcia Barquero<sup>m</sup>, Carlos Barreiro<sup>m</sup>,  
 Tonje M. B. Heggeset<sup>n</sup>, Filipa A. Vicente<sup>a</sup>, Blaž Likozar<sup>a</sup>  
 giorgio.tofani@ki.si

<http://dx.medra.org/10.17374/CI.2025.107.1.52>

# BIOCOMPOSITE MANUFACTURING: THE ESTELLA PROJECT

*The ESTELLA project aims to develop and produce sustainable thermoset epoxy composites, impacting the entire materials value chain, in particular by introducing covalent adaptable networks (CAN) in fossil- and bio-based matrices and fibres following the Safe-and-Sustainable-by-Design (SSbD) approach. This approach will enable the recycling of epoxy composites and redefine all manufacturing and recycling processes.*

## Introduction

Thermoset polymer, particularly epoxy resins-based composites, is widely used in the industrial sector. However, most thermosets are crosslinked using diamines, which does not allow recycling due to the formation of strong covalent bonds [1]. Therefore, they are currently mainly disposed of in landfills or by incineration. Moreover, 80-90% of the epoxy resins are composed of Bisphenol A, which is a harmful chemical [1]. The only way to achieve a circular economy is to rethink the life cycle of thermoset polymer composites using environmentally friendly chemicals. The ESTELLA project aims to develop and produce new thermoset epoxy resins that are inherently recyclable through the use of Covalent

Adaptable Networks (CANs), a family of chemical bonds that allow the reshaping and reprocessing of polymers under certain stimuli, such as pH and temperature [2, 3]. In parallel, the resins will be formulated to fulfil the requirements for processability and biodegradability. The ultimate goal is the preparation of epoxy resins with CANs, starting from fossil- and bio-based raw materials to produce composite materials using lignocellulosic fibres to manufacture prototypes (a window frame and a scooter platform). To achieve these results, the ESTELLA consortium comprises 13 partners with different skills, with the Cidaut Foundation (CID <https://www.cidaut.es/>) as the coordinator. The results and achievements of the individual partners are described below.



## Autori

<sup>a</sup> Department of Catalysis and Chemical Reaction Engineering, National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, SI-1001 Ljubljana, Slovenia

<sup>b</sup> Fundación CIDAUT, Parque Tecnológico de Boecillo, 47151 Boecillo (Valladolid), Spain

<sup>c</sup> Lukasiewicz Research Network - Institute of Heavy Organic Synthesis "Blachownia", ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle, Poland

<sup>d</sup> Wageningen Food and Biobased Research, Wageningen University and Research, P.O. Box 17, 6700 AA, Wageningen, the Netherlands

<sup>e</sup> Celabor, Materials department, Avenue du Parc 38, 4650 Chaineux, Belgium

<sup>f</sup> Kompetenzzentrum Holz GmbH, Wood K plus, Altenberger Straße 69, A-4040, Linz, Austria

<sup>g</sup> ANDALTEC Technological Centre. Calle Vilches, 34. P.I. Cañada de la Fuente, 23600 Martos (Jaén), Spain

<sup>h</sup> Biotechnology Applications, IDENER, Early Ovington 24 Nave 8-9, Seville, 41300, Spain

<sup>i</sup> FeyeCon D&I BV, Hogeweyselaan 221, 1382JL, Weesp, The Netherlands

<sup>l</sup> Fraunhofer Institute for System and Innovation Research (Fraunhofer ISI), Competence Centre Emerging Technologies, Breslauer Straße 48, 76139 Karlsruhe, Germany

<sup>m</sup> Área de Bioquímica y Biología Molecular, Departamento de Biología Molecular, Facultad de Veterinaria, Universidad de León, 24071 León, Spain

<sup>n</sup> SINTEF Industry, Dept. Biotechnology and Nanomedicine, Richard Birkelands vei 3, NO-7034 Trondheim, Norway



Fig. 1 - Examples of lignin-based epoxy resins

### Key project results

#### Development of associative resins with Covalent Adaptable Networks

The National Institute of Chemistry (NIC, <https://www.ki.si/>) is involved in synthesising a bio-based epoxy resin containing associative-based CANs starting from renewable materials. To achieve this goal, lignin monomers (vanillin and syringaldehyde) were modified to prepare epoxide monomers containing imine bonds. Simultaneously, Kraft lignin was directly functionalised, increasing the carboxylic acid content to prepare an epoxy resin with a CAN-based on ester bonds (Fig. 1). This second approach was scaled up to 1 kg as the obtained resin allowed it to reach most of the required thermal and mechanical properties. Currently, the recycling tests are running to find the optimal conditions.

As a second approach, the Łukasiewicz Research Network - Institute of Heavy Organic Synthesis

“Blachownia” (ICSO, <https://www.icso.lukasiewicz.gov.pl/>) is developing fossil-based epoxy vitrimers containing CANs using commercial epoxy resins and epoxidized soybean oil (ESO) as raw materials, with carboxylic acids and/or anhydrides serving as curing agents. The combination of these two hardeners, optimisation of the component addition sequence, and control of curing time have made it possible to achieve compositions with the desired mechanical properties, processing and recyclability. ESO improves viscosity and process control, making these compositions particularly attractive for industrial applications, especially in the manufacture of composites through lamination.

#### Development of Dissociative Dynamic Covalent Adaptable Networks

A third approach involves developing dissociative dynamic CANs. It refers to a class of materials based on dynamic covalent chemistry, where bonds can break and reform in response to external stimuli such as heat, light, or changes in pH. Dynamic covalent bonds are thought to significantly affect thermosets' thermal reprocessing and recycling potential. Diels-Alder (DA) bond is commonly used due to its thermal reversibility for creating dissociative CANs. Stichting Wageningen Research (WR, <https://www.wur.nl/en/research-results/research-institutes/food-biobased-research.htm>) focuses on developing a hybrid epoxy/DA system in this project. This combination of the beneficial properties of epoxy thermosets with the stimulus-responsive behaviour of DA bonds results in materials with a wide range of thermal and mechanical properties that can be repaired or reprocessed when needed. In addition, WR has studied the effect of position and concen-

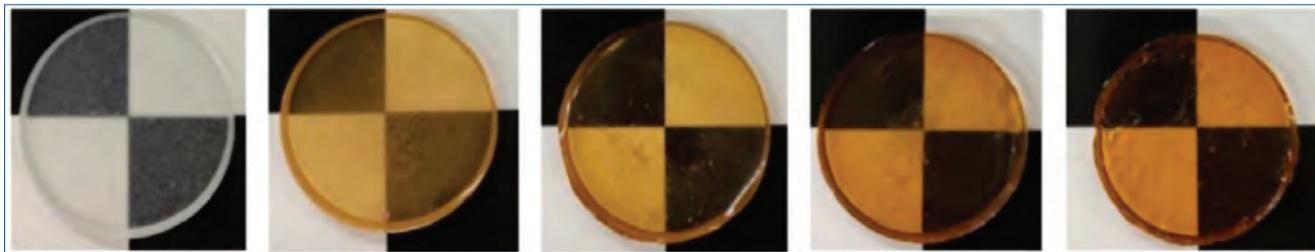


Fig. 2 - Developed DA-containing formulations with progressively increasing DA concentration and bio-based content from left to right

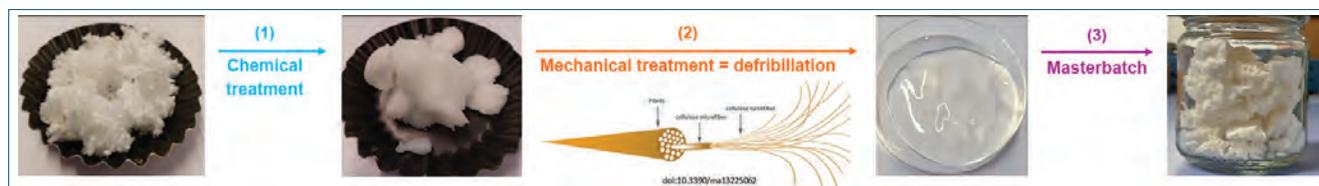


Fig. 3 - Process of production of cellulose nanofibers and specific compatibilization with the resin of the ESTELLA project (masterbatch)

tration of DA bonds as well as the effect of cross-link density on the material properties and behaviour. Thermoset formulations with high bio-based content have been developed and characterised on a lab scale (Fig. 2).

The rheological behaviour of these materials was studied to investigate the re-processability of these formulations. The viscosity behaviour of the epoxy resins by temperature cycling (40-140 °C) over time was studied. A high viscosity drop was observed with the biobased DA-containing thermoset over four cycles. This drop-in viscosity is necessary for reprocessing the thermosets.

### Development of two natural fibre reinforcements

The production of biocomposites also requires the study and development of suitable fibres to reinforce the mechanical properties of the resins. Wood K Plus (<https://www.wood-kplus.at>) focused its research on the development of woven hemp fabrics and their functionalisation through physical and chemical treatment techniques. To improve the drapability of the fabric for 3D composite parts, twill weave was identified as the optimal choice, which was successfully achieved with hemp yarn from organic textiles. Both 3/1 and 2/2 twill weave

patterns were easily woven with the hemp yarn. In a novel approach, sustainable chemical treatments were employed to avoid the use of toxic and corrosive chemicals. An advanced plasma coating with different precursors was used to functionalise the hemp fabric, ultimately achieving desirable properties for the intended application.

On the other hand, Celabor (<https://www.celabor.be>) developed specific cellulose nanofibers as bio-based and biodegradable reinforcement additives with high compatibility with developed resins. The main challenge was that the cellulose nanofibers were produced in an aqueous solution, and if dried, they aggregated irreversibly. Whereas most resin components should avoid contact with water because they would degrade. To overcome this issue, the following methodology was developed (Fig. 3): (1) cellulose functionalisation, (2) preparation of the nanofibers and (3) preparation of masterbatches to increase the compatibility of the nanofibers with each resin precursor developed by the project partners.

At the same time, FeyeCon ([www.feyecon.com](http://www.feyecon.com)) used its proprietary knowledge to clean and functionalise the fibres for better reinforcement. Virgin

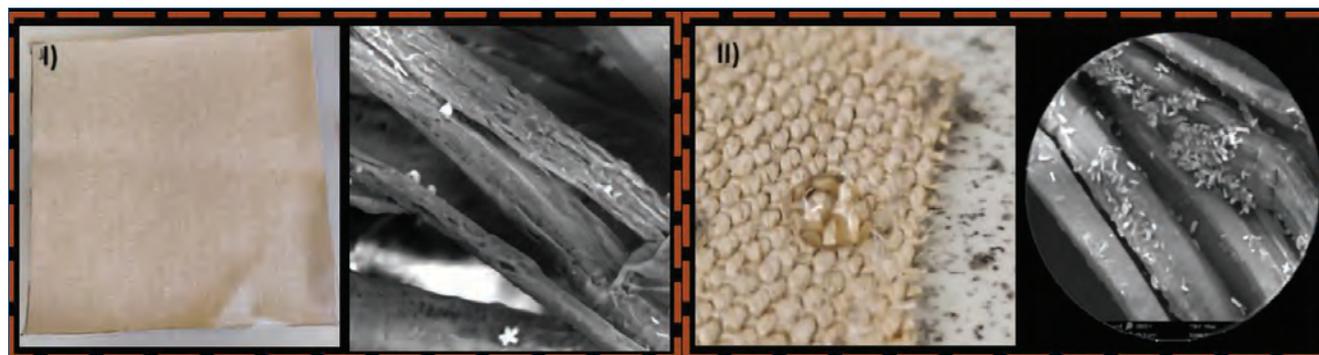


Fig. 4 - I) Hemp-woven textile and fibre after cleaning with  $scCO_2$ ; II) hemp-woven textile after impregnation (more hydrophobic surface)

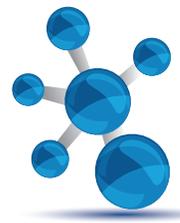


Fig. 5 - WR (I) and ICSO (II) resins and/or composites before and after  $scCO_2$  treatment

hemp fibres and woven hemp textiles were first dried and cleaned to remove excessive water and spinning oils from these fibres without affecting their structural integrity (Fig. 4). These fibres (fabrics) require functionalisation for further usage as natural reinforcement structures in biodegradable composites. The functionalisation of these fibres was also achieved via supercritical carbon dioxide ( $scCO_2$ ) impregnation (Fig. 4). Alkyl ketene dimers and oleic acid were used as reinforcement materials.

### Bio-recyclability and degradability of designed resins

The biocomposites produced during the ESTEL-LA project must prove their recyclability. Andaltec I+D+i (<https://www.andaltec.org>) main role consists of evaluating the chemical recyclability of the developed composites through treatments with organic and aqueous solvents at varying pressures and temperatures, acidic and alkaline digestion, and catalytic and oxidative treatments. It is also responsible for optimising the process conditions and selecting the most efficient recycling treatment to recover both the polymer matrix and the fibres that make up the composites. In an attempt to recycle the newly produced epoxy resins, FeyeCon exposed these resins to  $scCO_2$  at elevated temperatures and in the presence of co-solvents. The WR-resin and ICSO-resin were degraded, and their structure collapsed (Fig. 5).

In the next steps, Andaltec will assess the biodegradability of three selected developed materials under controlled temperature, aeration and humidity conditions according to the ISO 14855-1 standard. The solid recovered at the end of the treatment will be sent to SINTEF (<https://www.sintef.no/en/>) to identify and characterise any strains. Finally, the degradation by-products will be evaluated for their potential recyclability (feedstock and recovered fibres) and safety (environmental impact and toxicology).

At the same time, biodegradability is also being investigated, thanks to other three partners. University of León (<https://www.unileon.es/>) is focused on the isolation and characterisation of microorganisms capable of degrading epoxy resins. Thus, environmental isolates have been obtained from epoxy-based structures, resulting in the collection of 581 different microorganisms (Fig. 6), which includes a *Pseudomonas* strain from an industrial epoxydic sample. This microorganism has demon-

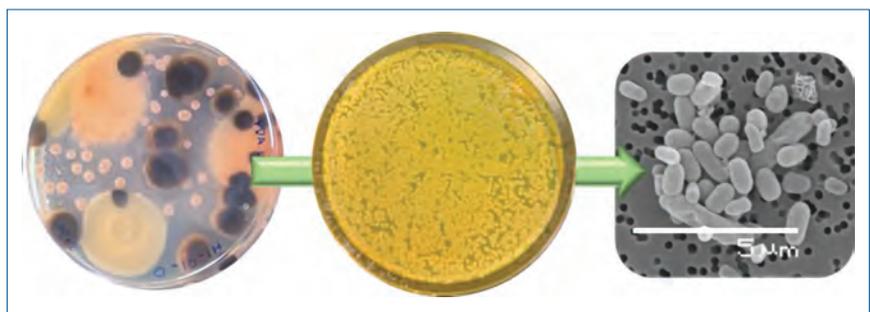


Fig. 6 - Isolation process of environmental microorganisms. Left: diversity of microorganisms present in the epoxy samples; middle: pure culture of a *Pseudomonas* strain isolate; right: Scanning Electron Microscope (SEM) image of *Pseudomonas* cells

strated a remarkable ability to survive for extended periods using an epoxy resin as a carbon source. Collaborative omics analyses (Genomics and Proteomics) with SINTEF are unveiling the mechanisms underlying its capacity to degrade epoxy composites. Nowadays, the team is assessing the morphological and chemical changes in the epoxy resins due to the microbial degrading action of the isolated strain.

The second partner is SINTEF. Its primary role in the project is to identify microorganisms and enzymes that can take part in the biodegradation and/or recycling of the produced ESTELLA materials. Microorganisms are acquired from strain collections based on their described properties or enriched by cultivation in the absence of other carbon sources for growth than the ESTELLA materials. So far, 27 bacterial isolates have been characterised by genome sequencing and mined for genes encoding enzymes that are proposed to catalyse relevant reactions, e.g., laccases and peroxidases. The candidate genes will be expressed recombinantly in a host (typically *Escherichia coli*) and assayed on ESTELLA materials and homologues.

The third partner in biodegradation, IDENER (IDE, <https://idener.ai/>), has a role that encompasses several key aspects of enzyme-based composite material recycling, including identifying and screening enzymes, developing enzyme cocktails, conducting biodegradability tests, researching non-commercial enzymes, and drafting recycling strategies. Through an extensive literature review of 50 scientific articles, IDE identified 40 relevant enzymes. Three specific enzymes were selected for biodegradability assays: Celluclast 1.5L, Porcine Liver Esterase, and an esterase from *Bacillus stearothermophilus*. Experiments were conducted in controlled conditions and four different strategies: a) Celluclast 1.5 L biodegradability tests; b) Porcine Liver Esterase biodegradability tests; c) Esterase from *Bacillus stearothermophilus* biodegradability tests; and d) a combined Celluclast 1.5L + Esterase from *B. st.* biodegradability tests. IDE's focus is on developing efficient methods for de-

grading both fibres and resins in composite materials, aiming to advance sustainable recycling techniques.

### Composite preparation and properties evaluation

In a further stage of the ESTELLA project, the target resins were produced at a higher scale (kg). CID is the coordinator of the Estella Project and is involved in the development and production of the final prototypes, i.e. a window frame for the construction sector and a scooter platform for the mobility sector, using the developed materials. To this end, trials have been carried out to test the processability of each of the selected composites, and flat specimens have been manufactured to perform mechanical tests to study their properties (Fig. 7). In parallel, simulation tests were carried out to pre-design the prototypes and to design the moulds in which the final prototypes will be manufactured.

### Safety, environmental and social assessment

The ESTELLA project wants to develop safe-and-sustainable-by-design (SSbD) criteria in polymers. Therefore, the impact of biocomposites on health, environment, and society is being studied.

Idener and NIC are responsible for predicting toxicity and assessing the exposure of the components and degradation products of the developed



Fig. 7 - Manufactured and design prototype



materials. For toxicity prediction, QSAR modelling through a series of steps is used: collecting toxicity data from databases and experimental sources, pre-processing the data by cleaning and selecting relevant molecular descriptors, constructing mathematical models, and validating the models internally. For exposure assessment, indirect methods to determine human and biodiversity exposure to material components and degradation products are used. This involves describing exposure sources, pathways, and routes, as well as estimating exposure distributions within populations using fugacity models. Information on chemical degradation and accumulation from scientific literature and experimental data will be gathered. The results from both toxicity prediction and exposure assessment are integrated into a risk assessment to provide a comprehensive understanding of the potential environmental and health impacts of the materials and guide their safe design. At the same time, SINTEF is involved in evaluating the toxicity of ESTELLA materials, using MS-based analytics to assess what potentially harmful compounds are being released upon environmental exposure. In conclusion, Fraunhofer ISI (<https://www.isi.fraunhofer.de/en.html>) conducts a socio-economic analysis of ESTELLA alongside European composite recycling technology's (<https://ecrtechnology.com/>) LCA assessment. Key findings reveal that thermoset polymers possess significant socio-economic value in the EU and globally, with future demand expected to grow, particularly for fibre-reinforced composites. Innovative and scalable solutions are essential to compete with fossil-based materials. Economic success hinges on lowering energy consumption, enhancing material quality, reducing costs, and minimising environmental impact. The EU provides favourable conditions for the market uptake of both re-processible fossil and bio-based thermoset composites. However, challenges such as high production costs, performance uncertainties, and the need for stable demand for new materials must be addressed. In addition, ESTELLA's success is highly dependent on an efficient industrial waste management system, which requires improvements throughout the recycling value chain.

## Conclusions

The ESTELLA project started in June 2022 and has lasted 3.5 years. Among several epoxy resins containing CANs in their chemical structure, three have stand out as the most promising ones. These resins have been combined with fibres to obtain biocomposites. Scaling-up tests are currently running, and the prototypes are under development (Fig. 7). At the same time, biodegradability and recycling tests are running together with the assessment studies to evaluate the impact of the proposed novel processes on the environment and society.

## Acknowledgements

This work was supported by the ESTELLA project (DESIGN of bio-based Thermosetpolymer with RECYCLING capability by dynAmic bonds for bio-composite manufacturing) (Project no.: 101058371) funded by the European Union through the Horizon Europe Framework Programme.

## REFERENCES

- [1] C. Xu, F. Ferdosian, Springer-Verlag GmbH Germany 2017, DOI: [https://doi.org/10.1007/978-3-662-54959-9\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-662-54959-9_7)
- [2] D.B. Tiz, F.A. Vicente *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2023, **11**(38), 13836, DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c03248>
- [3] R J. Sheridan, C.N. Bowman, *Polym. Chem.*, 2013, **4**, 4974, DOI: <https://doi.org/10.1039/C2PY20960H>

### Produzione di biocompositi: il progetto Estella

Lo scopo del progetto ESTELLA è quello di sviluppare e produrre compositi epossidici termoisolanti sostenibili, con un impatto sull'intera catena del valore dei materiali, in particolare introducendo un Covalent Adaptable Network (CAN) nelle matrici e nelle fibre a base fossile e biologica secondo l'approccio Safe-and-Sustainable-by-Design (SSbD). Questo approccio consentirà il riciclo dei compositi epossidici e ridefinirà tutti i processi di produzione e successivo riciclaggio.



## LIGANDI BITOPICI PER I RECETTORI CANNABINOIDI

*L'attività di ricerca per la quale ho ricevuto il "Premio Miglior Tesi di Dottorato 2024", conferito dalla Divisione di Chimica Farmaceutica della Società Chimica Italiana, si è focalizzata su progettazione, sintesi e valutazione biologica di ligandi bitopici per i recettori cannabinoidi (recettori CB). Questo lavoro è stato condotto durante il mio dottorato presso l'Università di Pisa, sotto la guida della prof.ssa Clementina Manera.*

I recettori CB, proteine di membrana della superfamiglia dei recettori accoppiati a proteine G, insieme ai mediatori endogeni, enzimi e proteine coinvolte nella loro sintesi, captazione e metabolismo, sono componenti chiave del sistema endocannabinoide (ECS). Questo complesso sistema di comunicazione cellulare regola molte funzioni vitali dell'organismo. Finora sono stati identificati due sottotipi di recet-

tori CB: il recettore di tipo 1 (recettore CB1) e di tipo 2 (recettore CB2). I due recettori differiscono nella loro distribuzione tissutale (Fig. 1). Il recettore CB1 è espresso principalmente nel sistema nervoso centrale, dove regola cognizione, memoria, movimento e percezione del dolore. Il recettore CB2, abbondante nelle cellule immunitarie e nel sangue, modula l'infiammazione e la risposta immunitaria. Inoltre, studi

recenti hanno rilevato la sua presenza in cellule cerebrali sane e la sua sovraespressione in condizioni patologiche, suggerendo un ruolo rilevante nella neuroprotezione [1].

