

anno IV - N° 1 - GENNAIO/FEBBRAIO 2020

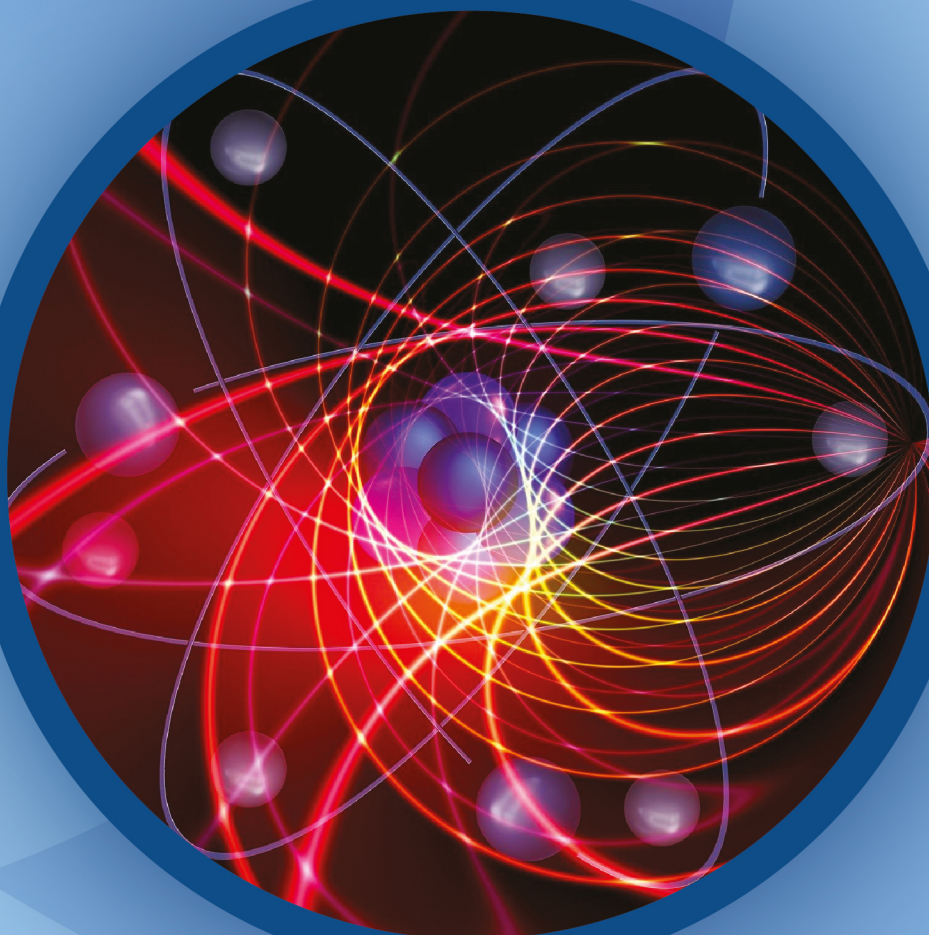


La Chimica e l'Industria online

 Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

2020

1



La chimica-fisica e le sue applicazioni interdisciplinari
Premi a giovani ricercatori
In ricordo di Giuseppe Allegra e Lido Porri

ISSN 2283-544X



Messe München

Connecting Global Competence



PENSARE IN MANIERA INNOVATIVA PER IL LABORATORIO DEL FUTURO

Che cosa ci riserva il futuro? Ad analytica lo saprete in anticipo! Il 27° Salone Internazionale di Tecnica di Laboratorio, Analisi e Biotecnologie e analytica conference vi accompagneranno verso il laboratorio connesso. Espositori, operatori qualificati ed esperti di tutto il mondo presentano soluzioni concrete, novità di prodotto e visioni digitali. Entrate nel più grande laboratorio del mondo: analytica.de/en

Contatti per l'Italia: Monacofiere, Tel. +39 02 4070 8301, visitatori@monacofiere.com



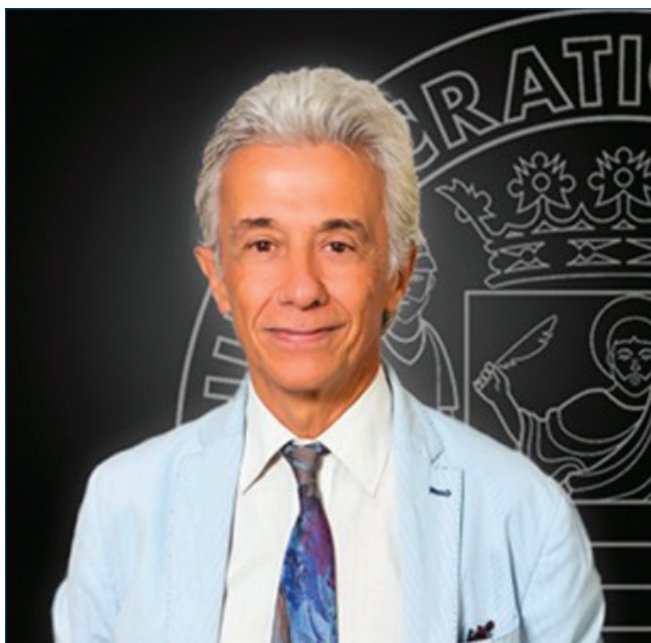
analytica

we create lab

March 31–April 3, 2020 | [analytica](https://analytica.de/en)
March 31–April 2, 2020 | [analytica conference](https://analytica.de/en)



QUATTROMILA... MA NON BASTA!



Cari colleghi,
è per me un grande onore aver assunto dal primo gennaio la carica di Presidente della Società Chimica Italiana per il triennio 2020-2022 ed è un piacere inviare a tutti i nostri soci un messaggio di saluto attraverso il nostro tradizionale ed importante organo di informazione e cultura *La Chimica e l'Industria*.

In questi ultimi anni, in qualità di Vicepresidente ho collaborato con la Presidente Angela Agostiano, con il precedente Presidente Lello Riccio e con il collega Giorgio Cevasco, nell'ambito del Comitato Esecutivo. Da tale osservatorio privilegiato ho avuto modo di osservare le tante valide iniziative della Sede Centrale, delle Divisioni, delle Sezioni e dei Gruppi Interdivisionali, sostenute dal lavoro e dall'entusiasmo di tanti colleghi. Ho anche ap-

prezzato la vitalità della Società, che emerge anche dall'aumento di iscritti degli ultimi anni (siamo ormai quattromila!) e soprattutto dal fermento di attività del Gruppo Giovani.

Tuttavia, come spesso viene ricordato nelle nostre riunioni di Consiglio Centrale e Assemblee, la chimica non universitaria non è adeguatamente presente nella nostra Società. È opinione diffusa che dobbiamo puntare ad includere nella nostra Società protagonisti della Chimica nazionale che operano presso enti pubblici, aziende, da liberi professionisti o nella Scuola, sempre mantenendo come nostro punto di forza la presenza diffusa nel mondo universitario. A riguardo, sarà opportuno potenziare ed avviare nuove iniziative rivolte alla chimica professionale ed applicata, ad esempio il potenziamento di "Giornate tecnologiche" e "Giornate Professionali", in cui potrebbero essere coinvolte soprattutto le Sezioni. Occorrerà peraltro continuare le azioni volte a potenziare i contatti con Società ed Istituti che si occupano di Chimica, a vario titolo: Federchimica, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Federazione Nazionale degli Ordini dei Chimici e dei Fisici, Accademia Nazionale dei Lincei, Associazione Italiana degli Ingegneri Chimici (AIDIC), Associazione Italiana di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole (AIM).

Continua attenzione andrà volta anche al mondo della comunicazione, da cui la Chimica è spesso trattata con sospetto, se non addirittura come costante riferimento negativo. Penso, perciò, che siano necessari degli interventi nel dibattito nazionale con dei *position paper*, rigorosi ed equilibrati, nella cui stesura coinvolgere esperti accademici ed industriali. Un contributo importante a questo proposito potrà essere dato dal nuovo Gruppo

Interdivisionale di Diffusione della Cultura Chimica. Con riferimento a un argomento molto caldo, quale quello delle materie plastiche nell'economia circolare, un'iniziativa congiunta con tra la SCI e l'Accademia dei Lincei, sarà tenuta il 2 ed il 3 aprile a Roma presso la sede dell'Accademia, con il coinvolgimento anche di scienziati ecologisti ed economisti.

Venendo ai rapporti interni alla SCI, tenderei a raccogliere le sollecitazioni che emergono da tanti associati e, soprattutto, dai più giovani e dai più anziani, a favorire attività interdivisionali che integrino la già efficace azione di molti Gruppi Interdivisionali. Ad esempio, mi verrebbe di suggerire delle presentazioni nell'ambito dei Consigli Centrali da parte dei Presidenti delle Divisioni, finalizzate a potenziare attività congiunte tra Divisioni. Mi spingerei anche a proporre che i nostri convegni divisionali si tengano ad anni alterni, lasciando gli altri anni ad una serie di Convegni tematici interdivisionali. L'aggiornamento continuo di tali tematiche penso possa favorire il dispiegarsi di energie nuove.

Per le relazioni con la chimica estera, priorità sarà data ad azioni volte ad aumentare il peso della SCI in ambito EuChemS, nonché la valenza di colleghi europei nelle nostre attività nazionali. Uno degli

strumenti che indicherei a supporto degli obiettivi sopra descritti è quello di replicare nel 2021 (dando cadenza biennale, mantenendo possibilmente ospitalità italiana) l'evento europeo *Chemistry Meets Industry and Society* (CIS), che si è tenuto con molto successo (ed anche con un buon ritorno economico per la Società) sotto la Presidenza Agostiano a fine agosto 2019 a Salerno.

Mi sia consentito anche un breve commento sugli aspetti amministrativi. In continuità con le Presidenze uscenti, si dovranno mantenere gli impegni di risanamento e consolidamento del bilancio. Gli sforzi tesi a ridurre soprattutto i costi fissi di sede dovranno essere reiterati e probabilmente accentuati.

Fra tutte le iniziative dell'anno, il Congresso Nazionale della SCI (Milano SCI2020, 13-17 settembre) è senz'altro un momento di particolare rilievo della vita associativa, ma, soprattutto, un'occasione privilegiata per l'approfondimento ed il confronto scientifico ampio ed interdisciplinare. È importante che i Soci cerchino di partecipare e collaborare all'organizzazione di tale importante evento.

Chiudo garantendo il mio impegno e le mie energie per la nostra importante Società e, più in generale, per la Chimica italiana, e augurandovi un fruttuoso e sereno 2020.

Gaetano Guerra è professore ordinario di Chimica Macromolecolare presso il Dipartimento di Chimica e Biologia "A. Zambelli" dell'Università degli Studi di Salerno.

La sua attività scientifica ha avuto per oggetto prevalente la chimica dei materiali, soprattutto polimerici, affrontato sia da un punto di vista teorico che sperimentale. Questa attività è documentata da oltre 300 pubblicazioni su riviste a diffusione internazionale nonché da venti brevetti industriali. È risultato vincitore nel 1992 del Premio Nazionale Federchimica, nel 2003 del Premio Linceo e nel 2010 il suo gruppo di ricerca è stato insignito del "Premio Nazionale Innovazione". Nel 2016 la Società Chimica Italiana gli ha conferito la Medaglia Piero Pino. Nel novembre 2017 è stato eletto Socio Corrispondente dell'Accademia Nazionale dei Lincei. Ha partecipato attivamente alla vita della comunità scientifica nazionale, prima come membro del Direttivo e Presidente dell'Associazione Italiana di Scienza e Tecnologia delle Macromolecole (AIM), poi come membro della Giunta e Vicepresidente del Consorzio Nazionale di Scienza e Tecnologia dei Materiali (INSTM), come membro del Direttivo della Divisione di Chimica Industriale della Società Chimica Italiana, come suo Presidente della Commissione Industria, come Vice-Presidente e, attualmente, come Presidente.



Specialists in gaskets

TEXPACK®

Richiedete il nuovo catalogo generale al nostro Customer Service

Texpack® srl - unipersonale

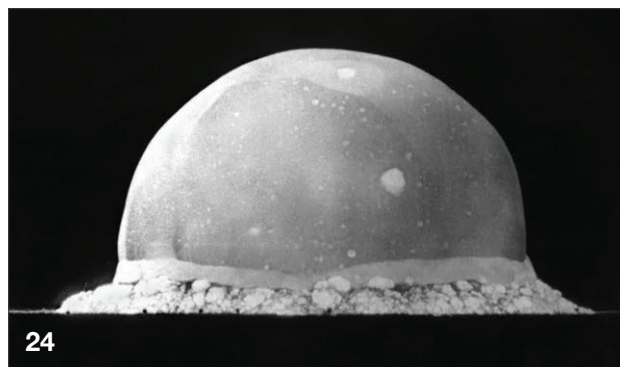
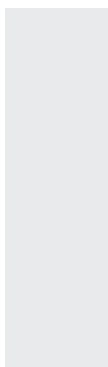
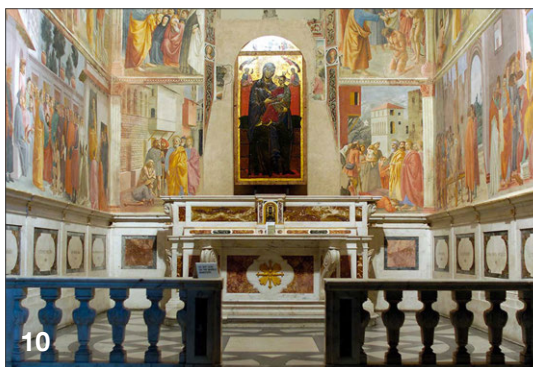
Azienda certificata UNI EN ISO 9001: 2008

Via Galileo Galilei, 24 - 25030 Adro (BS) Italia

Tel. +39 030 7480168 - Fax +39 030 7480201

info@texpack.it - www.texpack.it





EDITORIALE

3 QUATTROMILA... MA NON BASTA!

Gaetano Guerra

CHIMICA & FISICA

9 LA CHIMICA FISICA, OGGI

Giovanni Marletta

10 IL CONTRIBUTO DELLA SCIENZA DEI COLLOIDI AL RESTAURO

Piero Baglioni, Emiliano Carretti, David Chelazzi, Luigi Dei, Rodorico Giorgi

17 È POSSIBILE UNO SVILUPPO SOSTENIBILE? SÌ, CON L'AIUTO DELLA CATALISI

Silvia Bordiga

24 UNA CHIMICA TEORICA PER TUTTI

Francesco Zerbetto

CHIMICA & AMBIENTE

30 END-OF-WASTE: EU LAW AND NATIONAL REGIMES

David Röttgen, Eugenio Fidelbo

CHIMICA & CATALISI

36 ARGILLE SINTETICHE: SUPPORTI VERSATILI PER LA PREPARAZIONE DI CATALIZZATORI INNOVATIVI

Fabio Carniato, Giorgio Gatti, Matteo Guidotti, Rinaldo Psaro, Leonardo Marchese, Chiara Bisio

CHIMICA & FORMULAZIONI

40 CROSSLINKERS PER FORMULAZIONI DI ADESIVI

Silvia Giorgi

CHIMICA & MATERIALI

44 MATERIALI AVANZATI PER BATTERIE RICARICABILI

Gioele Pagot, Ketì Vezzù, Angeloclaudio Nale, Enrico Negro, Vito Di Noto

CHIMICA & INDUSTRIA

48 CHEMICALS A PARTIRE DA ACIDO SUCCINICO

Francesco Taddeo

CHIMICA & SISTEMI BIOLOGICI

52 ISMEC 2019 AND THE 12TH EDITION OF THE FERNANDO PULIDORI AWARD

Etelka Farkas, Katalin Varnagy

54 NEW M-CHELATING AGENTS WANTED!

Anna Irto

58 SYNTHESIS AND STUDY OF SOD MIMETICS: FROM AZA-MACROCYCLIC COMPLEXES TO NANO-STRUCTURED SYSTEMS

Álvaro Martínez Camarena

CHIMICA & NOI

62 RICETTA PER UNA COMUNICAZIONE... SCI*C

Alberto Zanelli

IN RICORDO DI

66 GIUSEPPE ALLEGRA

68 LIDO PORRI

PAGINE DI STORIA

71 IL TUNGSTENO (dalle stelle al WC, e non è uno scherzo!) Parte 1

Riccardo Polini

DALLA LETTERATURA

76 a cura di Silvia Cauteruccio e Monica Civera

LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

78 NO ALLA GEOINGEGNERIA

Claudio Della Volpe



DIRETTORE RESPONSABILE

Ferruccio Trifirò

VICE-DIRETTORI

Matteo Guidotti, Mario Marchionna

REDAZIONE SCIENTIFICA

Anna Simonini

Piazzale R. Morandi, 2 - 20121 Milano - tel. +39 345 0478088

anna.simonini@soc.chim.it

COMITATO DI REDAZIONE

Alessandro Abbotto, Catia Arbizzani, Federico Bella, Martino Di Serio, Enrica Gianotti, Matteo Guidotti, Maria Menichincheri, Oreste Piccolo, Anna Simonini, Marco Taddia, Ferruccio Trifirò

COMITATO SCIENTIFICO

Luigi Campanella, Sergio Carrà, Massimiliano Coletta, Silvia Colombo, Valeria D'Auria, Vito Di Noto, Fulvio Magni, Anna Maria Fadda, Salvatore Failla, Francesco Paolo Fanizzi, Gaetano Guerra, Antonio Marcomini, Giovanni Marletta, Maria Cristina Menziani, Claudio Minero, Italo Pasquon, Raffaele Riccio, Gianluca Sbardella, Margherita Venturi

HANNO COLLABORATO

Silvia Cauteruccio, Monica Civera, Claudio Della Volpe

PROGETTO GRAFICO E IMPAGINAZIONE

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

CONCESSIONARIA DI PUBBLICITÀ

Agicom Srl

Viale Caduti in Guerra, 28 - Castelnuovo di Porto (Roma)

Tel. +39 06 9078285, fax +39 06 9079256

agicom@agicom.it

Skype: agicom.advertising

EDITORE

PAS-SCI Srl

Roma

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

ISSN 2283-544X

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



sps

ITALIA

smart production solutions

Parma, 26-28 maggio 2020

10^a edizione


Automazione e Digitale. **Be smart!**

Le soluzioni più innovative per la tua azienda a Parma dal 26 al 28 maggio.



www.spsitalia.it



 messe frankfurt



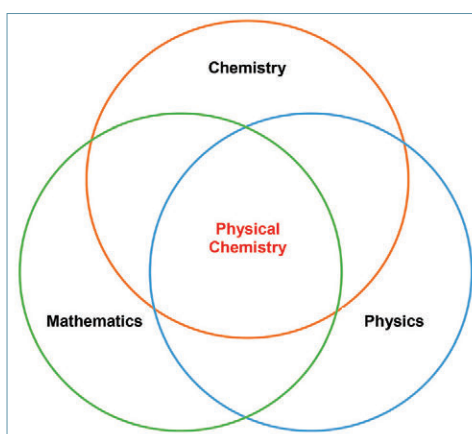
GIOVANNI MARLETTA
PRESIDENTE DELLA DIVISIONE DI CHIMICA FISICA
DELLA SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA (SCI)
gmarletta@unict.it

LA CHIMICA FISICA, OGGI

Nel presentare brevemente alcune delle molte possibili “finestre” sulle ricerche che fanno i chimico-fisici italiani, mi pare utile, se non necessario, porre una domanda non retorica: cosa è, oggi, la chimica fisica (in Italia)? In realtà, dovremmo porci la stessa domanda per ognuna delle sottodiscipline che oggi compongono, in modo forse sempre meno definito e distinguibile, il vasto campo del conoscere che si chiama Scienze

Chimiche. Tuttavia, per gli scopi di questa breve introduzione, ci limiteremo ai cambiamenti/“evoluzioni” che, negli ultimi cinquant’anni in Italia, hanno riguardato studi e ricerche dei chimico-fisici italiani, tacendo (e questa è un’approssimazione evidentemente “pesante”) sul complesso problema delle interazioni con la ricerca internazionale.

In modo molto semplificato, potremmo dire che il campo culturale della chimica fisica negli anni Sessanta e Settanta in Italia è determinato dalla generalizzazione e dallo sviluppo delle applicazioni, dalla fisica quantistica alla molecularità, sia dal punto di vista teorico che sperimentale. Intensissime ricerche hanno portato allo sviluppo e all’assestamento, in quei due decenni, delle spettroscopie molecolari, dei nuovi approcci alla catalisi, dell’elettrochimica moderna e della modellistica teorica, nonché delle prime attività di scienza dei materiali e chimica fisica dei sistemi biologici. Sintetizzando, potremmo dire che in quegli anni si è consolidata (come per altre discipline) una “identità chimico-fisica” ben definita. Negli anni Ottanta e Novanta la chimica fisica italiana si apre ai bisogni della società civile, rispondendo agli stimoli dei Progetti Finalizzati del CNR e dei Programmi di Ricerca europei. In quegli anni, linee-chiave di ricerca riguardano il contributo dei chimico-fisici ai grandi programmi nazionali per la chimica fine e secondaria, per i materiali avanzati, per la microelet-



tronica e per l’energetica, ponendo basi che la successiva svolta impressa da nanoscienze e nanotecnologie ha ridefinito. Oggi, infine, pienamente nel XXI secolo, energetica sostenibile, protezione e recupero dell’ambiente, scienze della vita, protezione e recupero del patrimonio culturale, insieme ad una miriade di altri, dall’agroindustria alle comunicazioni, dal controllo di processi

produttivi ai materiali di nuova concezione, etc., sono diventati i campi - multidisciplinari - in cui il contributo dei chimico-fisici è fondamentale.

Proponiamo, quindi, tre esempi importanti, fra altri lasciati al futuro, di questa capacità di contributo e di applicazione della chimica fisica ai problemi della nostra società: un intervento sul ruolo della chimica fisica delle fasi disperse nel campo del restauro di beni culturali, di Piero Baglioni, Luigi Dei e collaboratori, dell’Università di Firenze e CSGI; uno di Silvia Bordiga, dell’Università di Torino, sul ruolo della catalisi per uno sviluppo sostenibile; uno di Francesco Zerbetto, dell’Università di Bologna, sull’importanza della chimica teorica per la società. Tutti i contributi hanno in comune la forte determinazione della chimica fisica come “presenza nella società”.

In definitiva, alla domanda “Cos’è oggi la chimica fisica?” possiamo rispondere sicuri: la chimica fisica è, certo, un anello cruciale di sinergia e creatività scientifica, che unisce i tre campi disciplinari della chimica, della fisica e della matematica, ma, molto più concretamente, è una fondamentale risorsa di innovazione e razionalizzazione di processi complessi e, in ultima analisi, una componente decisiva di quella complessa rete di forme mentali e culturali che definiscono la coscienza di sé di un corpo sociale.



IL CONTRIBUTO DELLA SCIENZA DEI COLLOIDI AL RESTAURO

La chimica fisica si occupa dello studio dei processi di trasformazione dei sistemi chimici complessi. Essa è capace di predire gli effetti a lungo termine del degrado ed offrire materiali e soluzioni innovative per ritardare o inibire il degrado stesso dei manufatti artistici.



La Cappella Brancacci a Firenze

Le nanoparticelle inorganiche per il consolidamento

La moderna scienza della conservazione si è sviluppata dalle tragiche inondazioni del 1966 di Firenze e Venezia, che hanno imposto la ricerca di nuovi metodi conservativi [1]. Nel 1969 fu proposto, da Enzo Ferroni, professore presso l'Università di Firenze, e dal conservatore Dino Dini, un nuovo metodo per il consolidamento *in situ* di affreschi. Tale procedura, conosciuta come "metodo del bario o Ferroni-Dini", fu il primo esempio di un consolidamento chimico e strutturale per il restauro di affreschi che ponesse rimedio a fenomeni di degrado generati da sali, soprattutto solfati [2, 3].