Nonostante il loro grande potenziale terapeutico, i recettori CB presentano sfide significative, poiché la modulazione ortosterica di questi bersagli, che interviene sul medesimo sito di legame del ligando endogeno, ha spesso causato effetti avversi come ansia, depressione, psicotropismo e disfunzioni immunitarie, ostacolando così il loro sviluppo clinico. Queste scoperte hanno indirizzato la ricerca verso strategie innovative, come i modulatori allosterici, che si legano a siti alternativi rispetto a quelli ortosterici, alterando la conformazione del

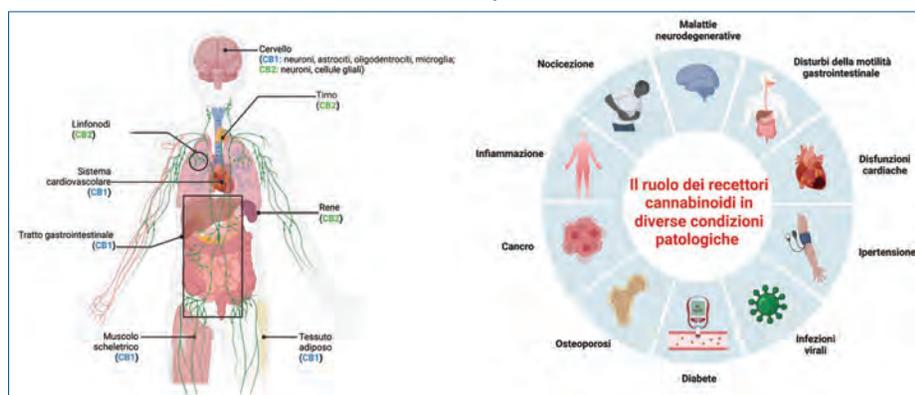


Fig. 1 - Distribuzione tissutale (sinistra) e ruolo in diversi contesti patologici (destra) dei recettori CB

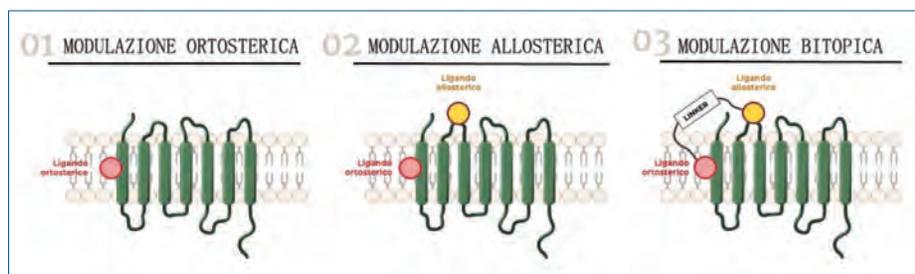


Fig. 2 - Diverse modalità di interazione ligando-recettore: modulazione ortosterica, allosterica e bitopica



recettore e facilitando (modulazione positiva) o ostacolando (modulazione negativa) la sua attivazione dopo il legame con il ligando specifico (Fig. 2). L'azione sul sito allosterico offre maggiore specificità per il sottotipo recettoriale, selettività tissutale e modulazione mirata delle vie di segnalazione, favorendo lo sviluppo di farmaci più sicuri e con minori effetti collaterali. Un'ulteriore strategia innovativa per modulare l'ECS è l'uso di "multi-target drugs," molecole che agiscono attraverso meccanismi multipli con un effetto "pro-cannabinoide." Tra queste, i ligandi "bivalenti" si distinguono come composti ibridi che uniscono due unità farmacoforiche distinte tramite un linker appropriato. In particolare, i *ligandi bitopici* si legano simultaneamente ai siti ortosterico e allosterico dello stesso recettore, combinando l'elevata affinità dei ligandi ortosterici con la selettività recettoriale, tissutale e funzionale dei ligandi allosterici (Fig. 2). Questa combinazione crea agenti con profili farmacologici ottimizzati, migliorando l'efficacia terapeutica e riducendo gli effetti collaterali rispetto alla modulazione a singolo bersaglio.

Sulla base di queste premesse, abbiamo deciso di esplorare l'approccio della modulazione bitopica, riuscendo a identificare i primi due ligandi bitopici etero-bivalenti per il recettore CB<sub>2</sub>.

Il nostro approccio è iniziato selezionando due composti progenitori, uno ortosterico e uno allosterico, dalla nostra libreria. Questi ligandi sono stati testati insieme in studi funzionali per valutare se il ligando allosterico potenziasse l'effetto di quello ortosterico. Dopo aver confermato l'azione di modulazione allosterica positiva, abbiamo analizzato l'effetto in cellule microgliali, osservando una riduzione nel rilascio di interleuchine proinfiammatorie e un aumento nel rilascio di quelle antinfiammatorie [2]. Questi risultati hanno supportato la combinazione delle due unità farmacoforiche per sviluppare un agente terapeutico più potente e neuroprotettivo.

Abbiamo quindi combinato chimicamente le due unità farmacoforiche, guidati da studi di struttura-attività per ottimizzare l'attacco del linker senza compromettere l'attività dei singoli componenti. Sono state sviluppate diverse serie di composti,

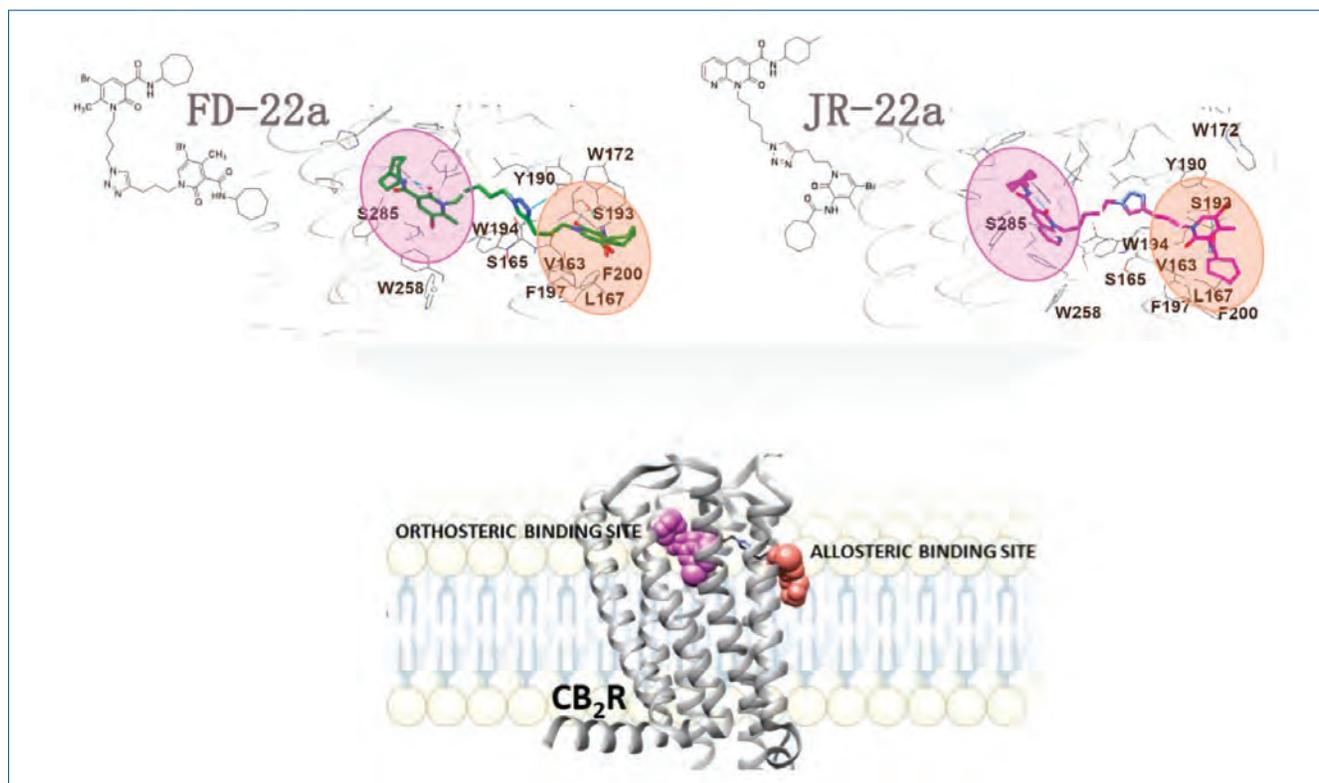


Fig. 3 - Pose di legame dei modulatori bitopici FD-22a e JR-22a per il recettore CB<sub>2</sub>. I farmacofori sono evidenziati con colori corrispondenti alle tasche: viola per la tasca ortosterica e arancione per quella allosterica

mantenendo il farmacoforo allosterico e variando il farmacoforo ortosterico, il punto di attacco del linker e la sua natura chimica.

Durante il mio periodo di ricerca presso il laboratorio del prof. Robert Laprairie all'Università del Saskatchewan (Canada), ho condotto studi farmacologici sui composti sintetizzati, utilizzando sia saggi di binding competitivo con radioligandi di riferimento sia saggi funzionali su vie di segnalazione attivate dal recettore CB2. Questi studi hanno permesso di identificare i migliori modulatori del recettore CB2, caratterizzati da un'elevata affinità e selettività verso CB2 rispetto a CB1, oltre che da una distinta selettività funzionale rispetto al progenitore ortosterico. Questa caratteristica risulta cruciale per una regolazione più precisa della risposta recettoriale.

Per confermare la natura bitopica, abbiamo poi sviluppato una strategia farmacologica combinando i migliori ligandi identificati con un antagonista di riferimento o con un eccesso del composto allosterico progenitore. In presenza dell'antagonista, l'aumento della concentrazione del ligando bitopico annullava l'antagonismo, suggerendo che il composto occupava il sito ortosterico, come confermato dai test di binding e funzionali. Quando combinato con il composto allosterico progenitore, l'attività del ligando rimaneva invariata, confermando che il sito allosterico era già occupato dal ligando bitopico.

Sono stati due i composti, FD-22a e JR-22a, che hanno mostrato un comportamento pienamente coerente con una farmacologia bitopica, rappresentando i primi ligandi bitopici etero-bivalenti per il recettore CB2 descritti in letteratura [3-5]. I risultati farmacologici sono stati ulteriormente supportati dalle indagini computazionali, che hanno confermato la capacità di entrambi i composti di occupare simultaneamente i due siti di legame del recettore CB2 (Fig. 3). Lo studio del potenziale terapeutico di FD-22a e JR-22a, realizzato in collaborazione con diversi gruppi di ricerca, ha rivelato una potente attività antinfiammatoria in un modello di infiammazione delle cellule microgliali umane [3, 5]. Inoltre, FD-22a ha dimostrato una notevole capacità di contrastare gli effetti dannosi della  $\beta$ -amiloide nelle cellule gliali umane, evidenziando il suo potenziale come agente terapeutico contro la neu-

rodegenerazione [6]. Ha inoltre mostrato proprietà antinocicettive in un modello murino di dolore neuropatico [3].

Un filone parallelo di ricerca ha esplorato l'applicazione del concetto di modulazione bitopica al recettore CB1. I ligandi progettati, mirati a ottenere agonisti più potenti, hanno invece mostrato un cambiamento funzionale imprevisto, agendo come antagonisti/agonisti inversi. I risultati hanno sottolineato un nuovo aspetto dell'alleanza molecolare ortosterica-allosterica, ossia il cambiamento del profilo funzionale rispetto ai composti progenitori [7].

In sintesi, il nostro studio sulla modulazione ibrida ortosterica-allosterica dei recettori CB ha evidenziato non solo le complesse sfide legate alla progettazione di questi ligandi, ma anche le promettenti opportunità terapeutiche che tale approccio può offrire per le patologie correlate all'ECS, aprendo la strada allo sviluppo di farmaci più efficaci, selettivi e con minori effetti collaterali off-target.

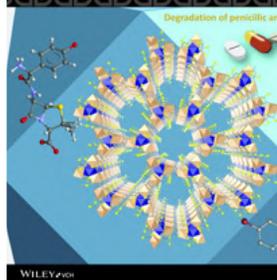
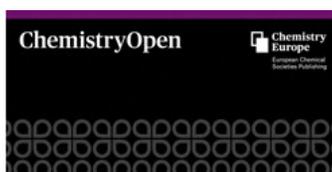
## BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Ferrisi *et al.*, *Pharmacological Research*, 2021, **170**, 105607.
- [2] B. Polini *et al.*, *Life (Basel)*, 2020, **10**, 333.
- [3] F. Gado, R. Ferrisi *et al.*, *Journal of Medicinal Chemistry*, 2022, **65**, 9918.
- [4] R. Ferrisi *et al.*, *Frontiers in Chemistry*, 2022, **10**, 984069.
- [5] R. Ferrisi *et al.*, *International Journal of Molecular Sciences*, 2023, **24**, 2135.
- [6] B. Polini *et al.*, *Cells*, 2024, **13**, 875.
- [7] R. Ferrisi *et al.*, *Journal of Medicinal Chemistry*, 2025, Epub ahead of print.

### Bitopic Ligands for Cannabinoid Receptors

The research activity related to the 'Best PhD Thesis Award 2024' of the Division of Pharmaceutical Chemistry of the Italian Chemical Society focuses on the development of the first bitopic ligands for the CB2 receptor, opening up possibilities for CB1 as well. This innovative strategy promises to improve the treatment of endocannabinoid-related diseases by offering more effective and selective drugs with fewer side effects.

# European Chemical Societies Publishing



## Chemistry Europe

- **16** chemical societies
- From **15** European countries
- Which co-own **20** scholarly journals
- Over **19** million downloads in 2022
- Over **120,000** articles published since 1995
- With **128** Chemistry Fellows and **8** Honorary Fellows recognized for excellence in chemistry

[www.chemistry-europe.org](http://www.chemistry-europe.org)

Analysis & Sensing

Analytical Science Advances 

Batteries & Supercaps

ChemBioChem

ChemCatChem

ChemElectroChem 

ChemistryEurope 

Chemistry - A European Journal

Chemistry - Methods 

ChemistryOpen 

ChemistrySelect

ChemMedChem

ChemPhotoChem

ChemPhysChem

ChemPlusChem

ChemSusChem

ChemSystemsChem

Electrochemical Science Advances 

European Journal of Inorganic Chemistry

European Journal of Organic Chemistry

 Open Access

Nicola Vecchini<sup>a</sup>, Michela Signoretto<sup>b</sup><http://dx.medra.org/10.17374/CI.2025.107.1.62><sup>a</sup>Centro Ricerche “Claudio Buonerba”

Versalis (Eni), Mantova

nicola.vecchini@versalis.eni.com

<sup>b</sup>Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi

Università Ca' Foscari di Venezia

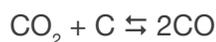
miky@unive.it

# CHAR DALLA PIROLISI DELLE MATERIE PLASTICHE

***Nel riciclo chimico delle plastiche miste un prodotto secondario che si ottiene è il “char”. Si tratta di un materiale solido, con forma fisica polverulenta/granulare, di composizione chimica variabile costituita da una componente carboniosa ed una inorganica. Nel presente articolo viene descritto un processo atto alla sua trasformazione in materia prima utilizzando anche anidride carbonica prodotta in cicli industriali.***

Il problema delle plastiche a fine vita è un argomento quanto mai attuale e ampiamente dibattuto in questi ultimi anni. La principale soluzione al problema è rappresentata dal riciclo. Il riciclo chimico, permette di rilavorare miscele plastiche a fine vita, evitandone lo smaltimento via termovalorizzazione o discarica. La pirolisi rappresenta una delle tecnologie di riciclo chimico [1] e consente di ottenere un olio che può essere co-alimentato alla virgin nafta negli impianti di cracking, ottenendo nuovamente materie prime da impiegarsi nella produzione di polimeri vergini e un solido denominato char; si tratta di un materiale la cui composizione può essere assai variabile e costituito principalmente da una componente carboniosa ed una inorganica. Si sta assistendo in Europa e negli Stati Uniti ad un sensibile incremento degli investimenti annunciati per il riciclo chimico [2]; Versalis, in collaborazione con il gruppo CATMAT dell'Università Ca' Foscari, ha cercato di individuare un processo che permettesse di recuperare la componente carboniosa del char, indipendentemente dalla variabilità compositiva di questo, unitamente alla CO<sub>2</sub> proveniente da cattura, in modo tale da reintrodurre nuovamente il carbonio nella filiera della produzione di prodotti chimici. La collaborazione è stata premiata con la Medaglia Levi 2024, della Divisione Chimica Industriale della SCI, e ha portato al deposito di una domanda di brevetto (WO2024/141843) [3]. Oggetto dello studio è stata la reazione di gassificazione del char mediante CO<sub>2</sub> al fine di ottenere CO da impiegarsi nella sintesi di prodotti chimici via

metanolo o attraverso il processo Fisher-Tropsch. Il processo oggetto del brevetto si basa sull'equilibrio di Boudouard:



La grande entalpia positiva (a 298 K  $\Delta H=172$  kJ/mol), la rende una reazione altamente endotermica, provocando lo spostamento dell'equilibrio a favore formazione di CO<sub>2</sub> e coke. A temperature elevate (tipicamente >700 °C) il contributo entropico ( $T\Delta S$ ) diventa sufficientemente grande da portare ad un'energia di Gibbs libera negativa ( $\Delta G$ ), rendendo la formazione di CO termodinamicamente favorevole [4]. Tuttavia, la velocità di reazione è tipicamente molto lenta e diventa significativa a temperature >900 °C. Trasferendo questo concetto dal coke al char da pirolisi, la domanda a cui dare una risposta era: è possibile sfruttare i metalli già presenti nel char e la caratteristica compositiva dello stesso per fare reagire il carbonio a temperature ben più basse dei 900 °C ottenendo CO da potersi utilizzare assieme all'idrogeno come gas di sintesi? Da questa domanda è quindi partita la nostra ricerca.

Sono stati studiati 4 campioni di chars: tre prodotti in laboratorio da pirolisi di miscele di plastiche a fine vita e un campione commerciale recuperato sul mercato. Per ogni campione sono state valutate struttura, morfologia, dimensione delle particelle, composizione elementare e contenuto di metalli; la composizione è quella riportata nelle Tab. 1 e 2. Il

A Michela Signoretto e Nicola Vecchini è stata assegnata la medaglia “Mario Giacomo Levi” 2024 dalla Divisione di Chimica Industriale della SCI.



ANALISI ELEMENTARE						
Char	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Ceneri (%)
V	53,0	2,6	0,8	0,2	9,4	34,0
K	35,8	1,8	0,7	0,4	2,4	57,7
O	65,4	2,2	0,9	0,3	4,2	27,0
N	52,4	3,7	2,6	0,4	6,4	34,5

Tab. 1 - Analisi elementare dei chars

CONTENUTO METALLI				
Metalli(mg/g)	V	K	O	N
Si	110	91	106	119
Ca	78	42	77	91
Ti	32	16	27	15
Al	15	6	11	12
Na	11	6	13	9
Mg	4	2	4	5
Fe	4	2	4	30
K	3	236	5	7
<i>Alkali index</i>	18	100	16	25

Tab. 2 - Contenuto metalli nei chars

campione V rappresenta il char ottenuto dalla pirolisi del plasmix tal quale. Il campione K rappresenta il char ottenuto dalla pirolisi del plasmix al quale è stato aggiunto del carbonato di potassio, il campione O rappresenta il char ottenuto dalla pirolisi del plasmix al quale è stato aggiunto un 20% in peso di PET (polietilentereftalato), mentre il campione N rappresenta un campione di char commerciale reperito sul mercato. I metalli alcalini, come Ca e K, fungono da catalizzatori per la gassificazione del carbone incrementando l'interazione con la CO<sub>2</sub> [5]. Una buona dispersione di questi siti attivi è importante per la reattività dei carboni in generale e del char. Il ruolo del K è principalmente quello di formare gruppi funzionali ossigenati sulla superficie del carbone, mentre il calcio permette di incrementare le proporzioni delle strutture aromatiche. L'ordine di attività dei metalli verso la reazione di gassificazione è: K>Na>Ca>Fe>Mg. Metalli, invece, come Si e Al, inibiscono la reazione anche perché reagiscono con i metalli alcalini, formando specie non reattive. Si fa quindi riferimento ad un parametro, detto indice al-

calino (*Alkali Index*), per valutare la reattività delle specie alcaline presenti e definito come:

$$\text{Alkali index} = \frac{\text{contenuto di ceneri (wt.\%)}}{x \left[ \frac{(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})}{(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)} \right]}$$

L'analisi elementare eseguita sui 4 chars ha identificato in prevalenza carbonio e ossigeno, oltre a quantità elevate di inorganici. I chars analizzati via MP-AES presentano un Alkali Index molto elevato, dovuto all'alto rapporto di metalli alcalini rispetto a Si, Ti e Al. Le misure di fisisorbimento di azoto evidenziano la struttura non-porosa dei chars. La microscopia SEM eseguita sul char V (Fig. 1) mostra una buona dispersione di C, O e Si, mentre alcuni elementi, come Ti, Ca e Cl, appaiono agglomerati, con formazione di composti. Tutti i

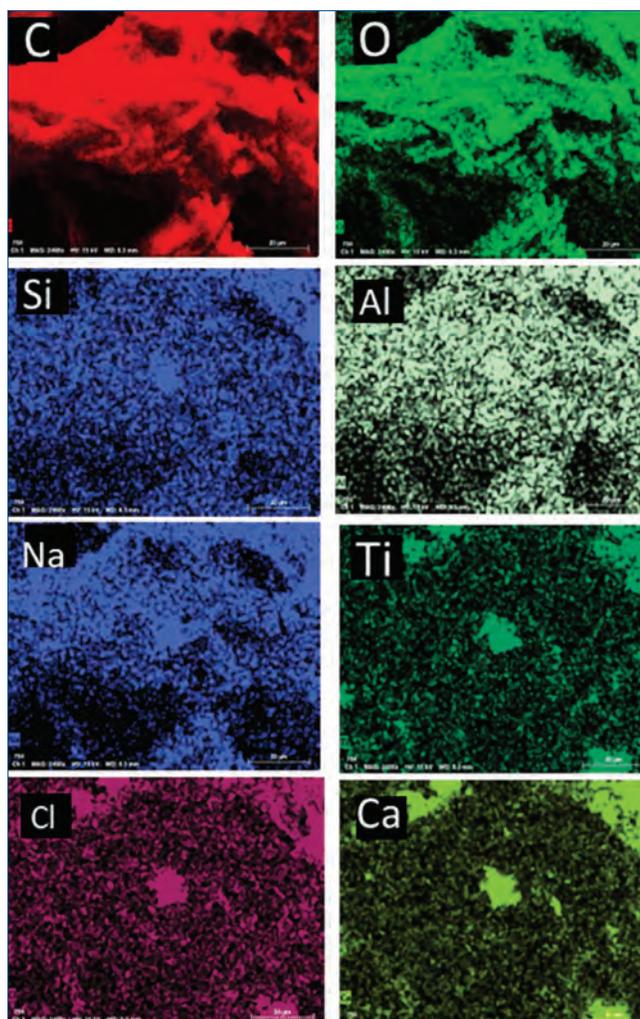


Fig. 1 - SEM-EDS char V

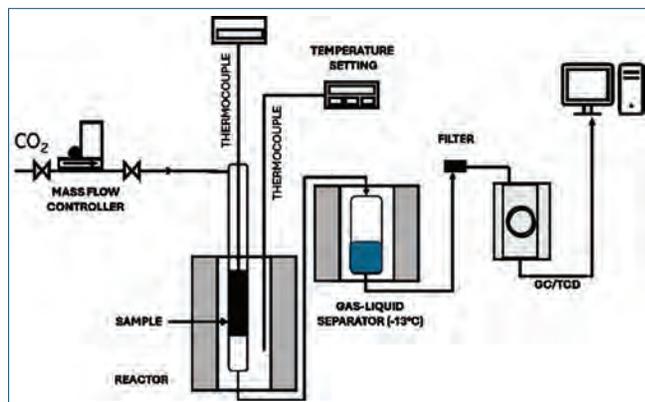


Fig. 2 - Rappresentazione schematica del sistema semi-batch usato nella reazione di gassificazione del char

Rif.	Char	Alimentazione (vol. %)	Q (mL/min)	T (°C)	Conv. (%)	CO %max (vol./vol.)
1	V	100 CO <sub>2</sub>	20	700	76	6
2	V	100 CO <sub>2</sub>	20	750	93	19
3	V	100 CO <sub>2</sub>	20	850	>99	26
4	V	100 CO <sub>2</sub>	40	750	85	16
5	V	100 CO <sub>2</sub>	10	750	>99	27
6	O	100 CO <sub>2</sub>	20	750	90	15
7	N	100 CO <sub>2</sub>	20	750	90	19
8	K	100 CO <sub>2</sub>	20	750	99	20
9	K	100 CO <sub>2</sub>	20	700	93	15
10	K	100 CO <sub>2</sub>	20	650	75	11
11	V	84 CO <sub>2</sub> 16 CO	20	750	90	32

Tab. 3 - Riepilogo dei risultati

campioni sono stati sottoposti ad uno screening preliminare delle condizioni di reazione mediante analisi termogravimetrica. Il char V è stato preso come riferimento ed i risultati ottenuti confrontati con quelli degli altri chars. La gassificazione è stata poi condotta in un reattore semi-batch (Fig. 2), studiando l'effetto della temperatura e della portata di CO<sub>2</sub> nella produzione di CO e i prodotti ottenuti analizzati in Micro GC/TCD. La temperatura è stata variata da 700 a 850 °C, con una portata di CO<sub>2</sub> dapprima costante (20 ml/min.) poi variata per valutare anche l'effetto di quest'ultima. I risultati sono riassunti in Tab. 3. Nella colonna relativa alla produzione del CO è riportato il valore massimo

raggiunto durante la reazione, in quanto la quantità di CO aumenta raggiungendo un punto massimo per poi decrescere a causa del consumo di C presente nel char. La temperatura (1-3) ha effetti positivi sia sulla conversione che sulla produzione di CO. A temperature inferiori a 900 °C si riesce già ad ottenere una conversione del carbonio del char superiore al 90%. Diminuendo il flusso (3-5) è stato possibile aumentare la % di CO nella miscela finale, che risulta >27%. A condizioni intermedie di temperatura per tutti i chars (2, 6-8) si sono raggiunte conversioni del carbonio del 90% o superiori. Come detto la reazione di Boudouard è di equilibrio e quindi l'ottenimento del CO è strettamente legato alle concentrazioni dei reagenti durante la reazione; è stata pertanto realizzata una simulazione di riciclo, alimentando il reattore con una miscela CO/CO<sub>2</sub> simile a quella in uscita dalla reazione composta dal 16% di CO in CO<sub>2</sub> e conducendo la reazione alle stesse condizioni (750 °C, 20mL/min., 240 minuti). I risultati hanno mostrato che si è ancora lontani dalle condizioni di equilibrio, ottenendo ancora una conversione del 90% del carbonio del char. Come anticipato il contenuto di metalli alcalini ha un effetto positivo sulla reazione di gassificazione del C con CO<sub>2</sub>. Il campione K di char è stato quindi sottoposto a gassificazione nelle stesse condizioni del campione di riferimento V. Il campione K, può essere quasi completamente gassificato a 750 °C raggiungendo una conversione del C del 99% mentre a 700 °C la conversione si mantiene ancora superiore al 90% (8-10). Per quanto riguarda la gassificazione dei campioni O ed N non si sono evidenziate particolari differenze sulla conversione in confronto con il campione di riferimento. Questo suggerisce che la reazione di Boudouard possa essere applicata positivamente, con una certa flessibilità, a char con differenti composizioni legate alla eterogeneità delle plastiche alimentate alla pirolisi. Questo studio presenta un approccio innovativo alla gassificazione di composti carboniosi, esplorando per la prima volta l'uso di carboni derivati dalla pirolisi di rifiuti plastici misti. Attraverso una serie di esperimenti termogravimetrici e semi-batch, è stato dimostrato che questi carboni derivati dalla plastica possono raggiungere tassi di conversione elevati reagendo con CO<sub>2</sub> a temperature



inferiori rispetto a quelle richieste per altri tipi di char come quelli derivati da carbone o biomassa. Temperature inferiori di gassificazione consentono l'impiego di soluzioni meno complesse nella progettazione degli impianti industriali con riduzione dei costi di investimento e minor impatto sul consumo energetico. I risultati sperimentali mostrano che a 750 °C, oltre il 90% del carbonio presente su tutti i campioni di char testati è stato convertito con successo attraverso la reazione Boudouard, con la generazione di monossido di carbonio come prodotto di reazione. Test comparativi tra diversi char hanno confermato che l'aggiunta di CaCO<sub>3</sub> ha avuto effetti catalitici sulla reazione di Boudouard. L'aggiunta di K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ha ulteriormente migliorato l'efficienza della gassificazione e ha facilitato una maggiore reattività a temperature ancora più basse, sottolineando le proprietà catalitiche del K. È possibile quindi recuperare sia il C presente nel char sia quello della CO<sub>2</sub> ottenendo CO da utilizzare come gas di sintesi. Il residuo che rimane dopo la gassificazione è costituito da ceneri contenenti ossidi metallici e carbonati di calcio e/o potassio; questi possono essere utilizzati o smaltiti come materiali inerti.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] N. Vecchini, *La Chimica e l'Industria Online*, 2022, **6**(5), 36.
- [2] <https://plasticseurope.org/sustainability/circularity/recycling/chemical-recycling/>
- [3] WO2024141843 <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails>
- [4] P. Lahijani *et al.*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **41**, 615.
- [5] D. Feng, Y. Zhao *et al.*, *Fuel*, 2018, **212**, 523.

#### Char from the Pyrolysis of Plastics

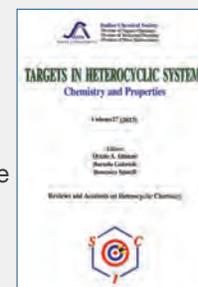
In the chemical recycling of mixed plastics, a secondary product obtained is "char". It is a solid material, with a powdery/granular physical form, of variable chemical composition consisting of a carbonaceous and an inorganic component. This article describes a process for its transformation into a raw material also using carbon dioxide produced in industrial cycles.

#### 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/th/s/vol\\_27\\_2023](https://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_27_2023)



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 € 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](http://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](mailto:segreteria@soc.chim.it)**



## CATALIZZATORI DI SINTESI E COMMERCIALI IN OTTICA DI SOSTENIBILITÀ

*L'attività legata alla Medaglia Gian Paolo Chiusoli assegnata dalla Divisione di Chimica Industriale e dal Gruppo Interdivisionale di Catalisi della Società Chimica Italiana ha riguardato la sintesi, la caratterizzazione e l'impiego di catalizzatori preparati ad-hoc in reazioni di interesse industriale e l'ottimizzazione di processi catalitici rivolti alla valorizzazione di biomasse, incluse quelle di scarto, ponendo sempre grande attenzione alla sostenibilità.*

L'attività di ricerca per la quale ho ricevuto la Medaglia Gian Paolo Chiusoli, in occasione del XXVIII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana (SCI 2024) che si è svolto a Milano lo scorso agosto, riguarda il lavoro di ricerca che ho svolto negli ultimi vent'anni nell'ambito della catalisi in ottica di sostenibilità. La Medaglia Chiusoli è un prestigioso riconoscimento, istituito dalla Società Chimica Italiana su iniziativa della Divisione di Chimica Industriale e del Gruppo Interdivisionale di Catalisi, che è attribuito a scienziati italiani di non oltre 45 anni di età, operanti in centri di ricerca, sia accademici che industriali, per i contributi di particolare rilievo scientifico, innovativo o applicativo nel settore della catalisi.

Dai primi anni di formazione ad oggi, i miei interessi di ricerca principali si sono focalizzati sulla catalisi applicata e sulla chimica sostenibile, indagando con particolare attenzione sia la sintesi, la caratterizzazione e l'applicazione di catalizzatori preparati *ad-hoc*, sia l'ottimizzazione dei processi catalitici, anche in presenza di sistemi commerciali, per la valorizzazione delle biomasse, comprese quelle di scarto, e/o dei prodotti chimici intermedi

derivati da esse, lavorando sempre in prospettiva di sostenibilità (<https://www.dcci.unipi.it/medaglia-chiusoli-antonetti.html>), come schematizzato in Fig. 1.

Riguardo alla preparazione di catalizzatori, negli anni ho studiato ed ottimizzato la sintesi, la caratterizzazione e le applicazioni di catalizzatori nanostrutturati metallici a base di Ru, Pd, Au, Cu e Ag, impiegando diverse tecniche sintetiche. In particolare, ho investigato la sintesi solvotermica in autoclave impiegando alcoli basso bollenti come l'etanolo come agenti riducenti/solventi [1], la sintesi con radiazione a microonde, capace di garantire elevata efficienza e risparmio energetico [2] e la "Seeded Growth Method"

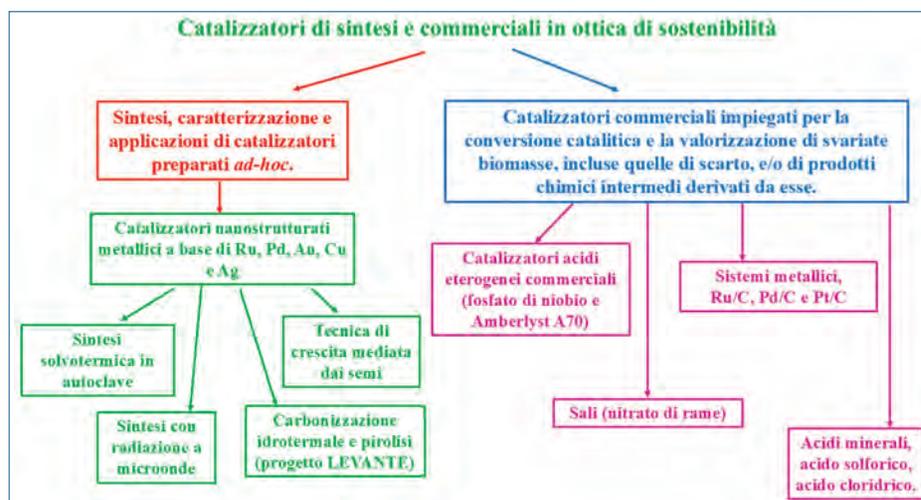


Fig. 1 - Ambiti di ricerca investigati: catalizzatori di sintesi e commerciali in ottica di sostenibilità

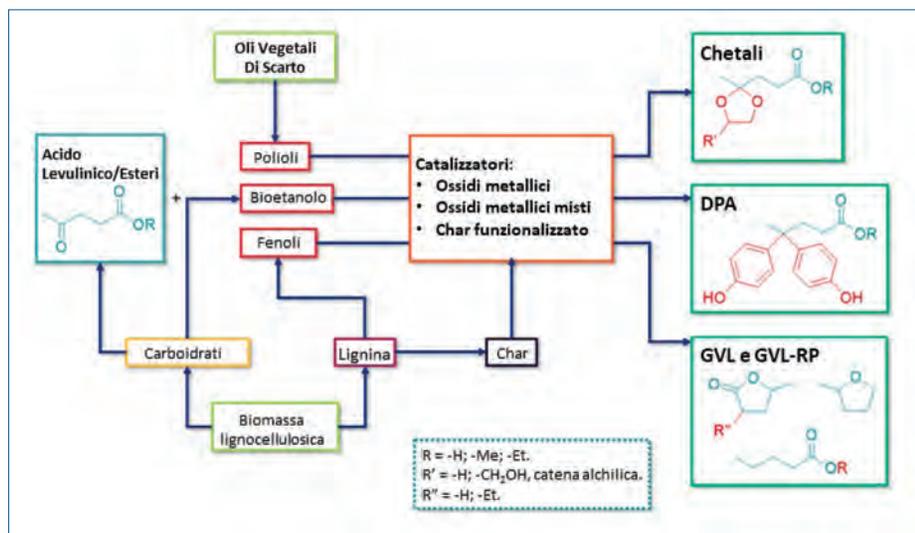


Fig. 2 - Schema dei processi studiati nel progetto LEVANTE

(tecnica di crescita mediata dai semi) che permette di sintetizzare nanoparticelle di forma e dimensione molto controllate [3]. Tutti i catalizzatori preparati *ad-hoc* sono stati studiati in diverse reazioni di interesse industriale, come l'idrogenazione selettiva del benzene a cicloesene, del fenolo a cicloesanone, del *p*-cloronitrobenzene a *p*-cloroanilina e dell'aldeide cinnamica ad idrocinnamaldeide, mostrando sempre prestazioni promettenti [1-5]. Tra i catalizzatori sintetizzati, sono molto interessanti i sistemi derivanti da biomassa preparati all'interno del progetto PRIN 2020 LEVANTE "LEvulinic acid Valorization through Advanced Novel Technologies (Valorizzazione dell'acido levulinico attraverso tecnologie innovative)", 2022-2025 (<https://prinlevante.dcci.unipi.it>) in cui ho ricoperto il ruolo di Principal Investigator. Il progetto LEVANTE si è focalizzato sullo sviluppo di nuovi processi catalitici volti alla valorizzazione dell'acido levulinico e dei suoi esteri verso tre classi di composti: i rispettivi chetali, l'acido difenolico, il  $\gamma$ -valerolattone e i successivi prodotti di riduzione (Fig. 2).

Il progetto è stato sviluppato in accordo con i principi della green chemistry, aprendo così la strada a tecnologie innovative per la completa valorizzazione di tale com-

posto. All'interno del Progetto LEVANTE, che ha visto coinvolte, oltre all'Università di Pisa, le Università di Napoli, di Bologna, di Salerno e l'Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche "Giulio Natta" del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Milano (CNR-SCITEC), il team dell'Università di Pisa ha studiato la sintesi di catalizzatori derivati da biomasse, promuovendo l'aspetto dell'economia circolare. In particolare, sono stati preparati hydrochars e pyrochars, i primi prodotti dalla carbonizzazione idrotermale di biomasse,

mentre i secondi dal trattamento di pirolisi effettuato sui precedenti hydrochars ottenuti [6]. Entrambi questi sistemi sono stati sintetizzati sia a partire da zuccheri modello (glucosio, xilosio) sia a partire da biomasse lignocellulosiche reali di scarto come i gusci di nocciola. I materiali preparati sono stati successivamente funzionalizzati allo scopo di modularne le proprietà acide attraverso la solfonazione. Gli hydrochars solfonati così sintetizzati sono stati testati nella sintesi dell'acido difenolico, sostituto green del bisfenolo A, il primo tradizionalmente preparato tramite reazione di condensazione fra l'acido levulinico e il fenolo in presenza di acidi minerali omogenei, che risultano poco selettivi verso il prodotto di interesse. In quest'ottica, nel Progetto LEVANTE l'unità di ricerca di Pisa ha studiato l'impiego degli hydrochars solfonati verso la produzione selettiva dell'a-



Fig. 3 - Valorizzazione sostenibile di biomasse a prodotti chimici

cido difenolico. A tale scopo sono state ottimizzate le condizioni di reazione ed impiegati fenoli sostituiti anche di origine naturale, incrementando la sostenibilità dell'intero processo, aspetto dimostrato anche dall'analisi del ciclo di vita (LCA) effettuata su scala di laboratorio. I promettenti risultati raggiunti sono in fase di pubblicazione.

Per quanto riguarda i catalizzatori commerciali, negli anni ho studiato il loro impiego per la conversione catalitica e la valorizzazione di un'ampia gamma di biomasse, comprese quelle di scarto, in condizioni di reazione sostenibili (Fig. 3).

Gli approcci studiati hanno coinvolto l'uso di sistemi acidi eterogenei, di sali, di acidi minerali e di catalizzatori metallici, ottenendo significative prestazioni catalitiche. In particolare, catalizzatori acidi eterogenei commerciali, come il fosfato di niobio e l'Amberlyst A70, e di sali commerciali, quali il nitrato di rame, sono stati studiati per la produzione del 5-idrossimetilfurfurale [7, 8], che è stato successivamente idrogenato a 2,5-bis(idrossimetil)furano e 2,5-bis(idrossimetil)tetraidrofurano in soluzione acquosa adottando sistemi metallici commerciali (Ru/C, Pd/C, Pt/C) [9]. Inoltre, acidi minerali commerciali, come l'acido solforico, sono stati impiegati per la reazione di alcolisi *one-pot* di molti residui cellulosici per ottenere *n*-butil levulinato, un eccellente additivo per motori diesel [10].

Infine, in tutta la mia attività di ricerca ho collaborato e continuo a collaborare con aziende grandi, medie e piccole in diversi progetti finanziati dalle stesse aziende, dalla Regione Toscana, dal PNRR, dal MUR e dalla Comunità Europea. Queste ricerche hanno portato anche al deposito di brevetti, fra i quali mi preme evidenziare quello con la ditta Polynt SpA inerente la sintesi innovativa in presenza di radiazione a microonde di un nuovo catalizzatore di ossido misto vanadio/fosforo per l'ossidazione selettiva del *n*-butano ad anidride maleica [11].

## Ringraziamenti

La mia attività di ricerca ha avuto ed ha come elemento chiave e costante la catalisi sostenibile, tematica fondamentale sia della Divisione di Chimica Industriale sia del Gruppo Interdivisionale di Catalisi della Società Chimica Italiana, che ringrazio con gratitudine per il riconoscimento assegnatomi.

Desidero ringraziare inoltre tutto il Gruppo di Ricerca GreenCat dell'Università di Pisa al quale appartengo (<https://greencat.dcci.unipi.it>), in particolare la Prof.ssa Anna Maria Raspolli Galletti.

Infine, tengo a ringraziare tutti i progetti finanziati in questi anni da aziende ed enti, in particolare il Progetto PRIN 2020 LEVANTE (Progetti di Ricerca di Rilevante Interesse Nazionale Bando 2020, 2020CZCJN7).

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A.M. Raspolli Galletti *et al.*, *Top. Catal.*, 2009, **52**, 1065.
- [2] C. Antonetti *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, 2012, **421-422**, 99.
- [3] G. Kyriakou *et al.*, *ChemCatChem*, 2010, **2**, 1444.
- [4] A.M. Raspolli Galletti *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, 2008, **350**, 46.
- [5] C. Antonetti *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.*, 2015, **496**, 40.
- [6] D. Licursi *et al.*, *Sustain. Chem. Pharm.*, 2023, **35**, 101216.
- [7] C. Antonetti *et al.*, *Appl. Catal. B Environ.* 2017, **206**, 364.
- [8] C. Antonetti *et al.*, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 6830.
- [9] S. Fulignati *et al.*, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2021, **100**, 390.e1.
- [10] A.M. Raspolli Galletti *et al.*, *Catalysts*, 2021, **11**, 1082.
- [11] A.M. Raspolli Galletti *et al.*, Brevetto ITMI20120529A1, 2012.

### **Ad-hoc synthesized and commercial catalysts in the perspective of sustainability**

The activity related to the Medal Gian Paolo Chi-usoli awarded by the Industrial Chemistry Division and by the Interdivisional Catalysis Group of the Italian Chemical Society focused on the synthesis, characterization and application of *ad-hoc* prepared catalysts in industrial relevant reactions, as well as the optimization of catalytic processes aimed at biomass valorization, including waste ones, in the perspective of sustainability.

# Vuoi essere sulla rivista che da più di 100 anni si occupa della Chimica in Italia?



## PIANO EDITORIALE 2025

NUMERO	TEMA PRINCIPALE	DISPONIBILE ONLINE
► n. 1/2025 gennaio/febbraio	La chimica nell'accumulo elettrochimico di energia: batterie e materiali critici	20 febbraio
► n. 2/2025 marzo/aprile	Intelligenza artificiale e chimica	22 aprile
► n. 3/2025 maggio/giugno	PFAS	20 giugno
► n. 4/2025 luglio/agosto	Anidride carbonica: risorsa o rischio?	5 settembre
► n. 5/2025 settembre/ottobre	Nuove sfide della chimica	24 ottobre
► n. 6/2025 novembre/dicembre	Chimica forense e nuove tecnologie	16 dicembre



## C'è SPAZIO anche per la tua Azienda!

Per proposte pubblicitarie personalizzate contattare [domenicacipriani@agicom.it](mailto:domenicacipriani@agicom.it)



## NUOVI APPROCCII CATALITICI IN SINTESI ORGANICA

**L'attività di ricerca per cui mi è stata conferita la "Medaglia Giacomo Ciamician 2024", dalla Divisione di Chimica Organica della Società Chimica Italiana, ha riguardato la progettazione e lo sviluppo di nuove trasformazioni organiche catalitiche atte ad affrontare problematiche irrisolte nella chimica di sintesi.**

L'attività di ricerca per la quale ho ricevuto la "Medaglia Giacomo Ciamician 2024" riguarda, principalmente, il lavoro svolto negli ultimi anni presso il Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche dell'Università degli Studi di Trieste nel "Carbon Nanotechnology Group" guidato dal prof. Maurizio Prato. In particolare, la mia attività di ricerca si articola sulle tre principali aree descritte di seguito.