Il metodo Ferroni-Dini inverte la reazione chimica che produce il degrado delle pitture murali (cor-

rosione del carbonato di calcio con formazione di gesso), stabilizzando la struttura della malta e rigenerando in parte il legante originale dello strato pittorico, che è la calce. Il legante di nuova formazione viene considerato il responsabile del buon processo di consolidamento. Per questa ragione, nel corso degli anni, è stata intrapresa un'intensa attività di ricerca allo scopo di sintetizzare nanoparticelle di idrossido di calcio che possano essere applicate direttamente sulle superfici murali degradate. Tale formulazione è oggi adottata dai principali centri di conservazione per il consolidamento delle pitture murali e delle rocce carbonatiche [4-6].

In seguito, è stato dimostrato che quando una pittura murale presenta elevate quantità di solfati solubili (principalmente di sodio o magnesio), il consolidamento con nanoparticelle di idrossido di calcio può produrre risultati non del tutto soddisfacenti. Infatti, gli ioni solfato possono reagire con una parte dell'idrossido di calcio applicato come nanoparticella, a dare una reazione di doppio scambio con produzione di gesso, la cui solubilità è molto simile a quella della calce. Il risultato di tale processo è una depressione della capacità consolidante del trattamento. I sali solfato di stronzio e bario sono decisamente meno solubili rispetto al calcio, pertanto l'applicazione di idrossidi di stronzio e bario, in forma nanostrutturata, permettono di bloccare gli ioni solfato liberi impedendo la reazione competitiva che potrebbero innescare con l'idrossido di cal-



cio, destinato, nelle intenzioni, alla carbonatazione. Formulazioni miste di idrossido di calcio con l'omologo di stronzio o bario permettono il trattamento di zone altamente solfatate assicurando un effetto di consolidamento sufficiente a predisporre la superficie ai classici trattamenti di desalinizzazione che altrimenti sarebbero impossibili a causa della intrinseca fragilità dei substrati (Fig. 1) [7, 8].

Negli ultimi anni ha conseguito un notevole interesse lo sviluppo di materiali nanostrutturati ibridi e/o compositi per diverse tipologie di manufatto.

Il mattone crudo è uno dei più antichi materiali da costruzione, tutt'oggi impiegato nell'architettura di tutto il mondo. Superfici architettoniche simili sono molto sensibili all'erosione del vento e dell'acqua, con fenomeni di degrado molto evidenti causati da perdita di coesione e sgretolamento. I consolidanti convenzionali maggiormente impiegati (alcossilani, polimeri sintetici o naturali) mancano spesso di efficacia e di compatibilità chimico-fisica e concorrono a forme più gravi di degrado. Allo scopo di conferire migliori proprietà meccaniche alle superfici sono state sviluppate formulazioni ibride a base di nanocalce e silice nanostrutturata [9]. L'obiettivo è quello di sviluppare CSH (silicato tricalcico idrato) *in situ* a partire da due componenti fondamentali della chimica del cemento. La formazione di CSH è potenziata dall'aggiunta nella formulazio-

ne di idrossipropilcellulosa (HPC). Infatti, gli eteri di cellulosa (CE) costituiscono un'importante classe di polimeri organici utilizzati nelle formulazioni di cemento; sono impiegati in tale industria come additivi anti-dilavamento o impermeabilizzazione, per la produzione di malte adesive, come modificatori di viscosità e per controllare la lavorabilità del cemento (ovvero il tempo di asciugatura).

Un notevole interesse è stato suscitato negli ultimi anni dall'impiego di nanoargille (*nanoclays*) nel campo del restauro [10]. Sono state studiate, ad esempio, formulazioni a base di blend di nanoparticelle di argille (montmorillonite, halloysite, sepiolite e laponite) e di polimeri sintetici al fine di ottenere prodotti altamente specifici e polifunzionali. Tali materiali sono stati esaminati, in particolare, per possibili applicazioni come protettivi e rivestimenti di superfici lapidee, vetrose e metalliche. Nanocompositi a base di nanoparticelle di montmorillonite (MMT) e poliuretano fluorurato (Fluorolink P56) sono stati studiati, inoltre, come rivestimenti anti-graffito, idro- e oleo-repellenti, per materiali lapidei ad alta porosità come la pietra di Lecce, biocalcarenite fossilifera ampiamente utilizzata da architetti e scultori durante il periodo barocco [11].

Tra gli altri, meritano menzione le formulazioni a base di nanotubi di halloysite (HNT) dispersi in acqua insieme a idrossipropilcellulosa, che sono

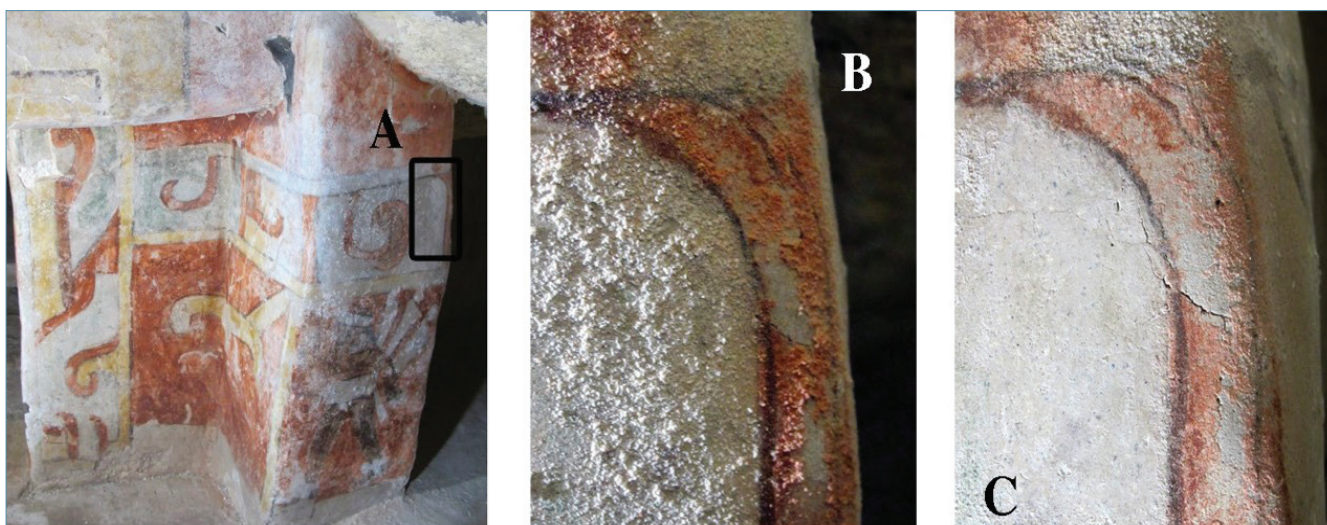


Fig. 1 - a) Pitture murali in un sito archeologico in Messico; b) zona con evidenti efflorescenze saline prima dell'intervento di desolfatazione e consolidamento; c) la stessa area dopo l'applicazione di ammonio carbonato e di dispersioni di nanoparticelle di idrossido di calcio con piccole percentuali di idrossido di bario (immagine riprodotta da P. Baglioni, D. Chelazzi *et al.*, *Langmuir*, 2013, 29, 5110 con l'autorizzazione di American Chemical Society, Copyright 2013 ACS)

state considerate per il consolidamento di materiale cartaceo, con l'obiettivo di conferire elevate proprietà meccaniche al manufatto. L'impiego di calce nanostrutturata insieme ad HNT in presenza di tensioattivi fluorurati, permette inoltre di combinare le proprietà deacidificanti della fase alcalina con le note proprietà di ritardante di fiamma del composto fluorurato [12].

Gel e fluidi nanostrutturati per la pulitura delle superfici

La pulitura è un'operazione delicata poiché irreversibile e potenzialmente invasiva e la ricerca si è concentrata sullo sviluppo di sistemi che garantissero un maggior controllo e un'efficacia più elevata rispetto ai metodi tradizionali della pratica di restauro, basati sulla chimica classica di soluzioni, polimeri e addensanti. Uno degli esempi più

illuminanti in questo senso riguarda la pulitura di dipinti murali: nel 1986 una microemulsione acqua in olio (o/w) fu formulata per la prima volta da Baglioni e Ferroni per la rimozione di depositi di cera dagli affreschi di Masaccio, Filippino Lippi e Masolino nella Cappella Brancacci della chiesa di Santa Maria del Carmine, a Firenze [13]. Nella formulazione, la presenza di un idrocarburo in forma di nano-gocce porta alla formazione di un'area interfasele centinaia di migliaia di volte più grande della stessa quantità di solvente *bulk*, aumentando notevolmente il potere pulente della formulazione. La fase acquosa agisce come una "barriera idrofilica" impedendo la rideposizione dello sporco idrofobico rimosso, permettendo l'utilizzo di questi sistemi in matrici idrofiliche come polpe di cellulosa o gel ritentivi, che assorbono lo sporco estratto e lo trattengono, favorendone così l'effettiva rimo-

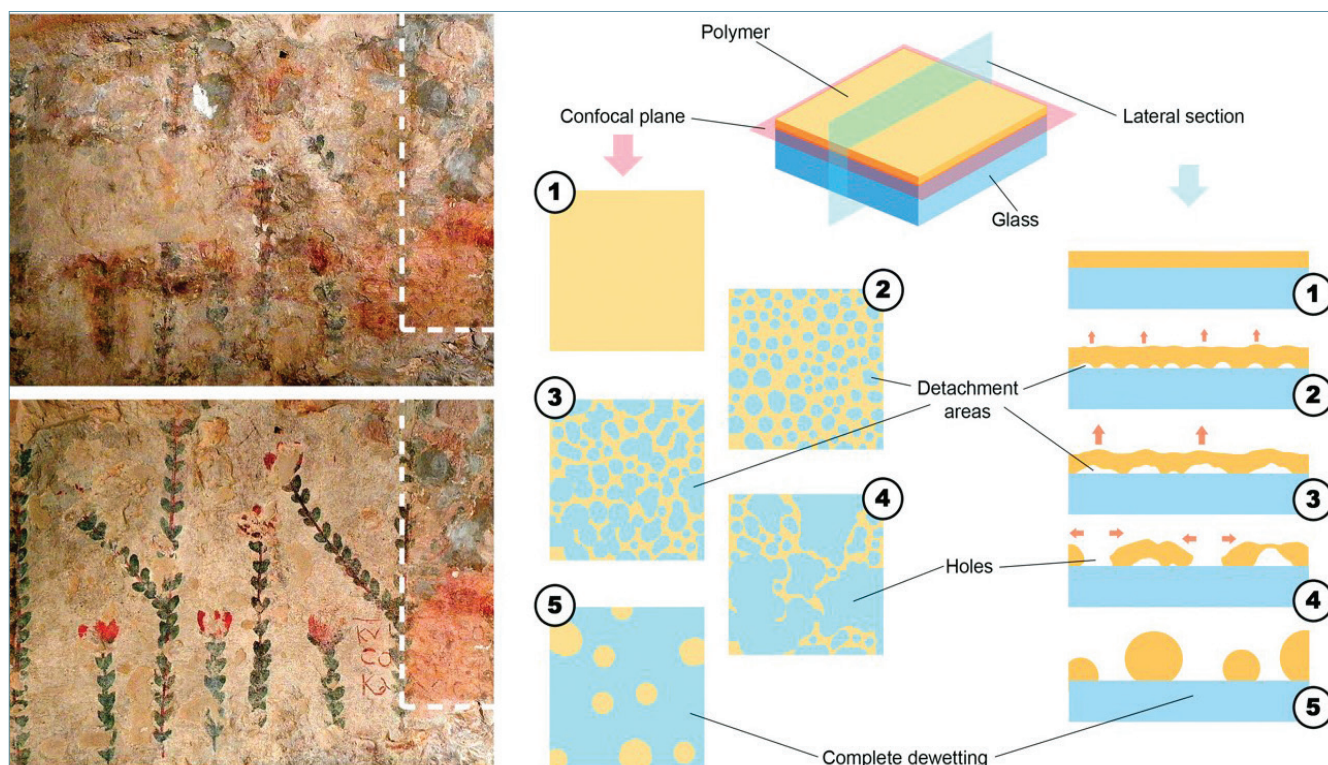
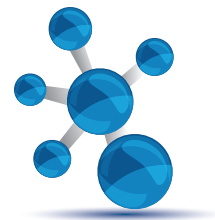


Fig. 2 - (Sinistra) Applicazione di una microemulsione o/w su dipinti murali nella grotta dell'Annunciazione a Nazareth (Israele). In alto, la superficie dei dipinti deturpata da strati di resine e adesivi polimerici applicati in precedenti interventi di restauro. In basso, la superficie pittorica recuperata dopo la pulitura. L'area tratteggiata mostra una porzione della superficie non pulita, lasciata come riferimento visivo (immagine riprodotta da M. Baglioni, D. Berti *et al.*, *Langmuir*, 2012, 28, 15193, con l'autorizzazione di American Chemical Society, Copyright 2012 ACS). (Destra) Sequenza che illustra il processo di *dewetting* osservato applicando fluidi nanostrutturati su film ottenuti da un copolimero acrilato in soluzione. Lo spessore del polimero è stato enfatizzato nel disegno per favorirne la chiarezza: (1) il film polimerico è esposto al fluido; (2) il film inizia a perdere adesione al substrato; (3) l'area delle regioni di distacco cresce; (4) raggiunta una dimensione critica, il film si rompe; (5) infine, il polimero si riorganizza nella forma di gocce globulari. Le gocce hanno un diametro significativamente maggiore dello spessore del film originale (immagine riprodotta da M. Baglioni, C. Montis *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 23723, con l'autorizzazione di PCCP Owner Societies)



zione dalle superfici trattate. Le miscele di solventi, al contrario, dissolvono lo sporco trasportandolo più in profondità nelle matrici porose delle opere. Infine, l'utilizzo di una quantità ridotta di solvente permette di abbattere l'impatto eco-tossicologico del sistema pulente rispetto alle tradizionali miscele di solventi utilizzate nella pratica del restauro [14]. L'esempio della Cappella Brancacci ha aperto la strada ai primi lavori condotti presso siti italiani, come ad esempio i dipinti murali della Chiesa di San Salvatore (Venezia), di San Cristoforo (Milano), di Santa Maria della Scala (Siena), della Cattedrale di Conegliano (Treviso), cui hanno fatto seguito collaborazioni internazionali presso importanti siti storici e archeologici quali Mayapan e Cholula (Messico) e la chiesa dell'Annunciazione a Nazareth (Israele) [1] (vedi Fig. 2).

L'utilizzo di fluidi nanostrutturati permette il distacco e la rimozione dei polimeri attraverso meccanismi diversi dalla detergenza classica, che sono stati oggetto di studio nel corso degli ultimi anni. In particolare, è stato mostrato che la presenza del tensioattivo ricopre un ruolo fondamentale nel processo di *dewetting* di film polimerici da substrati idrofili, favorendone la cinetica [15]. Durante l'interazione con il film, parte delle micelle nel fluido nanostrutturato si rompe e il rilascio di tensioattivo rigonfia le catene del polimero, aumentandone la mobilità. Grazie alla sua natura anfifilica, il tensioattivo diminuisce l'energia interfase tra il polimero e il solvente e tra il substrato e la fase acquosa, abbassando in questo modo l'energia di attivazione per il processo di *dewetting*; si formano così spontaneamente delle regioni di distacco del polimero dal substrato, che si fondono attraverso un processo di nucleazione e crescita portando alla completa rimozione del film.

Un'altra classe di materiali per la pulitura, sviluppata nell'ambito della ricerca chimico-fisica, è rappresentata da gel fisici e chimici ad alta ritenzione per il trattamento controllato di superfici sensibili all'acqua o a solventi organici, quali dipinti su tela, carta inchiostata e alcuni tipi di materiali plastici. Nel corso degli ultimi anni sono stati sviluppati dei gel con caratteristiche ritentive e meccaniche ideali per la pulitura di manufatti [16-18], anche combinati con soluzioni enzimatiche altamente specifiche per classi ben definite di composti [19]. Gel altamente

ritentivi sono stati ottenuti interpenetrando un reticolo chimico di poliidrossietilmetacrilato (phema) con catene lineari di polivinipirrolidone (pvp). Poiché non vi sono cross-link chimici tra le due specie polimeriche, i reticoli vengono detti semi-interpenetrati (semi-ipn). Si tratta di materiali molto performanti, che combinano le proprietà meccaniche del phema con l'idrofilicità del pvp. Questi gel hanno pertanto un comportamento viscoelastico tale da permettere la loro facile rimozione da superfici artistiche, dopo il trattamento pulente, e un alto contenuto di acqua, che possono rilasciare in maniera controllata. È anche possibile caricare i semi-ipn di phema/pvp con microemulsioni o/w e misure di scattering di raggi X a basso angolo hanno mostrato che sia il gel che la microemulsione mantengono sostanzialmente inalterata la propria struttura, senza alterazioni della loro funzionalità. Una delle applicazioni più significative riguarda la rimozione di nastri adesivi da opere in carta inchiostata. In questo caso, l'utilizzo dei semi-ipn ha permesso la rimozione selettiva del nastro e dello strato di adesivo, conservando intatte le parti inchiostate dell'opera, operazione impossibile con gli addensanti usati nella pratica tradizionale di restauro (Fig. 3) [20].

Gel fisici e dispersioni polimeriche con ottime proprietà pulenti sono stati poi realizzati utilizzando alcool polivinilico (PVA). Attraverso processi sintetici di gelo-disgelo (freeze-thaw, FT) è possibile preparare gel fisici con proprietà meccaniche e reologiche simili a quelle di reticoli chimici, ma molto flessibili. In particolare, interpenetrando reticoli fisici di PVA con catene di PVP o di PVA a basso peso molecolare, si ottengono gel elastici e resistenti, in grado di adattarsi alla rugosità superficiale tipica di dipinti moderni e contemporanei, dove l'utilizzo di gel rigidi tradizionali (ad es. il gellano) non permetterebbe una pulitura omogenea [21]. Il PVA è stato anche utilizzato per preparare dispersioni viscosi in grado di essere caricate con solventi polari, applicate, e rimosse dalla superficie con una semplice azione di "peeling", grazie alla loro viscoelasticità [22]. Dispersioni del polimero, caricate con agenti chelanti come EDTA (acido etilendiammino tetraacetico) o polietilenammine, sono state applicate su patine di corrosione di manufatti bronzei, permettendone la rimozione controllata in modo selettivo e non invasivo [23].

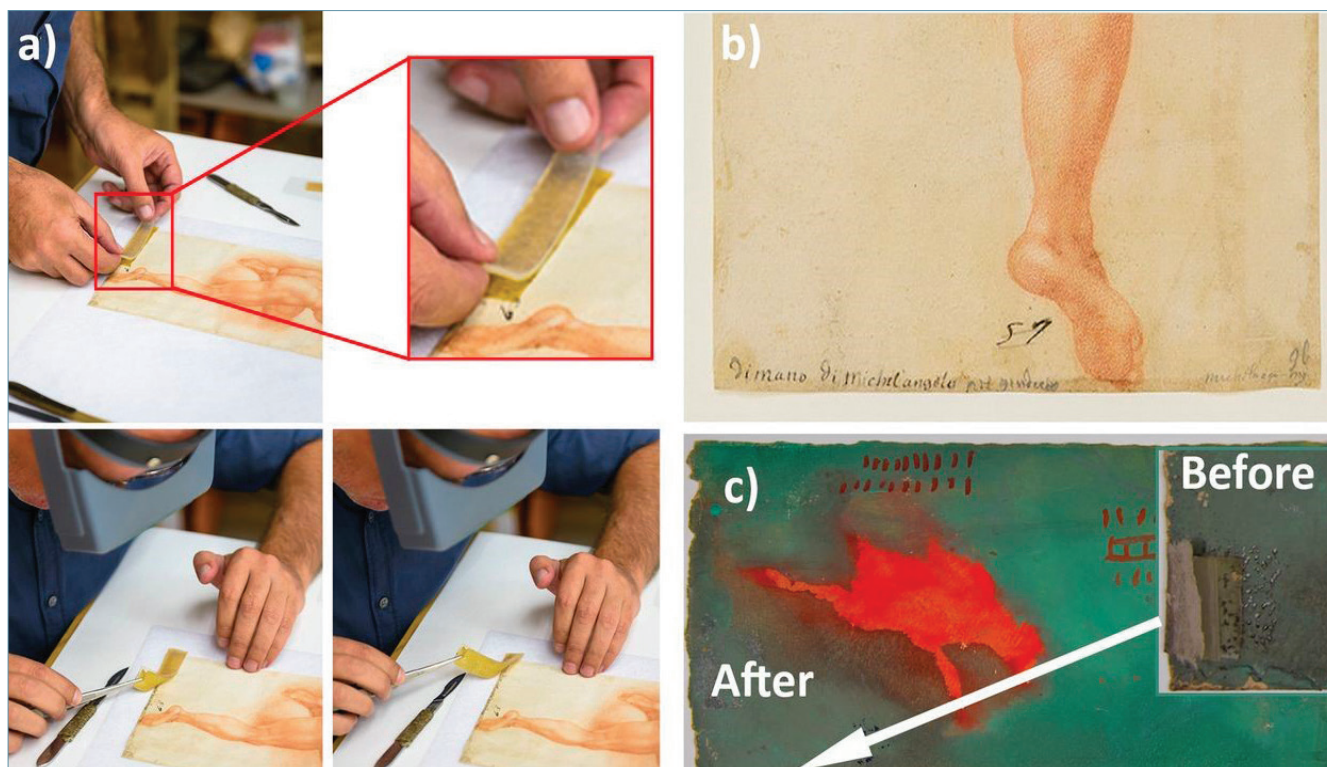
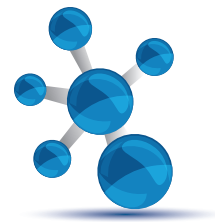


Fig. 3 - (a) Rimozione di un nastro adesivo da un disegno del XVI secolo. Il dettaglio nel riquadro rosso mostra un idrogel (caricato con una microemulsione o/w) ritagliato per ricalcare esattamente la forma del nastro, evitando il contatto con la superficie dell'opera; (b) dettaglio del disegno dopo la rimozione del nastro e dell'adesivo; l'intervento ha riportato alla luce l'iscrizione "di mano di Michelangelo", probabilmente una falsa attribuzione che era stata occultata dal collezionista; (c) un disegno contemporaneo di Helen Philips dopo la rimozione del nastro adesivo. Il riquadro mostra il dettaglio del nastro prima dell'intervento (immagini riprodotte da N. Bonelli, C. Montis *et al.*, *PNAS*, 2018, 115(23) 5932)

Trattamenti di deacidificazione e protezione

Lo sviluppo di dispersioni alcaline di idrossidi e/o carbonati costituisce un'altra importante area di ricerca che, a partire dagli anni 2000, ha prodotto risultati rilevanti per la conservazione di materiali di interesse storico artistico a base di cellulosa. I primi studi hanno riguardato gli idrossidi di calcio e di magnesio dispersi in mezzo alcolico e la loro validità nella neutralizzazione dell'acidità e nella formazione di una riserva alcalina su materiale cartaceo, archivistico e librario [24-26]. La loro efficacia e la semplicità di applicazione hanno sin da subito aperto strade verso nuovi campi di applicazione. Un'importante ricerca ha riguardato, ad esempio, l'utilizzo di idrossido di calcio per la neutralizzazione dell'acidità di legno archeologico sommerso. Tale studio si è svolto nell'ambito del progetto di recupero della nave da guerra Vasa, conservata presso l'omonimo museo in Stoccolma (Svezia), rimasta per più di trecento anni sul fondale marino. L'insieme dei trattamenti chimici e fisici, eseguiti immediatamente dopo lo straordi-

nario recupero dello scafo, hanno infatti purtroppo prodotto un effetto devastante all'interno del legno di rovere della nave, con la formazione stimata di circa 2 tonnellate di acido solforico [27]. La ricerca ha prodotto risultati assai rilevanti che costituiscono la base per un possibile e più ampio studio di fattibilità di un intervento conservativo risolutivo per la stabilizzazione del processo di degrado [28]. Un altro campo di applicazione ha riguardato l'impiego di tali formulazioni per la deacidificazione dei supporti in tela (principalmente lino, ma anche canapa e cotone) impiegati nelle tecniche pittoriche su cavalletto. Tali supporti vanno infatti incontro a progressivi processi di depolimerizzazione delle catene cellulosiche con grave rischio di strappi e lacerazioni della tela stessa, che peraltro è normalmente tensionata su un telaio e quindi sottoposta a continuo stress meccanico. Più recentemente, polveri nanostrutturate di composti inorganici alcalini sono stati proposti, nell'ambito del progetto APACHE [29], come assorbitori di VOC acidi per la protezione di opere collocate



in contenitori. Queste includono manufatti all'interno di *display-case* nei musei, e, soprattutto, opere stoccate nei magazzini all'interno di imballaggi in materiale plastico e legno, oppure in scatole di cartone per l'archiviazione di materiale cartaceo, fotografico e per le pellicole in triacetato di cellulosa.