### Carbon Dots come nano-organocatalizzatori

I carbon dots (CDs) sono nanoparticelle foto-attive a base di carbonio con dimensioni inferiori ai 10 nm. Strutturalmente, i CDs sono costituiti da nuclei di carbonio che possono essere circondati da gusci esterni caratterizzati dalla presenza di numerosi gruppi funzionali, tra i quali acidi carbossilici, alcoli e ammine. Tale è il contesto in cui, nell'ambito del "Carbon Nanotechnology Group", abbiamo lavorato a sintesi, caratterizzazione e modifica strutturale dei CDs, per il loro utilizzo come nano-catalizzatori in chimica organica [1]. Inizialmente, ci siamo focalizzati sull'utilizzo dei CDs come fotocatalizzatori per la funzionalizzazione radicalica di composti organici elet-

tron-ricchi [2]. Successivamente, sfruttando CDs con un'elevata densità di gruppi amminici superficiali, abbiamo sviluppato catalizzatori utili in aminocatalisi (Fig. 1) [3]. Questa attività ha richiesto la valutazione del numero, della natura chimica e della reattività dei gruppi amminici presenti sulla superficie di carbon dots (CDs-1) preparati da precursori ricchi in azoto come L-arginina e etilendiammina. Sulla base di evidenze sperimentali, ottenute tramite molteplici tecniche analitiche e spettroscopiche, è stato possibile fornire una descrizione accurata delle funzionalità amminiche superficiali con

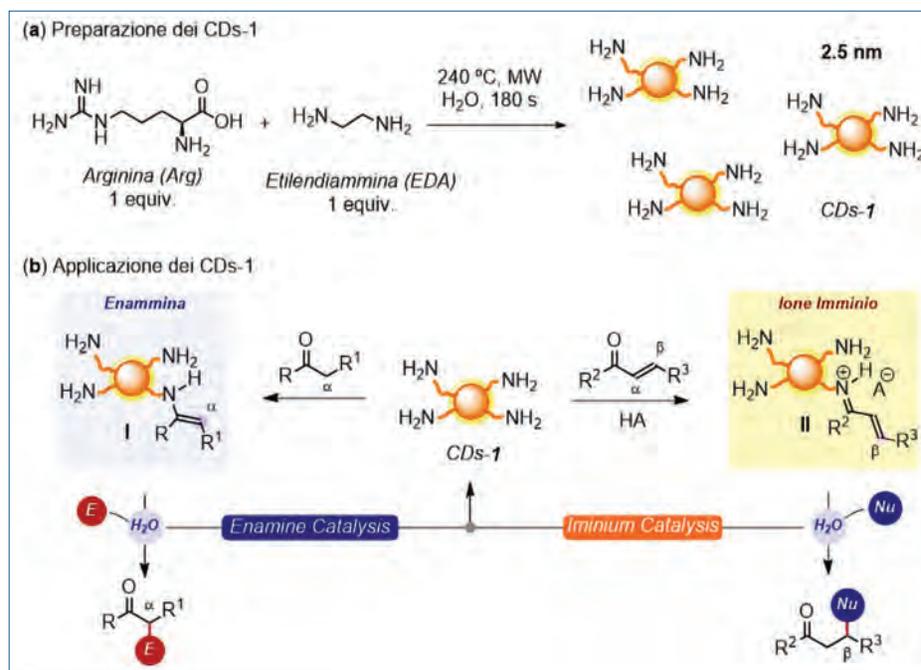


Fig. 1

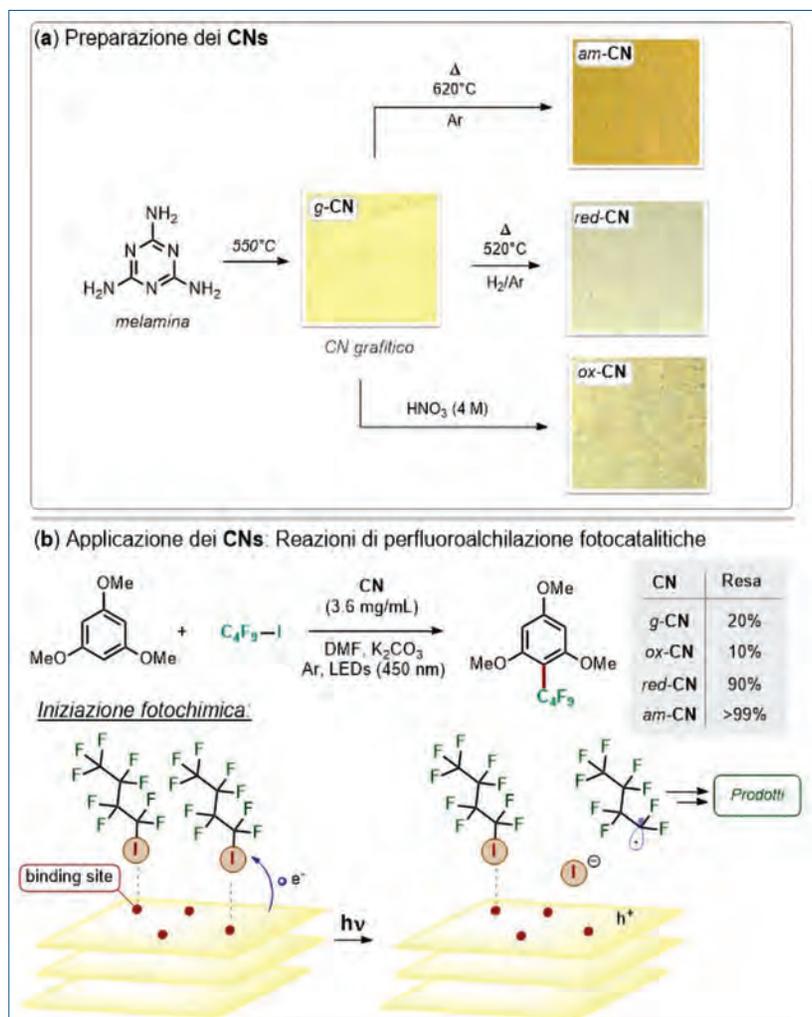


Fig. 2

un livello di dettaglio senza precedenti per questo tipo di nanoparticelle. Ciò ha consentito l'utilizzo dei CDs-1 come amminocatalizzatori per la preparazione, in acqua, di numerosi composti carbonilici di rilevanza sintetica. In aggiunta, l'impiego di CDs intrinsecamente chirali e otticamente attivi ci ha consentito di ottenere addotti aldolici con una buona resa e moderata stereoselettività, aprendo così le porte all'utilizzo di questi materiali in nano-catalisi enantioselettiva.

### Catalisi basata su materiali 2D

Negli ultimi anni, le eccezionali caratteristiche elettroniche di alcuni semiconduttori bidimensionali (2D) hanno proiettato questi materiali nel mondo della sintesi organica, dove possono funzionare come (foto)catalizzatori eterogenei per la prepa-

razione sostenibile di molecole organiche ad alto valore aggiunto. Inoltre, i materiali 2D privi di metalli sono di grande interesse per via del loro migliore rapporto efficacia-costi nonché della loro minore tossicità rispetto a molti catalizzatori inorganici molecolari o nanostrutturati [4]. In questo campo, la nostra attività di ricerca si è focalizzata sullo studio di composizione, struttura e morfologia di foto-catalizzatori a base di nitrato di carbonio (CN), ottenendo informazioni di fondamentale importanza nel definirne l'attività per specifiche trasformazioni organiche. I nostri studi hanno dimostrato che il CN è un materiale estremamente versatile, di cui si può facilmente modulare la reattività mediante semplici processi di modifica post-sintetica (Fig. 2). In tal maniera, è stato possibile ottenere efficienti piattaforme fotocatalitiche *ad hoc* per la funzionalizzazione di opportune molecole organiche [5, 6]. Questi studi hanno anche stimolato un'approfondita indagine sulla relazione struttura/attività di vari fotocatalizzatori a base di CN, il che costituirà il punto di partenza per future applicazioni di questo materiale [7-9].

### Foto-organocatalisi con composti aromatici

I composti aromatici e poliaromatici sono recentemente emersi come una promettente classe di fotocatalizzatori privi di metalli per la sintesi organica. Infatti, la grande varietà strutturale di questi composti, unita alla facile modulazione delle loro proprietà elettroniche, ha aperto nuove possibilità per la generazione di intermedi reattivi in condizioni operative blande. In particolare, ci siamo occupati dell'utilizzo di perileni bisimmidi come fotocatalizzatori, già attivi sulla scala delle ppm, per la funzionalizzazione radicalica di olefine con ioduri perfluoroalchilici [10]. Questa efficiente trasformazione fotocatalitica è stata successivamente implementata in condizioni di flusso e applicata alla produzione su larga scala di un intermedio farmaceutico chiave nella sintesi del Fulvestrant, un

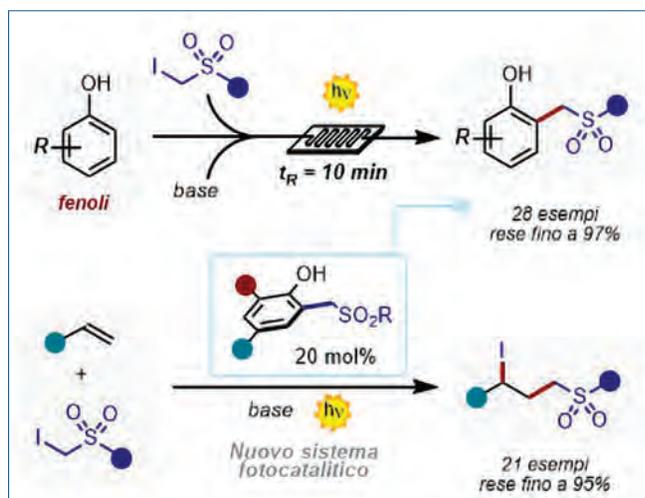


Fig. 3

importante agente antitumorale per il trattamento del carcinoma mammario [11]. Inoltre, abbiamo recentemente ideato un innovativo protocollo sintetico, che utilizza un semplice fenolo sostituito come fotocatalizzatore (Fig. 3), per l'ottenimento di rilevanti ioduri alchilici [12]. Quest'ultima reattività è stata ulteriormente espansa allo sviluppo di nuovi protocolli fotochimici per (i) l'alchilazione diretta di fenoli in condizioni di flusso (Fig. 3) [13], (ii) la produzione di 2,3-diidrobenzofurani sostituiti [14], e (iii) la funzionalizzazione radicalica di composti aromatici ed eteroaromatici [15]. In conclusione, la mia attività di ricerca ambisce allo sviluppo di nuovi sistemi (foto)catalitici e di nuove metodologie sintetiche da impiegare in svariati processi per la preparazione, in condizioni di reazione blande, di molecole organiche ad elevato valore aggiunto. Il ricorso a fotocatalizzatori o organocatalizzatori nanostrutturati si pone, inoltre, nel contesto di una chimica organica di sintesi più sostenibile e meno dipendente da risorse strategiche, come alcuni metalli di transizione, rispetto ad approcci sintetici tradizionali.

## Ringraziamenti

La natura multidisciplinare della mia attività di ricerca si colloca nell'ambito delle tematiche promosse dalla Divisione di Chimica Organica della Società Chimica Italiana, che ringrazio sentitamente per il riconoscimento assegnatomi. Vorrei anche ringraziare i miei mentori scientifici, ovvero i professori

Maurizio Prato, Paolo Melchiorre, Giorgio Bencivenni e Luca Bernardi, per tutto ciò che mi hanno insegnato e per il loro costante e inestimabile supporto.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] C. Rosso, G. Filippini, M. Prato, *ACS Catalysis*, 2020, **10**, 8090.
- [2] C. Rosso, G. Filippini, M. Prato, *Chem. Eur. J.*, 2019, **25**, 16032.
- [3] G. Filippini, F. Amato *et al.*, *Chem*, 2020, **6**, 3022.
- [4] C. Rosso, G. Filippini *et al.*, *ACS Nano*, 2021, **15**, 3621.
- [5] G. Filippini, F. Longobardo *et al.*, *Sci. Adv.*, 2020, **6**, eabc9923.
- [6] M. Marchi, E. Raciti *et al.*, *Adv. Sci.* 2023, **10**, 2303781.
- [7] E. Raciti, S.M. Gali *et al.*, *Chem. Sci.*, 2022, **13**, 9927.
- [8] A. Actis, M. Melchionna *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, e202210640.
- [9] A. Actis, M. Melchionna *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, e202313540.
- [10] C. Rosso, G. Filippini *et al.*, *ChemPhotoChem*, 2019, **3**, 193.
- [11] C. Rosso, J.D. Williams *et al.*, *Org. Lett.*, 2019, **21**, 5341.
- [12] C. Rosso, S. Cuadros *et al.*, *ACS Catalysis*, 2022, **12**, 4290.
- [13] S. Cuadros, C. Rosso *et al.*, *Org. Lett.*, 2022, **24**, 2961.
- [14] V. Corti, J. Dosso *et al.*, *J. Org. Chem.*, 2023, **88**, 6008.
- [15] G. Gentile, B. Bartolomei *et al.*, *Chem. Commun.*, 2024, **60**, 602.

## New Catalytic Approaches in Organic Synthesis

The research activity related to the “Giacomo Ciamician Medal 2024” of the Division of Organic Chemistry of Società Chimica Italiana mainly refers to the design and development of new catalytic organic transformations which address unsolved problems in synthetic chemistry.



## INNOVAZIONI IN CHIMICA PER LA VITA E L'AMBIENTE

*L'attività di ricerca riconosciuta con il "Premio per la Ricerca Scientifica Junior 2024 - Chimica organica per le scienze della vita", conferito dalla Società Chimica Italiana - Divisione di Chimica Organica, ha riguardato lo sviluppo di agenti chelanti polidentati per ioni metallici trivalenti. Questi composti presentano applicazioni di grande rilievo sia in ambito biomedico, per la diagnostica e la terapia, sia per lo sviluppo di sistemi catalitici innovativi.*

Sono onorato di aver ricevuto questo riconoscimento, che celebra anni di impegno nella progettazione di agenti chelanti polidentati per ioni metallici trivalenti, con impieghi scientifici che spaziano dalla diagnostica avanzata alla terapia, fino alla chimica di nuovi sistemi catalitici sostenibili.

### Una visione multidisciplinare: dai chelanti alla catalisi

Le ricerche del nostro gruppo si collocano in un contesto multidisciplinare che vede come protagoniste la chimica organica, la bioanalitica e la sostenibilità ambientale. Gli agenti chelanti polidentati da noi sviluppati sono progettati per legarsi selettivamente a metalli trivalenti, come il ferro e il gallio, offrendo soluzioni per la diagnostica avanzata, come l'imaging PET, la terapia, e.g. nella gestione delle disfunzioni legate all'accumulo di ferro mitocondriale e sviluppo di agenti antibatterici, e lo sviluppo di processi chimici e sostenibili basati sui catalizzatori [1-5].

### Innovazione in diagnostica e terapia

Tra i nostri contributi principali spiccano:

1) la sintesi di sonde molecolari per imaging PET basate su derivati del tris(3,4-idrossipiridinone) (THP). Questi chelanti, grazie alla loro capacità di complessare il gallio-68 in condizioni blande, aprono nuove prospettive per lo sviluppo e la realizzazione di kit diagnostici innovativi quali traccianti semplici ed efficienti per la diagnostica tumorale [6, 7]. L'integrazione della chimica dei derivati del THP con anticorpi monoclonali e peptidi specifici ha portato alla progettazione di sonde altamente personalizzate, mirate a bersagli molecolari unici come il recettore integrinico  $\alpha v \beta 6$ , la cui sovraespressione è

caratteristica di numerosi tumori epiteliali. Queste sonde offrono un notevole vantaggio diagnostico, consentendo di individuare precocemente le neoplasie e monitorarne la progressione con livelli di sensibilità e specificità finora ineguagliati [6];

- 2) lo sviluppo di sonde fluorescenti per quantificare i livelli di ferro labile nei mitocondri. Queste sonde non solo consentono di monitorare lo stato ossidativo cellulare, ma presentano anche un promettente potenziale terapeutico grazie alla loro capacità di rimuovere selettivamente il ferro in eccesso, prevenendo la formazione di specie reattive dell'ossigeno (ROS), riducendo i danni ossidativi correlati e offrendo nuove prospettive per il trattamento di condizioni patologiche legate allo stress ossidativo [1];
- 3) la progettazione e la realizzazione di sensori elettrochimici, basati sui derivati del THP, per la rilevazione del perossido di idrogeno ( $H_2O_2$ ), con una sensibilità straordinaria e limiti di rilevamento estremamente bassi (144 nM) utili in contesti clinici ed ambientali. Il loro impiego su matrici biologiche, come il siero fetale bovino, ne ha evidenziato l'importanza nel monitoraggio dello stress ossidativo e nell'analisi di biomarcatori fondamentali [5].

### Contributo alla sostenibilità ambientale

Nel panorama della chimica sostenibile, le ricerche dedicate allo sviluppo di catalizzatori basati su materiali di origine naturale rappresentano un importante punto di svolta. Un esempio emblematico di approccio innovativo è rappresentato dai catalizzatori ottenuti combinando acido kojico e nanotubi di halloysite (HNT) (Fig. 1). Questo materiale ibrido (HNT-K), oltre ad agevolare la fissazione della  $CO_2$  in condizioni blande, permette anche la conversione fotocatalitica

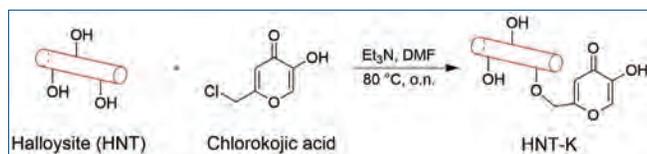


Fig. 1 - Schema di reazione per la sintesi del materiale HNT-K [4]

in metano, raggiungendo tassi di conversione notevoli [4]. Uno degli aspetti più affascinanti di questa ricerca risiede nella possibilità di integrare la fissazione della CO<sub>2</sub> con la produzione di metano utilizzando irradiazione solare simulata. Questa strategia offre il duplice vantaggio di ridurre le emissioni di gas serra e convertire la CO<sub>2</sub> in prodotti a valore aggiunto, contribuendo così a un ciclo del carbonio più sostenibile. Un ulteriore risultato è rappresentato dallo sviluppo del materiale basato su acido alginico (AA) ed acido kojico (Fig. 2). Questo composto (AK) si distingue per l'elevata capacità di cattura della CO<sub>2</sub>, associata a significative proprietà antibatteriche contro batteri Gram-positivi e Gram-negativi, senza manifestare alcuna citotossicità verso cellule umane. Queste caratteristiche lo rendono un candidato promettente per applicazioni nei settori biomedico e ambientale [2].

### Biomateriali per applicazioni antimicrobiche

Le ricerche sui materiali a doppia funzionalizzazione a base di acido alginico hanno mostrato una notevole capacità di inibire ceppi batterici resistenti, quali *Enterococcus faecalis* e *Acinetobacter baumannii*. Inoltre, abbiamo dimostrato come la combinazione dei materiali da noi sviluppati con liquidi ionici e agenti chelanti incrementi significativamente l'attività antimicrobica, offrendo soluzioni alternative e innovative per combattere le infezioni nosocomiali [8].

Un altro ambito di grande rilievo riguarda lo sviluppo di biomateriali supramolecolari caratterizzati da proprietà duali, come la capacità di chelare il ferro e rilasciare farmaci in modo controllato. Ad esempio, materiali a base di maltolo e criogeli di β-ciclodestrine hanno mostrato un'efficace ritenzione del ferro e un rilascio mirato di antibiotici, quali la lomefloxacina [3]. Un'altra applicazione promettente è rappresentata dai nanotubi di halloysite funzionalizzati, progettati per il rilascio controllato di farmaci [9].

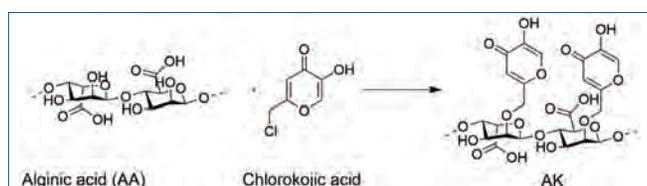


Fig. 2 - Schema di reazione per la sintesi del materiale AK [2]

### Prospettive future

Questo riconoscimento rappresenta per me un forte stimolo a proseguire il mio impegno nella progettazione di strumenti diagnostici e terapeutici innovativi, oltre che nello sviluppo di soluzioni sostenibili per fronteggiare le grandi sfide globali. Le applicazioni dei materiali e delle metodologie da noi ideati spaziano dalla chimica analitica all'industria farmaceutica, fino agli ambiti della sostenibilità ambientale. Desidero esprimere la mia più profonda gratitudine ai mentori, ai collaboratori e alle istituzioni che hanno sostenuto e reso possibile questo percorso. Con un focus sempre maggiore sulla sostenibilità e la salute globale, credo fermamente che l'integrazione di competenze multidisciplinari sia la chiave per affrontare con successo le sfide del futuro.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Cilibrizzi, C. Pourzand *et al.*, *BioMetals*, 2023, **36**, 321.
- [2] V. Patamia, E. Saccullo *et al.*, *Int. J. Biol. Macromol.*, 2024, **277**, 134514.
- [3] C. Zagni, V. Patamia *et al.*, *Materials Advances*, 2024, **5**, 3675.
- [4] E. Saccullo, V. Patamia *et al.*, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2024, **85**, 102865.
- [5] M. Failla, A. Ferlazzo *et al.*, *Bioorg. Chem.*, 2024, **152**, 107721.
- [6] G. Floresta, S. Memdouh *et al.*, *Dalton Trans.*, 2022, **51**, 12796.
- [7] G. Floresta, G.P. Keeling *et al.*, *Biomedicines*, 2024, **9**, 367.
- [8] V. Patamia, E. Saccullo *et al.*, *ACS Applied Bio Materials*, 2024, **7**, 6932.
- [9] V. Patamia, C. Zagni *et al.*, *Nanomaterials*, 2023, **13**, 2036.

### Innovations in Chemistry for Life and the Environment

The research activity recognized with the "Junior Scientific Research Award 2024 - Organic Chemistry for Life Sciences", awarded by the Italian Chemical Society - Organic Chemistry Division, focused on developing polydentate chelating agents for trivalent metal ions. These compounds hold significant potential for applications in the biomedical field, particularly in diagnostics and therapy, as well as in the design of innovative catalytic systems.