Materiali nanostrutturati per il *self-healing*

Grazie al suo ruolo di fotocatalizzatore, il biossido di titanio (TiO_2) ha trovato un importante utilizzo nei materiali da costruzione, come agente per superfici auto-pulenti, antinquinanti e antimicrobiche (*self-cleaning, de-polluting, self-sterilizing*). Un esempio architettonico recente è quello della chiesa "Dives in Misericordia", a Roma, progettata dall'architetto Richard Meier e costruita con uno speciale cemento ricoperto del prodotto fotocatalitico TX Active® (Italcementi). In particolare, nel campo della protezione delle opere d'arte il biossido di titanio è stato applicato in forma di nanoparticelle cristalline (NP) su materiali lapidei quali travertino e pietra leccese, combinandolo a polimeri per ottenere superfici auto-pulenti, conferendo superidrofobicità ed attività fotocatalitica. Un esempio recente riguarda il design di un nanocomposito ibrido composto di una resina acrilico-silossanica, modificata con acido oleico, e "nano-bastoncini" (nanorods, NR) di TiO_2 ricoperti con trimetossisilil propil metacrilato [30]. La formulazione è stata testata su pietra di Lecce, anche esposta in esterni, e un contenuto di 1% (w/w) in *nanorods* si è dimostrato ideale per ottimizzare l'idrofobicità della superficie, garantendo una buona efficacia protettiva (auto-pulente) e preservando il colore della pietra. Il curing del composito è effettuato con un singolo ciclo di esposizione a luce UV-vis, in modo da garantire la praticità del protocollo applicativo. L'acido oleico può anche essere utilizzato per coordinare la superficie dei *nanorods* [31]: l'anisotropia prodotta in questo modo nei NR può aumentare il tempo di vita delle specie cariche foto-generate, favorendo il loro spostamento fino alla superficie e migliorando in principio l'attività fotocatalitica; inoltre, i NR ricoperti possono essere dispersi in solventi organici come l'eptano ed applicati a spray su pietra. Sono stati ottenuti in questo modo *coating* uniformi con buone proprietà di trasparenza ottica, fotoattività e idrofobicità, il che rende questo tipo di applicazione promettente nel campo della protezione di superfici lapidee.

Conclusioni e prospettive future

Per molti anni la ricerca tecnologica nel campo della conservazione si è principalmente indirizzata allo sviluppo di metodologie e strumentazioni sempre più efficienti per l'indagine diagnostica, al fine di ottenere una conoscenza approfondita dei materiali, delle tecniche e degli effetti del degrado nelle opere. Non molto lavoro era stato fatto, invece, fino a pochi anni fa per migliorare in modo consistente le metodologie ed i materiali applicati nel restauro dei beni culturali. Il grande impatto che le nanoscienze hanno portato anche in questo ambito applicativo ha posto in sempre maggior rilievo il ruolo della chimica-fisica nella conservazione del patrimonio culturale.

Nel complesso, l'apporto della chimica-fisica e della scienza dei colloidali ha prodotto negli anni risultati assai rilevanti in quanto ha consentito di superare molte delle limitazioni dei materiali e dei metodi tradizionalmente impiegati per il restauro delle opere d'arte, fornendo una gamma di prodotti ad alto contenuto tecnologico e particolarmente performanti nel campo della conservazione del patrimonio artistico.

Vale la pena richiamare l'attenzione sul fatto che nell'ambito dei recenti programmi FP7 e H2020 la Commissione Europea ha dedicato nell'area NMP (Nanotechnologies, Advanced Materials and Production) un certo numero di *calls* che hanno visto premiati gruppi di ricerca accademici italiani impegnati proprio nel settore della chimica-fisica dei materiali applicata allo sviluppo di soluzioni efficaci, ecosostenibili e facilmente trasferibili sul mercato [29].

Molto lavoro è stato fatto, ma infiniti nuovi campi applicativi aspettano solo di essere esplorati. L'impatto potenziale dell'attività svolta nell'ambito della chimica-fisica dei materiali è fortemente alimentato dai numerosi e diversi ambiti che possono trarre giovamento dai risultati di tale ricerca. Una tematica come la pulitura delle superfici trova importanti ricadute nel settore della cosmetica o della detergenza industriale, fino al *drug-delivery* ed al confinamento di molecole attive su capsule e matrici gelificate. Considerazioni analoghe riguardano l'importante sviluppo degli ultimi anni per quanto concerne la formulazione di materiali ibridi per il rinforzo di matrici ed il conferimento di molteplici funzionalità alle superfici, che riguarda da vicino l'industria manifatturiera; fino anche al macrosettore della domotica,

che può trarre grandi benefici dalla ricerca orientata alla definizione, monitoraggio e controllo delle condizioni ottimali per la conservazione di oggetti in ambienti museali.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Nanoscience for the conservation of works of art, P. Baglioni, D. Chelazzi (Eds.), RSC Publishing, London, 2013.
- [2] E. Ferroni, P. Baglioni, Scientific methodologies applied to works of art, Proc. of the symposium, Florence (I), 2-5 May 1984, P.L. Parrini (Ed.), Montedison progetto cultura, Milan, 1986, 108.
- [3] P. Baglioni, R. Giorgi, Inorganic Nanomaterials for the Consolidation of Wall Paintings and Stones, in Nanoscience for the conservation of works of art, P. Baglioni, D. Chelazzi (Eds.), RSC Publishing, London, 2013, 344-370.
- [4] M. Ambrosi, L. Dei *et al.*, *Langmuir*, 2001, **17**, 4251.
- [5] D. Chelazzi, G. Poggi *et al.*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **392**, 42.
- [6] I. Natali, M.L. Saladino *et al.*, *Journal of Cultural Heritage*, 2014, **15**, 151.
- [7] E. Ciliberto, G.G. Condorelli *et al.*, *Appl. Phys. A-Mater.*, 2008, **92**, 137.
- [8] R. Giorgi, M. Ambrosi *et al.*, *Chemistry - A European Journal*, 2010, **16**, 9374.
- [9] R. Camerini, D. Chelazzi *et al.*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **539**, 504.
- [10] G. Cavallaro, G. Lazzara *et al.*, Nanoclays for Conservation, in Nanotechnologies and Nanomaterials for Diagnostic, Conservation, and Restoration of Cultural Heritage, G. Lazzara, R. Fakhrullin (Eds.), Elsevier Inc., 2019, 149-170.
- [11] M. Licchelli, M. Malagodi *et al.*, *Applied Physics A*, 2014, **116**, 1525.
- [12] G. Cavallaro, S. Milioto *et al.*, *Applied Materials and Interfaces*, 2018, **10**, 27355.
- [13] D. Chelazzi, R. Giorgi, P. Baglioni, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2018, **57**, 7296.
- [14] P. Baglioni, D. Chelazzi, R. Giorgi, Nanotechnologies in the Conservation of Cultural Heritage - A compendium of materials and techniques, Springer, 2015.
- [15] M. Baglioni, C. Montis *et al.*, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2018, **57**, 7355.
- [16] P. Baglioni, D. Berti *et al.*, *Advances in colloid and interface science*, 2014, **205**, 361.
- [17] P. Baglioni, E. Carretti D. Chelazzi, *Nature Nanotechnology*, 2015, **10**, 287.
- [18] J.A. Lameiras Domingues, N. Bonelli *et al.*, *Langmuir*, 2013, **29**, 2746.
- [19] C. Mazzuca, G. Poggi *et al.*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **502**, 153.
- [20] N. Bonelli, C. Montis *et al.*, *PNAS*, 2018, **115**, 5932.
- [21] N. Bonelli, G. Poggi *et al.*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **536**, 339.
- [22] E. Carretti, M. Bonini *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 751.
- [23] E.I. Parisi, N. Bonelli *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, 2018, **90**, 507.
- [24] R. Giorgi, L. Dei *et al.*, *Langmuir*, 2002, **18**, 8198.
- [25] R. Giorgi, C. Bozzi *et al.*, *Langmuir*, 2005, **21**, 8495.
- [26] S. Bastone, D.F. Chillura Martino *et al.*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, **513**, 241.
- [27] M. Sandström, F. Jalilehvand *et al.*, *Nature*, 2002, **415**, 893.
- [28] R. Giorgi, D. Chelazzi, P. Baglioni, *Langmuir*, 2005, **21**, 10743.
- [29] Project NANOFORART, FP7 grant n. 282816; project NANORESTART, H2020 grant n. 646063; Project APACHE, H2020 grant n. 814496; Project INNOVACONCRETE, H2020 grant n. 760858, Project NANOCATHEDRAL, H2020 grant n. 646178.
- [30] C. Esposito Corcione, C. Ingrosso *et al.*, *Progress in Organic Coatings*, 2018, **122**, 290.
- [31] F. Petronella, A. Pagliarulo *et al.*, *Coatings*, 2018, **8**, 356.

The Contribution of Colloid Science to the Conservation of Cultural Heritage

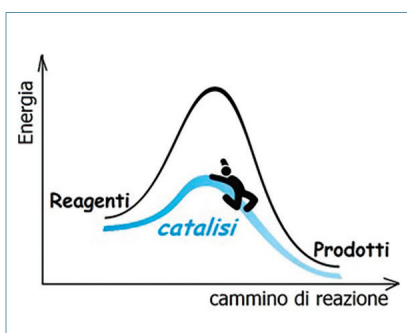
Physical chemistry deals with the study of the transformation processes of complex chemical systems. It is able to predict the long-term effects of degradation, and to offer innovative materials and solutions to delay or inhibit the degradation of artistic artefacts.



È POSSIBILE UNO SVILUPPO SOSTENIBILE? SÌ, CON L'AIUTO DELLA CATALISI

L'uomo è in grado di progettare processi chimici che convertono una vasta gamma di materie prime nei prodotti desiderati, in modo veloce e con alte rese. Sfortunatamente, spesso questi processi presentano importanti punti di debolezza, come, per esempio, l'essere fonte di un forte inquinamento ambientale, il produrre una grande quantità di sottoprodotti scarsamente utili, il richiedere molta energia. La natura, d'altra parte, ha sviluppato processi catalitici molto specifici, attraverso l'evoluzione degli enzimi, a loro volta caratterizzati da alcuni forti limiti di applicabilità su larga scala: il costo elevato, la fragilità, che ne inibisce l'uso per molti cicli e l'attività (definita come conversione nell'unità di tempo), talvolta troppo bassa per lo sviluppo di un processo industriale.

Dalla fine del IXX secolo, fino a qualche decennio fa, la piattaforma dell'industria chimica si è sviluppata avendo come fonti principali, sia di materie prime che di energia, le risorse fossili (petrolio, carbone e gas naturale). Solo a partire dagli ultimi decenni, si è progressivamente allargato lo scenario delle materie prime, includendo tutte le forme disponibili di carbonio (biomasse e CO₂). Contestualmente, si è anche riconosciuta la centralità dei processi che portano alla sintesi di H₂ e all'attivazione dell'azoto per la sintesi dell'ammoniaca e si è compreso il forte nesso tra la conversione delle materie prime e l'uso di fonti energetiche, senza però rivedere gli schemi produttivi adottati [1]. Per ridurre i costi e valorizzare gli investimenti, le produzioni sono state concentrate in siti industriali molto grandi, preposti alla sintesi di varie molecole, facilmente integrabili in ulteriori processi; in parallelo, le tecnologie di impianto sono state sviluppate in modo da utilizzare al meglio le risorse energetiche. Queste strategie produttive hanno permesso una



crescita diffusa su ampia scala poiché, grazie ad un generale controllo dei costi, si è potuto aumentare di molto il numero dei consumatori, promuovendone l'inarrestabile voracità. Non sono trascorsi molti anni che una dissennata crescita unidirezionale ha messo in luce molte criticità, evidenziando l'insostenibilità dell'attuale modello di

sviluppo [2]. La Terra si sta impoverendo: nel 2019 il giorno di "overshoot" è stato raggiunto il 29 luglio e da allora, fino alla fine dell'anno in corso, abbiamo vissuto a debito, consumando capitale naturale destinato a generazioni future. L'accumulo di scarti è spesso causa di gravi problemi per la salvaguardia di molti ecosistemi.

Lo sviluppo di una chimica del carbonio, dell'idrogeno e dell'azoto "sostenibili" è cruciale per rispondere alle sfide globali del nostro tempo, come i cambiamenti climatici, la fame, la desertificazione, l'impoverimento della bio-diversità.

Nel rapporto delle Nazioni Unite sono stati individuati 17 obiettivi specifici da perseguire per il 2030,

per garantire uno sviluppo sostenibile (Sustainable Development Goals, SDGs) [3]. In quell'ambito, sono stati forniti molti elementi di riflessione ed un esplicito invito ad un impegno per lo sviluppo di una chimica sostenibile ed innovativa, in cui la catalisi gioca un ruolo cruciale.

Da alcuni anni l'orizzonte sta cambiando e sono emerse nuove strategie di crescita e di produzione che prevedono una maggiore incidenza delle biomasse, l'uso di risorse energetiche rinnovabili e la realizzazione di impianti di produzione di piccole dimensioni.

La Fig. 1 presenta nella parte (a) lo scenario produttivo unidirezionale prevalente oggi: le risorse, sono convertite in prodotti per soddisfare le esigenze di una società in crescita ed a fine vita originano rifiuti. La produzione è condotta utilizzando fonti di energia fossile (non rinnovabile), i catalizzatori utilizzati ricorrono abitualmente ad elementi della tavola periodica poco disponibili in natura e le condizioni di reazione sono spesso estreme (alte pressioni ed alte temperature).

Nella parte (b) della figura si propone un uso virtuoso delle materie prime (la CO₂ e le biomasse sarebbero le fonti di carbonio, mentre l'acqua sarebbe la materia prima usata per la produzione di idrogeno), si prevede di utilizzare fonti energetiche rinnovabili (energia elettrica da fonti rinnovabili oppure termica

o luminosa dal sole) e si propone l'uso di catalizzatori che facciano meno ricorso ad elementi rari e, soprattutto, che siano più attivi, in modo da ridurre i costi energetici di processo, e più selettivi per evitare costi aggiuntivi per la purificazione dei prodotti. Lo sviluppo di processi produttivi di questo tipo, permetterebbe di decentralizzare le produzioni con ulteriori benefici globali:

- 1) diminuzione dell'inquinamento connesso con la distribuzione dei prodotti;
- 2) allargamento del mercato, in quanto accessibile a popolazioni che vivono in luoghi scarsamente raggiungibili dalle comuni vie di trasporto.

In entrambi i casi i catalizzatori giocano un ruolo cruciale [4] ed è evidente che quelli proponibili per lo sviluppo dello scenario (b) non potranno essere una variante dei catalizzatori usati nell'ambito dello scenario (a). La necessità di sviluppare catalizzatori completamente nuovi, offre una straordinaria prospettiva di innovazione che può essere colta solo con un forte impegno di ricerca fondamentale e multidisciplinare [5], dove le capacità sintetiche si avvalgono delle più avanzate tecniche di caratterizzazione sia sperimentale che modellistica e di studi cinetici e meccanicistici, al fine di individuare le migliori strategie di realizzazione per catalizzatori innovativi che permettano di implementare nuovi processi produttivi sostenibili.

Per questa ragione serve una grande capacità di innovazione e di sperimentazione che permetta di andare al di là delle compartimentazioni disciplinari tradizionali, che sia consapevole della necessità di studi di ricerca fondamentale sì, ma rivolti ad affrontare sfide molto concrete, connesse con necessità applicative specifiche e quanto mai urgenti. I nuovi catalizzatori potranno essere inventati se saremo capaci di cogliere l'essenza di quanto sappiamo nell'ambito della catalisi enzimatica, omogenea ed eterogenea, come schematizzato in Fig. 2. Gli strumenti per raggiungere questo obiettivo sono descritti in Fig. 3. La sintesi prende spunto dalle intuizioni derivate dagli studi modellistici e si incontra con la caratterizzazione spettroscopica e strutturale sia dei composti o dei materiali catalitici, sia delle loro trasformazioni in ambiente di reazione. Le indagini meccanicistiche e microcinetiche prendono forza anch'esse dal supporto ottenuto dalle misure

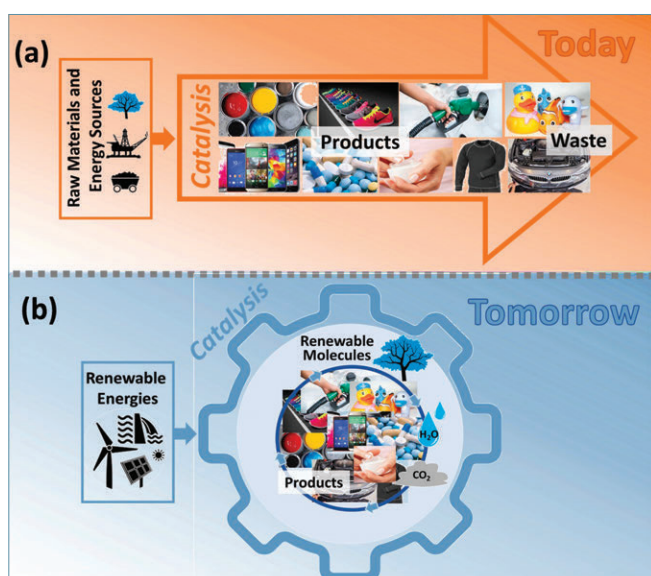


Fig. 1 - a) Schema produttivo attuale; b) schema produttivo auspicabile per il futuro

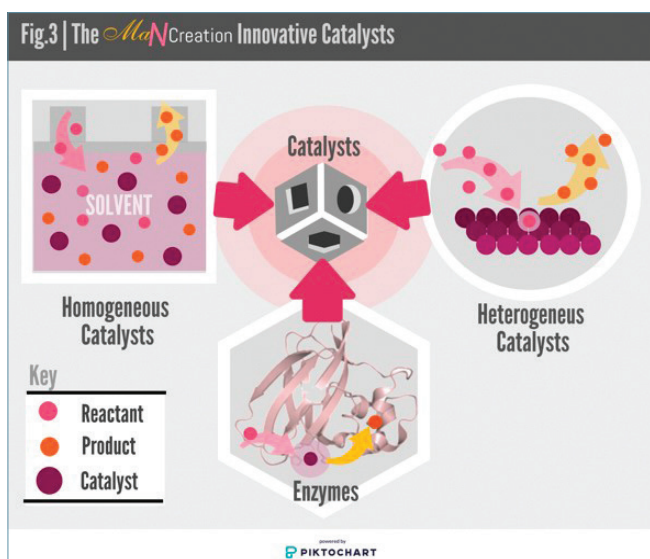


Fig. 2 - I catalizzatori di nuova generazione, rappresentati dalla scatola centrale, sono alla confluenza dei catalizzatori eterogenei, omogenei ed enzimatici

spettroscopiche condotte in condizione di reazione, con approcci “operando”.

Negli ultimi vent’anni sono cresciute moltissimo le potenzialità delle tecniche di indagine, sia quelle condotte nei laboratori tradizionali che quelle disponibili presso i grandi laboratori “multi-utenza” come i sincrotroni o le stazioni di misura per i neutroni. Gli avanzamenti tecnologici relativi alle sensibilità dei detector, combinati alle maggiori prestazioni delle sorgenti, hanno dato impulso allo sviluppo di tecniche risolte spazialmente e temporalmente. Approcci sperimentali di questo tipo hanno implicato la necessità di sviluppare competenze e soluzioni idonee per trattamento e analisi di un’enorme quantità di dati, favorendo anche l’applicazione di approcci chemiometrici, non molto diffusi in questo ambito.

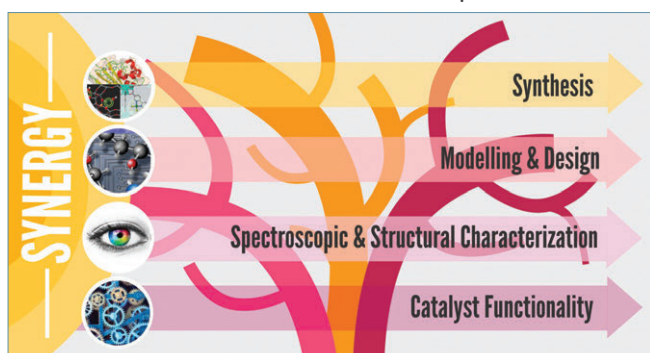


Fig. 3 - La ricerca per lo sviluppo di nuovi catalizzatori per uno sviluppo sostenibile ha come premessa l’applicazione sinergica di molteplici approcci sia sperimentali che modellistici

In questo contesto, le compartimentazioni disciplinari perdono completamente di rilevanza perché le competenze negli ambiti più fondamentali si devono incontrare con quelle più tipiche delle aree applicate, tecnologiche, ingegneristiche, fino a contemplare aspetti socio-economici.

Il 26 settembre 2019 è stato pubblicato un importante rapporto sulle necessità della ricerca per rispondere alla domanda: “Come possiamo orientarci verso una produzione sostenibile di carburanti e prodotti chimici in Europa e mitigare i cambiamenti climatici?”.

Il rapporto ENERGY-X [6], frutto di un “workshop” di tre giorni che ha visto riuniti oltre 150 scienziati e “stakeholders”, fornisce una “roadmap” scientifica per la realizzazione di combustibili e prodotti chimici sostenibili. I carburanti sintetici offrono un’alternativa promettente ai combustibili fossili in quanto hanno la più alta densità energetica di tutti i mezzi di accumulo dell’energia, possono essere conservati a bassi costi per lunghi periodi e si avvantaggiano di infrastrutture di stoccaggio, distribuzione ed utilizzo già largamente diffusi. La sfida è che le attuali tecnologie per la produzione sostenibile di carburanti sintetici e composti chimici necessitano di importanti miglioramenti per consentire un efficace risparmio di risorse con processi che siano economicamente competitivi. La relazione, articolata in dodici capitoli, presenta un quadro globale della situazione attuale e propone una traiettoria di sviluppo su uno scenario temporale di dieci anni. Vengono sottolineate le esigenze di ricerca, sia da un punto di vista scientifico, che industriale e sociale, al fine di rendere possibile il necessario cambiamento radicale degli scenari produttivi a cui ricorriamo per rispondere alle esigenze quotidiane. A titolo di esempio, in questo breve contributo si considererà il ciclo del carbonio.