## GESTIONE IN SICUREZZA DI AZIDI

***L'attività legata al Premio Junior alla Ricerca 2024 per la "Chimica organica per lo sviluppo di processi e prodotti nell'industria", conferita dalla Divisione di Chimica Organica della SCI, ha riguardato la gestione in sicurezza di reattivi e intermedi di sintesi contenenti azidi, con focus sull'industria farmaceutica. Sulla base dell'esperienza pluridecennale di Dipharma, abbiamo redatto e proponiamo qui un breve vademecum su questa tematica.***

Le azidi rivestono un ruolo chiave nella sintesi organica, poiché danno accesso a un ampio numero di gruppi funzionali, come ammine, triazoli, tetrazoli, isocianati ecc. A loro volta, questi sono di primaria importanza in ambito farmaceutico, ritrovandosi nelle strutture di svariati principi attivi. Nonostante la loro rilevanza, l'utilizzo di azidi presenta tuttavia una serie di rischi legati alla sicurezza. Che si tratti di reagenti o di gruppi funzionali presenti negli intermedi di sintesi, le azidi sono, infatti, spes-

so associate a problemi di esplosività e tossicità. Nonostante questi rischi, tali sostanze vengono spesso manipolate senza sufficienti precauzioni o cognizione di causa, specialmente su piccola e media scala. In Dipharma, abbiamo un'esperienza pluridecennale legata all'utilizzo di materiali esplosivi, tra cui le azidi, recentemente sistematizzata in un documento interno a scopo formativo. Sulla base di tale esperienza, vogliamo qui riportare una serie di indicazioni pratiche per la



Fig. 1 - Strumentazione Biazzi per la sintesi in flusso di nitroglicerina, ad alto potere esplosivo

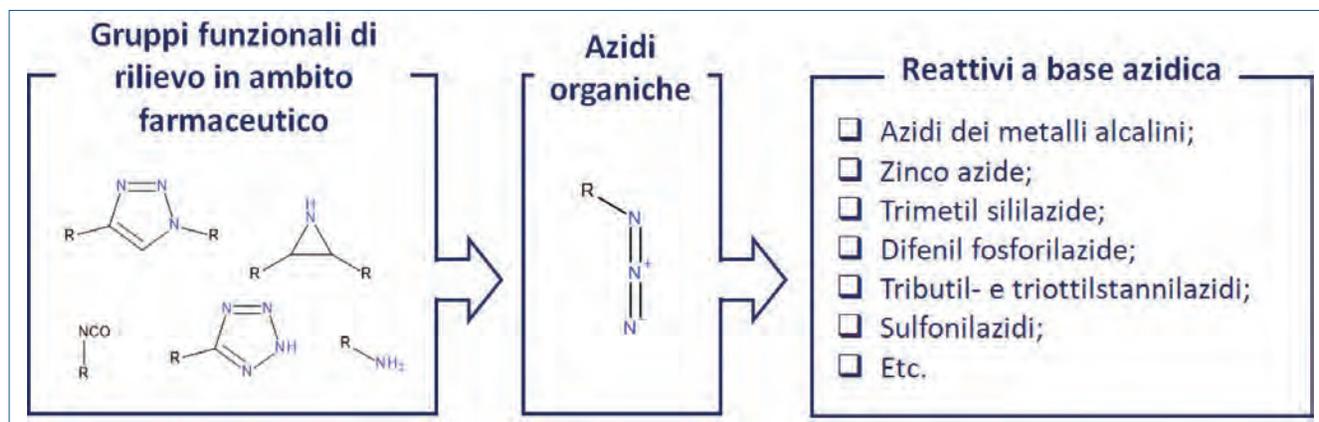


Fig. 2 - Rilevanza sintetica della funzionalità azidica nella sintesi di composti di interesse farmaceutico

gestione sicura dell'esplosività di tali composti. In tale ottica, la sostanza più pericolosa è l'acido azotidrico, che si può formare per contatto di qualsiasi azide con una fonte di protoni. Già in forma gassosa, la sua generazione è estremamente pericolosa: esso, infatti, può esplodere anche in atmosfera inerte, se presente in concentrazioni al di sopra di una bassa soglia critica (10% in volume). Il rischio più grande è, tuttavia, legato al suo accumulo in forma liquida, ancora più esplosiva. Visto il basso punto di ebollizione (36 °C), tale evenienza è lungi dall'essere irrealistica: l'acido azotidrico può, infatti, evaporare dalla miscela di reazione, per poi condensare nelle parti fredde delle apparecchiature.

È, quindi, fondamentale *in primis* evitare il contatto di una qualsiasi azide con delle fonti di acidità e, nel caso in cui il processo richieda l'utilizzo sequenziale delle due sostanze, distruggerne o rimuoverne una prima di introdurre l'altra, monitorando l'operazione. Pur procedendo in questo modo, non è comunque possibile escludere a priori la formazione di una certa quantità di acido azotidrico, per decomposizione delle azidi organiche utilizzate o a causa della presenza di tracce d'acqua nell'apparecchiatura. È, quindi, necessario operare sempre in leggero flusso di gas inerte, per convogliare i vapori verso uno scrubber basico a valle del sistema. Questo permette di evitare l'accumulo di acido azotidrico e di generare atmosfere potenzialmente esplosive. Al fine di operare in sicurezza, questa precauzione qualitativa deve essere corroborata dalla valutazione sperimentale di quanto acido azotidrico viene liberato durante le varie fasi del processo e con quale cinetica. Questo permette, tramite opportuni calcoli, di capire se

la quantità prodotta è tale da poter essere rimossa in maniera sufficientemente veloce dal flusso di gas, o se si possano invece generare delle atmosfere potenzialmente esplosive.

Oltre all'acido azotidrico, una classe di sostanze estremamente pericolose per la loro esplosività, e quindi da tenere sotto controllo, è quella delle azidi dei metalli di transizione, a causa della loro alta sensibilità a stimoli termici o meccanici. Sebbene non le si manipoli mai volontariamente, la loro formazione può essere dettata dal semplice contatto tra una superficie metallica e degli ioni azoturo. Per questo motivo, che si tratti di *equipment* di laboratorio o di produzione, bisogna evitare di utilizzare materiale metallico, verificando che non ve ne siano delle superfici accidentalmente esposte. Da questo punto di vista, la parte aerea dei reattori e la componentistica associata deve essere oggetto di rigoroso scrutinio. Come per il contatto tra azidi e fonti di acido, se in fasi successive del processo è necessario utilizzare sia delle azidi che dei metalli di transizione, è necessario rimuovere il primo componente prima di aggiungere l'altro, introducendo dei controlli *ad hoc*. Abbiamo, infine, l'ampia classe delle azidi organiche, la cui esplosività è generalmente legata alla formazione di acido azotidrico per reazione con acidi o di azoto gassoso per decomposizione. Sebbene sia difficile stabilire delle regole generali, si può dire che l'esplosività tende ad aumentare con il diminuire del peso molecolare. A riprova di questa regola empirica, una classe di composti organici estremamente esplosiva è quella dei poliazidometani. Questi si possono formare per reazione di solventi alogenati, quali il diclorometano, con degli ioni azoturo. Sono

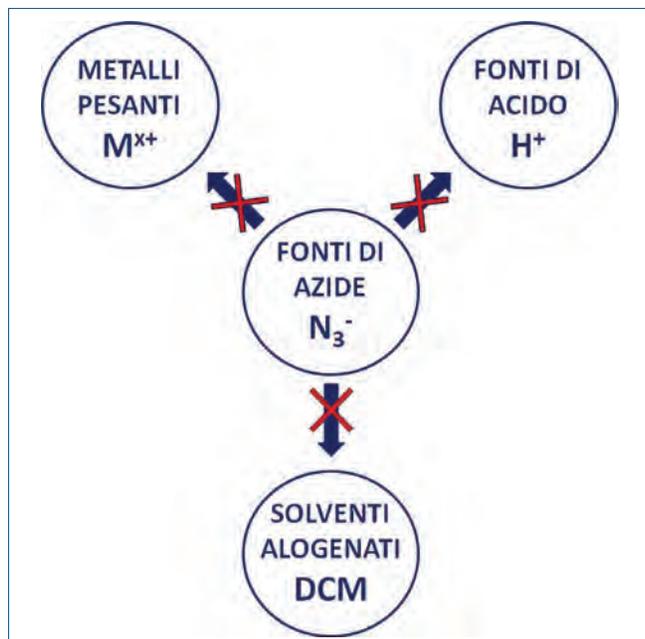


Fig. 3 - Schema riassuntivo delle incompatibilità più rilevanti inerenti alle azidi (acidi, metalli pesanti, solventi alogenati)

numerosi gli incidenti di laboratorio riportati in letteratura legati alla combinazione delle due sostanze, molto spesso scatenati dalla concentrazione al rotavapor di soluzioni di azidi in diclorometano: questa operazione favorisce la formazione dei suddetti poliazidometani e il loro accumulo, con i rischi di esplosione correlati. Alla luce di queste considerazioni, è quindi necessario evitare questo tipo di interazione e, nel caso in cui non fosse possibile eliminarle *in toto*, almeno evitare le operazioni di concentrazione. Al di là della classificazione proposta, molte delle sostanze contenenti azidi sono sensibili agli stress meccanici e termici. Per questo motivo, quando si manipolano delle azidi bisogna limitare il rischio di frizione o impatto e il riscaldamento in spazi confinati. Comportamenti da evitare sono la generazione di miscele di reazione con materiale fuori fase, l'utilizzo di ancorette magnetiche o altre fonti di frizione, così come la scorretta conservazione e manipolazione dei materiali, in ambienti che possano metterli a rischio di impatto o riscaldamento accidentale. Chiaramente, la sensibilità dei composti azidici a questo tipo di stimoli è variabile e non sempre nota, soprattutto nel caso in cui si sintetizzano dei nuovi derivati. Per questo motivo, è opportuno effettuare dei test di sensibilità di queste sostanze a tale tipologia di stimoli (BAM fallhammer test, BAM friction test, Ko-

enen test), in modo da valutare nel dettaglio i rischi della messa in impianto di un dato processo.

Un ultimo punto critico è legato alla gestione dei residui di azidi, che rimangono nella miscela di reazione dopo la fase di conversione oppure nei reflui di processo. Solo una distruzione efficace di questi può garantire di operare in sicurezza nella parte di *work-up* o di smaltimento successiva alla lavorazione. I metodi per distruggere le azidi sono vari e sfruttano le loro diverse tipologie di reattività. Il metodo di più agile implementazione è sicuramente la reazione con acido nitroso, che converte le azidi in azoto gassoso, facilmente eliminabile. Questo metodo non è tuttavia sempre sfruttabile in ambito farmaceutico, poiché l'acido nitroso può portare alla formazione di nitrosammine altamente tossiche. La sua implementazione si limita quindi ai casi in cui il principio attivo di interesse non presenti dei gruppi funzionali che possano reagire in tal modo. Altre due tipologie di reazione sfruttabili per la distruzione delle azidi sono la reazione di Staudinger, che le converte nelle ammine primarie corrispondenti, o la formazione di tetrazoli, per reazione con un nitrile sacrificale. Entrambe queste metodologie di *quench* producono dei sottoprodotti sicuramente più difficili da rimuovere dei gas generati con l'acido nitroso, che devono quindi essere oggetto di attento studio in fase di sviluppo del processo.

In conclusione, l'utilizzo di azidi in ambito sintetico dà accesso a un ampio numero di motivi strutturali di interesse nell'ambito farmaceutico. Questo deve essere però guidato da una conoscenza approfondita dei rischi correlati, al fine di mettere in campo le dovute precauzioni e garantire di operare in sicurezza.

#### Safe Handling of Azide Compounds

The activities linked to the 2024 Junior Research prize for "Organic chemistry for the development of industrial processes and products" mainly relate to the safe handling of reagents and synthetic intermediates containing azide moieties in the pharmaceutical industry. Based on the decades-long experience of Dipharma, we have compiled a brief vademecum on this theme, which is proposed herein.



## CHIMICA POLARITONICA: MANIPOLARE LA MATERIA USANDO I FOTONI

*In chimica polaritonica, la luce, o meglio i suoi fotoni, vengono utilizzati come nuovi strumenti non intrusivi per modificare le proprietà delle molecole e dei materiali. Reazioni chimiche che in condizioni normali avvengono con una certa velocità possono essere velocizzate, inibite o dirette verso prodotti specifici se fatte avvenire all'interno di dispositivi ottici opportunamente progettati. Questo settore, ancora in piena evoluzione, si propone come una tecnica innovativa per la manipolazione della materia senza ricorrere a modificazioni chimiche del sistema.*

La chimica polaritonica [1] si sta imponendo negli ultimi anni come una nuova strategia per manipolare le proprietà di molecole e materiali utilizzando campi elettromagnetici. I dispositivi ottici più utilizzati in chimica polaritonica sono le cavità ottiche (Fig. 1a). Una cavità ottica è composta da specchi altamente riflettenti posti ad una distanza proporzionale alla lunghezza d'onda del campo elettromagnetico confinato all'interno del dispositivo. All'interno della cavità ottica, gli stati (elettronici, vibrazionali etc.) di una molecola o di un materiale, interagiscono fortemente con i fotoni (Fig. 1b) creando nuovi stati ibridi che hanno parziale carattere di materia e parziale carattere di luce. Questi stati prendono il nome di polaritoni. Al variare della com-

ponente fotonica, i polaritoni possono assumere delle proprietà molto diverse da quelle degli stati puri della materia. Esse dipendono, dunque, dalla frequenza del campo elettromagnetico e dal materiale utilizzato e quindi possono essere facilmente controllate dall'esterno.

### Gli esperimenti di Ebbesen

Lo studio dell'interazione forte luce-materia è iniziato negli anni Sessanta e Settanta del Novecento grazie alle significative scoperte fatte nel settore dell'ottica quantistica.

Tuttavia la chimica polaritonica ha cominciato a svilupparsi dal 2012 quando il gruppo del prof. Ebbesen dell'Università di Strasburgo ha dimostrato che il per-

corso di certe reazioni chimiche poteva essere modificato se fatte avvenire all'interno di cavità ottiche. Tali risultati possono essere ottenuti, in particolare fissando il campo della cavità in risonanza con una specifica eccitazione vibrazionale del reagente (Fig. 2a). Con questo tipo di esperimenti si è riusciti ad inibire [3], catalizzare [4] o rendere certe reazioni selettive verso prodotti specifici [5].

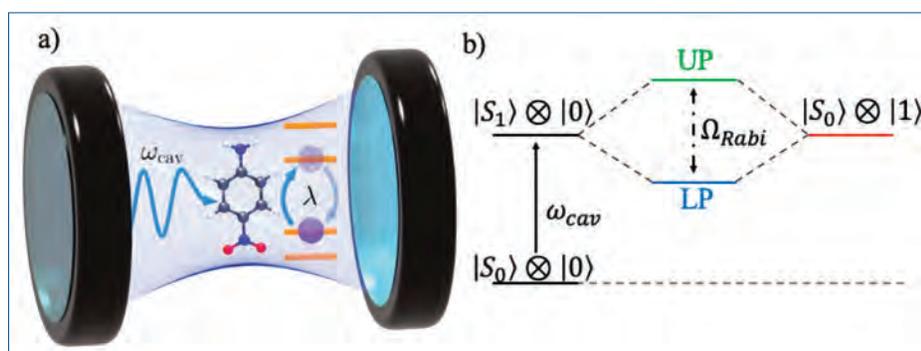


Fig. 1 - a) Schema di una molecola in una cavità ottica [2]; b) schema degli stati molecolari accoppiati con quelli del campo elettromagnetico,  $\omega_{cav}$  indica la frequenza del campo mentre  $\Omega_{Rabi}$  indica la separazione energetica (Rabi splitting) generata dall'accoppiamento con il campo. UP e LP indicano rispettivamente il polaritone superiore e inferiore

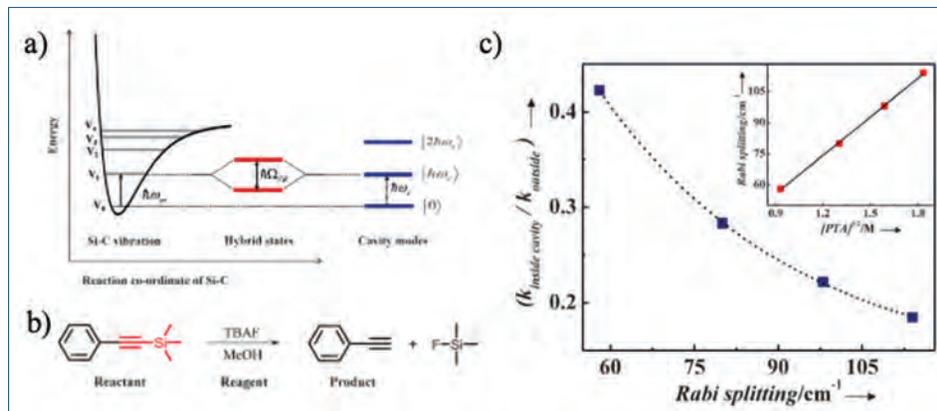


Fig. 2 - Effetto del campo della cavità sulla reattività della reazione rappresentata nel pannello b). a) Schema di accoppiamento dei livelli vibrazionali del reagente con gli stati del campo, c) diminuzione della costante di velocità della reazione dovuta al campo [3]

Nonostante questi studi abbiano avviato un nuovo settore, i fondamenti fisici e chimici alla base di questi esperimenti sono ancora ignoti.

### La teoria come strumento di indagine

In questo contesto si inseriscono gli studi teorici eseguiti dal mio gruppo di ricerca e da quello di alcuni dei miei collaboratori. La missione, in questo caso, è quella di sviluppare nuove metodologie teoriche per studiare sistemi molecolari accoppiati fortemente con il campo quantizzato. Tali metodologie, non disponibili al momento nei comuni codici di chimica computazionale, devono essere sviluppate ed implementate in codici di chimica quantistica e successivamente utilizzate per simulare sistemi reali. Questi studi rappresentano una visione alternativa al problema, fornendo dettagli

microscopici sugli effetti indotti dal campo che gli esperimenti non sempre riescono ad evidenziare.

Tuttavia, anche dal punto di vista teorico, sviluppare metodi che riescano a descrivere a pieno la fisica del problema non è banale. Infatti, in questo caso è cruciale trattare sia la materia che la luce a livello quantistico ricorrendo ad approcci basati sulla elettrodinamica quantistica (QED). Questo inevitabilmente complica la simulazione sia dal

punto di vista teorico che dell'efficienza limitando il calcolo a sistemi di dimensioni più ridotte.

### Simulazione della reattività in cavità

Se si vuole simulare la reattività chimica del sistema in cavità è necessario affrontare ulteriori complicazioni. In questo caso, infatti, anche la dinamica dei nuclei deve essere trattata in maniera esplicita.

Recentemente in [6] una metodologia approssimata a livello di campo medio è stata utilizzata per simulare la reazione investigata da Ebbesen in Fig. 2b.

In questo caso la dinamica dei nuclei è stata accoppiata a quella degli elettroni e dei fotoni per tener conto dell'effetto del campo sulla reattività del sistema. Da questo studio si è visto che (vedi Fig. 3a) se la reazione viene simulata in cavità ottica in risonanza con il modo di stretching del legame Si-C del reagente, il sistema produce l'intermedio ma non riesce a formare i prodotti. Questi dati riproducono chiaramente l'inibizione della reattività osservata da Ebbesen [3].

Questo studio microscopico ha permesso di attribuire l'inibizione della reazione (Fig. 3b) all'accoppiamento delle vibrazioni indotto dal campo. Questo contribuisce a dissipare l'energia contenuta nel

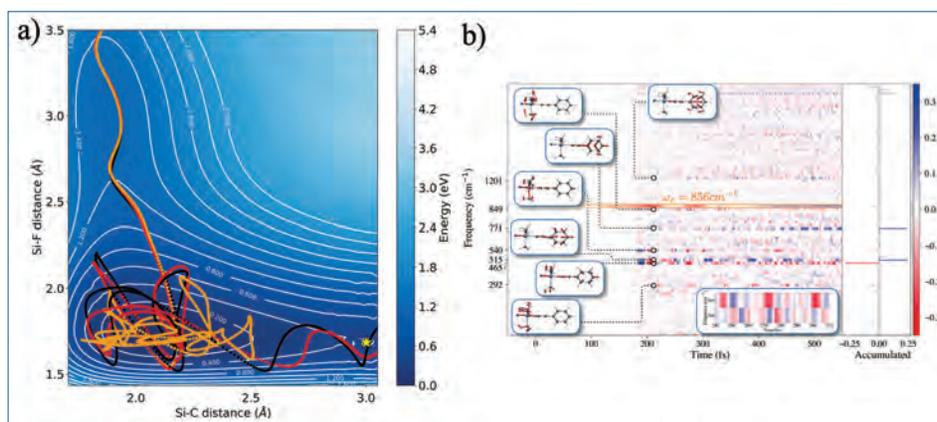


Fig. 3 - a) Dinamiche della reazione in Fig. 2b simulate fuori (nero) e dentro la cavità ottica in risonanza (arancione) e fuori risonanza (rosso) con lo stretching del legame Si-C del reagente; b) occupazione dei modi normali durante la dinamica della reazione in Fig. 2b dentro la cavità (blu) confrontato con il caso fuori cavità (rosso) [6]

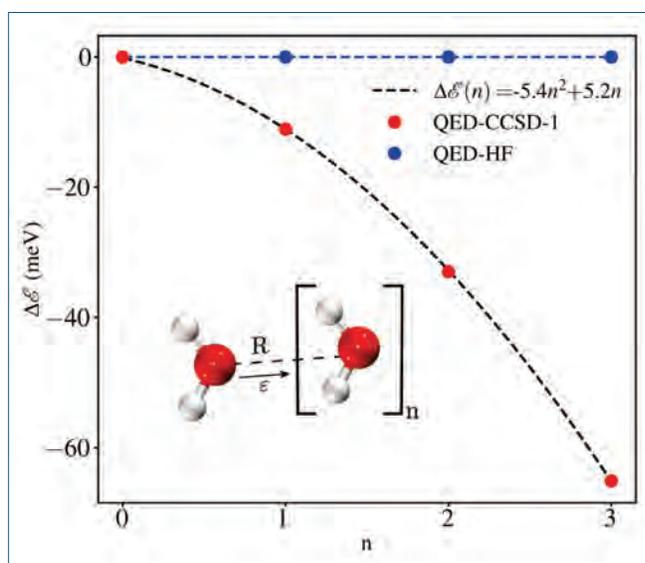


Fig. 4 - Effetti collettivi e correlazione [7]

legame Si-C su altre zone della molecola sfavorendo così la dissociazione.

### Limiti attuali dei metodi *ab-initio*

Seppur i risultati ottenuti in [6] siano alquanto promettenti, non riescono comunque a fornire una spiegazione esaustiva agli esperimenti dato che al momento è possibile simulare solo uno o comunque pochi eventi reattivi. Nell'esperimento, invece, un numero macroscopico di molecole viene accoppiato dal campo elettromagnetico. L'inclusione di questi effetti collettivi indotti dal campo è uno dei problemi più pressanti che i teorici nel settore stanno cercando di affrontare. È importante evidenziare in questo contesto che i metodi approssimati a livello di campo medio non sono capaci di trattare questo tipo di interazione ed effetti di correlazione puntuali tra le particelle devono essere inclusi esplicitamente (vedi Fig. 4). A questo fine, recentemente, diversi metodi di Chimica Quantistica sono stati estesi alla QED per includere la correlazione tra le particelle [2].

### Conclusioni

La chimica polaritonica si è proposta come nuova strategia per manipolare le proprietà della materia in maniera non intrusiva. Anche se molto promettente, i suoi principi devono ancora essere compresi al fine di renderla utilizzabile come strumento

di controllo per le proprietà elettroniche ma anche magnetiche di molecole e materiali.

### Ringraziamenti

Questo lavoro è stato finanziato dal Progetto ERC-StG-2021 QED-Spin (GA: 101040197) dello European Research Council (ERC).

L'autore ringrazia la Società Chimica Italiana e, in particolare, il Presidente e tutto il Direttivo della Divisione di Chimica Teorica e Computazionale per il Premio Carla Roetti conferitogli nel 2024. Si ringrazia il prof. Filippo De Angelis per la candidatura. L'autore ringrazia, inoltre, i proff. Henrik Koch e Angel Rubio per le proficue collaborazioni, oltre tutti i membri del gruppo di Chimica Teorica Polaritonica dell'Università degli Studi di Perugia.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Ruggenthaler *et al.*, *Nat. Rev. Chem.*, 2018, **2**, 0118, DOI: [10.1038/s41570-018-0118](https://doi.org/10.1038/s41570-018-0118)
- [2] T.S. Haugland *et al.*, *Phys. Rev. X*, 2020, **10**, 041043, DOI: [10.1103/PhysRevX.10.041043](https://doi.org/10.1103/PhysRevX.10.041043)
- [3] A. Thomas *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 11462, DOI: [10.1002/anie.201605504](https://doi.org/10.1002/anie.201605504)
- [4] J. Lather *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 10635, DOI: [10.1002/anie.201905407](https://doi.org/10.1002/anie.201905407)
- [5] A. Thomas *et al.*, *Science*, 2019, **363**, 615, DOI: [10.1126/science.aau7742](https://doi.org/10.1126/science.aau7742)
- [6] C. Schäfer *et al.*, *Nat. Commun.*, 2022, **13**, 7817, DOI: [10.1038/s41467-022-35363-6](https://doi.org/10.1038/s41467-022-35363-6)
- [7] T.S. Haugland *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2021, **154**, 094113, DOI: [10.1063/5.0039256](https://doi.org/10.1063/5.0039256)

### Polaritonic Chemistry: Manipulating Matter Using Photons

In polaritonic chemistry, the light and its photons, are used as a new tool to control molecules and materials properties in a non-intrusive manner. Chemical reactions can be catalyzed, inhibited or made selective toward specific products if they are performed inside properly designed optical devices. This field, still in evolution, represents a novel technique to manipulate matter without recurring to chemical modification of the system.