Idrocarburi e carboidrati rappresentano le fonti di carbonio più ricche di energia e vengono ossidati per rilasciare energia, rispettivamente, nei motori a combustione e nella materia vivente. Pertanto, la conversione chimica del carbonio in tutti i suoi stati di ossidazione, spaziando dalle molecole più semplici a quelle gradualmente più complesse, è un argomento cruciale. L’ossidazione controllata degli idrocarburi è una sfida e porta alla formazione di piccole molecole che sono di vitale importanza per l’industria chimica. Esse rappresentano, infatti, i

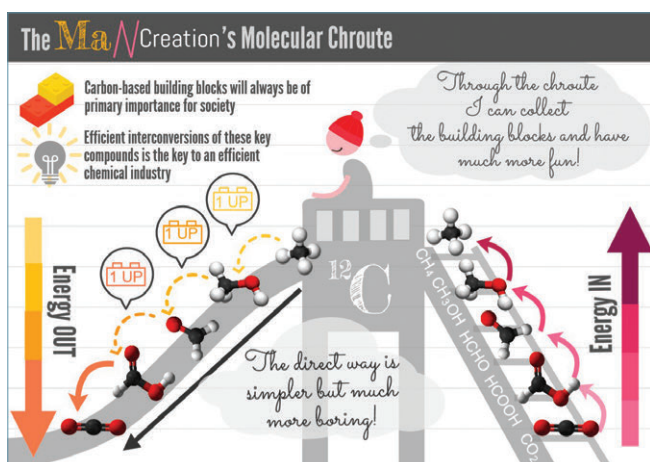


Fig. 4 - Rappresentazione grafica della risalita nella scala dell'energia della molecola di anidride carbonica, verso il metano e la discesa nella medesima scala del metano, verso l'anidride carbonica, passando dal metanolo come primo step intermedio

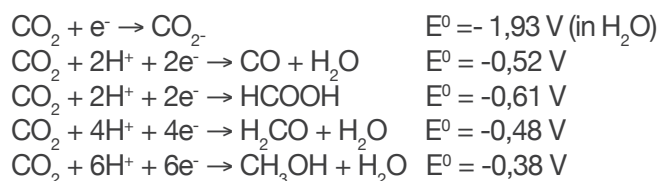
mattoni costitutivi delle sostanze chimiche più complesse che sono alla base della più ampia varietà di molecole e materiali. Il prodotto finale è la CO_2 , che, accanto ai minerali carbonatici, è la fonte meno energetica di carbonio. Per chiudere il ciclo del carbonio, la CO_2 deve essere riconvertita in idrocarburi o carboidrati, ma ciò richiede energia e una fonte di idrogeno. Lo sviluppo di catalizzatori nuovi, efficienti e selettivi per l'interconversione di piccole molecole a base di carbonio è essenziale per l'industria attuale e futura.

La Fig. 4 illustra l'interconversione delle molecole contenenti un solo atomo di carbonio (C1) da CH_4 a CO_2 . Al momento non ci sono processi sintetici in grado né di salire né di scendere i gradini efficacemente con alte velocità e buone rese verso uno specifico prodotto (selettività).

Salire i gradini (ridurre la CO_2) richiede un apporto energetico molto grande (la CO_2 è molto poco reattiva), inoltre è necessaria una fonte di idrogeno e, infine, va affrontata la problematica della selettività verso uno specifico prodotto. Al momento solo la natura, grazie ai sistemi fotosintetici, è riuscita nell'impresa, a fronte dello sviluppo di un sistema di reazioni a catena molto complesso, noto come "fotosintesi". Durante la fotosintesi, con la mediazione della clorofilla e grazie all'interconversione di 18 ATP-ADP e 12 NADPH-NADP⁺, la luce solare o artificiale converte sei molecole di CO_2 e sei di H_2O in una molecola di glucosio e sei molecole di O_2 ($6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{energia solare} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$).

Al momento non si conosce una via "fotosintetica" semplificata che permetta una riduzione della CO_2 con elevate conversioni e rese per uno specifico prodotto.

In ogni caso, qualsiasi sia il prodotto a cui si vuole arrivare, il processo è sempre multi-elettronico ed è caratterizzato da barriere energetiche significativamente diverse:



Come si osserva, le reazioni che richiedono l'apporto di meno elettroni e protoni (ne servono ad esempio 2 per convertire la CO_2 in CO o HCO_2H) sono caratterizzate da un potenziale maggiormente negativo. Al contrario, le reazioni che richiedono potenziali meno proibitivi, necessitano la contemporanea disponibilità di più elettroni e protoni (ben 6 per convertire la CO_2 in CH_3OH), risultando così in una minore selettività.

Una strategia emergente di sviluppo, si propone di fornire gli elettroni necessari al processo tramite una fonte esterna: si parla in questo caso di "elettroluzione" della CO_2 . Il processo ha la potenzialità di guidare la transizione verso un'economia verde che usi in maniera ciclica la CO_2 e che permetta di produrre ed usare combustibili e prodotti chimici in generale (Fig. 5). Un approccio di questo tipo avrebbe il vantaggio di poter utilizzare le infrastrutture già disponibili per la grande varietà di composti ora prodotti da risorse fossili, senza però contribuire ad un'ul-

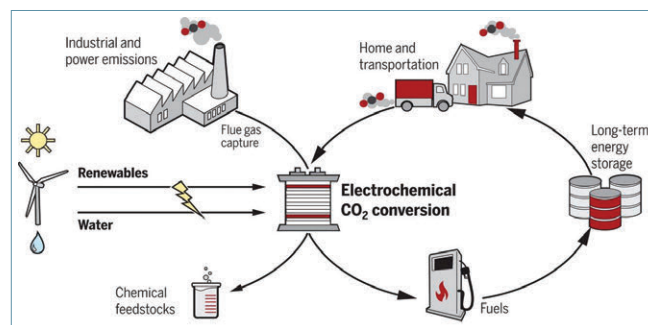
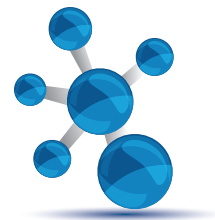


Fig. 5 - La riduzione elettrochimica della CO_2 è alimentata da sorgenti energetiche rinnovabili e produce combustibili e prodotti della chimica di base, permettendo lo sviluppo di un'economia circolare. La figura è stata riprodotta da [7]



riore aumento di CO₂ nell'atmosfera ("CO₂ neutral"). Al centro del ciclo c'è la reazione di elettroreduzione della CO₂ (CO₂RR) che, mimando la fotosintesi, può essere sviluppata su scale diverse, permettendo anche produzioni in piccole e medie scale. In linea di principio, il processo si alimenta con energia elettrica rinnovabile, per produrre combustibili e molecole della chimica di base, operando a temperatura ambiente e a pressione atmosferica.

I prodotti più comuni della riduzione della CO₂ sono il monossido di carbonio e l'acido formico, ottenibili da una certa varietà di catalizzatori che lavorano sia in fase omogenea che eterogenea. Il monossido di carbonio rappresenta una molecola "snodo" per l'industria chimica, entrando in molti processi industriali su larga scala, come la sintesi di combustibili liquidi tramite il processo Fischer-Tropsch o la produzione di metanolo. Inoltre, la conversione elettrochimica della CO₂ a CO ha anche suscitato un crescente interesse per le applicazioni nell'ambito della sintesi organica, dove il CO prodotto *in situ* può essere utilizzato per un'ampia varietà di reazioni di carbonilazione [8].

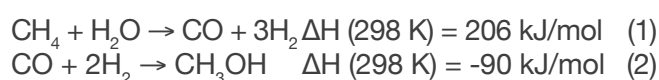
Particolarmente attrattiva è la sintesi di alcoli a più atomi di carbonio, per il loro maggiore contenuto energetico e per la loro importanza nella chimica di base. In particolare l'attenzione è focalizzata sull'etilene, vista la sua enorme importanza nella sintesi dei materiali polimerici e non solo (si consideri ad esempio la sintesi di detergenti). I catalizzatori eterogenei al momento usati sono a base di rame ed i loro principali problemi sono una non sufficiente selettività e una scarsa stabilità. I fattori che influenzano le performance dei catalizzatori si riferiscono sia alle caratteristiche delle particelle (la loro dimensione e forma, ma anche il loro grado di difettività) che alle condizioni dell'ambiente di reazione (ad esempio il pH ed il tipo di elettrolita usato) [9-11]. Poiché la maggior parte degli studi al momento riguarda sistemi a base di elettroliti acquosi, la scarsa solubilità in acqua della CO₂ costituisce il fattore che più limita le "performance" della cella, ancor prima dell'attività del catalizzatore. Tra gli ambiti di ricerca possibili, se ne riconoscono cinque che rivestono una rilevanza particolare:

- 1) migliorare l'attività, la selettività e la stabilità dei catalizzatori;
- 2) conoscere gli aspetti fondamentali del mecca-

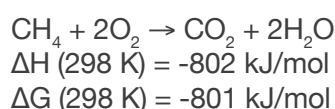
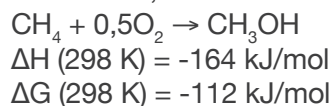
smo di attivazione della CO₂, tramite metodi sperimentali "in situ";

- 3) conoscere gli aspetti fondamentali del meccanismo di attivazione della CO₂, tramite metodi computazionali "in silico";
- 4) ottimizzare le prestazioni dei dispositivi e renderne possibile la costruzione di nuovi su scale maggiori;
- 5) esplorare nuovi sistemi catalitici (es. materiali ibridi organici-inorganici come i reticoli metal-organici, MOFs) e nuove condizioni di reazione (es. CO₂ supercritica).

Ritornando allo schema riportato in Fig. 4, un secondo ambito di grande interesse è il controllo della reattività del metano nei confronti dell'ossigeno per dare metanolo. Il metanolo è una sostanza chiave nell'industria chimica, con una capacità di produzione globale di 100 milioni di tonnellate all'anno. Attualmente il metanolo è prodotto dal metano in un processo in due fasi:



A causa di vincoli termodinamici, il primo passaggio viene in genere eseguito a una temperatura di 800 °C e una pressione di 30 bar, mentre il secondo passaggio viene eseguito a 270 °C e 50-100 bar. Da un punto di vista termodinamico, la conversione diretta del metano a metanolo potrebbe avvenire persino a temperatura ambiente. Nonostante ciò, problematiche di tipo cinetico si sommano al fatto che il prodotto risulta essere molto più reattivo del reagente, implicando una notevole difficoltà nel bloccare la reazione al primo passaggio evitando successive ossidazioni, fino alla combustione totale del metano:



Lo sviluppo di un processo per la sintesi diretta del metanolo dal metano sarebbe rivoluzionario per diverse ragioni:

- i) porterebbe enormi risparmi sia nella costruzione

- che nel funzionamento degli impianti;
- ii) allargherebbe moltissimo il mercato, in quanto la produzione potrebbe essere decentralizzata;
 - iii) ridurrebbe i costi di trasporto e stoccaggio;
 - iv) farebbe da apripista allo sviluppo di molte altre reazioni che necessitano un'attivazione selettiva del legame C-H.

I catalizzatori che sono capaci di rompere selettivamente i legami C-H in condizioni chimicamente blande, sono oggetto di studi da almeno settant'anni e la reazione in gioco è stata denominata "The Holy Grail reaction". Tuttavia, nonostante gli intensi sforzi di ricerca negli ultimi trent'anni, non è stato ancora realizzato un processo che converta il metano in metanolo con alte rese, usando solo ossigeno come ossidante e con una reazione che avvenga in un unico passaggio ed in condizioni blande. Al momento la ricerca è soprattutto di tipo fondamentale [12-15] poiché i costi contenuti delle risorse energetiche e gli enormi investimenti fatti per lo sviluppo degli impianti per la sintesi di metanolo a partire dal *syngas* (la miscela di CO e H₂ ottenuta tramite la reazione (1)) non incentivano lo sviluppo di nuove soluzioni tecnologiche.

In natura, la conversione diretta metano-metanolo è svolta da alcuni sistemi enzimatici conosciuti come metano-monoossigenasi. In questi sistemi i centri cataliticamente attivi sono costituiti da coppie di ioni ferro ("soluble MMO") o di rame ("particulate MMO") che trasformano la molecola di metano e di ossigeno in metanolo, selettivamente e a temperatura ambiente [14, 16]. Purtroppo questi sistemi non sono facili da studiare e neanche da sviluppare per un utilizzo su scale industriale, poiché le specie attive si deteriorano dopo pochi cicli di reazione.

In ambito sintetico gli approcci sono stati piuttosto diversificati, sia proponendo sistemi molecolari che lavorano in fase omogenea (purtroppo non sufficientemente stabili e non selettivi) sia catalizzatori eterogenei, soprattutto a base di zeoliti scambiate con ioni ferro e/o rame (purtroppo caratterizzati da produttività estremamente basse, sia valutate in rapporto alla quantità di campione sia per la quantità di specie rame presenti). In particolare sono oggetto di studio materiali zeolitici scambiate con ioni rame, capaci di produrre metanolo a partire da metano e ossigeno, tramite una reazione che procede a stadi successivi [17-19]. In una prima fase la zeo-

lite è attivata ad elevata temperatura in ossigeno in modo da formare le specie cataliticamente attive, segue la reazione con il metano a più bassa temperatura e, infine, l'interazione con il vapore d'acqua per permettere l'allontanamento del metanolo dalla superficie del catalizzatore.

A questo punto il materiale è pronto per un nuovo ciclo di attivazione in ossigeno, per ripristinare le specie attive. La reazione procede lentamente, soprattutto nella fase di produzione delle specie Cu_{oxo} coinvolte nella reattività del metano. Studi meccanicistici, abbinati a studi computazionali e di spettroscopia, suggeriscono che la specie attiva coinvolga la presenza di specie dimeriche, anche se al momento la comunità scientifica non ha espresso un parere unanime [21]. Per l'intero ciclo di reazione, le strutture locali più accreditate, soprattutto sulla base di indagini di tipo spettroscopico e modellistico, sono schematicamente illustrate in Fig. 6. Anche se sulla struttura locale del sito e sul meccanismo di reazione non ci sono interpretazioni univoche, l'intera comunità scientifica è concorde nel riconoscere il limite intrinseco delle zeoliti per questa reazione e sta rivolgendo l'attenzione verso una classe emergente di materiali cristallini caratterizzati da una maggiore versatilità composizionale e di struttura: i reticoli metallici organici microporosi, anche conosciuti come MOF. Negli ultimi anni stanno appa-

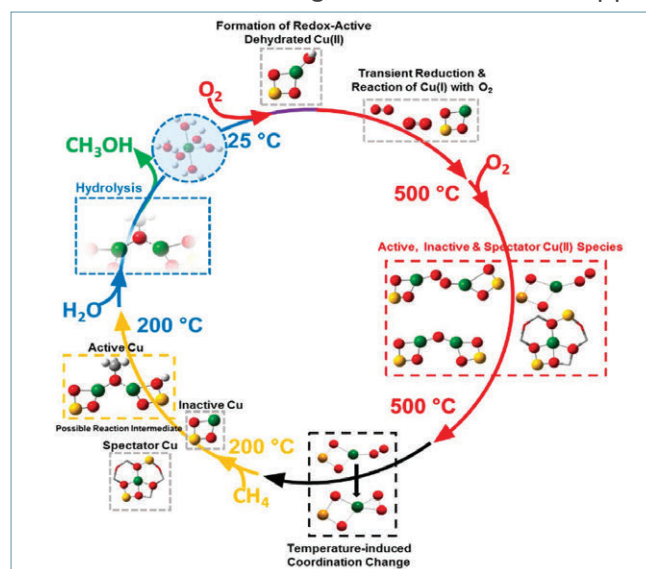
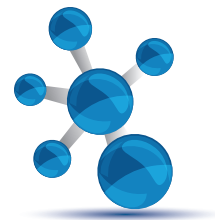


Fig. 6 - Rappresentazione pittorica di alcune strutture proposte in letteratura, per la reazione di conversione diretta del metano in metanolo in zeoliti contenenti specie rame. La figura è stata riprodotta da [20]



rendo i primi lavori in questo ambito: le aspettative sono molto alte, sebbene al momento i risultati siano ancora piuttosto deludenti [22, 23] a causa della scarsa robustezza dei materiali e dell'insufficiente controllo nella funzionalizzazione con specie rame. Uno scenario del tutto nuovo si potrebbe aprire con una ricerca di base che verrà condotta nell'ambito di un progetto ERC Synergy "CUBE", appena finanziato dalla Comunità Europea, che vede coinvolto/e, oltre alla scrivente, Unni Olsbye (Università di Oslo, Norvegia), Serena De Beer (Max Planck Institute, Germania) e Vincent Eijsink (Università NMBU, Norvegia) nella sfida di sviluppare catalizzatori innovativi per reazioni di ossidazione parziale, tra cui, per esempio, la conversione diretta da metano a metanolo connettendo i mondi della catalisi enzimatica, omogena ed eterogena [24].

Ringraziamenti

Elisa Borfecchia per l'ideazione e la realizzazione di tutte le figure originali; Unni Olsbye, Serena De Beer e Vincent Eijsink per essere con me nell'ambizioso progetto che sta per partire; Adriano Zecchina per gli insegnamenti ricevuti; Carlo Lamberti per avermi accompagnata fisicamente fino a pochi mesi fa e per essere costantemente al mio fianco.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Beller, G. Centi, L. Sun, *ChemSusChem*, 2017, **10**, 6.
- [2] S. Perathoner, S. Gross *et al.*, *ChemCatChem*, 2017, **9**, 904.
- [3] <https://sustainabledevelopment.un.org/>
- [4] A. Zecchina, S. Califano, *The development of catalysis*, Wiley-VCH 2017.
- [5] A. Zecchina, S. Bordiga, E. Groppo, *Selective Nanocatalysts and Nanoscience*, Wiley-VCH, 2011.
- [6] https://www.energy-x.eu/wp-content/uploads/2019/09/Energy_X_Research-needs-report.pdf
- [7] P. De Luna, C. Hahn *et al.*, *Science*, 2019, **364**, 350.
- [8] D. Nielsen, X.M. Hu *et al.*, *Nature Catalysis*, 2018, **1**, 244.
- [9] R.M. Arán-Ais R.M. Aran-Ais *et al.*, *Account of Chemical Research*, 2018, **51**, 2906.
- [10] D. Gao, R.M. Aran-Ais *et al.*, *Nature Catalysis*,

- 2019, **2**, 198
- [11] Y.Y. Birdja, E. Pérez-Gallent *et al.*, *Nature Energy*, 2019, **4**, 732.
- [12] K.T. Dinh, M.M. Sullivan *et al.*, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 8306.
- [13] M. Ravi, M. Ranocchiari, J.A. van Bokhoven, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 16464.
- [14] B.E.R. Snyder, M.L. Bols *et al.*, *Chemical Reviews*, 2018, **118**, 2718.
- [15] B.A. Arndtsen, R.G. Bergman *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, 1995, **28**, 154.
- [16] H. Dalton, *Phil. Trans. R. Soc. B*, 2005, **360**, 1207.
- [17] M.H. Groothaert, P.J. Smeets *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 1394.
- [18] D.K. Pappas, E. Borfecchia *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 14961.
- [19] J.S. Woertink, P.J. Smeets *et al.*, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 2009, **106**, 18908.
- [20] E. Borfecchia, D.K. Pappas *et al.*, *Catalysis Today*, 2019, **333**, 17.
- [21] D.K. Pappas, A. Martini *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 15270.
- [22] J. Baeck, B. Rungtaweivoranit *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 18208.
- [23] J. Zheng, J. Ye *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 9292.
- [24] <https://erc.europa.eu/news/erc-2019-synergy-grants-results>.

Is Sustainable Development Possible? Yes, with the Aid of Catalysis

Man is able to design chemical processes that convert a wide range of raw materials into the desired products, quickly and with high yields. Unfortunately, these processes often present important weaknesses, such as being a source of strong environmental pollution, producing a large amount of poorly useful by-products, requiring a lot of energy. Nature, on the other hand, has developed very specific catalytic processes, through the evolution of enzymes, but sometimes they are characterized by some strong limits of applicability on a large scale: high cost, fragility, which inhibits their use for many cycles and activity (defined as conversion in the unit of time), sometimes too low for the development of an industrial process.



UNA CHIMICA TEORICA PER TUTTI

L'intento di questo articolo è quello di aggiungere al dibattito di lunga data sull'utilità (e sul significato) della chimica teorica. Nella discussione, la distinzione tra chimica teorica e computazionale dovrebbe essere tenuta ben presente. Entrambe sono fondamentali per la chimica e, in generale, derivano dalla chimica fisica, di cui sono patrimonio non esclusivo. Vorrei sostenere che tutta la chimica è teorica e che di teoria abbiamo bisogno in più forme che possono avere ricadute sia su discipline con relazioni deboli con la chimica sia per applicazioni pratiche. L'Italia è in una posizione eccellente per guidare la trasformazione della chimica teorica in uno strumento di grande utilità pratica.

Ritengo che la salute della chimica computazionale in Italia sia buona, anzi, ottima. Da tempo la chimica quantistica è presente con molte delle sue differenti anime che coprono svariate forme di spettroscopia e fenomeni fotochimici e fotofisici, fino alla reattività chimica ed allo stato solido. In tempi più recenti, la dinamica molecolare ha preso piede con la presenza di una varietà di versioni e sfaccettature, le quali includono anche simulazioni *coarse graining* e mesoscala. Forme di informatica chimica godono buona popolarità soprattutto

per applicazioni nel campo bio-farmaceutico. La co-presenza di molte forme di chimica computazionale è un buon segnale per lo stato dell'arte e di salute della disciplina in quanto permette di coprire molte scale spaziali e temporali, come illustrato in Fig. 1. La figura è probabilmente illustrativa anche di uno dei concetti più "abusati e maltrattati" nel campo computazionale: *No offense meant*.

Ed allora, manca qualcosa o si può fare meglio e di più? In quanto segue vorrei discutere qualcosa che mi sta a cuore da tempo e che penso, con dovute modifiche ed ampliamenti, possa coinvolgere uno sforzo da parte della comunità chimica italiana. L'intento è discutere se sia possibile produrre insieme delle linee per guidare una trasformazione della chimica teorica, che è disciplina distinta da quella computazionale, in uno strumento di uso generale e pratico.

La chimica è tutta teorica. Cercherò di contenere e qualificare questa affermazione che può sembrare forte. Quando scriviamo le formule di strutture di molecole più o meno complesse, o le loro formule di Lewis, stiamo usando una formulazione di chimica teorica così consolidata che non riconosciamo più neppure per tale. Quando usiamo la chimica delle freccette stiamo utilizzando la teoria *valence bond*. Quando scriviamo una costante di equilibrio in termini di rapporto di concentrazioni o

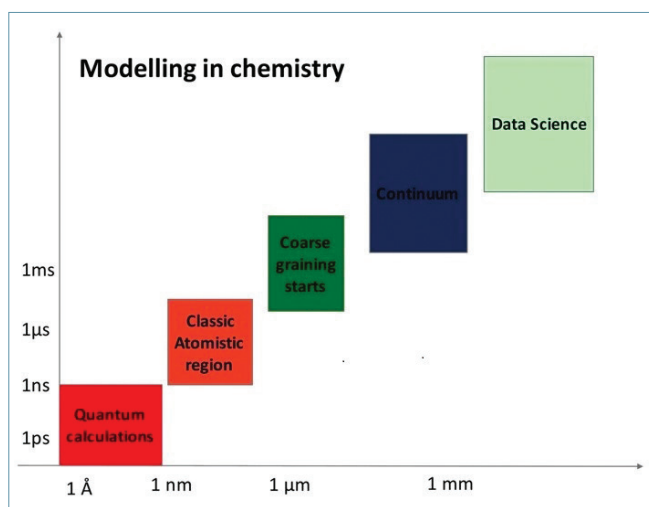
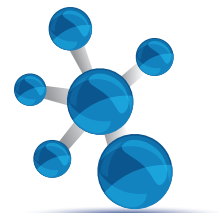


Fig. 1 - Varie forme di chimica computazionale coprono diverse scale temporali e spaziali



di numero di particelle stiamo utilizzando o sfruttando concetti profondi di termodinamica classica e statistica. E così via e così via.

Esiste una (profonda) differenza tra chimica teorica e chimica computazionale. La seconda è parte integrante della chimica ed è uno dei tanti modi di affrontare problemi chimici, alla pari od in analogia con la miriade di approcci che i chimici frequentano quotidianamente, che vanno dalla sintesi chimica nelle sue molte forme, alle varie tecniche di caratterizzazione, incluse quelle spettroscopiche ed analitiche, fino all'enorme dominio delle tecniche legate alle macromolecole.

La chimica teorica è spesso considerata come l'insieme delle tecniche algebriche e di calcolo differenziale che permettono lo sviluppo formale che ottiene la descrizione di proprietà e processi atomici, molecolari, e supramolecolari. La teoria in chimica non deve necessariamente essere ancillare o relegata alla chimica computazionale. Ritengo che la teoria possa essere molto di più. In una semplice descrizione, la chimica teorica potrebbe essere ciò che dovrebbe rimanere dagli insegnamenti di chimica fisica (e che spesso non riesce a trasmettere). È la comprensione del potenziale chimico, dell'entropia, di come avvengano i processi di equilibrizzazione, ma è anche la comprensione del significato di "base" nella quantistica e di cosa voglia dire "cambiare base" e del perché sia così utile. Aggiungerei che la chimica teorica deve (e può) essere anche qualitativa. Soprattutto la chimica teorica dovrebbe permettere di applicare la comprensione dei concetti di base per sviluppare/ideare/progettare "nuova chimica". In questa visione, la chimica teorica abbraccia tutte le discipline chimiche ed è patrimonio di tutti i chimici.

Con l'aumento delle risorse di calcolo, sia software sia hardware, calcoli "di bassa qualità" possono diventare qualcosa del passato. Nonostante ciò, al momento, simulazioni "discutibili" riempiono la letteratura. Sistemi non all'equilibrio sono descritti come se fossero all'equilibrio. Sistemi non-stazionari sono simulati come se fossero stazionari. Sistemi non ergodici sono affrontati come se fossero ergodici. Se la chimica computazionale deve essere utile nella vita professionale dei chimici è necessario aumentare la formazione teorica ed ot-

tenere tecnici e scienziati in grado sia di comprendere quali simulazioni fare, sia, e forse in modo più importante, di formulare stime accurate senza, o prima di, fare simulazioni. In questo modo la chimica computazionale può veramente diventare al servizio dell'industria chimica e, in ultima analisi, della società. Usando un luogo comune, ma giusto, la società e l'industria chimica richiedono nuove soluzioni nel campo alimentare, nel campo della cura della persona e della casa, nella gestione e ricerca di petrolio e gas naturale, nello sviluppo della chimica fine, oltre che ovviamente nel campo farmaceutico e biomedicale. Queste nuove soluzioni possono venire anche dalla chimica teorica. Ricorrerò a qualche esempio per chiarire meglio l'idea di una chimica teorica qualitativa.

Nel corso del primo esperimento di esplosione nucleare, il Trinity Test (Fig. 2), Enrico Fermi preparò un suo semplice esperimento per misurare l'energia rilasciata dall'esplosione: *"About 40 seconds after the explosion the air blast reached me. I tried to estimate its strength by dropping from about six feet small pieces of paper before, during, and after the passage of the blast wave. Since, at the time, there was no wind I could observe very distinctly and actually measure the displacement of the pieces of paper that were in the process of falling while the blast was passing. The shift was about 2 1/2 meters, which, at the time, I estimated to correspond to the blast that would be produced by ten thousand tons of T.N.T."* [1]. La stima ufficiale ottenuta nel corso di una nuova analisi nel 2016 è

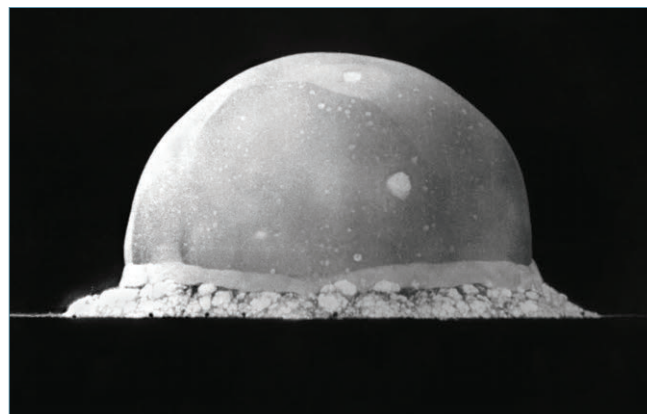


Fig. 2 - L'esplosione del Trinity Test, 16 millisecondi dopo la detonazione. La palla di fuoco è larga 200 metri. [https://it.wikipedia.org/wiki/Trinity_\(test_nucleare\)](https://it.wikipedia.org/wiki/Trinity_(test_nucleare))



poco più del doppio, ovvero $22,1 \pm 2,7$ kilotons di T.N.T. [2]. Pezzetti di cellulosa, dinamica di gas, reazioni nucleari, energia di reazione: in poche povere parole, molto dell'arsenale della chimica sperimentale e teorica condensate in un singolo geniale esperimento.

Più sommestamente, vorrei continuare raccontando un paio di episodi che mi sono capitati realmente. Il primo quando ero *postdoc* in Canada ed il secondo al mio rientro in Italia come ricercatore. Sarà prudente non fare i veri nomi.

John Smith era un programmatore brillante al quale era stata affidata la stesura di un programma per il calcolo di un osservabile. Mesi di lavoro e di discussione l'avevano portato vicino al traguardo desiderato. Mancava sempre qualcosa, complice, forse, un po' di naturale ritrosia a finalizzare l'impegno prolungato. Una sera, come ultima cosa prima di lasciare il lavoro, si decise a lanciare il programma. Internet era di là da venire. Nessun controllo notturno per la verifica dei risultati. Nessun *log in* remoto. Il programma girò silenziosamente tutta la notte al centro di super calcolo e la mattina dopo fornì la sua risposta. Il valore dell'osservabile era ZERO. John Smith non si scompose. Per una settimana controllò il codice. Smontò e rimontò le 6000 istruzioni fino a convincersi che erano perfette. Poi, rilanciò il programma e la mattina successiva trovò che il valore era veramente ZERO. John Smith non si perse d'animo. Forte del suo lavoro affrontò il suo supervisore e gli spiegò che cosa aveva fatto ed ottenuto. Il supervisore lo guardò seriamente, ci pensò un attimo e poi sorrise. È vero, disse, è sempre zero per simmetria. Il Dr. John Smith si mise a piangere.

Il Prof. William Bird (altro nome di fantasia) ed io lavoravamo ad un problema di enumerazione di oggetti chimici e dei possibili pattern della loro funzionalizzazione. Il mio approccio era stato qualitativo ed aveva dato una soluzione che non aveva convinto il collega. Cominciammo un percorso tortuoso basato sui gruppi di permutazione che dopo molti giorni ci portò ad una soluzione elegante. La soluzione era identica alla mia. Mi permisi di esprimere una dose di insoddisfazione per il tempo perso. Il Prof. Bird mi rispose: "Before we thought it was that way, now we know it." D'impulso sarei ricorso ad una ritorsione fisica, ma ora,

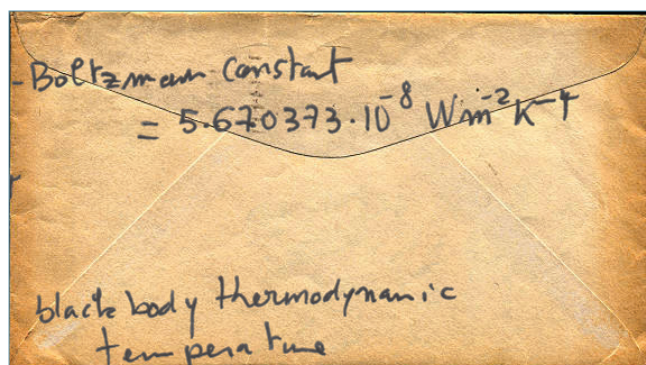


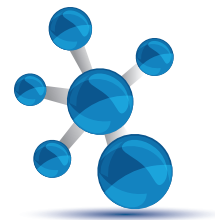
Fig. 3 - Back of the envelope pronta per un calcolo

più vecchio anche se non più saggio, penso che avesse ragione.

Ciò che vorrei argomentare è che, a mio modesto parere, la chimica teorica è e deve essere molto di più che la base della chimica computazionale. La chimica teorica deve essere *active thinking*, basata sulla trasformazione di concetti chimico-fisici in progettazione chimica. Richiede una comprensione della termodinamica classica e statistica, della quantistica sia meccanica sia chimica, delle loro approssimazioni, e, in definitiva, include tutto ciò che si può fare sul "retro di una busta" (*back of the envelope calculation*), Fig. 3.

Vorrei citare un famoso esempio di *back of the envelope calculation* che richiede di determinare se sia più caldo il paradiso o l'inferno. La temperatura del paradiso/cielo può essere calcolata in modo piuttosto accurato da dati disponibili. La nostra autorità è la Bibbia. Isaia 30:26 recita: "La luce della luna sarà come la luce del sole e la luce del sole sarà sette volte più viva, come la luce di sette giorni assieme...". Questo passaggio può essere interpretato nel senso che la radiazione ricevuta dal cielo/paradiso dal sole è 7 volte 7 o 49 volte più di quanto riceve la Terra. A ciò si aggiunge il contributo unitario della luna. Così il cielo/paradiso riceve $49+1=50$ volte la radiazione della Terra. La legge di Stefan-Boltzmann collega la temperatura di un oggetto con la quantità di radiazione ricevuta. Il suo uso in una *back of the envelope calculation* permette di prevedere che la temperatura del cielo/paradiso sia 498 °C più calda della Terra. Quindi il paradiso sarebbe di circa 525 °C .

La temperatura esatta dell'inferno non può essere calcolata, ma deve essere inferiore a $444,6\text{ °C}$, la temperatura alla quale lo zolfo cambia da liquido



a gas. Infatti Apocalisse 21:8 recita: “Ma per i vili e gli increduli, gli abietti e gli omicidi, gl’immorali, i fattucchieri, gli idolàtri e per tutti i mentitori è riservato lo stagno ardente di fuoco e di zolfo”. Un lago di zolfo fuso significa che la temperatura dell’inferno deve essere inferiore al punto di ebollizione dello zolfo. Abbiamo, quindi, una temperatura del cielo/paradiso di 525 °C e una temperatura dell’inferno inferiore a 445 °C. Pertanto, il paradiso è più caldo dell’inferno [3]. Tralascero le implicazioni teologiche ed i problemi associati alla dissipazione del calore.

Come contro-esempio esplicativo, dove sarebbe stato necessario arricchire la discussione con *back of the envelope calculations*, prenderei la celeberrima discussione Smalley vs Drexler sulle nanotecnologie [4]. Il dibattito riguardò la fattibilità di costruire macchine molecolari in grado di assemblare “roboticamente” materiali e dispositivi molecolari manipolando singoli atomi o molecole. Il concetto era ed è al centro della concezione di nanotecnologia molecolare proposta da Drexler. Smalley sostenne che principi fisici fondamentali impediscono la loro costruzione. Smalley e Drexler spostarono il dibattito su un altro piano, scambiandosi accuse sull’influenza che la concezione di nanotecnologie dell’altro avrebbe avuto sul pubblico e che, in ultima analisi, avrebbe portato a minacciare il sostegno pubblico. La discussione fu un notevole successo di *audience*, ma trascese i normali toni usati in campo scientifico e per questo fu ampiamente criticata. Un approccio più quantitativo, sia pure per mezzo di *back of the envelope calculations*, avrebbe innalzato il livello della discussione.

Queste storie enfatizzano il fatto o la necessità di pensare prima e successivamente agire, o calcolare, o usare un computer. La teoria in chimica può prendere anche altre direzioni e soddisfare altre importanti necessità. In anni recenti si è venuta affermando una corsa al calcolo chimico quantistico, di dinamica molecolare, o di utilizzo di tecniche di *machine learning* che sta progressivamente diminuendo l’utilizzo dei principi primi della chimica. Questa tendenza non può essere contrastata. È possibile però aggiungere strumenti che permettano un’analisi approfondita, anche dei risultati computazionali.

Al momento mi vengono in mente tre possibili direzioni per lo sviluppo di modelli teorici, ma questi sono solo esempi. Il primo è lo sviluppo di approcci che permettano la standardizzazione ed elevino la riproducibilità dei calcoli e delle simulazioni. Illustrerei il problema ricordando come, ad esempio, la presenza di un gruppo metile possa modificare profondamente un sistema biologico, senza discutere la metilazione del DNA, un metile nel “posto giusto” può rendere un canale di membrana cellulare inattivo. Alternativamente, la sostituzione di un atomo metallico in una zeolite può modificare profondamente la dinamica delle specie chimiche intrappolate all’interno. In analogia, simulazioni con condizioni di lavoro minimamente diverse possono divergere grandemente nei risultati. Personalmente, la prima volta che ho incontrato una procedura in chimica computazionale è stato nel 1989 [5]. Procedure erano ovviamente presenti a molti livelli, ma il metodo G1 ed i suoi successori, mi sembrarono il sorgere dell’ordine, del metodo, del raziocinio. Il problema della standardizzazione del calcolo in campo chimico è da affrontare. Innumerevoli volte, chiamati a riprodurre un risultato presentato in letteratura, si sono incontrate difficoltà. Il problema non è limitato alla chimica computazionale. Portali, repositories e riviste stanno fiorendo per il deposito dati grezzi [6]. Il problema di protocolli e della certificazione è inerente alla chimica ed altro non è che la garanzia di ottenere la riproducibilità dei risultati. Con lo sviluppo del calcolo i sistemi chimici che si possono affrontare aumentano le loro dimensioni fino a rendere difficile il loro controllo per semplice ispezione. Le norme di certificazione della serie ISO 9000 sono universali. La loro applicabilità è valida per qualsiasi tipo di organizzazione. Le norme ISO 9000 definiscono principi generici che un’organizzazione deve seguire. È opportuno che norme analoghe vengano definite per la chimica computazionale, possibilmente in un *technical report* della IUPAC. Non credo che ciò sia sufficiente. Abbiamo perciò bisogno di strumenti teorici per valutare la robustezza del calcolo. Nel campo della dinamica molecolare, per esempio, è necessario investire risorse per sviluppare modelli semplici di analisi. Molto viene fatto a partire dalle tecniche derivate dalla *Principal Component Analysis*, che riduce

il numero di variabili che descrivono la dinamica e permette una comprensione più semplice delle fluttuazioni del sistema. Sicuramente altre tecniche possono essere ideate e sviluppate.

Un secondo approccio è lo sviluppo di metodi di mappatura. La mappatura può essere presentata in vari modi. Da un punto di vista generale permette di collegare diversi livelli di teoria. In pratica, direi, che permette di scegliere il modo migliore di rappresentare un sistema, senza includere nella sua descrizione caratteristiche che non aggiungono informazione o che ne diminuiscono l'impatto. L'esempio più semplice è probabilmente la scelta del sistema di coordinate. Un sistema a simmetria (quasi-)sferica è descritto bene in queste coordinate, ma non altrettanto bene in coordinate cartesiane. I processi di mappatura sono patrimonio della chimica teorica. La mappatura tra diversi livelli di complessità e di modellazione è un processo intrinseco alla chimica. Il chimico in modo naturale e costante esegue una mappatura dall'atomistico al macroscopico e dal macroscopico al molecolare. Più complessa è la mappatura tra livelli intermedi di risoluzione. La mappatura deve e può essere bi-univoca, dal nano al macro e dal macro al nano, passando per tutte le tutte scale ed i livelli intermedi. Quando scriviamo che l'energia potenziale di un legame è $1/2k(r-r_0)^2$ stiamo mappando una superficie di energia potenziale descritta quantisticamente dalle interazioni tra nuclei ed elettroni. La possibilità di questo *mapping* è permessa dalla approssimazione di Born-Oppenheimer. Quando usiamo la teoria del funzionale densità in chimica quantistica stiamo utilizzando un *mapping* nel quale il problema a molti-corpi dell'interazione tra gli elettroni è mappato ad un problema ad un corpo. La possibilità di questo *mapping* è permessa dai teoremi di Hohenberg-Kohn e loro sviluppi. La mappatura tra descrizioni quantistiche, molecolari, *coarse grain*, mesoscopica e macroscopica è cruciale per lo sviluppo metodologico in generale e lo diventa ancora di più in ambito di applicazioni di interesse pratico. Ideare e sviluppare nuovi metodi per tutti i tipi di mappatura è fondamentale. A questo scopo, la rappresentazione del sistema è determinante. È interessante osservare che il problema della rappresentazione dei dati è parte integrante del fiorente campo dell'intelligenza ar-

tificiale e precisamente del *machine learning* nella componente del *representation learning*, dove la rappresentazione dei dati è sviluppata dal calcolatore.

Un terzo approccio è lo sviluppo di modelli di *data science* e di intelligenza artificiale specifici per la chimica. In anni recenti una serie di metodi ben noti in campo chimico computazionale ha preso nuove vesti per l'analisi di grandi quantità di dati e la predizione di nuovi comportamenti/proprietà, sicuramente non solo in ambito chimico. Forse, sorprendentemente, proprio perché molte di queste tecniche sono ben note, il loro utilizzo non ha raggiunto i livelli di diffusione in campo chimico che sarebbe stato lecito attendersi. Una spiegazione semplice del motivo potrebbe essere che la chimica non ha le grandi quantità di dati che rendono un approccio "*machine learning*" vantaggioso rispetto al lavoro umano. Spiegazione ragionevole, ma non corretta. La chimica è grandi quantità di dati che sono razionalizzati in modo estremamente efficace. Il numero di Avogadro è un esempio banale. Ma anche alla nanoscala, dove i numeri di atomi/molecole sono minori, i dati sono moltissimi. Si pensi, per esempio, a *snapshots*/istantanee di un qualunque processo visualizzato nel tempo. Le fluttuazioni sono dati. Al di fuori del dominio puramente quantistico, a tempi lunghi tutte le fluttuazioni sono browniane, a tempi brevi tutto è balistico. Cosa sia "lungo" o "breve" dipende dal fenomeno. Le fluttuazioni (Fig. 4) contengono informazioni su come un sistema/molecola/oggetto

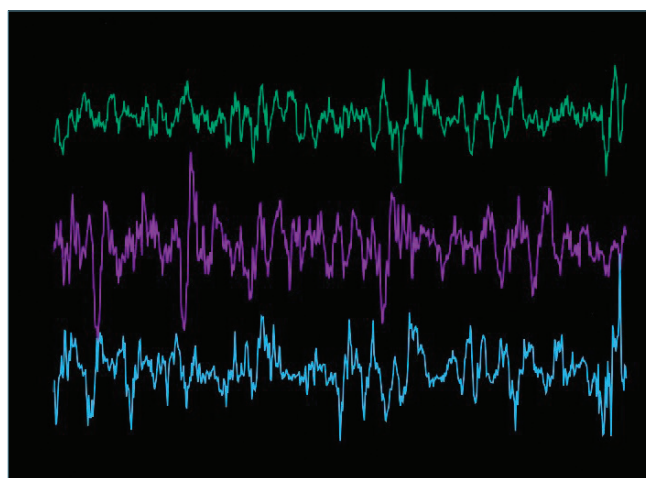


Fig. 4 - Molti segnali mostrano fluttuazioni che sono dovute all'interazione tra il sistema osservato e l'ambiente



chimico interagisce con altri oggetti chimici. Con nuove tecniche o nuovi modelli, l'analisi di fluttuazioni, che sono spesso eliminate come semplice rumore, può permetterci di costruire una comprensione più profonda dei fenomeni chimici. Mi piace concludere dicendo che la progettazione molecolare è la chimica di questo secolo e che la chimica teorica ne deve essere la controparte naturale. Senza chimica teorica una vera progettazione molecolare rimane una meta di difficile raggiungimento. Una buona stima sarà sempre meglio di una brutta simulazione. Per fare buone stime servono modelli robusti e generali ed il grande sviluppo della chimica computazionale presente in Italia può contribuire all'introduzione di tali modelli.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://www.dannen.com/decision/fermi.html>
- [2] S.K. Hanson, A.D. Pollington *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)*, 2016, **113**, 8104.
- [3] <http://www.physics.usyd.edu.au/super/therm/tpteacher/jokes/heaven.html>
- [4] https://en.wikipedia.org/wiki/Drexler%E2%80%93Smalley_debate_on_molecular_nanotechnology
- [5] J.A. Pople, M. Head-Gordon, D.J. Fox, *J. Chem. Phys.*, 1989, **90**, 5622.
- [6] <https://www.nature.com/sdata/policies/repositories>

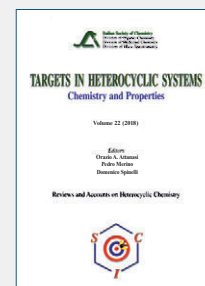
Recommending Theoretical Chemistry to All

The intent of this paper is to add to the long-standing debate of the usefulness (and meaning) of theoretical chemistry. In the process, the distinction between theoretical and computational chemistry should be firmly borne in mind. Both of them are foundational to chemistry and, by and large, stem from physical chemistry. I would like to argue that all of chemistry is theoretical and we need more of it in forms that can be far reaching both for disciplines with weak relations to chemistry and for practical applications. Italy is excellently positioned to drive the transformation of theoretical chemistry into a truly useful tool.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 22

È disponibile il 22° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Pedro Merino e Domenico Spinelli
http://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_22_2018



Sono disponibili anche i volumi 1-21 della serie.

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

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

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

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

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

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



END-OF-WASTE: EU LAW AND NATIONAL REGIMES

End-of-waste is one of the essential legal tools to achieve a circular economy. From an institutional perspective, in order to “close the loop” it is required collaboration either between different government levels (i.e., supranational, national and local), either between public and private sector. The article aims at analysing end-of-waste regime in EU, at the same time focusing on its implementation in the various EU Member States.



Brief introduction. End-of-waste as essential legal tool to achieve a circular economy

The expression «end-of-waste status», encompassed by Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 (herein after, Waste Framework Directive or WFD or 2008 WFD), points out when substances or objects, which have undergone a recycling or other recovery operation, are legally considered to have ceased to be waste [see WFD Article 6(1)].

Precisely defining the meaning of this expression is crucial either from a legal and an economic perspective.

Determining when a substance or an object is no more to be considered as a waste, essentially means laying the scope of the legal obligations deriving from waste legislation down. It is of fundamental relevance settling on that, since waste holders are subject to a number of administrative

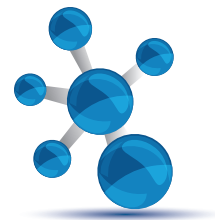
duties intended to deal with environmental and human health issues. These latter have as general outcome the restrictions of waste circulation on the internal market and their violation may also lead to criminal sanctions.

It is undoubted that the aforementioned restrictions and obligations, including those arising from Waste Shipment Regulation (EC) No 1013/2006 of the European Parliament and of the Council of 14 June 2006 (WSR), are intended to deal with environmental and human health issues. As stated in its Recital 1, WSR’s «main and predominant objective and component [...] is the protection of the environment, its effects on international trade being only incidental».

Nonetheless, environmental law and waste legislation, in particular after Directive (EU) 2018/851 of the European Parliament and of the Council of 30 May 2018, amending WFD, also aim at «promoting the principles of the circular economy [...] by focusing on the whole life cycle of products in a way that preserves resources and closes the loop» as well as «ensuring that waste is valued as a resource», thus creating «important opportunities for local economies and stakeholders» [see Directive 2018/851 Recitals 1 and 2; see also WFD Article 1, as amended by Directive 2018/851].

This last approach seems definitively consistent with the «waste hierarchy» encompassed by WFD Article 4, according to which waste is to be prevented or, at least, recovered, whilst disposal is the

Questo contributo è stato presentato nella sezione WS5 - Sustainability of Products, all’interno del congresso CIS2019, Salerno, 28-30 agosto 2019.



very “last option”. Therefore, environmental security and health safety provisions do not have to be meant as obstacles to waste re-use as (secondary) raw materials.

End-of-waste status precisely represents the legal tool aimed at achieving circular economy reconciling human health safety with a more comprehensive protection of the environment.

Waste policy in European legal order

It is well known that European institutions have always played a central role in laying environmental legislation down.

Although environment was not originally encompassed among Communities competences, Directive 75/442/EEC of the Council of 15 July 1975, on waste, was adopted overruling the conferral principle.

Directive 75/442 aimed at enhancing a common market by the harmonisation of MSs environmental protection regimes, which otherwise would have represented barriers to the free movement of goods, services and capitals.

Subsequently, 1987 European Single Act amended the Treaties introducing an ad hoc title on environment, becoming from then onwards an autonomous competence of the European institutions.

Despite the increasing relevance of environmental issues, Directive 75/442 and ff. amendments had been intended to ensure a full environmental protection expanding as much as possible the scope of the duties arising from it. Therefore, it has been held that the concept of waste does not exclude substances and objects which are capable of economic reutilisation and that even where waste has undergone a complete recovery operation, that substance may none the less be regarded as waste [see, *inter alia*, CJ, 28 March 1990, C-206 and 207/88, *Vesso-so and Zanetti*, par. 9; CJ, 15 June 2000, C418 and 419/97, *ARCO Chemie Nederland*, par. 82; CJ, 18 April 2002, C-9/00, *Palin Granit*, par. 46].