# SIAMO LA SCIENZA DEL CAMBIAMENTO

## SCOPRI PERCHÈ UNIRTI 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 la ricerca con borse di studio, progetti e promuoviamo programmi didattici

### PUBBLICAZIONI

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

### NUOVE GENERAZIONI

Ogni anno ideiamo iniziative per appassionare gli studenti alla bellezza e all'importanza della Chimica



ASSOCIATI SUBITO

Iscrizione a costo agevolato per studenti universitari



Marco Fontani<sup>a</sup>, Serena Terzani<sup>b</sup>, Mariagrazia Costa<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Dipartimento di Chimica “Ugo Schiff”, Università degli Studi di Firenze

marco.fontani@unifi.it

<sup>b</sup>Biblioteca di Scienze, Università degli Studi di Firenze

serena.terzani@unifi.it

# MARIO MAYER: UNA STORIA ANTERIORE ALLA NASCITA DELL'UNIVERSITÀ DI FIRENZE

*Il presente lavoro tenta di ricostruire gli aspetti biografici e scientifici di uno dei meno noti discepoli di Ugo Schiff. Nel quadriennio 1911-1914, Mario Mayer (1888-1917) fu assistente di Schiff presso l'Istituto di Chimica dell'Istituto Superiore di Studi Pratici e di Perfezionamento a Firenze.*

Una città, che è stata sin dal medioevo al centro del mondo e che ha conservato la sua importanza universale come culla del Rinascimento, interessa e offre spunti di ricerca ad ogni sorta di studioso. Questo suo passato universalismo può far dire che gli studiosi più appassionati siano attratti a Firenze dall'estero. E appunto dall'estero, più precisamente da Francoforte sul Meno, venne il grande Hugo Schiff. Si era sulla metà del XIX e il barone di ferro, Bettino Ricasoli (1809-1880), voleva fare della neo capitale un centro di cultura che irradiasse sull'intera penisola [1]. Nel dicembre 1859 fondò l'Istituto Superiore di Studi Pratici e di Perfezionamento che, nella sua visione, sarebbe stato una sorta di *Collège de France* in versione italiana. Chiamò a ricoprirne le cattedre le migliori menti del tempo. Per la chimica si pensò a Schiff. Quando quest'ultimo si avviava verso il suo 50° anno di insegnamento, un giovanissimo studente, di sedici anni, si immatricolava a Chimica.

Come noto, molti sono gli studi dedicati ad Hugo Schiff (1834-1915); sebbene se ne contino oltre 50.000 sulle “Basi omonime” e due decine di carattere biografico (pubblicati tra il 1917 e il 2023) nessuna di queste ricerche ha offerto ampio spazio agli allievi del grande maestro, ad eccezione della figura di Mario Betti (1875-1942) [2]. Il presente lavoro tenta di gettar luce su uno dei meno noti discepoli di Schiff.

### L'enfant prodige

Aveva terminato da poco, e col massimo dei voti, gli studi secondari presso il celebre Liceo Dante. Il suo nome era Mario. Era nato a Firenze il 22 aprile 1888 da Paolo Mayer e Agatha Wiest, ma i suoi genitori risiedevano a Napoli. Il ragazzo, aveva preso casa in via Lungo il Mugnone, presso il tenente-generale medico Luigi Ernesto Mauri (1862-1939), forse un conoscente o amico di famiglia. Mario Mayer dichiarò di essere stato temporaneamente assente da Firenze in occasione del censimento del 1911: l'anno nel quale ottenne la libera docenza in chimica. La produzione scientifica di Mario Mayer è assai ridotta: una dozzina di lavori sperimentali in tutto. Alcuni articoli vengono pubblicati in duplice veste: italiana e tedesca. Del primo lavoro, pubblicato a venti anni, l'anno del conseguimento della tesi, Mario è coautore con Mario Betti (1875-1942), suo futuro mentore e confidente.

L'articolo riprende il lavoro della tesi di laurea e verte sulla risoluzione dell'acido  $\alpha$ -ammino-fenilacetico nei suoi antipodi ottici [3]. Questo lavoro trova una diffusione internazionale, venendo pubblicato nello stesso anno in lingua tedesca [4]. L'argomento dedica ampio spazio alla stereoisomeria e ben traspare l'impronta data da Mario Betti e la sua passione per questo tipo di indagini [5]. Nel 1910, Ugo Schiff reputa maturo il ragazzo e la sua ricerca e fa uscire una lunga monografia sulle pagine della *Gazzetta*



*Chimica*, avente per argomento gli aldeido-solfiti di alcuni alcaloidi vegetali [6]. L'anno seguente è quello della pubblicazione della sua *Habilitationsschrift*, percorso post dottorale, che portò Mayer ad ottenere la libera docenza [7]. Nel 1912 esce sulle pagine della *Gazzetta* un lavoro sulla solforazione delle ammino-aldeidi [8]. L'*annus mirabilis* giunge due anni dopo con la pubblicazione di ben cinque monografie, tre delle quali meritano le pagine degli Atti dell'Accademia dei Lincei [9]. I lavori editi dall'Accademia dei Lincei spaziano dalla chimica fisica e gli spettri ultravioletti della bucco-canfora [10], alla risoluzione dei due polimeri dell'isosafrolo per finire con la più classica sintesi organica di nuovi substrati per sostituzione elettrofila di derivati amminobenzoici. La sintesi di alcuni inediti cloro-derivati del difenil- e trifenil-metano videro la luce sulle pagine del *Berichte* [11]. Nelle pubblicazioni di Mayer è chiara l'impostazione e l'impronta di due maestri: Ugo Schiff, che lo cullò come un figlio, e Mario Betti che, dopo la laurea, lo elesse ad amico. Si ritrovano mescolati, in una non omogenea produzione, sia la sintesi organica tanto cara a Schiff, quanto interessi per la chimica più moderna e di frontiera, come la spettrochimica e l'indagine stereochimica, portate avanti con altrettanto successo da Mario Betti. Nel momento che la ricerca di questo promettente studioso stava decollando, qualcosa andò storto ed il delicato meccanismo appena avviato s'incepì (Tab. 1).

Mario Mayer che vegliava sul vecchio Schiff, portava avanti la ricerca nei vecchi locali di via Capponi e teneva i contatti con l'amico-maestro Betti a Siena, si allontanò o fu allontanato dalla cattedra. Il tutto ac-

Anno	n. di pubblicazioni
1908	2
1910	1
1911	1
1912	2
1914	5
1917	1

Tab. 1 - Numero di pubblicazioni scientifiche di Mario Mayer, riportate anno per anno



Fig. 1 - Mario Mayer (attribuzione incerta) al banco di laboratorio di Via Gino Capponi. Anni Dieci del XX secolo. Gentile concessione di Cozzi Danilo

cadde mentre Schiff fu spinto a dare le tanto attese dimissioni. Dopo la morte di Augusto Piccini (1905), Schiff aveva puntato tutto su un altro delfino, Mario Betti e, dopo la partenza di questi per Siena (1910), Mario Mayer sentiva di dover esser investito dello stesso titolo; ma Mario Mayer era troppo giovane per competere con i concorrenti rimasti a Firenze e questo aspetto gli fu fatto presente da Schiff. Il giovane non prese la notizia affatto bene. Mayer temeva a buon diritto che Schiff fosse troppo vecchio sia per sapersi muovere nella nuova chimica sia che non potesse ricoprire il ruolo di leader ancora a lungo e per queste ragioni voleva "fare presto": voleva accedere subito ad una vantaggiosa posizione in seno all'Accademia. A tutto ciò si può aggiungere che Mayer confidava eccessivamente sulle proprie doti scientifiche, tutt'altro che esecrabili essendosi laureato con 110 e lode nel solco di Schiff, notoriamente non tenero di giudizi lusinghieri verso chicchessia.



Fig. 2 - L'urna marmorea che racchiude le ceneri di Mario Mayer, presso il Cimitero di Trespiano a Firenze. L'urna poggia su un colonnino ai piedi della tomba del generale Mauri, affittuario di Mario negli anni di studi universitari. La scritta in latino "FRUSTRA PIUS, HEU" è tratta dai Carmina di Orazio, Liber I, XXIV, rigo 12°

Ai tempi di Mayer a Firenze si trovava un secondo professore ordinario, chimico di fama ed allievo di Giacomo Ciamician (1857-1922): Angelo Angeli (1864-1931). Era il Direttore dell'Istituto di Farmacia e *de facto* destinato a succedere a Schiff nella direzione dell'Istituto di Chimica. La figura di Mayer, per quanto trovato, appare quella di un assistente del vecchio professore che Angeli non ha alcuna intenzione di ereditare. La storia aveva radici profonde: dal lontano 1905 si era creata a Firenze una sorta di diarchia, o meglio una coabitazione forzata. A farne le spese furono gli allievi dell'uno o dell'altro docente. Betti spiccò il volo quando Schiff era ancora il burbero patron della chimica fiorentina, ma quando Mayer si affacciò al mondo, Schiff era ormai un vecchio leone: nella sua lunga storia fu colmato di onori, ma adesso la stessa storia rischiava di seppellirlo di polvere. Schiff non voleva accettare la propria uscita di scena e non accarezzò l'idea di proteggere la sua creatura ed avviarla al *milieu* accademico. Mayer si preoccupò per la salute del maestro e di riflesso per il proprio avvenire. Era il 12 marzo 1912 quando confidò a Betti che Schiff si era quasi mortalmente infettato. Schiff ebbe a

soffrire atrocemente per una cistite purulenta che si era procurata adoperando cannule non disinfettate per ovviare alla cronica ritenzione d'urina [12]. Con l'uscita di scena di Schiff tre anni dopo, Angeli si trovò unico capo della chimica fiorentina; egli non rinnovò gli incarichi di insegnamento a Mayer. Oltre a ciò, Mayer ci mise del suo per rendere il proprio percorso accademico più accidentato. Nel 1911 c'era stato un teatrale alterco col maestro, la cui eco risuonò a lungo nei locali dell'Istituto e nella memoria dei presenti. Mayer rampognò severamente il vecchio Schiff. Dopo questo episodio (peraltro non infrequente tra Schiff e i suoi discendenti) a Mayer non restò che cercare un'onorevole via d'uscita. Tentò di abordare Mario Betti, chiedendogli un posto a Siena, ma questi non

se la sentì di manovrare alle spalle di Schiff e cortesemente declinò. Leggendo il corpo epistolare si evince in Mayer una profonda frustrazione nell'essere sottoposto al giogo di Schiff: *"Ella avrà saputo della malaugurata mia libera docenza, [...] a causa di un veto di Schiff, dal quale ancora dipendo [...]. Il prof. Schiff le avrà raccontato a modo suo come sono andate le cose [...]. Il singolare è che il mio principale si sia lasciato chiamare farabutto e sleale da me, senza reagire. Il che mi fa sempre più supporre che sia un uomo senza dignità alcuna"* [13]. Dopo un iniziale sfogo, le lettere prendono un tono diverso. Mayer cerca di affrancarsi da Schiff con l'aiuto di Mario Betti; in una delle ultime missive, la richiesta è pressante: *"...Ora la domanda molto praticamente: si potrebbe fare un cambio? Credo che Schiff non sarebbe sfavorevole affatto. Pocianti potrebbe sostituirmi a Firenze per quel che faccio ora (come analitico) ed io ci guadagnerei un laboratorio dove si può lavorare per conto proprio ed un maestro che ci aiuta in caso di bisogno, quel che non trovo in Schiff..."* [14]. Mario Betti, rispose a stretto giro di posta e gelò ogni speranza del giovane: *"È inutile che le dica che io non avrei nulla*



*in contrario a prenderla nel mio laboratorio, e che sarei anzi contento di averla per assistente, ma d'altra parte devo pertanto aggiungere che questo è veramente impossibile, soprattutto nei riguardi del prof. Schiff* [15].

Per Mayer non restò altra strada che cercare lavoro nell'industria e questo si presentò alla Pirelli a Milano. Mayer continuò a mantenere la residenza a Firenze e per un breve periodo portò avanti una modesta attività di ricerca: la sua ultima pubblicazione apparve nel 1917. Questo articolo [16], di carattere merceologico, aveva poco a che fare con la vastità degli interessi portati avanti appena pochi anni prima.

### **Emigrazione, morte e disgregazione della famiglia**

Nel frattempo a ventisei anni Mayer si era unito in matrimonio, il 2 marzo 1914, con Valentina Borri e si era trasferito presso il suocero, il professor Lorenzo Borri (1864-1923). Mario conobbe la moglie tramite le frequentazioni del generale medico Mauri. Infatti sia Mauri che il futuro suocero [17] erano medici militari; per un breve tempo Lorenzo Borri fu direttore dell'Ospedale militare di Prato. Nell'estate 1915, un mese prima del decesso del mentore, Mario Mayer e la moglie emigrarono a Milano dove, il 1° marzo 1916, nacque il loro unico figlio Lorenzo Paolo Mayer (1916-1939), il quale prese il nome dagli illustri nonni.

Nel frattempo era scoppiata la prima guerra mondiale. L'Italia aveva dichiarato guerra alla duplice monarchia e una gelida mattina del 1916 Mario Mayer si era presentato in caserma per passare la visita prima di essere assegnato ad un reggimento. Dove poteva essere collocato se non tra gli ufficiali dato l'elevato grado di istruzione? Inaspettatamente venne scartato: nelle "Liste di leva" accanto al suo nome comparve un'annotazione assai rara in tempo di guerra. Mario Mayer finì nella "terza categoria". Alla terza categoria appartenevano coloro che, sebbene non riformati, non erano impiegati in prima linea. Mario Mayer entrò nella Riserva per un motivo del quale si sono perse le tracce. Forse un esonero per motivi legati all'insegnamento (ma all'epoca aveva già lasciato l'Accademia), o per impiego in un'industria di interesse strategico; più

probabilmente gli esami medici, vagliati dal Consiglio di Leva, lo tennero lontano dal fronte per gravi deficienze di salute. A tal proposito sono a nostra disposizione due informazioni: l'Archivio storico del Comune di Milano, che riporta la morte di Mario Meyer, e una nota di un suo allievo, del quale parleremo più avanti.

Il 16 gennaio 1920, Valentina Borri si iscrisse nuovamente nel Comune di Firenze insieme al figlio Lorenzo Paolo: risultava vedova dal 27 ottobre 1917. Nelle memorie (1969) l'allievo Pietro Saccardi\* (1889-1981), di un anno più giovane del maestro, così ne riportò un'ingrata testimonianza: *Mayer, per la sua origine tedesca, laureato con 110 e lode da Schiff, stampa tesi e bacio(!) fu il suo coccolino ed assistente. Giovane distinto, simpatico, di vasta cultura, di meravigliosa memoria, ma inetto alla ricerca. Tanto è vero che morto Schiff e subentrato Angeli, questi con la solita sua franchezza gli disse: "O lei lavora e pubblica o se ne va". Infatti andò a Milano da Pirelli ma pochi anni dopo morì, dicendo-*



Mario Mayer, attribuzione incerta

\*Pietro Saccardi annoverò, tra le molte cariche, quella di rettore dell'Università di Camerino

Anno	Mayer a Betti	Betti a Mayer
1911	Lettera da Firenze, 3 Ottobre	
1912	Lettera da Firenze, 5 Gennaio	
1912	Cartolina da Firenze, 11 Marzo	
1912	Lettera da Roma, 13 Novembre	
1912		Lettera da Siena, 15 Novembre
1912	Lettera da Firenze, 19 Novembre	
1912		Lettera da Siena, 21 Novembre
1913	Cartolina da Napoli (citata ma mancante)	
1913		Lettera da Siena, 12 Gennaio
1914	Cartolina da Lisbona, 6 Novembre	
1917	Cartolina da Milano, 10 Marzo	

Tab. 2 - "Epistolario Mayer-Betti", conservato presso la Famiglia Betti di Bagni di Lucca; proprietà di Massimo Betti

si vittima della Scienza avendo respirato gas tossici, ma pare che fosse tubercolotico [18].

Anche attingendo delle parole di un suo coetaneo, la scomparsa di Mario si può dire che resti avvolta nel mistero.

### Caro Mario, Egregio Mario: lo scambio epistolare tra Betti e Mayer

La scambio di missive o semplici cartoline tra i "due Mario" è giunto fino a noi per merito del celebre chimico di Bagni di Lucca, il quale con metódica precisione ha saputo creare un personale archivio poi tramandato ai nostri giorni con altrettanta cura dai discendenti (Tab. 2). Mario Betti conservava le minute delle risposte alle lettere che inviata ai suoi interlocutori ed è per questo motivo che si sono salvate dal naufragio del tempo, alcune lettere che lo sfortunato Mario Mayer aveva scritto o che ricevette

nella sua breve esistenza terrena. Il Professor Massimo Betti, attuale proprietario dell'archivio nonché nipote di Mario, ci ha permesso di prendere visione delle dieci missive scambiate tra suo nonno e Mayer. Dopo un'iniziale botta e risposta tra i due chimici negli anni anteriori alla Grande Guerra, si osserva un affievolimento nel numero di comunicazioni. Anche il tenore cambia di tono. Le lettere contenenti riflessioni personali, ammonimenti, smanie di crescita accademica e culturale, si riducono nelle ultime due a semplici cartoline recanti frasi di circostanza. Qualcosa deve essere avvenuto nel mentre. Il rapporto non appare più lo stesso tra i due. Schiff non è ancora morto, ma il baricentro di Mayer sembra non essere più Firenze. Domande queste che possono trovare una difficile risposta a meno di non reperire altro materiale - al momento inedito.

Una considerazione circa l'ultima missiva. Mayer appare in buona salute e scrive da Milano. Parla di progetti futuri e di un congresso che si sarebbe tenuto il mese successivo in città: aprile 1917. Contemporaneamente alla "Riunione annuale" della Società Italiana per il Progresso delle Scienze, fu indetto a Milano un "Convegno Nazionale di Chimica Applicata" [19], presieduto dal professor Angelo Menozzi (1854-1947) e del quale era segretario Li-



1915: Ugo Schiff intento a pipettare una soluzione e il suo assistente Guido Cusmano (1882-1956)



vio Cambi (1885-1968). Poi qualcosa nella giovane esistenza di Mario si inceppa e tutto precipita. La salute di Mario Mayer peggiora e, due giorni dopo la rotta di Caporetto, muore. Sulla tomba non si trova nessun riferimento alla moglie o al figlioletto in fasce, così com'è assente ogni riferimento ai genitori o ai fratelli. Il terreno che ne accolse le spoglie mortali fu pagato da un conoscente. L'epitaffio, classicheggiante nella forma e straziante sulla scia emotiva per la morte di un giovane, è di forte matrice epicurea, come epicureo fu certamente Schiff e forse il giovane Mario che poco tempo dopo seguì il maestro nella tomba.

### Ringraziamenti

Gli autori ringraziano vivamente i professori ed amici Massimo Betti e Leonardo Anatrini; il primo ha permesso di consultare le lettere scambiate tra suo nonno e Mario Mayer; il secondo ha fornito materialmente questo servizio accompagnandolo con essenziali aiuti di filologia e di paleografia moderna.

### Bibliografia

- [1] F. Conti, E. Ferretti *et al.*, Firenze e l'Università: passato, presente e futuro, Firenze University Press, Firenze, 2024, 13.
- [2] M. Betti, 2022. *Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL - Memorie di Chimica, Fisica, Matematica e Scienze Naturali*, 2022, **140**(1), 79; S. Berlingozzi, *Gazzetta Chimica Italiana*, 1953, **83**, 693.
- [3] M. Betti, M. Mayer, *Gazzetta Chimica Italiana*, 1908, **38**(II), 571.
- [4] M. Betti, M. Mayer, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1908, **41**, 2071.
- [5] G. Rosini, *Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL - Memorie di Scienze Fisiche e Naturali*, 2003, **121**, 1.
- [6] M. Mayer, *Gazzetta Chimica Italiana*, 1910, **40**(II), 402.
- [7] M. Mayer, Pinene e Canfora, Firenze, 1911, Volume dattiloscritto, Biblioteca di Scienze dell'Università di Firenze; Anon., *Journal of the Chemical Society, Abstracts*, 1913, **102**(I), 572; Anon., *Chem. Zentralblatt.*, 1912, i, 1312.
- [8] M. Mayer, *Gazzetta Chimica Italiana*, 1912,

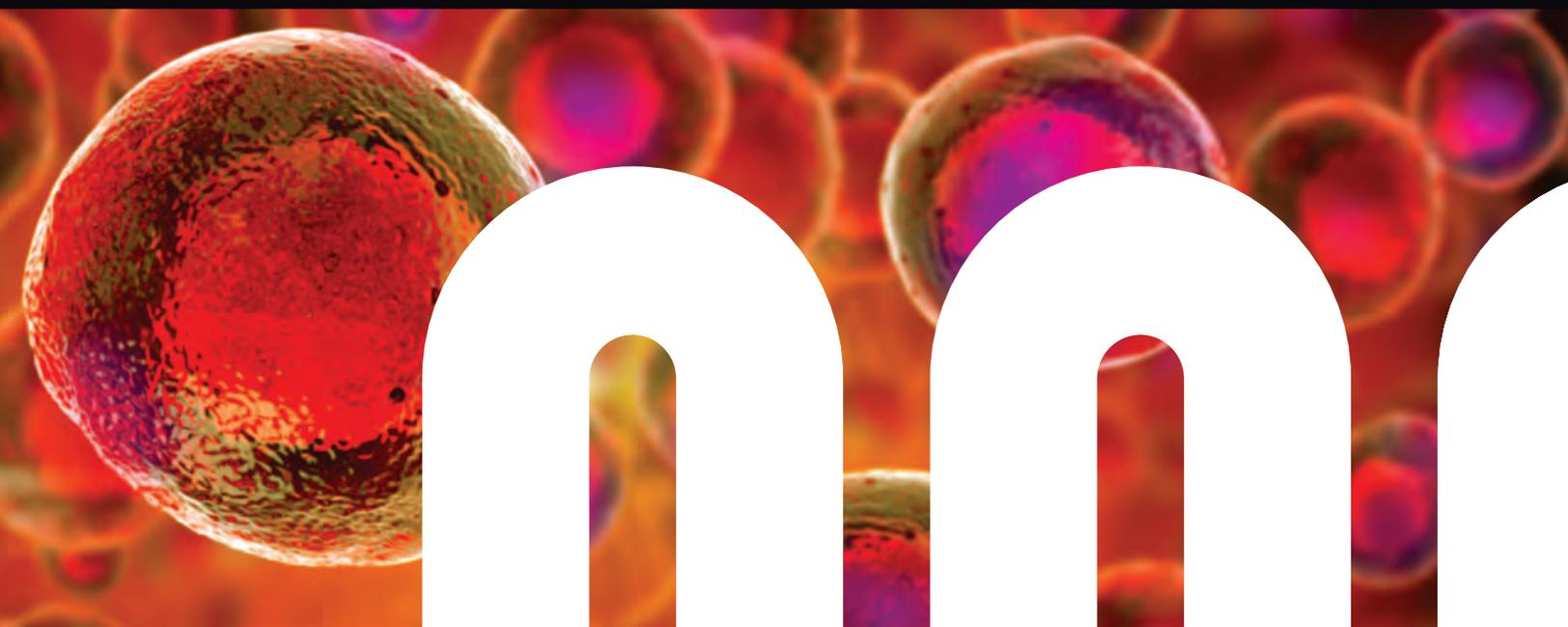
**42**(I), 50.

- [9] M. Mayer, *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti*, 1914, **23**(I), 353; M. Mayer, *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti*, 1914, **23**(I), 358.
- [10] M. Mayer, 1914, *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali, Rendiconti*, **23**(I), 439.
- [11] M. Mayer, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1914, **47**, 1161.
- [12] M. Betti, Archivio privato di famiglia, Bagni di Lucca, Lucca. Lettera da Mayer a Betti datata 11 Marzo 1912.
- [13] M. Betti, Archivio privato di famiglia, Bagni di Lucca, Lucca. Lettera da Mayer a Betti datata 3 Ottobre 1911.
- [14] M. Betti, Archivio privato di famiglia, Bagni di Lucca, Lucca. Lettera da Mayer a Betti datata, 3 Novembre 1912.
- [15] M. Betti, Archivio privato di famiglia, Bagni di Lucca, Lucca. Lettera da Mayer a Betti datata 15 Novembre 1912.
- [16] M. Mayer, *Giorn. farm. chim.*, 1917, **66**, 286.
- [17] <https://www.toscanamedica.org/wp-content/uploads/2023/02/tm0619.pdf> ultimo accesso 15 febbraio 2024.
- [18] M. Fontani, in "A cent'anni dalla scomparsa di Ugo Schiff: un protagonista del sogno di Bettino Ricasoli per Firenze, Atene d'Italia", a cura di S. Selleri, M. Fontani, Edizioni dell'Assemblea, Firenze, 2017, 115.
- [19] G. Scorrano, *La Storia della Società Chimica Italiana*, EdiSES, Padova, 2009.

### A History before the Birth of the University of Florence

This work attempts to shed light on one of Ugo Schiff's lesser-known disciples. In the four-year period 1911-1914, Mario Mayer (1888-1917) was Schiff's last assistant at the Chemistry Department of the Institute of Advanced Studies in Florence.

# Your research is important and needs to be shared with the world



## Benefit from the Chemistry Europe Open Access Advantage

- Articles published open access have higher readership
- Articles are cited more often than comparable subscription-based articles
- All articles freely available to read, download and share.

**Submit your paper today.**



[www.chemistry-europe.org](http://www.chemistry-europe.org)

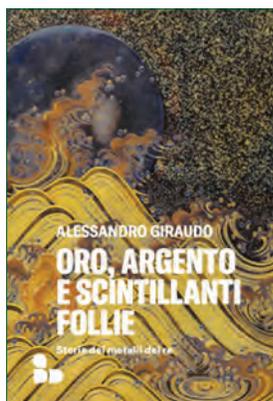
## ORO, ARGENTO E SCINTILLANTI FOLLIE Storie dei metalli dei re

Alessandro Giraudo

ADD Editore (2024)

Pag. 228, brossura, 19 euro (disponibile anche ebook)

ISBN 978-8867834877



Alessandro Giraudo è un economista piemontese che da anni vive a Parigi, dove attualmente insegna «Geopolitica delle materie prime e gestione dei rischi» all'INSEEC. Il suo interesse per le materie prime è basato anche su una sorprendente erudizione storica, che gli permette di illustrare con moltissimi esempi quanto

esse influenzino da sempre la vita dell'umanità in tutti i suoi aspetti. Su questo tema egli ha scritto già in passato molti libri ed esso torna anche nell'ultima sua opera *Oro, argento e scintillanti follie - Storie dei metalli dei re*. In essa l'autore presenta un *excursus* storico in cui focalizza la sua attenzione sui metalli preziosi, il cui possesso ha permesso nei secoli di finanziare guerre, esplorazioni, conquiste.

Senza l'oro della Nubia non avremmo avuto l'Egitto dei Faraoni, senza l'argento del Laurio non ci sarebbe stata la civiltà ateniese. Anche la politica espansionista dell'Impero romano fu orientata dalla ricerca di miniere di argento, oro e rame. Percorrendo i secoli, l'autore ricorda il ruolo centrale dell'argento per il finanziamento delle Crociate, i quindici chilogrammi di oro che finanziarono il viaggio di Cristoforo Colombo. Carlo I, nel 1519 comprò il titolo di imperatore diventando Carlo V, grazie al pagamento di circa tre tonnellate d'oro. Nel 1527 papa Clemente VII de' Medici liberò la città di Roma dal sacco dei lanzichenecchi in cambio del versamento di 1.400 chilogrammi di oro. Gli aneddoti che Giraudo cita punteggiano un racconto che arriva fino a noi. Le guerre mondiali novecentesche hanno avuto bisogno di metalli preziosi, letteralmente da tutto il mondo. Ogni volta che i nazisti occupavano un Paese prendevano il controllo delle riserve auree. Una parte dell'oro venduto all'estero dai nazisti era stato tolto alle vittime dei lager, così come ad altri civili.

L'ultimo capitolo del libro è dedicato ad altri sei metalli preziosi, il platino e gli altri appartenenti al suo grup-

po, a volte indicati come platinoidi: rutenio, rodio, palladio, osmio, iridio. Essi sono stati scoperti molto più recentemente e sono rimasti parcheggiati per anni nelle teche dei laboratori prima che divenissero di capitale importanza in vari campi, quali la catalisi e la tecnologia elettronica. Dopo aver parlato brevemente di ciascuno di essi, Giraudo si sofferma sulla miniera più ricca presente nelle nostre tasche, il cellulare. Uno smartphone contiene almeno 60 metalli, quattro in più della prima Tavola di Mendeleev del 1869. In esso ci sono circa 0,35 grammi di argento, 0,034 grammi di oro (una scheda sim ne contiene circa 10 milligrammi, e viene usato anche nelle connessioni con i circuiti integrati e nella memoria), 0,015 grammi di palladio, almeno 1 millesimo di grammo di platino. Ad essi bisogna poi aggiungere altri metalli quali rame, alluminio nonché piccole quantità di terbio, ittrio, germanio, scandio, lantanio, gadolinio, tantalio, praseodimio, indio, senza il quale lo schermo non sarebbe touch screen e sarebbe totalmente nero: l'indio è infatti essenziale per tutti gli schermi che usiamo ogni giorno. Poi zinco, cobalto e litio (per la batteria), neodimio, tungsteno, piombo, nichel, arsenico (per i microchip). Facendo i calcoli da una tonnellata di telefonini è possibile recuperare 53 chili di rame, 1.900 grammi di argento, 141 grammi d'oro, 70 grammi di palladio, 5 grammi di platino. Si sta perciò imponendo negli ultimi tempi il tema del riciclo, vista la rarità di alcuni di questi metalli.

Giraudo conclude la sua ricerca con alcune osservazioni finali. Oggi nuovi equilibri geopolitici, in cui gli USA non sono più l'unico direttore d'orchestra della globalizzazione, fanno sorgere nuovi centri di potere economico e politico, creando nuove instabilità che alimentano quell'ansia alla base del ritorno in auge dei metalli preziosi come beni rifugio. La fuga dal dollaro da parte di chi non giudica più eterna la sua potenza, rende i metalli un'alternativa che rassicura. Cosa confermata dalla crescita della domanda, da parte delle banche centrali, di oro, non più ritenuto una "reliquia barbara", secondo l'antica definizione di J.M. Keynes, considerata valida ancora fino a non molti anni fa.

Personalmente avrei forse gradito una maggior estensione dell'ultimo capitolo ed una maggiore attenzione ai problemi connessi con l'estrazione e il recupero di molti metalli. In ogni caso il libro, proprio per il suo carattere divulgativo e per la miniera di aneddoti storici poco noti che offre, è senza dubbio interessante da leggere, anche per l'ottica certo originale dalla quale sono presentati gli argomenti trattati.

Franco Calascibetta



a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

Dipartimento di Chimica  
Università di Milano  
silvia.cauteruccio@unimi.it  
monica.civera@unimi.it

## AI generativa per la progettazione di nuovi antibiotici

L'aumento dei batteri resistenti sta creando un urgente bisogno di antibiotici strutturalmente nuovi. I modelli generativi, capaci di progettare molecole nuove esplorando rapidamente vasti spazi chimici, potrebbero essere d'aiuto in questo campo. Tuttavia, uno dei maggiori limiti di questo approccio consiste nel generare molecole non accessibili dal punto di vista sintetico. In questo lavoro [K. Swanson *et al.*, *Nat. Mach. Intell.*, 2024, **6**, 338], gli autori propongono un nuovo tool, *SyntheMol*, basato sull'intelligenza artificiale generativa indirizzata da un approccio Monte Carlo ad albero (MCTS). Con lo scopo di esplorare un vasto spazio chimico alla ricerca di nuovi candidati antibiotici, *SyntheMol* combina dei *building blocks* molecolari, ovvero molecole acquistabili, sfruttando reazioni chimiche consolidate (il tempo di sintesi è tipicamente di 3-4 settimane con un tasso medio di successo superiore all'80%). Lo spazio chimico esplorato è una porzione dell'*Enamine REadily Accessible (REAL) Space*, formato da 31 miliardi di molecole sintetizzabili grazie alla combinazione di 169 reazioni chimiche e 138.085 *building blocks*. In questo lavoro, per garantire una sintesi rapida ed economica delle molecole generate, gli autori hanno limitato *SyntheMol* ad utilizzare un numero ristretto di reazioni dello spazio REAL.

Il tool generativo è inoltre guidato da un modello di previsione addestrato a prevedere la capacità delle molecole generate di inibire la crescita di *A. baumannii*. Questo patogeno, infatti, è considerato un batterio particolarmente virulento, resistente ai farmaci e rappresenta una minaccia per la salute a livello globale. Durante la fase di *training*, il modello è stato allenato per imparare a distinguere e classificare i composti attivi (inibitori della crescita) da quelli non attivi, sfruttando tre diverse tipologie di algoritmi di predizione: (1)

*Chemprop*, una rete neurale *feed forward* in cui la molecola è rappresentata da un grafo molecolare; (2) *Chemprop-RDKit*, una variante di *Chemprop* che incorpora alcuni descrittori molecolari calcolati dal software RDKit nella rappresentazione della molecola, (3) un modello *Random Forest* che utilizza le proprietà molecolari calcolate da RDKit come input.

Ad ogni passo MCTS, *SyntheMol* costruisce una molecola selezionando i blocchi e combinandoli con le reazioni chimiche disponibili. La molecola generata viene quindi valutata dal modello di previsione addestrato durante la fase di *training*, che fornisce un feedback all'algoritmo MCTS. *SyntheMol* apprende quali *building blocks* e reazioni chimiche tendono a produrre molecole con alti punteggi (maggiore probabilità di inibizione). Il nodo o blocco con il punteggio più alto viene selezionato ed espanso creando nodi figlio che contengono il *building block* selezionato insieme ad un altro. Se due *building blocks* di un nodo non sono sinteticamente compatibili utilizzando almeno una delle reazioni chimiche scelte, il nodo viene rimosso (Fig. 1). Mentre *building blocks* hanno proprietà simili a quelle del training set, le molecole generate coprono uno spazio chimico molto diverso. Delle 58 molecole sintetizzate, 6 inibiscono la crescita del patogeno *A. baumannii*, così come altri batteri molto pericolosi e filogeneticamente diversi.

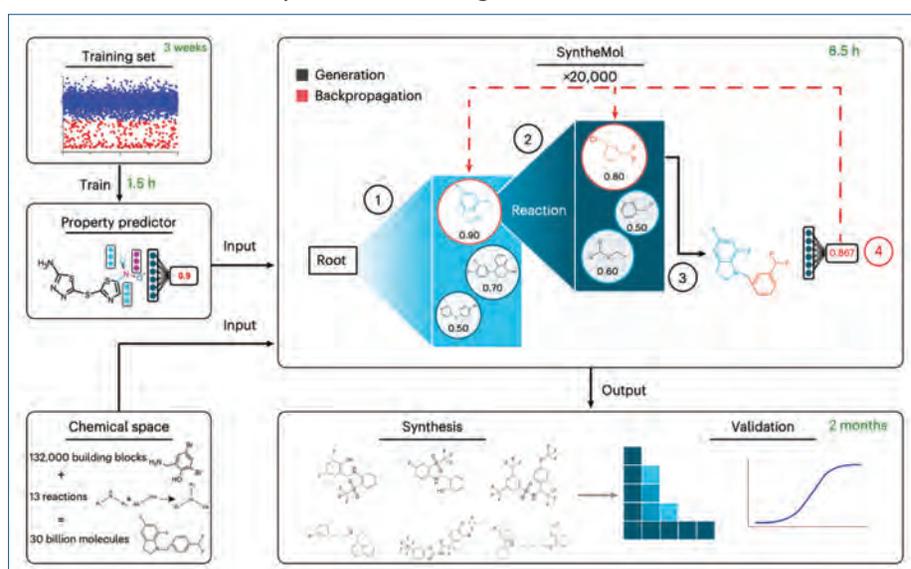


Fig. 1



### Metodologie di estrazione diretta del litio (DLE)

L'estrazione del litio è ben nota dal secolo scorso per la produzione di vetro e ceramiche e successivamente nel settore della telefonia mobile. Con il recente sviluppo delle batterie al litio per veicoli elettrici e dei sistemi di accumulo di energia rinnovabile, la domanda di litio è cresciuta notevolmente rendendo il suo approvvigionamento argomento di grande attualità. Per quanto il litio non sia un metallo raro, la sua estrazione ne limita l'impiego soprattutto nell'ottica di uno sviluppo su vasta scala nel mondo dei trasporti. Il litio, infatti, si ritrova sotto forma di sali, il più comune è il carbonato, presenti in un numero limitato di miniere oppure disciolti in pianure di sale, note anche come *salar*, in America Meridionale (*salares*). Per recuperare il litio da questi bacini salati viene utilizzata la tecnica evaporativa, con la quale la salamoia viene pompata in superficie e trasportata nella piana di sale dove l'acqua viene fatta evaporare lentamente per mesi o addirittura anni (Fig. 2a). Una volta ottenuta la concentrazione appropriata, il litio può essere raccolto e raffinato fino ad ottenere  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  di purezza opportuna per essere convertito in materiale per batterie, mentre la soluzione salina rimanente viene reimpressa nel sottosuolo. Tale tecnica risulta però svantaggiosa in termini di tempo e quantità di acqua utilizzata, e l'intero processo pone diverse problematiche ambientali. L'estrazione diretta del litio (*direct lithium extraction*, DLE) rappresenta una valida alternativa al processo evaporativo classico delle salamoie e permette di recuperare il litio da fluidi sotterranei con tempistiche decisamente più

tativi di acqua decisamente inferiori in impianti che occupano meno spazio dei bacini salini e che rendono le operazioni più rapide riducendo al minimo l'impatto ambientale [R.T. Halkes *et al.*, *Resources, Conservation & Recycling*, 2024, **207**, 107554; S.B. Darling, *Science*, 2024, **385**, 1421]. Essendo metodologie relativamente recenti, presentano costi elevati ed alcune di queste sono ancora agli albori, ma le loro potenzialità sono tali che gli studi per ottimizzare le diverse tecniche DLE sono in continua evoluzione. Un gruppo di ricerca di Leuven in Belgio ha sviluppato due metodologie di DLE per il recupero selettivo di litio mediante estrazione con solvente [K. Binnemans *et al.*, *Green Chem.*, 2025, DOI: [10.1039/d4gc04760e](https://doi.org/10.1039/d4gc04760e)] e precipitazione [K. Binnemans *et al.*, *Green Chem.*, 2025, DOI: [10.1039/d4gc05586a](https://doi.org/10.1039/d4gc05586a)]. Nel primo caso, una miscela composta da **D2EHDTPA** (Fig. 2b), quale specie cationica insolubile in acqua, e la 2,9-dibutil-1,10-fenantrolina, quale legante selettivo per il litio, permette un processo di estrazione da soluzioni saline efficienti (fino al 68% in un singolo passaggio) e altamente selettivo con fattori di separazione Li/M di 620 per M = Na, 3100 per M = K, 596 per M = Mg e 2290 per M = Ca. Nel secondo caso, gli stessi autori dimostrano come il litio possa essere rimosso da soluzioni acquose fino a concentrazioni inferiori ai 10 ppm mediante precipitazione sotto forma di sali di acidi grassi (*lithium soaps*) a partire dai corrispondenti sali a base di colina (*choline soaps*, Fig. 2b). Il litio può essere poi recuperato mediante dissoluzione del precipitato con una soluzione di acido cloridrico in etanolo.

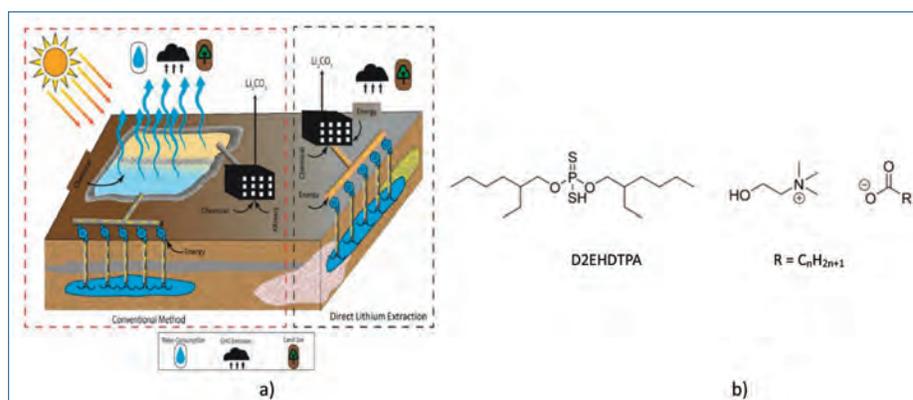


Fig. 2 - a) Tecnica evaporativa classica a confronto con le metodologie DLE; b) struttura di **D2EHDTPA** e dei saponi a base di colina



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

## A QUANDO IL PRIMO TERAWATTORA DA ACCUMULO RINNOVABILE?

L'idea che per usare le energie rinnovabili occorra avere un esteso sistema di accumulo energetico, completamente diverso da quello attuale, si fa strada con enorme difficoltà. Giorni fa ho provato a chiedere a ChatGPT quanto accumulo esiste nel mondo e l'IA mi ha risposto testualmente usando i dati dell'accumulo a breve termine, *decine o centinaia di TWh*, calcolati come la capacità annuale cumulata di ripetere cicli di accumulo breve, dell'ordine di qualche ora (sono quantità addirittura spesso misurate o stimate in potenza *non* in energia e legate alle necessità di mantenere costanti i parametri di rete tipo la frequenza con interventi *puntuali*). A questo punto ho insistito chiarendo che intendevo l'accumulo "a lungo termine", ma con scarsi risultati quantitativi; solo quando ho usato l'acronimo LDES, Long Duration Energy Storage, che è definito, sia pure ambiguamente, *fino ad almeno 100 ore o più di accumulo*, l'IA (che rivela in casi del genere la sua vera natura poco intelligente di *pappagallo stocastico*) ha smesso di darmi numeri vistosi riconoscendo che la cosa è *in fieri* e che a livello mondiale esiste pochissimo a riguardo: i numeri sono scomparsi. Il LDES Council, associazione nata con lo scopo di sviluppare la tec-

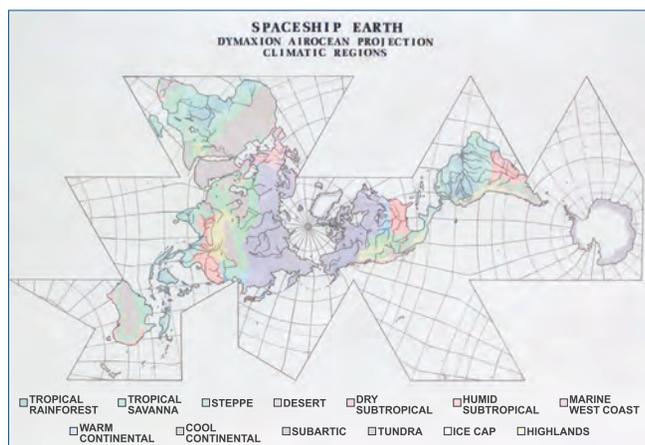


Fig. 1- Dimaxion Map [https://static.dezeen.com/uploads/2013/08/dezeen\\_dymaxion\\_Spaceship\\_Earth\\_Climatic\\_Regions\\_Ray\\_Simpson\\_1\\_1000.jpg](https://static.dezeen.com/uploads/2013/08/dezeen_dymaxion_Spaceship_Earth_Climatic_Regions_Ray_Simpson_1_1000.jpg)

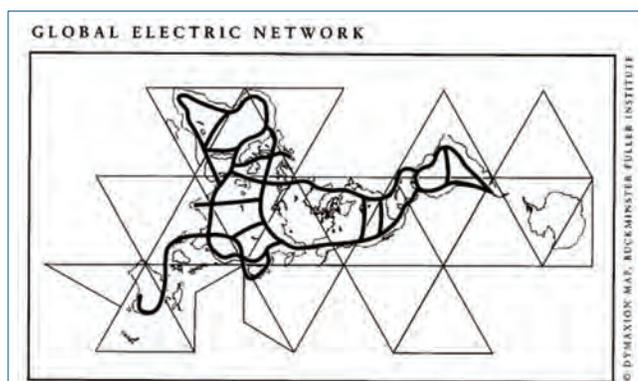


Fig. 2 - La rete elettrica mondiale immaginata da Buckminster-Fuller <https://centerforneweconomics.org/publications/thinking-globally-acting-locally-and-vice-versa/>

nologia, fa lo stesso; nel **report 2024** fornisce solo potenze e non energie e le fornisce solo per alcuni Paesi, non dà stime dell'esistente.