Although environment was no more considered as a tool for strengthening the internal market functioning, but as a fundamental value to protect in itself, EU institutions were still failing to take a further step. Turning point has been the 2008 WFD,

which has ushered in a real Copernican revolution: environment has been intended neither as a tool to drop non-tariff barriers nor as a mere constraint to the freedom of undertakings; instead, the new approach aims at bending market dynamics to the emergent environmental issues. In this new context, policy-makers became aware of the urgency to define when waste may be re-allocated on the market without prejudice for environment and human health.

End-of-waste: fixed points and open issues.

A “right” to end-of-waste assessment?

As already said, the 2008 enactment of the new WFD has coincided with the introduction of an end-of-waste status definition.

WFD Article 6(1) sets out four general concurring conditions required for objects or substances ceasing to be waste once having undergone a recovery operation:

- a) the substance or object is to be used for specific purposes;
- b) a market or demand exists for such a substance or object;
- c) the substance or object fulfils the technical requirements for the specific purposes and meets the existing legislation and standards applicable to products;
- d) the use of the substance or object will not lead to overall adverse environmental or human health impacts.

These conditions are meant to be “general” since they are not self-applicable and «cannot, in them-





selves, make it possible directly to establish that certain waste must no longer be regarded as such» [CJEU, 7 March 2013, C-358/11, *Lapin Luonnon-suojelupiiri*, par. 55]. Thus, such conditions need to be specified for each type of waste by setting up detailed end-of-waste criteria.

To this end, Article 6 provides a twofold end-of-waste mechanism, splitting competences between European Commission (EC) and MSs.

As to the former, it is entitled to lay down Union-wide criteria for certain types of waste by adopting specific statutory instruments, i.e. normative act of secondary legislation.

According to 2008 version of WFD, therefore, EC would have borne main responsibility in laying end-of-waste criteria down. Indeed, MSs might «decide case by case whether certain waste has ceased to be waste» only «[w]here criteria have not been set at Community level» [see 2008 WFD Article 6(4)].

Nonetheless, from 2008, just three end-of-waste regulation has been issued at EU level, relating certain types of scrap metal, glass cullet and copper scrap [respectively, Council Regulation (EU) No 333/2011 of 31 March 2011, Commission Regulation (EU) No 1179/2012 of 10 December 2012, Commission Regulation (EU) No 715/2013 of 25 July 2013].

Directive 2018/851 tried to find a solution to that, providing a more consistent application of the subsidiarity principle which, although now enshrined in TFEU Article 5(2), had sprung up precisely from (European) environmental law.

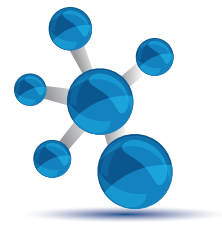
Firstly, new WFD Article 6(1) holds that primary responsibility of taking appropriate measures on end-of-waste weighs on MSs. Secondly, EC has been tasked with monitoring the development of national

end-of-waste criteria, assessing the need to develop Union-wide criteria on this basis and, just where appropriate, adopting implementing acts in order to establish detailed criteria on the uniform application of the conditions, thus prevailing on national ones [see, WFD Article 6(2) as amended by Directive 2018/851]. In this respect, it has to notice the EU legislature's choice to expressly qualify end-of-waste statutory instruments as implementing acts, for the purpose of TFEU Article 291: it strengthens the renovated subsidiary role of the EC, since implementing powers are primarily meant to ensure uniform application of legislative acts among MSs [on delegated and implementing acts' differences, see CJEU, 16 July 2015, C-88/14, *Commission v Parliament and Council*, par. 30; CJEU, 18 March 2014, C-427/12, *Commission v Parliament and Council*, par. 39].

From a national perspective, before Directive 2018/851 enactment, doubts arose related to the legal nature, i.e. general or individual acts, of the MSs decisions on end-of-waste. Uncertainties have come from the wording of Article 6(4) former version which, on a hand, referred to MSs «case by case» decisions (i.e., with individual effects) and, on the other hand, compelled national authorities to notify, in accordance with Directive on technical standards and regulations “where so required” [former Directive 98/34/EC of the European Parliament and of the Council of 22 June 1998, now Directive (EU) 2015/1535 of the European Parliament and of the Council of 9 September 2015].

In this respect, the *Tallinna Vesi* judgement has held that MSs «may provide for the possibility of decisions in individual cases [...] but that they may also adopt technical standards or regulations concerning certain categories of waste or a specific type of waste», adding that only the latter require to be notified to the EC [CJEU, 28 March 2019, C-60/18, *Tallinna Vesi v Keskkonnamet*, par. 24].

Therefore, after the *Tallinna Vesi* case, confirmed by WFD Article 6 as amended by Directive 2018/851 (although not applicable in that case), end-of-waste detailed criteria may have a twofold legal nature: general acts laid down either by EC or MSs and individual orders issued by MSs. The latter may



be issued only where no general acts has been adopted by MSs and EC has not exercised its implementing powers [see WFD Article 6(2)(3)(4), as amended by Directive 2018/851].

Indeed, another issue still lies on the table, having neither the judiciary nor the legislature already answered.

In the *Tallinna Vesi* case, CJEU has also been asked whether, where end-of-waste criteria have not been set at EU level, WFD Article 6(4) may directly grant waste holder the right to apply to the competent authority or to a court in a MSs for a decision on end-of-waste status, irrespective of whether criteria set in a generally applicable national legal act exist for that particular type of waste.

The Court held that, according to WFD, the waste holder does not have a legal position that obliges national authorities to initiate an end-of-waste procedure, since MSs, in exercising their wide discretion, are also entitled to take the view that some waste cannot cease to be waste and to refrain from adopting legislation concerning the end-of-waste status of that waste. The only threshold set forth by the judges has been that, in any case, such abstention shall not amount to an obstacle to the attainment of the objectives of WFD [see CJEU, *Tallinna Vesi*, par. 26-27].

The *Tallinna Vesi* judgement has not closed the matter, though. In the subsequent *Prato Nevoso Termo Energy* case, the Advocate General has observed that, in case of manifest errors of assessment, WFD should grant the waste holder to obtain a determination of end-of-waste status in an individual decision adopted by the competent authorities or the courts and States should provide him with the means of appeal against any rejection or in the absence of competent national authorities [see Opinion of the General Advocate Saugmandsgaard Øe, 20 June 2019, C-212/18, *Prato Nevoso Termo Energy Srl v Provincia di Cuneo*, par. 59]. Up to a certain point, the judgement followed the proposal of the Advocate General when stating: «In that regard, as the Advocate General pointed out in paragraphs 57 and 61 of his Opinion, it must be verified that the situation at issue in the main proceedings is not the result of a manifest error of assessment in relation

to the non-compliance with the conditions set out in Article 6(1) of Directive 2008/98. It is necessary, in this case, to examine whether the Member State could, without making such an error, consider that it has not been demonstrated that the use of the vegetable oil at issue in the main proceedings, in such circumstances, allows the conclusion that the conditions laid down in that provision are met and, in particular, that that use is devoid of any possible adverse impact on the environment and human health» [see judgement 24 October 2019, C-212/18, *Prato Nevoso Termo Energy Srl v Provincia di Cuneo*, par. 43]

As it will be highlighted in the following paragraphs, most part of EU MSs with best waste prevention and recovery performances have already granted individuals and legal entities waste holders the “right” (or, better, the legal position) to initiate an end-of-waste procedure before the competent administrative authority, subsequently entitling them to appeal against rejections or refusal to provide.

End-of-waste regimes in MSs: uniformity vs efficiency

Once outlined end-of-waste legal framework in EU, it is now possible to draw attention on national regimes.

MSs’ policy-makers have been facing two opposing concerns in setting end-of-waste regimes up.

On the one hand, uniform application of the end-of-waste general conditions within the national borders is needed. It essentially leads to regimes based on statutory instruments issued by central government authorities, possibly providing waste holders with scarce participation tools.

On the other hand, it is crucial for public institutions to be updated to technical innovations and to the advancement of scientific knowledge, thus providing rapidly and efficiently. To this end, many end-of-waste regimes grant economic operators legal tools to stimulate authorities’ action even accepting unevenness to some degrees.

Consistently with these considerations, recurring end-of-waste models have been classified according with two criteria: (a) nature of the effects produced by the act incorporating end-of-waste de-

tailed criteria, which may be general (i.e., normative acts such as statutory instruments) or individual (i.e., administrative orders); (b) impulse in initiating the end-of-waste procedure, which may come from the competent authority itself (i.e., *ex proprio motu*) or upon motion of the party.

On these bases, the following three end-of-waste models have been isolated:

- 1) normative acts issued *ex proprio motu*;
- 2) normative acts issued upon motion of the party and/or *ex proprio motu*;
- 3) normative acts issued *ex proprio motu* and, where absent, administrative orders issued upon motion of the party.

Model 1: normative acts issued on authority's motion. A (successful) variant:

UK Quality Protocols (QPs)

According to the Model 1, the competent authority is the only body or subject entrusted in initiating an end-of-waste procedure. The act adopted is a statutory instrument, i.e. having general or normative effects: it means that the detailed criteria laid down need to be applied in individual cases by further authorities entitled to grant waste treatment plants' permits.

Competence in adoption of such regulations generally lies with central government or, in hard autonomy States, with regional government authority.

This end-of-waste regime is adopted by a large variety of States, with diverse recycling performances, such as Spain, Portugal, Austria, Estonia, Finland and, within the period from the *Contarina* judgement issued by the *Consiglio di Stato* on February 28th 2018 [see Cons. St., No 1229/2018] to the enactment of Law 2 November 2019, No 128, even Italy. Despite such a large diffusion, it is not free of critical issues, which essentially arise from the circumstance that waste holders are not entitled to activate the procedure to set general detailed criteria or, more generally, from the absence of such mechanisms meant to let the economic operators to collaborate with competent authority.

In this respect, an exemption is represented by the UK Quality Protocols (QPs). QPs are to be classified among Model 1, given their general effective-

ness and since individuals and legal entities are not entitled in initiating a procedure. However, there are at least two features that make QPs a (successful) variant.

Firstly, the effects produced. QPs are neither mandatory nor binding: it is just a voluntary tool and it is to be meant as an end-of-waste conditions' modes of proof. Secondly, although UK law does not grant waste holder a right to initiate the procedure, public-private collaboration is ensured as QPs are issued by agreement between the government and representatives of the producers.

The success of this model is testified by the circumstance that UK is the MS which has issued the highest number of end-of-waste regulations in EU (16 regulations notified).

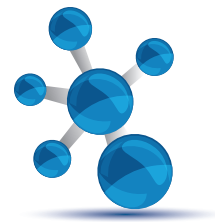
Model 2: normative acts issued upon competent authority's motion and/or upon motion of the party

The second end-of-waste regime has been being carried out in France and in Belgium (Walloon Community).

As well as the previous one, detailed criteria are set up only by normative acts: without a general binding statutory instrument specifying end-of-waste broad conditions, no public body can assess, case-by-case, whether or not a waste must no longer be regarded as such.

Difference is found in the way the procedure may start. Indeed, concurring or alternative to the authority's motion, the law grants waste holder the





possibility to apply before competent body in order to lay down general detailed criteria for that particular type of waste. Parties are also provided with means of appeal against any authority rejection or inertia.

This latter regime is apparently more capable to appease the aforementioned opposing public concerns, due to the provision of an individual “right” to start the procedure.

Nevertheless, a certain degree of rigidity may still be found. As competence in adopting such regulations usually lies with central government (e.g., in France), local authorities entrusted with granting waste treatment implants permits are not entitled to assess case-by-case the existence of end-of-waste conditions, where the ministry for the environment has not already issued detailed criteria.

Model 3: normative acts issued on competent authority's motion and, where absent, administrative orders issued upon motion of the party

The last regime is the most flexible one.

Central government authority is usually the body entrusted with setting generally applicable detailed criteria. In these cases, the procedure initiates only *ex motu proprio*.

However, where such criteria are missing, authorities entitled to issue recovery plants' permits assess the existence of the end-of-waste requirements in individual cases and upon motion of the party.

This end-of-waste scheme seems to be very efficient as it appears by waste performance of the countries adopting such model, Germany and the Netherlands in the lead, but also Belgium (Region of Brussels) and Italy (before the *Contarina* judgment and starting from 3rd November 2019).

Critical issues are still not missing, though. These particularly regard the risk of heterogeneity and, thus, of discriminatory treatment within national territory, as authorities entrusted with assessing case-by-case end-of-waste conditions are usually at local or at sub-central level.

However, this risk is not unavoidable. Taking advice from Directive 2018/851, national authorities «may make information about case-by-case decisions and about the results of verification by competent

authorities publicly available by electronic means» [WFD Article 6(4), second sentence].

Concluding remarks

It has been showed that Directive 2018/851 has consistently implemented the subsidiarity principle. It entrusted MSs with primary responsibility in setting end-of-waste criteria, EC being entitled to monitor national criteria and to assess whether Union-wide criteria need to be developed. In the trade-off between uniformity and efficiency, it seems that EU legislature is inclined to the latter, although without disregarding the former.

A further step in this direction seems to be the attempt made by the Advocate General to grant waste holder a “right” to end-of-waste assessment, at least in borderline case of manifest errors.

From a national perspective, a twofold form of collaboration is needed. Firstly, between public authorities pertaining to different government levels (i.e., central and local). On the other hand, it is crucial to grant individuals and legal entities procedural participation means.

Indeed, such approach would be also consistent with general principles of environmental law, i.e. *inter alia*, subsidiarity, integration, participation of the public to decision processes. Their common denominator is collaboration between different subjects, in order to provide circular institutions which reflect a circular economy.

Riciclo e recupero dei rifiuti: leggi europee e regimi nazionali

La cessazione della qualifica di rifiuto (*end-of-waste*) è uno degli strumenti giuridici essenziali per realizzare un'economia circolare. Da un punto di vista istituzionale, al fine di “chiudere il cerchio”, è necessaria una collaborazione sia tra i diversi livelli di governo (sovrannazionale, nazionale, locale), sia tra settore pubblico e settore privato. L'articolo, una volta esposto il regime di cessazione della qualifica di rifiuto di cui alla normativa dell'Unione Europea, si occupa di esaminarne l'attuazione nei diversi ordinamenti nazionali.



FABIO CARNIATO^A, GIORGIO GATTI^A, MATTEO GUIDOTTI^B,
RINALDO PSARO^B, LEONARDO MARCHESE^A, CHIARA BISIO^{A,B}
^ADIPARTIMENTO DI SCIENZE E INNOVAZIONE TECNOLOGICA,
UNIVERSITÀ DEL PIEMONTE ORIENTALE
^BCNR-SCITEC, MILANO
chiara.bisio@uniupo.it

ARGILLE SINTETICHE: SUPPORTI VERSATILI PER LA PREPARAZIONE DI CATALIZZATORI INNOVATIVI

La progettazione di nuovi catalizzatori eterogenei selettivi richiede la definizione di procedure di preparazione mirate, affiancate da un approccio di caratterizzazione basato su più tecniche chimico-fisiche. In questo contributo, saranno presentati esempi relativi all'ottimizzazione di nuovi catalizzatori solidi contenenti centri metallici cataliticamente attivi ottenuti a partire da argille sintetiche, un supporto versatile che può essere modificato in modo razionale per introdurre nuove ed interessanti funzionalità.

Tra i materiali ossidici avanzati, i solidi lamellari occupano un posto importante grazie alle loro interessanti relazioni proprietà-struttura, oggetto di un numero sempre crescente di articoli e brevetti per diverse applicazioni scientifiche e tecnologiche. Tali solidi sono formati da lamelle di ossidi inorganici interagenti tra loro attraverso legami essenzialmente deboli, tipicamente di tipo van der Waals, o interazioni ioniche [1, 2].

Molti solidi lamellari sono di origine naturale (ad esempio i minerali argillosi) e nei secoli hanno conosciuto le applicazioni più svariate. Tuttavia, da qualche decennio i materiali lamellari di sintesi hanno destato grande attenzione, in particolare per la possibilità di modulare e ottimizzare le loro proprietà attraverso una modifica razionale e mirata della composizione chimica delle lamelle e/o dello spazio interstrato, dove possono essere ospitate diverse specie (da semplici ioni a molecole organiche complesse) [3].

L'inclusione reversibile di specie con composizione chimica variabile all'interno della matrice lamellare porta ai cosiddetti *composti di intercalazione*: questa strategia consente di ottenere nuovi materiali

funzionali in cui le specie intercalate sono inserite nello spazio interlamellare, e in molti casi, proprio le molecole inserite all'interno della matrice del solido ne risultano schermate e protette da reazioni di ossidazione o foto-degradazione [4]. I composti di intercalazione sono una classe di materiali estremamente flessibili perché la scelta appropriata delle specie ospitate e ospitanti comporta la possibilità di modularne le proprietà finali, estendendo così le loro potenzialità a vari campi di applicazione, quali la catalisi eterogenea, la scienza dei polimeri e la protezione dell'ambiente.

Attraverso reazioni di intercalazione è possibile preparare materiali catalitici ad elevate prestazioni contenenti specie metalliche attive. Ne sono un esempio le saponiti sintetiche, fillosilicati della famiglia delle smectiti, intercalate con un particolare complesso molecolare appartenente alla famiglia dei Silsesquiosani Poliedrici Oligomerici (POSS), recante in struttura due distinte funzionalità: un atomo di titanio(IV) posto ai vertici della gabbia silicea, che può essere sfruttato come centro catalitico, e un gruppo ammonio, necessario per promuovere l'intercalazione in solidi lamella-

La Divisione di Chimica Industriale ha assegnato a Chiara Bisio la Medaglia "Gian Paolo Chiusoli" 2019.

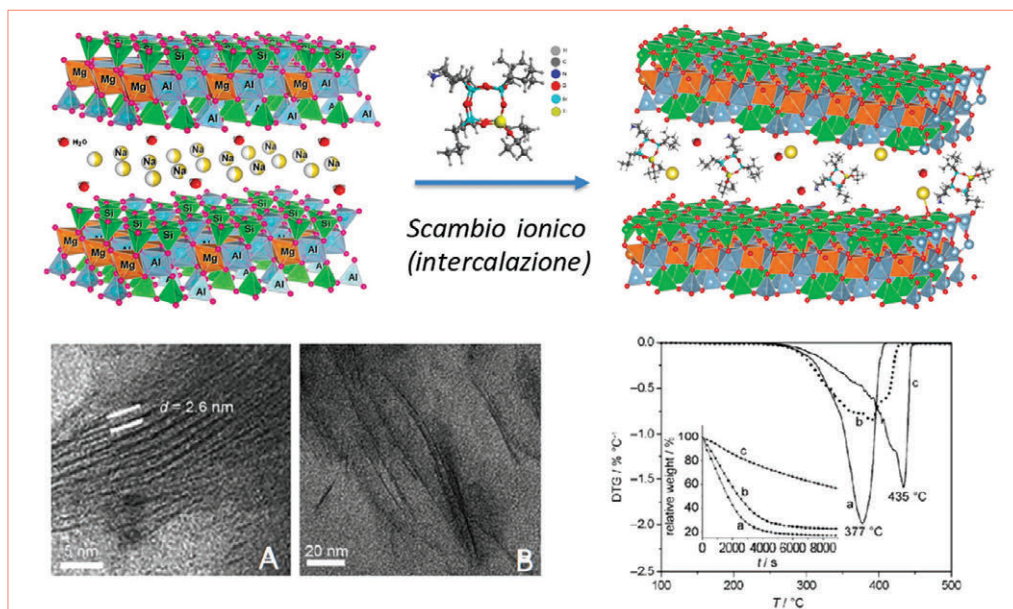


Fig. 1 - In alto: argilla sintetica (saponite) funzionalizzata, tramite scambio cationico, per ospitare specie di POSS contenenti centri di Ti(IV) e funzioni amminiche (Ti-NH₂POSS); in basso a sinistra: micrografie HR-TEM di campioni di argille contenenti Ti-POSS (A) e della medesima argilla funzionalizzata in una matrice di polistirene (B); in basso a destra: profilo termogravimetrico DTG di un campione di polistirene puro (a), di polistirene + saponite (b) e polistirene + Ti-POSS-saponite

ri con spazi interni carichi negativamente (Fig. 1). L'idea di preparare questi solidi è nata dalla necessità di trovare nuovi additivi nanostrutturati per impartire ai polimeri una maggiore resistenza termica e una accresciuta capacità autoestinguenta. In questo senso, il fatto di combinare le proprietà barriera di argille sintetiche con le proprietà catalitiche del Ti-NH₂POSS, attraverso una semplice reazione di scambio ionico condotta in condizioni acide, è risultata una strategia interessante. Il materiale ibrido derivato, denominato Ti-NHM-1 (NHM è un acronimo inglese derivato da Nano-SISTEMI Hybrid Materials, Università del Piemonte Orientale), è stato caratterizzato attraverso un approccio combinato multi-tecnica per poter avere informazioni sulle proprietà del solido prodotto. Le analisi XRD e SEM hanno così permesso di osservare come il processo di scambio abbia portato ad una modifica significativa della distanza interstrato, e questo ha suggerito l'effettiva presenza del complesso molecolare all'interno dello spazio interlamellare dell'argilla. La struttura inorganica dell'argilla ha inoltre permesso di stabilizzare il complesso Ti-NH₂POSS, come osservato combinando la spettroscopia IR con una analisi gas-cromatografica accoppiata a spettrometria di massa e

del polistirene, PS. Come risultato il materiale composito PS/Ti-NHM-1 è risultato avere una stabilità termica maggiore (di quasi 80 °C) rispetto al polistirene puro (Fig. 1) [5].

Un'altra possibile strategia per progettare e ottenere materiali lamellari d'interesse per scopi catalitici si concentra sulla modifica della composizione della lamella del solido per potervi inserire o depositare siti cataliticamente attivi. Qualora si volesse inserire il centro attivo direttamente nella struttura della lamella, è necessario modificare la strategia di sintesi dei materiali a strati. A titolo di esempio, seguendo questo approccio, è stata preparata una serie di saponiti sintetiche contenenti all'interno della struttura metalli di transizione attivi per l'ossidazione catalitica, come ad esempio i centri di niobio(V) [6].

Il materiale preparato, contenente ca. 1,3% p/p di Nb(V), possiede la classica morfologia dei campioni di saponite sintetica, come indicato dalla micrografia TEM (Fig. 2), ma, grazie all'inserimento dei siti di Nb(V) all'interno degli strati tetraedrici della struttura della saponite e alla compresenza di specie acide di Brønsted negli spazi interstrato, è stato ottenuto un catalizzatore solido bifunzionale con

analisi termica. Il materiale ibrido Ti-NHM-1 ha mostrato proprietà multifunzionali che agiscono in modo sinergico quando viene usato come additivo in una matrice di polistirene (Fig. 1). Le proprietà catalitiche dei centri di Ti(IV) sono apparse infatti rilevanti per la formazione di prodotti carboniosi attraverso reazioni di deidrogenazione ossidativa, che, in combinazione con gli effetti di barriera fisica delle lamelle dell'argilla, svolgono un ruolo fondamentale nel migliorare la stabilità termica

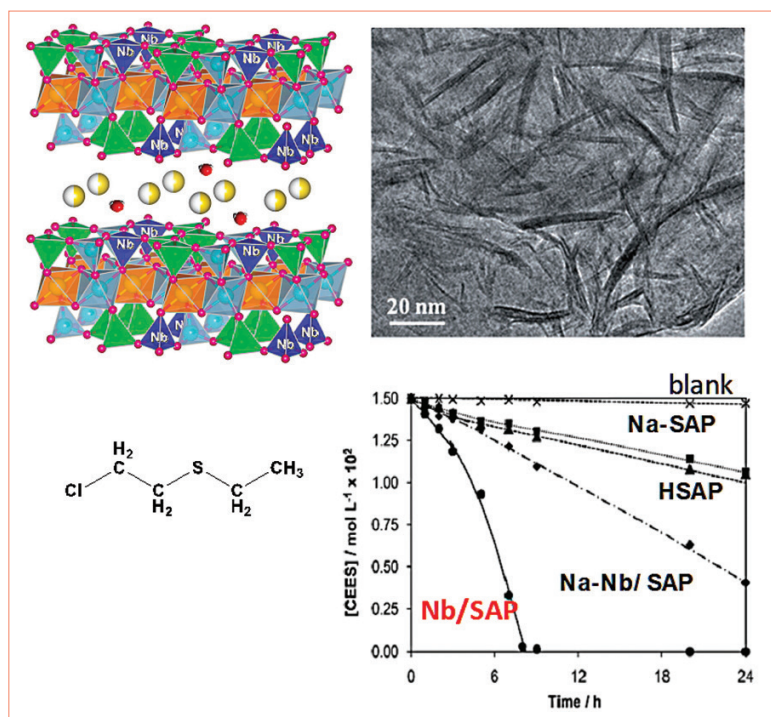


Fig. 2 - In alto: struttura della saponite contenente Nb(V) in posizione reticolare e immagine HR-TEM del campione di Nb-SAP. In basso: formula chimica del CEES e grafico relativo all'abbattimento ossidativo del CEES a temperatura ambiente e in presenza di H₂O₂ su diversi campioni di argille sintetiche

forti proprietà ossidanti (in presenza di ossidanti come perossido di idrogeno o perossidi organici) e un marcato carattere acido.