In realtà esiste nella nostra cultura la coscienza che l'accumulo potrebbe non servire; fin dalla prima metà del XX secolo Buckminster Fuller, inventore prolifico e geniale, a cui noi chimici abbiamo dedicato il buckminsterfullerene, aveva proposto la costruzione di una grande rete mondiale dell'energia elettrica alimentata dalle energie solari ed estesa a tutto il mondo basata sull'idea che dopotutto metà della Terra è sempre esposta al Sole e, dunque, può fornire energia all'altra metà. Ma finché rimaniamo un'accozzaglia di Paesi in conflitto fra di loro, orgogliosi e stupidissimi bipedi spelati con in testa un mercato a crescita infinita, c'è poca speranza che questo si realizzi e così siamo obbligati ad inventarci costose e complesse tecnologie di accumulo energetico, per giunta duplicate in ogni Paese o blocco di Paesi. La Dimaxion Map (Fig. 1), una proiezione icosaedrica del pianeta pubblicata nel 1938, fu accompagnata successivamente dalla proposta di una sola grande rete energetica estesa a tutti i continenti (Fig. 2), considerati come una unica isola (non molto diversa dopo tutto dalla "astronave Terra" descritta da Balzani e Armaroli).





Ma se rimaniamo nella (ahimè) tragica situazione attuale in cui gli USA rivendicano la proprietà di Groenlandia e Canada, minacciando interventi armati, la Russia invade l'Ucraina e la Cina minaccia di invadere Taiwan, non rimane molto oltre la ricerca (ridicolmente proprietaria) di efficienti tecnologie di accumulo LDES.

Già, ma quanto ne abbiamo al momento e quanto ce ne servirebbe?

Facciamo l'esempio dell'Italia per capire il problema. Anzitutto dobbiamo considerare essenzialmente gli impianti di accumulo idroelettrici e, in particolare, quelli cosiddetti a pompaggio, che sono solo 22 su un totale di quasi 4700 centrali idroelettriche. Poche gigantesche centrali dedicate a questo solo scopo, che possono accumulare e produrre. Secondo gli ultimi **dati di Terna** (2023), delle 22 centrali ben 14 sono al Nord, con una potenza massima di assorbimento/produzione di circa 7 GW, e una capacità di stoccaggio totale di 53 GWh (circa 7 ore di funzionamento a pieno regime (53/7,6=6,97)). L'84% della capacità di stoccaggio è concentrata nei maggiori impianti, di cui 3 al Nord (Edolo, Entracque e San Fiorano) e 2 al Sud (Presenzano e Anapo). Ossia noi, un grande Paese industriale che consuma al momento 310 TWh/anno di elettricità (e che dopo la transizione arriverà probabilmente a circa 1000) abbiamo una capacità di stoccaggio assoluto che è dell'ordine di 0,053TWh!! Se pure consideriamo il fatto che tali centrali vengono ricaricate, quando non producono ovviamente, vediamo che la loro producibilità annua è di soli 3,5 TWh, ossia a piena potenza equivalente funzionano per sole 500 ore l'anno e ci danno circa l'1% del necessario: il resto del tempo si ricaricano. O più semplicemente si caricano e scaricano a potenza non ottimale (nel nostro senso), che dipende dall'uso che ne facciamo. Per esempio, le usiamo, come scrivevo sopra, per modulare la rete, la sua frequenza, la forma d'onda, per mantenerla in equilibrio assorbendo l'eccesso di produzione FV nei giorni estivi.

Nel mondo sono tutte così. Per esempio in Cina, la più grande centrale idroelettrica di pompaggio è la Fengning, con una potenza di 3,6 GW e una capacità di stoccaggio di 40 GWh (ossia può vuotarsi in poco più di 11 ore), oppure Bath County in Virginia (USA), con 3 GW di potenza e 24 GWh di capacità (8 ore di capacità).

Ma a noi serve un diverso tipo di accumulo, un accumulo di lungo periodo che copra la carenza notturna

o invernale di FV, o la mancanza di vento, o che bilanci l'eccesso produttivo estivo.

Praticamente al mondo *non* esiste al momento capacità di accumulo di lungo periodo; al massimo usando in modo spinto quella attuale si potrebbe coprire parte di una lunga notte invernale, ma nemmeno a pensarci di coprire i pomeriggi bui e le notti più lunghe dell'anno, fra dicembre e febbraio, oppure i periodi di cattivo tempo prolungati, che riducono la produzione fotovoltaica invernale.

Per far fronte a quei periodi occorrono grandi serbatoi elettrochimici (a litio ione o in flusso) oppure grandissimi impianti di trasformazione che traducano in idrogeno (elettrolisi) e poi, casomai, in metano (reazioni Sabatier-like) l'eccesso di produzione estiva del FV o le poussèe del vento e siano poi capaci di accumularlo da qualche parte (forse sottoterra) in attesa dei momenti "bui" dell'inverno o della notte o delle fasi di bonaccia durante le quali potenti impianti termoelettrici a ciclo combinato (di cui non abbiamo poi tanta abbondanza e che dovrebbero funzionare solo poche decine o centinaia di ore l'anno, con costi alti) possano bruciarlo e tramite meccanismi di filtraggio recuperare poi la CO<sub>2</sub> prodotta per riusarla. Ovviamente possiamo pensare ad impianti di accumulo basati sull'ammoniaca oppure su trasformazioni di fase o sulla compressione del gas; ma la scala a cui dobbiamo immaginarli *non è quella dell'accumulo attuale*, dosato su esigenze diverse.

Ci serve un accumulo di lungo periodo, capace di fornire decine di TWh di energia durante parecchi giorni; per questo c'è bisogno che abbia una densità di stoccaggio alta, molto più alta dell'accumulo idroelettrico che non può superare i 10 kJ/kg. Niente è meglio, dunque, di un accumulo chimico o elettrochimico (che arrivano senza problemi a due o tre ordini di grandezza sopra): oltre a batterie e idrogeno, anche un metallo andrebbe bene o, come riferivo, una piccola molecola (metano o ammoniaca) ma anche una sostanza organica, che, dopo tutto, è ricca di idrogeno (per esempio la reazione decalina-naftalene). Non banale da immaginare, certo, ma tuttavia stoccare la naftalina o il metano è più semplice che stoccare uranio o i suoi residui di reazione nucleare. Non esiste nulla di tutto questo al momento e non sappiamo nemmeno che dimensioni debba avere una tale specie di accumulo. Mai come in questo momento il futuro è chimica. E per di più tutta da inventare o almeno da mettere a punto a livello industriale.



## STATO AMBIENTALE DI UN TERRITORIO-SIN

*Questa nota descrive alcune caratteristiche dello stato ambientale, con considerazioni ed ipotesi di intervento, relative ad un'area amministrativa della città di Napoli (Municipalità 6) collegata al Sito di Interesse Nazionale di Napoli Orientale. L'analisi si sofferma su suolo, acque sotterranee ed aria.*

### Definizione del caso-studio in indagine

Un Sito di Interesse Nazionale (SIN) rappresenta un'area contaminata di particolare rilevanza, per cui risulta prioritario procedere ad interventi di bonifica al fine di evitare danni ambientali (e sanitari) di lungo termine, verso, ad es., persone e beni culturali. I SIN possono essere aree industriali (dismesse o in attività), miniere/cave/discariche, aree in cui si sono verificati incidenti con rilascio di inquinanti, solo per presentare alcuni casi. I SIN sono diffusi sull'intero territorio nazionale, come ricavabile nell'elenco fornito dal Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica (MASE) e illustrato in Fig. 1 (la lista dei SIN è in evoluzione).

Oggetto di questa comunicazione è un'analisi dei principali aspetti riguardanti lo stato ambientale del territorio ricadente nella Municipalità 6 (Ponticelli, Barra, S. Giovanni a Teduccio) del Comune di Napoli (Fig. 1). Partendo dalla suddivisione amministrativa della città, il territorio della Municipalità 6 è stato scelto perché è uno dei due che presenta larghe parti in comune con un SIN (in questo caso, il SIN Napoli Orientale, la cui perimetrazione è illustrata in questa nota del MASE). A titolo informativo, l'altra Municipalità è la numero 10 (Bagnoli, Fuori-

grotta) e riguarda il SIN Napoli Bagnoli-Coroglio (le schede per tutti i SIN sono presenti qui). Mentre i dati relativi ai SIN sono maggiormente diffusi, più raro è reperire informazioni legate ad un territorio amministrativamente omogeneo (come una Municipalità), ed è partendo da questa osservazione che la presente analisi è stata sviluppata.



Fig. 1 - A sinistra, posizione indicativa dei Siti di Interesse Nazionale. Legenda: Valle d'Aosta (1=Emarese); Piemonte (2=Balangero, 3=Casale Monferrato, 4=Pieve Vergonte, 5=Serravalle Scrivia); Liguria (6=Cengio e Saliceto, 7=Cogoleto-Stoppani); Lombardia (8=Brescia-Caffaro, 9=Broni, 10=Laghi di Mantova e Polo chimico, 11=Pioltello-Rodano, 12=Sesto San Giovanni); Trentino-Alto Adige (13=Trento nord); Friuli-Venezia Giulia (14=Caffaro di Torviscosa, 15=Trieste); Veneto (16=Venezia (Porto Marghera)); Emilia-Romagna (17=Fidenza, 18=Officina Grande Riparazione ETR Bologna); Toscana (19=Livorno, 20=Massa e Carrara, 21=Orbetello Area ex-Sitoco, 22=Piombino); Marche (23=Falconara Marittima); Umbria (24=Terni-Papigno); Abruzzo (25=Bussi sul Tirino); Lazio (26=Bacino del Fiume Sacco); Sardegna (27=Aree industriali di Porto Torres, 28=Sulcis-Iglesiente-Guspinese); Campania (29=Napoli Bagnoli-Coroglio, 30=Napoli Orientale); Puglia (31=Bari-Fibronit, 32=Brindisi, 33=Manfredonia, 34=Taranto); Basilicata (35=Aree industriali della Val Basento, 36=Tito); Calabria (37=Crotone-Cassano-Cerchiara); Sicilia (38=Biancavilla, 39=Gela, 40=Milazzo, 41=Priolo). A destra, ubicazione della Municipalità 6 all'interno del territorio complessivo del Comune di Napoli (la Municipalità rappresenta il confine orientale della città)

Contaminante in suolo	Ricorrenze	Contaminante in acque sotterranee	Ricorrenze
Idrocarburi	15 (33,33%)	Metalli e metalloidi	31 (27,93%)
Metalli e metalloidi	12 (26,67%)	Alifatici clorurati (alogenati) cancerogeni	27 (24,33%)
Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)	9 (20,00%)	Alifatici clorurati non cancerogeni	12 (10,81%)
Aromatici	3 (6,67%)	Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)	11 (9,91%)
Policlorobifenili (PCB)	2 (4,45%)	Idrocarburi (totali)	10 (9,01%)
Alifatici clorurati cancerogeni	1 (2,22%)	Composti inorganici	7 (6,31%)
Diossine e furani	1 (2,22%)	Aromatici	4 (3,60%)
Piombo tetraetile	1 (2,22%)	MTBE	2 (1,80%)
Fenoli non clorurati	1 (2,22%)	Policlorobifenili (PCB)	2 (1,80%)
		Ammoniaca	2 (1,80%)
		Cloruri e nitrati	2 (1,80%)
		Fenoli clorurati	1 (0,90%)
<b>Totale</b>	<b>45 (100%)</b>	<b>Totale</b>	<b>111 (100%)</b>

Tab. 1 - Contaminanti in suolo e acque sotterranee, e loro ricorrenze in valori superiori alle concentrazioni di soglia, con riferimento al territorio della Municipalità 6 del Comune di Napoli

### Suolo e acque sotterranee

L'analisi si è, innanzitutto, soffermata sullo stato di suolo e acque sotterranee. I principali contaminanti presenti (intendendosi qui quelli le cui concentrazioni eccedono le soglie limite stabilite dalla legge) sono stati ricavati mediante elaborazione critica e originale dei dati pubblicati da **Regione e ARPA Campania**. Nell'elaborazione, si è fatto riferimento allo **stradario ufficiale del Comune di Napoli** con specifico rimando alla mappa della Municipalità 6.

La Tab. 1 elenca i principali contaminanti del suolo in grado di causare danni per la salute dell'uomo, degli animali, e dell'ambiente più in generale. Su 45 casi di contaminazione censiti, si osserva che:

- in 1/3 dei casi, i contaminanti appartengono alla classe degli idrocarburi;
- in poco più del 25% dei casi, troviamo contaminanti appartenenti alla classe dei metalli e metalloidi;
- nel 20% dei casi, troviamo Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA);
- in circa il 7% dei casi, abbiamo contaminanti appartenenti al gruppo più generale degli aromatici.

La presenza di contaminanti organici è generalmente legata a processi di combustione incompleta di combustibili fossili, che porta alla produzione



Fig. 2 - Su mappa che ingrandisce il territorio della Municipalità 6 del Comune di Napoli, ubicazione approssimata dei siti maggiormente contaminati per suolo ed acque sotterranee

Stazione	Concentrazione media annuale di NO <sub>2</sub> espressa in µg/m <sup>3</sup> (soglia di legge: 40 µg/m <sup>3</sup> )	Ubicazione (rif. Figura 3)
NA09 VIA ARGINE	38,4	<u>1</u> 40°51'48.806"N 14°20'30.464"E
NA06 MUSEO NAZIONALE	43,1	<u>2</u> 40°51'12.983"N 14°15'4.14"E
NA08 OSP. N. PELLEGRINI	38,8	<u>3</u> 40°50'50.113"N 14°14'51.605"E
NA02 OSP. SANTOBONO	37,1	<u>4</u> 40°50'56.624"N 14°13'58.439"E
NA01 OSS. ASTRONOMICO	21,2	<u>5</u> 40°51'48.701"N 14°15'19.328"E
VIA DELL'EPOMEIO	25,8	<u>6</u> 40°50'40.729"N 14°12'16.668"E
NA07 FERROVIA	50,6	<u>7</u> 40°51'8.632"N 14°16'10.931"E
PARCO VIRGILIANO	8,9	<u>8</u> 40°47'54.815"N 14°10'44.838"E

Tab. 2 - Concentrazione media annuale per NO<sub>2</sub>, rilevata in 8 stazioni ricadenti nel territorio del Comune di Napoli (la prima di esse si riferisce alla Municipalità 6). In evidenza i valori fuori-soglia

di composti in grado di precipitare al suolo, adsorbendosi su esso. In aggiunta, troviamo contaminanti metallici (esempi appartenenti a questa categoria sono il cromo e il piombo, il mercurio, lo zinco e il rame) altrettanto nocivi. La loro presenza, a parte cause naturali, può essere legata all'uso di fertilizzanti o pesticidi in agricoltura, e a lavorazioni industriali. La Tab. 1 elenca, inoltre, i principali contaminanti in acque sotterranee. Su 111 casi di contaminazione censiti, si osserva che:

- in circa il 28% dei casi, troviamo contaminanti appartenenti alla classe dei metalli e metalloidi;
- in circa il 25% dei casi, i contaminanti appartengono alla classe degli alifatici clorurati (alogenati) cancerogeni;
- intorno al 10% dei casi per ciascun gruppo, troviamo contaminanti appartenenti alla classe degli alifatici clorurati non cancerogeni, degli IPA e degli idrocarburi totali.

In aggiunta a quanto detto sopra in merito ad idrocarburi di vario genere, e metalli, troviamo qui solventi contenenti cloro, che derivano dal loro impiego in attività industriali (es. sgrassanti di parti meccaniche ed elettroniche, pulizia di metalli, solventi e materie prime per la produzione di vernici e per la lavorazione di plastiche e gomme).

La Fig. 2 riporta l'ubicazione dei siti maggiormente contaminati (suolo ed acque sotterranee) all'interno della Municipalità 6. Si osserva come le maggiori criticità siano state rinvenute nei quadranti (sud)occidentali della Municipalità, ovvero quelli che nei decenni sono stati oggetto di maggiori attività industriali, e che sono più vicini alla zona centrale della città.

## Aria

Dai dati pubblicati da **ARPA Campania** in relazione all'anno 2024, si osserva qualche criticità in termini di concentrazione di NO<sub>2</sub> in atmosfera. La stazione di riferimento all'interno della Municipalità, per la rilevazione della qualità dell'aria, è collocata nel sito di via Argine (Tab. 2), indicato con ubicazione 1 in Fig. 3. Benché inferiore alla soglia di legge (40 µg/m<sup>3</sup>), infatti, la concentrazione media annuale di diossido di azoto risulta pari a 38,4 µg/m<sup>3</sup>, un valore prossimo al limite (possibili cause antropiche sono, ad es., legate a processi di

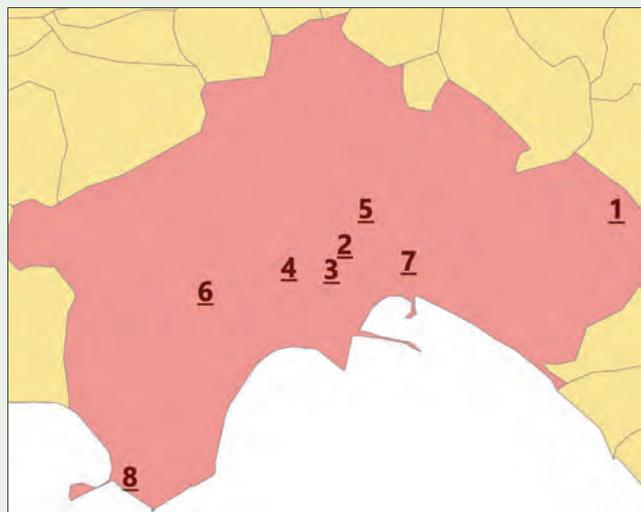


Fig. 3 - Su mappa semplificata del Comune di Napoli, ubicazione (coordinate in Tab. 2) delle 8 stazioni per il monitoraggio della qualità dell'aria

combustione). La Tab. 2 (e annessa Fig. 3) riporta anche, per confronto, i dati ottenuti dalle altre stazioni presenti all'interno della città (Museo Archeologico Nazionale, Ospedali N. Pellegrini e Santobono, Osservatorio Astronomico di Capodimonte, via dell'Epomeo, Stazione Ferroviaria Centrale, Parco Virgiliano). Si osservano in particolare 2 zone (Ferrovia e Museo Nazionale) con situazioni fuori-soglia. Pur ricordando che i dati sulla qualità dell'aria presentano dinamiche molto veloci e variabili sulla scala quotidiana, questi risultati contribuiscono a dare una fotografia media dello stato dell'aria, in relazione all'inquinante prescelto, sia localmente a livello della Municipalità che più generalmente nel tessuto urbano.

### Considerazioni con ipotesi di intervento

A partire dagli inizi del secolo scorso, il territorio di questo SIN è stato soggetto a diverse (e talora intense) attività industriali, quali, ad es., la presenza di un polo petrolifero, aziende manifatturiere, officine e industrie meccaniche, una centrale termoelettrica e un depuratore. Le attività di maggiore dimensione (si pensi agli ultimi due esempi) sono oggi tutte dismesse, lasciando però una forte eco di impronta ambientale (e, inevitabilmente, socio-economica, oltre che paesaggistica) che è oggi marcatamente visibile attraversando il territorio.

Sottintendendo gli evidenti vantaggi legati al risanamento delle matrici suolo ed acque sotterranee, vantaggi di natura ambientale, in termini di salute umana ed animale, vivibilità, e in relazione ad aspetti di sviluppo socio-economico, possibili considerazioni possono essere svolte partendo dalla **"Matrice di screening delle tecnologie di bonifica"** pubblicata dall'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA).

Alcune ipotesi di intervento relative ai suoli di interesse (in aggiunta a scavo e smaltimento in discarica, e copertura superficiale) sono:

- per i contaminanti metallici, solidificazione/stabilizzazione (in situ, ex situ); il suolo contaminato viene miscelato con additivi (es. materiali cementizi, calcare, argilla, materiali organici), in modo da ottenere un materiale integro dove la mobilità degli inquinanti è ridotta, quindi è ridotta la loro dispersione nell'ambiente;
- per i contaminanti organici, trattamenti biologici (ex situ); es. compostaggio, landfarming/trattamento in bioreattori (il suolo inquinato viene messo a contatto con acqua, nutrienti, additivi; i micro-organismi biodegradano gli inquinanti).

Ciò per evitare altri trattamenti, pur in parte efficaci, basati su incenerimento per la termo-distruzione degli inquinanti. Alcune ipotesi di intervento relative alle acque sotterranee nella zona di interesse sono, invece:

- per i contaminanti metallici, scambio ionico (ex situ); le acque sono messe a contatto con resine/zeoliti, che catturano i metalli;
- per i contaminanti organici, trattamento in bioreattori (ex situ), impiego di barriere permeabili reattive (in situ, ad es. a base di metalli, in grado di degradare gli inquinanti), processi di adsorbimento (ex situ, dove l'adsorbente è in grado di catturare l'inquinante, rimuovendolo dalle acque) e di ossidazione avanzata (ex situ, dove agenti ossidanti quali ad es. il perossido di idrogeno, in presenza di luce UV, determinano reazioni chimiche che portano alla distruzione dei contaminanti).

Allo stato odierno, il MASE rileva che (in relazione al SIN di interesse) sono in fase di definizione atti, tra autorità nazionali, regionali e locali, in grado di sostituirsi a un Accordo di Programma siglato nell'anno 2007 e poi scaduto. In un tempo in cui i nuovi atti, pur in fase di definizione, sono soggetti a dinamiche e tempi non ancora pienamente noti, risulta importante porre nuovamente l'accento su alcune emergenze ambientali (e relative possibilità di bonifica), nell'ottica di contribuire allo sviluppo futuro di un territorio che possa risentire sempre meno della sua storia industriale del recente passato.

Da una latitudine più ampia, la questione ambientale ha radici antiche: si pensi, ad es., agli effetti climatici riferiti già da Teofrasto (371-287 a.C.), filosofo greco allievo di Aristotele, nella sua opera (dal titolo latinizzato **"De causis plantarum"**), o alle **osservazioni sullo stato ambientale** dello scienziato svedese (Nobel per la Chimica nel 1903) Svante Arrhenius (1859-1927), oppure ancora (in epoche più recenti) alla sensibilizzazione ampia offerta da brani musicali su industrializzazione ed urbanizzazione forzata (**"Là dove c'era l'erba ora c'è una città"**, A. Celentano *et al.*, Ed. Clan, 1966) e impiego massiccio di petrolio (**"Se vinco mi danno un litro di benzina"**, R. Gaetano, Ed. RCA, 1977).

Se, da un lato, lo sviluppo urbano inclusivo e sostenibile rappresenta un diritto inalienabile e non negoziabile, dall'altro, lo sviluppo di cooperazioni tra enti di governi, settore privato e società civile/professionisti costituisce un compito, se non un dovere, per il raggiungimento di questi obiettivi (ci si riferisca, ad es., all'**Obiettivo per lo Sviluppo Sostenibile** n° 17, "Partnership per gli Obiettivi").

# Il progresso della **SCIENZA** parte da qui.



## **6** buoni motivi per associarsi alla SCI

### **1** VOCE UNICA

Rappresentiamo e valorizziamo ogni singolo membro della comunità chimica

### **2** NETWORKING

Organizziamo attività congressuali ricche di opportunità e relazioni

### **3** FORMAZIONE

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

### **4** OPPORTUNITÀ

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

### **5** PUBBLICAZIONI

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

### **6** NUOVE GENERAZIONI

Ogni anno ideiamo iniziative per appassionare gli studenti alla bellezza e all'importanza della Chimica



**Associati subito**

[www.soc.chim.it](http://www.soc.chim.it)