Il solido è stato impiegato in reazioni di abbattimento catalitico ossidativo di organosolfuri altamente tossici (della famiglia delle armi chimiche vescicanti) in prodotti non tossici o con ridotto impatto ambientale. In particolare, la reattività è stata studiata sul (2-cloroetil)etilsolfo (CEES), un composto che simula le caratteristiche chimiche dell'iprite, aggressivo chimico bellico. La reazione catalitica è stata condotta in presenza di H₂O₂ come ossidante e a temperatura e pressione ambiente. L'effetto cooperativo dei centri di Nb(V) e dei siti acidi del catalizzatore è evidente confrontando le prestazioni in termini di abbattimento di CEES ottenute sul materiale innovativo bifunzionale e quelle di materiali preparati come riferimento, non contenenti metalli di transizione e/o i siti acidi di Brønsted. La buona dispersione dei siti Nb(V) nella matrice di argilla sintetica e la compresenza di siti protonici si sono rivelati essenziali per promuovere in modo efficiente ed altamente selettivo la degra-

dazione di specie tossiche (con conversioni complete in 8 h e con selettività a composti non tossici fino al 73%). Questi materiali hanno mostrato prestazioni decisamente migliori rispetto a una polvere di decontaminazione commerciale attualmente impiegata dalle Forze Armate italiane [6], suggerendo così che la progettazione razionale di nuovi solidi può trovare applicazioni promettenti anche nel campo della salvaguardia dell'ambiente.

Gli esempi descritti evidenziano l'importanza di un approccio di caratterizzazione multitecnica, anche eseguito in stadi successivi, come processo fondamentale per l'ottimizzazione di materiali funzionali ad alto valore aggiunto per nuove applicazioni specifiche.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Yin and Z. Tang, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 4873.
- [2] U. Costantino, F. Costantino *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 13254.
- [3] Solid-state supramolecular chemistry: two- and three-dimensional inorganic networks, G. Alberti, J.-M. Lehn, J.L. Atwood (Eds.), Pergamon, Oxford, 1st Ed., 1996.
- [4] C. Bisio, M. Nocchetti, F. Leroux, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 2838.
- [5] F. Carniato, C. Bisio *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**(33), 6059.
- [6] F. Carniato, C. Bisio *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**(38), 10095.

Synthetic Clays: Versatile Substrates for Preparation of Innovative Catalysts

The design of innovative selective heterogeneous catalysts requires the definition of tailored synthesis procedures accompanied by a multi-technique physico-chemical characterization approach. In this contribution, some examples related to the optimization of new solid catalysts based on versatile supports (i.e. synthetic clays) that can be rationally modified to introduce new functionalities will be shown.

Automazione, Strumentazione, Sensori

SAVE Milano

SAVE Milano, la giornata verticale dedicata ad automazione, strumentazione, sensoristica prosegue il proprio percorso di crescita e si sposta alla Fiera di Bergamo, per beneficiare dell'indotto industriale del territorio e ampliare gli spazi a disposizione dei partecipanti.

SAVE Milano dà appuntamento a giugno a tutti gli operatori qualificati con una giornata dedicata ai prodotti e alle soluzioni per Strumentazione Smart, Industria 4.0, Big Data, sensoristica, test & measurement, condition monitoring, asset management, sistemi di visione, efficienza energetica, raccolta dati e analisi ecc.

Il programma prevede:

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

30 giugno 2020

Fiera di Bergamo

In concomitanza con

mcm Milano

mct

Alimentare
Visione e Tracciabilità

Supported by



Organizzato da

EIOI

Partner ufficiale



Registrazione gratuita per gli operatori professionali



8

edizioni di successo



800

operatori previsti



+100

aziende rappresentate



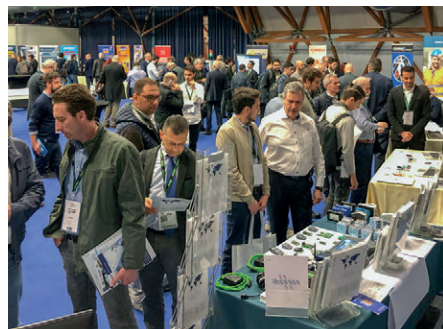
6

convegni plenari



+15

workshop



www.exposave.com/milano



CROSSLINKERS PER FORMULAZIONI DI ADESIVI

In questo lavoro di tesi sono state studiate diverse tipologie di crosslinkers a base di poliisocianati nella variazione delle proprietà applicative di adesivi polivinilici. Questa ricerca è stata promossa dall'azienda Vinavil SpA per ottenere informazioni sul diverso comportamento da loro evidenziato nell'uso di crosslinkers simili con diverse formulazioni di adesivi polivinilici.

Per migliorare le prestazioni di adesivi non strutturali a base di polivinilacetato (PVAc) e ottenere una maggiore resistenza agli stress termoigrometrici è necessaria l'aggiunta di crosslinkers. Infatti, gli adesivi non strutturali possono essere classificati in base alla loro resistenza a questo tipo di stress secondo la classificazione EN 204 in D1-D2-D3-D4 (Tab. 1); i prodotti commerciali di maggiore interesse sono di tipo D3, ma le loro prestazioni possono essere ulteriormente migliorate con l'aggiunta di crosslinkers prima dell'impiego, raggiungendo così la classe di durabilità D4. In particolare, l'azienda ha concentrato la sua attenzione su due tipologie di adesivi commerciali, indicate in questo lavoro con le sigle AV1 e AV2. La formulazione dell'adesivo AV1

differisce da quella di AV2 perché contiene catene del PVAc modificate dalla presenza del comonomero NMA (N-metilolacrilammide). La reazione di condensazione tra le funzioni alcoliche porta alla costituzione di un reticolo, che può formarsi a temperatura ambiente grazie alla presenza di tricloruro di alluminio ($AlCl_3$) che, oltre a coordinare i gruppi ossidrilici, favorisce la condensazione come acido di Lewis. Sebbene questa reazione porti a maggiori performance, ha la problematica dell'emissione di formaldeide. Pertanto, in previsione di future norme più restrittive, risulta necessario studiare altre formulazioni non modificate dalla presenza di NMA o altri monomeri, capaci di mantenere elevata sicurezza e basso impatto ambientale, selezionando poi

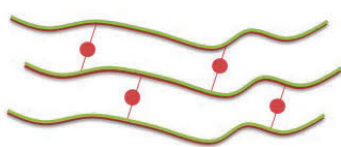
Classi di durabilità	Esempi di condizioni climatiche e campi di applicazione
D1	Interni in cui il contenuto di umidità del legno non è maggiore del 15%.
D2	Interni con occasionale esposizione a breve termine all'acqua corrente o di condensa e/o occasionale umidità elevata a condizione che il contenuto di umidità del legno non sia maggiore del 18%.
D3	Interni con frequente esposizione a breve termine all'acqua corrente o di condensa e/o notevole esposizione a umidità elevata. Esterni non esposti alle intemperie.
D4	Interni con frequente esposizione a lungo termine all'acqua corrente o di condensa. Esterni esposti alle intemperie ma protetti mediante adeguato rivestimento superficiale.

Tab. 1 - Classificazione di adesivi per legno termoplastici per applicazioni non-strutturali secondo EN 204

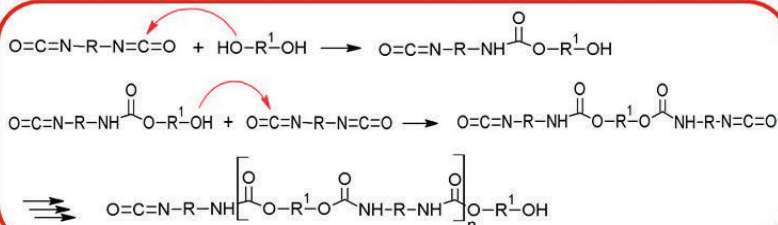
La Divisione di Chimica Industriale ha assegnato a Silvia Giorgi il premio "Miglior Tesi di Laurea Magistrale" 2019 per il manoscritto intitolato "Studio di crosslinkers per formulazioni a base di polivinilalcol".



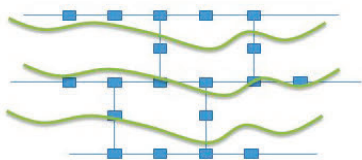
Formazione di poliuretano



Reticolazione delle catene (●)



Formazione di poliurea



Reticolo che blocca le catene di PVAc e PVOH

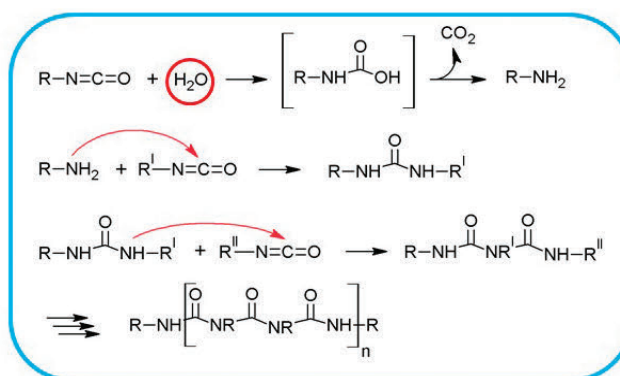


Fig. 1 - Reazioni del crosslinker

conseguentemente, i sistemi reticolanti per mantenere elevate prestazioni. Per questo motivo è stata studiata la formulazione AV2 priva sia di NMA sia di AlCl_3 , che però non garantisce le stesse prestazioni di AV1. In questo lavoro sono state indagate anche altre due formulazioni di adesivo non presenti sul mercato, per studiare il ruolo di AlCl_3 . In particolare, le formulazioni AV3 e AV4 corrispondono alle formulazioni AV1 e AV2, rispettivamente eliminando o additivando AlCl_3 . Tutte le formulazioni sono state esaminate realizzando la filmazione in presenza di diversi sistemi reticolanti a base di poliisocianati.

I crosslinkers testati in questo lavoro di tesi, indicati con le sigle CL1 e CL2, sono trimeri dell'esametilendiidocianato a struttura ciclica, ma sono stati resi idrofilici in modo diverso: nel CL1 su un gruppo isocianato è inserito un gruppo idrofilico, nel CL2 sono invece presenti gruppi ionici liberi. Nonostante questi prodotti siano simili, in azienda hanno evidenziato un diverso comportamento con la formulazione AV2, ovvero il superamento del test D4 EN 204 solo con il crosslinker CL2, ma un peggioramento delle prestazioni dopo trattamento termico in presenza dello stesso crosslinker. La reattività dei crosslinkers

può favorire la formazione di poliuretani, bloccando le catene di PVAc modificato e del polivinilalcol (PVOH) presente nella formulazione come colloide protettore. Tuttavia, questa reazione è competitiva con quella di formazione di poliuree per reazione con l'acqua presente nelle formulazioni (Fig. 1). Inizialmente, prima di valutare il comportamento con gli adesivi, sono stati studiati i crosslinkers commerciali e le loro reazioni con acqua e PVOH, valutando anche il possibile impiego di questi sistemi per la produzione di gel chimici. Successivamente, sono state confrontate le quattro formulazioni di adesivi a base di PVAc ed è stato studiato il loro comportamento sia tal quali che dopo miscelazione con i crosslinkers.

Per determinare l'efficienza dei sistemi reticolanti e la conseguente diminuzione di solubilità dei principali costituenti polimerici (PVOH e PVAc), è stato progettato un protocollo diagnostico (Fig. 2). Tutti i film ottenuti sono stati analizzati effettuando estrazioni in solventi a diversa polarità, come acetone e dimetilsolfossido (DMSO) e le frazioni solubili sono state analizzate mediante spettroscopia FT-IR e NMR. La solubilità in acetone è stata misurata me-

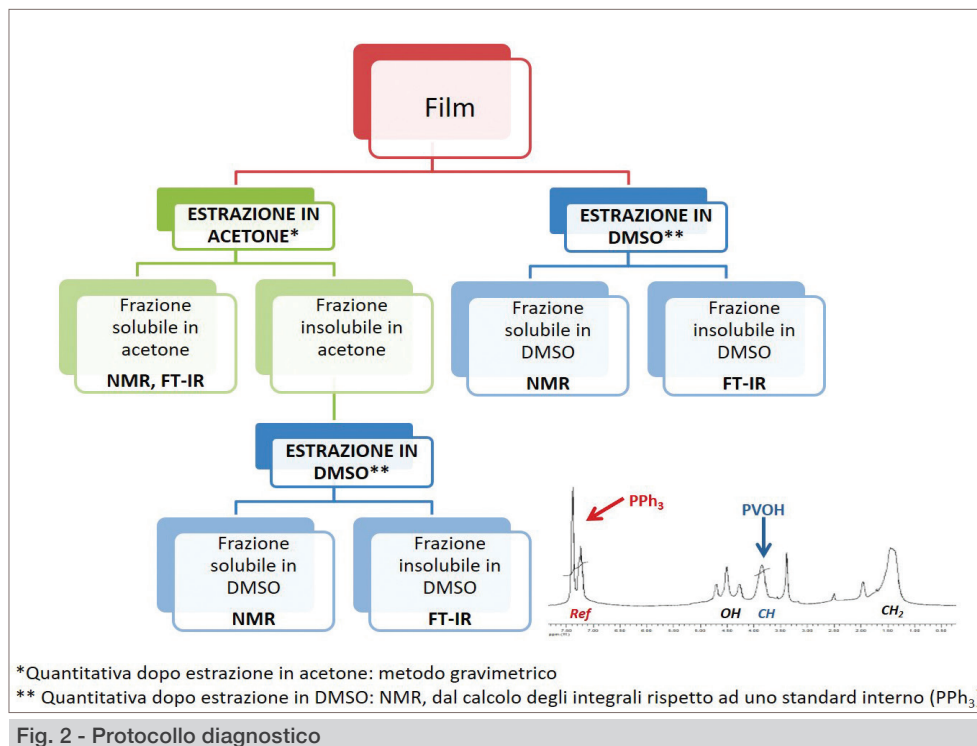


Fig. 2 - Protocollo diagnostico

dante gravimetria, mentre quella in DMSO attraverso la spettroscopia NMR, usando come standard interno la trifenilfosfina (PPh₃). Negli adesivi tal quali si osserva che l'effetto migliore nella riduzione della solubilità dei componenti polimerici si ha con la concomitante presenza di NMA e AlCl₃. L'impiego di crosslinkers con l'adesivo AV1 non ha evidenziato variazioni di solubilità in quanto la presenza di AlCl₃ e NMA risultava già efficace. Il ruolo dei reticolanti è stato invece osservato per gli adesivi AV2, AV3 e AV4, manifestando in tutti i casi la riduzione della solubilità dei componenti. Per l'adesivo AV2 è possibile osservare, a temperatura ambiente, una maggiore solubilità in presenza del crosslinker CL1 ma, effettuando la filmazione a 100 °C, si nota un'inversione del comportamento con una maggiore riduzione di solubilità in presenza del CL1. Le variazioni di solubilità dei singoli componenti dell'adesivo sono correlabili alla formazione di poliuretani che bloccano nella reticolazione le catene di PVOH e PVAc, ma la performance di ogni formulazione deve essere spiegata anche con la formazione di poliuree con diversa idrofobicità. Infatti, in presenza di un altro crosslinker, il polimetilen-polifenil-poliisocianato (PMDI), caratterizzato da maggiore idrofobicità, non

si osservano variazioni sostanziali nella solubilità ma prestazioni migliori nella resistenza allo stress termomeccanico.

In conclusione, la metodologia di studio ha permesso di evidenziare le differenze tra diverse formulazioni nella variazione della solubilità dei componenti. Ha anche mostrato che la variazione in termini di solubilità non è la sola responsabile del miglioramento delle performance dal punto di vista applicativo; in termini di resistenza meccanica risulta importante sia la presenza del reticolo tridimensionale di poliurea che quello di poliuretano. Inoltre, una maggiore idrofobicità del reticolante può rendere il film di adesivo più resistente alla penetrazione dell'acqua nel giunto. Infine, un altro aspetto da tenere in considerazione in fase di utilizzo è l'interazione che la formulazione di adesivo riesce a creare con il legno.

RINGRAZIAMENTI

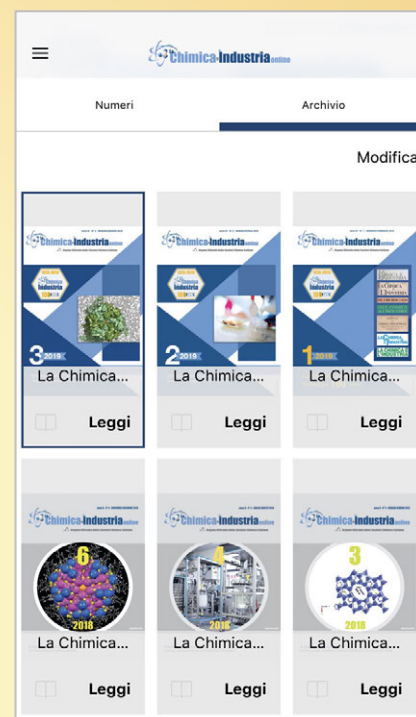
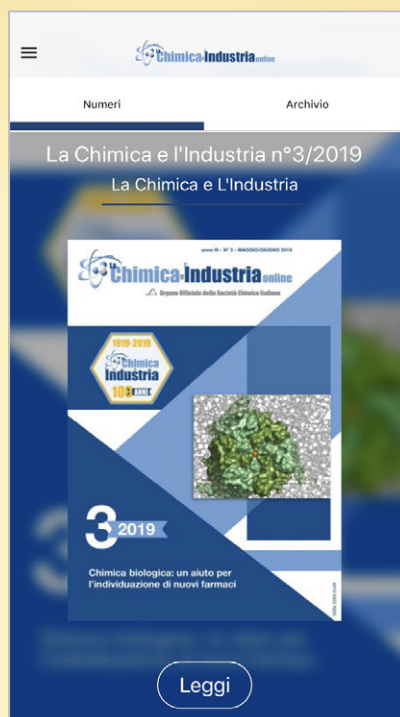
Si ringrazia l'azienda Vinavil SpA, in particolare nella persona del Dr. Fabio Chiozza (Product/Sales Manager) e del Sig. Fabrizio Bernardini (Assistenza Tecnica Adesivi), per la fornitura dei campioni e per la preziosa collaborazione nella selezione delle tematiche di interesse per l'azienda.

Crosslinkers for Adhesives Formulations

In this work different types of polyisocyanate-based crosslinkers have been studied in the variation of the application properties of polyvinyl adhesives. This research was promoted by Vinavil company to obtain informations on the different behavior observed by them in the use of analogous crosslinkers with different formulations of polyvinyl adhesives.



Società Chimica Italiana



Leggi

La Chimica e l'Industria

Scarica la app

sul telefonino e sui tuoi dispositivi elettronici

È gratuita!

Disponibile per sistemi Android e iOS





GIOELE PAGOT, KETI VEZZÙ, ANGELOCLAUDIO NALE,
ENRICO NEGRO, VITO DI NOTO
SEZIONE DI CHIMICA PER LA TECNOLOGIA (CHEMTECH),
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE, UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
E CENTRO STUDI DI ECONOMIA E TECNICA DELL'ENERGIA GIORGIO LEVI CASES, PADOVA
gioele.pagot@unipd.it

MATERIALI AVANZATI PER BATTERIE RICARICABILI

Questo lavoro si è focalizzato su sviluppo, studio e applicazione in dispositivo di materiali elettrolitici ed elettrodi innovativi per l'applicazione in batterie secondarie (ricaricabili) al litio e al magnesio. I materiali proposti appartengono alla classe di composti "beyond Li-ion", che comprendono sia sistemi che superano i valori di densità energetica delle classiche batterie a ioni litio, sia chimiche completamente innovative.

Il crescente inquinamento ambientale e il consumo di combustibili fossili stanno spingendo il passaggio da un'economia energetica basata sul carbonio a fonti di energia elettrica più sostenibili, rispettose dell'ambiente e rinnovabili [1-4]. L'interesse verso le tecnologie rinnovabili si riflette nella quantità di fondi che i governi, come in Europa e negli Stati Uniti [5], stanno investendo per la ricerca in questo campo. Tuttavia, l'intermittenza di queste fonti di energia e il profilo non costante durante le 24 ore, vincolano il loro abbinamento con sistemi di accumulo, regolazione della potenza e livellamento del carico [6-9]. In questo contesto, i sistemi di accumulo di energia elettrochimica, ed in particolare le batterie secondarie, svolgono un ruolo fondamentale per le applicazioni energetiche attuali e future [6]. Le batterie sono dispositivi elettrochimici in grado di convertire l'energia chimica in energia elettrica e viceversa. Una batteria è costituita da un elettrodo catodico e da uno anodico, che sono tipicamente isolati elettronicamente da un separatore e da un elettrolita. Quest'ultimo consente agli ioni di fluire da un elettrodo all'altro. Durante la scarica della batteria, si verificano reazioni di ossidazione all'anodo con la conseguente produzione di elettroni. Allo stesso tempo, al catodo, le specie elettroattive si riducono appena gli elettroni raggiungono la superficie dell'elettrodo. Il flusso di elettroni attraverso il circuito esterno provoca la produzione di energia. In aggiunta, se le reazioni sono reversibili, la batteria può essere

ricaricata applicando una tensione esterna attraverso gli elettrodi.

In questo progetto di dottorato l'attenzione è stata focalizzata sullo sviluppo di materiali per batterie ricaricabili al litio (Li) ed al magnesio (Mg). Nell'ambito degli elettroliti per batterie al litio, sono stati sviluppati due diversi sistemi conduttori di ioni Li^+ : un elettrolita polimerico di stato solido [10] e un elettrolita *glass forming* [11]. Il primo è stato ottenuto mediante litiazione diretta di poli(vinil alcol-co-vinil acetato), ottenendo così una conducibilità a singolo ione. È stato poi determinato l'effetto del doping con un liquido ionico (IL) sulla struttura, l'aggregazione e il meccanismo di conduzione. In particolare, è stato evidenziato che la plastificazione e lo scambio cationico introdotti da IL hanno consentito un innalzamento della conducibilità ionica di 5 ordini di grandezza, raggiungendo un valore di $1,29 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a temperatura ambiente (RT). Il secondo, l'elettrolita *glass forming*, è costituito da una miscela di glicerolo e glicerolato di litio. Pertanto, grazie alla natura simile dei due composti, è stata ottenuta un'alta affinità tra il sale e il solvente. Le conformazioni assunte dalle molecole di glicerolo in funzione del contenuto di litio (Fig. 1) sono state determinate mediante spettroscopie vibrazionali e spettroscopia elettrica a banda larga. È stata evidenziata la correlazione tra conformazione preferenziale del glicerolo e meccanismo di conducibilità degli ioni Li. La conducibilità a RT è pari a $1,99 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

La Divisione di Chimica Industriale ha assegnato a Gioele Pagot il premio "Miglior Tesi di Dottorato" 2019 per il manoscritto intitolato "Electrode and electrolyte materials for the development of high voltage lithium-ion batteries and secondary batteries based on alkali and alkaline-earth ions".

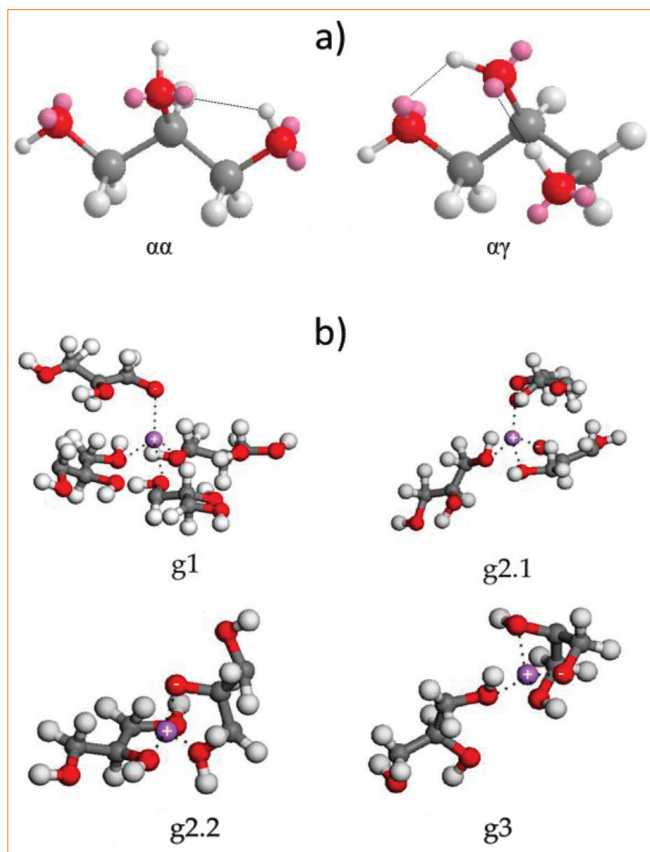
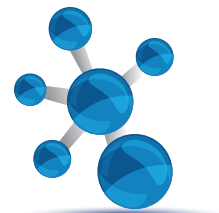


Fig. 1 - Le conformazioni più probabili assunte dalle molecole di glicerolo (a). Geometrie di coordinazione assunte dalle molecole di glicerolo nel coordinare gli ioni litio (b). Legenda dei colori: C (grigio), H (bianco), O (rosso), Li (viola), coppia elettronica dell'ossigeno (rosa) [11]

È stata poi sviluppata una famiglia di catodi di alto voltaggio a struttura olivina per batterie al Li ad elevata energia (Fig. 2). La peculiarità di questi catodi è la presenza in struttura di metalli di transizione ad alto numero di ossidazione (vanadio, niobio e tantalio) che, grazie all'effetto di compensazione di carica, migliorano la conducibilità elettrica del materiale. Una più alta conducibilità elettrica permette di caricare e scaricare il catodo con correnti elevate senza subire grandi perdite in capacità. Il miglior catodo sviluppato in questa tesi fornisce una capacità specifica di $149 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ che, grazie all'alto voltaggio a cui lavora, equivale ad un'energia specifica di $656 \text{ mWh}\cdot\text{g}^{-1}$. Queste proprietà lo rendono uno dei materiali più interessanti nel panorama dei catodi per batterie Li (es. LiCoO_2 lavora a 4,1 V con una capacità specifica di circa $140 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$).

L'entrata nel mercato delle batterie al Mg trova il suo più grande ostacolo nella realizzazione di elettroliti capaci di depositare e ridisciogliere questo metallo in maniera efficiente [12-18]. Al momento gli unici elettroliti in grado di farlo sono basati su solventi eteri volatili ed altamente infiammabili, ponendo gravi problemi legati alla sicurezza dei dispositivi di stoccaggio di energia elettrica. Recentemente, i liquidi ionici hanno cominciato a destare attenzione nell'ambito delle batterie grazie alla loro elevata conducibilità ionica ed alta stabilità, sia termica che elettrochimica. In questo progetto si è dunque deciso di focalizzare l'attenzione sullo sviluppo di elettroliti a base di ILs in grado di condurre ioni Mg con alta efficienza. Sono stati dunque sintetizzati tre ILs del tipo $\text{ACl}/(\text{MCl}_n)_y/(\delta\text{-MgCl}_2)_x$, con A un catione organico del tipo 1-etil-3-metilimidazolio o 1-metil-1-butilpirrolidinio, M un metallo/semimetallo (B, Al o Ti), n vale 3 o 4 in base a M, $0,25 \leq y \leq 1,5$ e $0 \leq x \leq 0,23$ [19]. Tramite calcoli teorici, spettroscopie vibrazionali e analisi termiche è stato dimostrato che i cationi si organizzano in domini strutturati, con gli aggregati anionici che si posizionano all'interfaccia tra i vari domini cationici. Variando la temperatura i domini cambiano struttura, riorganizzandosi in aggregati sempre più disordinati [12, 14]. Studi di spettroscopia elettrica a banda larga [20, 21] (Fig. 3) han-

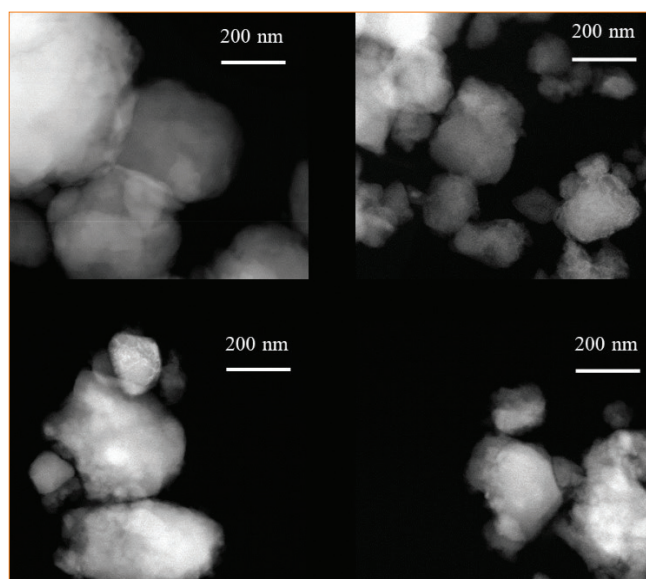


Fig. 2 - Immagini di microscopia elettronica a scansione in trasmissione dei catodi ad alto voltaggio

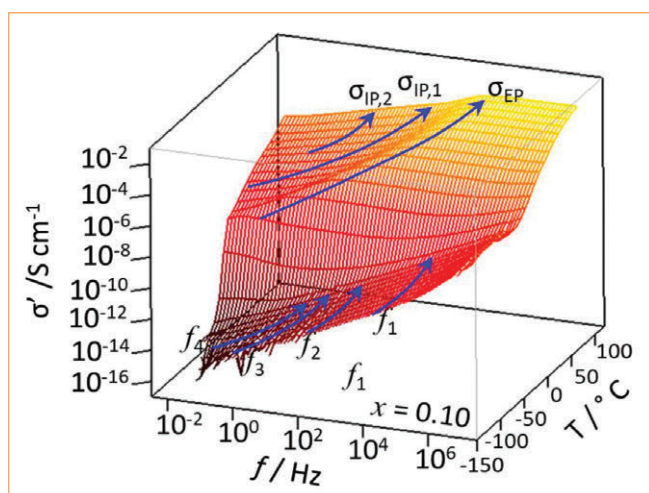


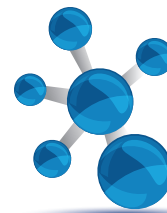
Fig. 3 - Risultati degli studi di spettroscopia elettrica a banda larga sul campione $[EMImCl/(TiCl_4)_1,1]/(6-MgCl_2)_{0,10}$, in termini di conducibilità reale in funzione della frequenza e della temperatura

no confermato la presenza di aggregati ionici che formano dei “corpi di delocalizzazione”. All’interno di questi corpi le specie attive $MCl_n/MgCl_2$ (complessi clorometallati a cui le unità di magnesio cloruro sono coordinate) possono essere considerate delocalizzate, in quanto le cinetiche di scambio sono elevate. Il processo di migrazione di carica a lungo raggio avviene per scambio di specie attive tra i diversi corpi di delocalizzazione. Questo meccanismo viene attivato e promosso dalle dinamiche molecolari degli aggregati cationici che, fluttuando, favoriscono il trasporto delle cariche. È stata determinata una conducibilità ionica superiore a $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ a temperatura ambiente. Dal punto di vista elettrochimico questi sistemi permettono deposizione e dissoluzione di una lega metallo-Mg (Ti-Mg o Al-Mg) con efficienze coulombiche superiori al 98%, sovrapotenziali di deposizione inferiori a 50 mV rispetto al magnesio ed elevate densità di corrente ($>10 mA \cdot cm^{-2}$). Si evidenzia, inoltre, che questi elettroliti sono stabili anche in contatto con il magnesio metallico. Quindi, al contrario di quanto avviene con il Li, si può utilizzare direttamente in batteria Mg come anodo, massimizzando l’energia specifica fornita dal dispositivo. Per dimostrare la possibilità di usare questi materiali in veri dispositivi, è stata assemblata e testata per oltre 100 cicli con discrete prestazioni una batteria avente un anodo di Mg e un catodo a base di ossido di vanadio (V_2O_5). Infine, è stato sintetizzato un cato-

do ad alta potenza per batterie secondarie al Mg. La sua architettura è stata progettata in modo tale da aumentare la “rate capability” per essere in grado di sostenere elevate richieste di corrente (fino a $1000 mA \cdot g^{-1}$) mantenendo alti valori di capacità ($92 mAh \cdot g^{-1}$). In dettaglio, l’elevata conducibilità elettrica è garantita dalla presenza di scaglie a base di grafene ossido coordinate sulla superficie di particelle a base di vanadio, il tutto tramite un guscio di ioni ammonio interposto tra i due componenti. Concludendo, i materiali studiati in questo dottorato di ricerca hanno dato una direzione nei diversi aspetti del campo delle batterie “beyond Li-ion”, aprendo la strada allo sviluppo di nuovi composti elettrochimicamente attivi ad alte prestazioni. Ulteriori miglioramenti in questi sistemi rimangono ancora da perseguire. Tuttavia, diversi ostacoli in questo campo sono stati superati, fornendo un addizionale passo avanti verso la realizzazione di una economia energetica fondata solamente sulle energie rinnovabili.

BIBLIOGRAFIA

- [1] V. Di Noto, S. Lavina *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2011, **57**, 4.
- [2] M. Sawicki, L.L. Shaw, *RSC Advances*, 2015, **5**, 53129.
- [3] The European Environment - State and Outlook 2015: an Integrated Assessment of the European Environment. Global Megatrends. Increasing Environmental Pollution (GMT 10), <http://www.eea.europa.eu/soer-2015/global/pollution>
- [4] J. Liu, J. G. Zhang *et al.*, *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**, 929.
- [5] Department of Energy - FY 2017 Congressional Budget Request - Volume 3, https://energy.gov/sites/prod/files/2016/02/f29/FY2017BudgetVolume3_2.pdf
- [6] B. Dunn, H. Kamath, J.M. Tarascon, *Science*, 2011, **334**, 928.
- [7] N.S. Pearre, L.G. Swan, *Applied Energy*, 2015, **137**, 501.
- [8] M.S. Whittingham, *MRS Bulletin*, 2008, **33**, 411.
- [9] P. Saha, M.K. Datta *et al.*, *Progress in Materials Science*, 2014, **66**, 1.
- [10] G. Pagot, F. Bertasi *et al.*, *Solid State Ionics*,



- 2018, **320**, 177.
- [11] G. Pagot, S. Tonello *et al.*, *Batteries*, 2018, **4**, 41.
- [12] F. Bertasi, C. Hettige *et al.*, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 3069.
- [13] F. Bertasi, F. Seppehr *et al.*, *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**, 4860.
- [14] F. Bertasi, K. Vezzù *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2016, **219**, 152.
- [15] V. Di Noto, S. Bresadola, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1996, **197**, 3827.
- [16] V. Di Noto, M. Fauri, Batterie Primarie (Non Ricaricabili) e Secondarie (Ricaricabili) a Base di Elettroliti Polimerici Basati su Ioni Magnesio, PD99A000179, 1999; V. Di Noto, M. Fauri, Magnesium-based Primary (Non Rechargeable) and Secondary (Rechargeable) Batteries, PCT/EP00/07221, 2000.
- [17] V. Di Noto, S. Lavina *et al.*, *Electrochimica Acta*, 1998, **43**, 1225.
- [18] V. Di Noto, V. Münchow *et al.*, *Solid State Ionics*, 2002, **147**, 397.
- [19] G. Pagot, F. Bertasi *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2017, **246**, 914.
- [20] V. Di Noto, G.A. Giffin *et al.*, Broadband Dielectric Spectroscopy: A Powerful Tool for the Determination of Charge Transfer Mechanisms in Ion Conductors, in *Solid State Proton Conductors: Properties and Applications in Fuel Cells*, Wiley, Chichester (UK), 2012, DOI: **10.1002/9781119962502.ch5**, pp. 109-183.
- [21] V. Di Noto, M. Vittadello *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2011, **57**, 192.

Advanced Materials for Rechargeable Batteries

This work has been focused on the development, study, and application in device of innovative electrolytic and electrode materials for secondary (rechargeable) lithium and magnesium batteries. The proposed materials belong to the class of “beyond Li-ion” compounds, which describes either systems that exceed the energy density values of the classic lithium ion batteries, or completely innovative chemistries.

ISTRUZIONI PER GLI AUTORI

La *Chimica e l'Industria* è una rivista di scienza e tecnologia e di informazione per i chimici.

Nella rubrica “Attualità” ospita articoli o comunicati brevi su argomenti di interesse rilevante per tutti coloro che operano nella chimica, richiesti dalla redazione o ricevuti come lettere al direttore.

Nella sezione “Science and Technology” pubblica in inglese monografie scientifiche di chimica, ingegneria chimica e tecnologie farmaceutiche, concordate o richieste dal comitato scientifico o dalla redazione.

Nella sezione “Chimica e...” ospita articoli in italiano o in inglese di carattere applicativo, tecnologico e informativo per tutti i settori rilevanti della chimica.

Tutti gli articoli saranno sottoposti al giudizio di almeno un referee.

TESTI

I testi possono essere trasmessi via e-mail, completi di tabelle e figure, con chiara indicazione dei nomi degli autori, scrivendo per esteso anche il nome di battesimo, gli Istituti o Enti presso i quali svolgono la loro attività e relativo indirizzo. Va allegato inoltre un breve riassunto del testo sia in italiano sia in inglese (max 300 battute).

I testi dovranno essere contenuti in non più di 30.000 battute per quanto riguarda la sezione “Science and Technology”, e non più di 20.000 battute per quanto riguarda la sezione “Chimica e...”. Il numero complessivo di tabelle e figure non dovrebbe essere superiore a 10 per la sezione “Science...” e a 5 per la sezione “Chimica e...”. Tutti gli articoli dovranno essere corredati di un'immagine esplicativa dell'argomento da poter utilizzare come foto di apertura.

Il titolo non dovrà essere lungo più di 30 battute.

Immagini, schemi, figure vanno inviate in formato jpg, tiff o gif in file separati. Si raccomanda di uniformare la lingua delle immagini a quella del testo;

I richiami bibliografici (non più di 30-35), da citare all'interno del testo, devono essere numerati progressivamente, con numeri arabi tra parentesi quadre. La bibliografia va riportata in fondo al testo secondo gli esempi:

[1] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, J. Wiley, New York, 1974, 320.

[2] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, 1976, **32**, 751.

[3] U.S. Pat. 4.410.501, 1983.

[4] *Chemical Marketing Reporter*, Schnell Publ. Co. Inc. (Ed.), June 15, 1992.

[5] G. Perego *et al.*, *Proceedings of 7th Int. Conf. on Zeolites*, Tokyo, 1986, Tonk Kodansha, Elsevier, Amsterdam, 129.

La redazione invita inoltre gli Autori ad inviare in allegato (fuori testo) con gli articoli anche fotografie o illustrazioni relative al contenuto, sia di tipo simbolico sia descrittivo, per migliorare l'aspetto redazionale e comunicativo (la direzione se ne riserva comunque la pubblicazione).

Tutto il materiale deve essere inviato per e-mail a: dott. Anna Simonini, anna.simonini@soc.chim.it



CHEMICALS A PARTIRE DA ACIDO SUCCINICO

L'acido succinico ha numerose applicazioni nell'industria chimica. I processi di produzione per via fermentativa rappresentano un'alternativa promettente a quelli petrolchimici. L'obiettivo del lavoro è stato il recupero e la purificazione di acido succinico ottenuto a partire da Arundo donax mediante un impianto pilota e la successiva produzione di chemicals tramite un reattore a ricircolo.

La disponibilità e la sostenibilità limitata delle fonti fossili, come petrolio, carbone e gas naturale, hanno portato allo sviluppo di nuovi processi basati su materie prime rinnovabili; tra queste la biomassa lignocellulosica è la più abbondante sulla Terra ed è considerata come una delle più interessanti alternative alle risorse fossili per la produzione di carburanti, additivi e prodotti della chimica fine [1]. In questo lavoro saranno riportati i risultati ottenuti nell'ambito di una Tesi

di Laurea Magistrale svolta dall'autore presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II, nel gruppo di ricerca NICL (Naples Industrial Chemistry Laboratory) nello sviluppo delle tecnologie di recupero e purificazione dell'acido succinico e nel suo utilizzo per ottenere esteri con l'impegno di reattori a ricircolo. La tesi si inserisce nell'ambito del progetto PON BioPoliS "Sviluppo di tecnologie verdi per la produzione di BIOchemicals per la sintesi e l'applica-

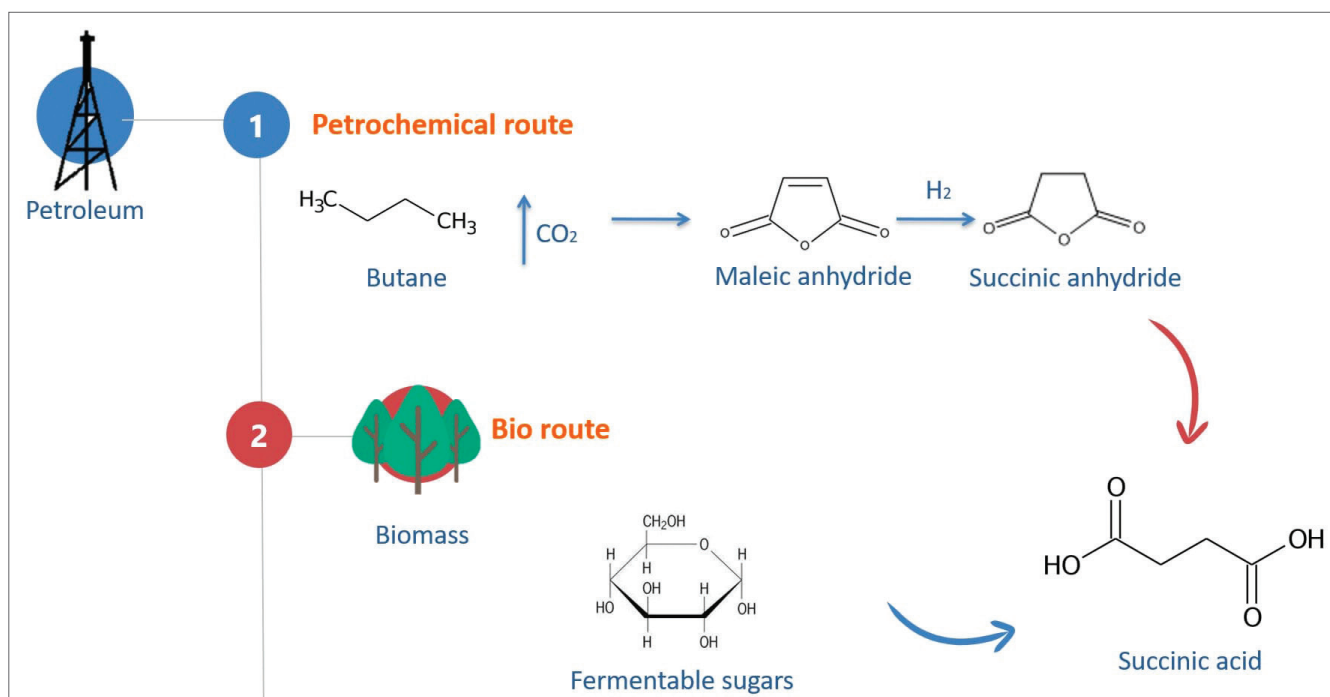
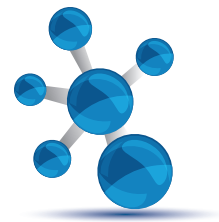


Fig. 1 - Possibili vie di sintesi dell'acido succinico

La Divisione di Chimica Industriale ha assegnato a Francesco Taddeo il premio "Miglior Tesi di Laurea Magistrale" per il manoscritto intitolato "Produzione di chemicals da acido succinico derivato da biomasse"



zione industriale di materiali POLImerici a partire da biomasse agricole ottenute da sistemi colturali Sostenibili nella Regione Campania” in cui è stato sviluppato un processo per la produzione di acido succinico da *Arundo donax* [2].

L'*Arundo donax*, è stato preso in considerazione perché è una pianta che cresce facilmente anche su terreni non adatti alle colture alimentari, come terreni poco fertili, degradati o soggetti ad erosione [3]. L'acido succinico è un acido carbossilico impiegato come tensioattivo, detergente e agente schiumogeno, come chelante per prevenire la corrosione dei metalli, nel settore alimentare dove viene utilizzato come acidificante, agente anti-microbico e aromatizzante ed infine nel settore sanitario, per la produzione di prodotti farmaceutici, antibiotici, amminoacidi e vitamine [4].

Tra i derivati degli acidi carbossilici grande importanza rivestono gli esteri che, grazie alle loro eccezionali prestazioni tecnologiche, sono utilizzati in molte applicazioni come lubrificanti, fluidi idraulici e formulazioni [5].

Attualmente, gran parte dell'acido succinico disponibile commercialmente, è sintetizzato a partire da butano (Fig. 1) che viene ossidato ad anidride maleica. L'anidride maleica viene quindi sottoposta a idrogenazione e idratazione. Nel processo BioPoliS si utilizza biomassa lignocellulosica e prevede 4 stadi:

- 1) trattamento ad alta temperatura e pressione per ottenere dal substrato solido un preidrolizzato;
- 2) idrolisi enzimatica della cellulosa;
- 3) fermentazione dell'idrolizzato;
- 4) recupero e purificazione dell'acido succinico.

Il recupero e la purificazione dell'acido succinico

Il recupero e la purificazione dei prodotti ottenuti dalla fermentazione di biomassa (downstream) sono spesso una delle operazioni decisive per stabilire se un processo è scalabile industrialmente o meno. Dopo la fermentazione, il brodo è

stato sottoposto ad un trattamento di decolorazione con carboni attivi a temperatura ambiente in un serbatoio agitato da 150 L per 3 ore. Il successivo passaggio è stato la filtrazione attraverso un sistema composto da 15 piatti coperti da altrettanti filtri in carta per rimuovere i carboni attivi dispersi nel liquido. Il brodo incolore è stato distillato a 40 °C sotto vuoto per ottenere una più alta concentrazione in acido succinico (>100 g/L). Successivamente, acido cloridrico è stato aggiunto al brodo concentrato per raggiungere un pH di circa 2 e sono stati ottenuti i cristalli di acido succinico mantenendo la soluzione a 4 °C per 24 ore e poi filtrando con l'ausilio di un filtro Whatman ed essiccando sotto vuoto a 40 °C. Per incrementare il valore della purezza dei cristalli ottenuti è stato messo a punto un trattamento a pH basico con NaOH [2].

I risultati di tale lavoro sono stati l'ottenimento di circa 4 kg di acido succinico totali, con una resa media del 50% e con valori di purezza finale maggiori del 90%.

Esterificazione dell'acido biosuccinico

L'acido succinico ottenuto è stato poi utilizzato per ottenere esteri.

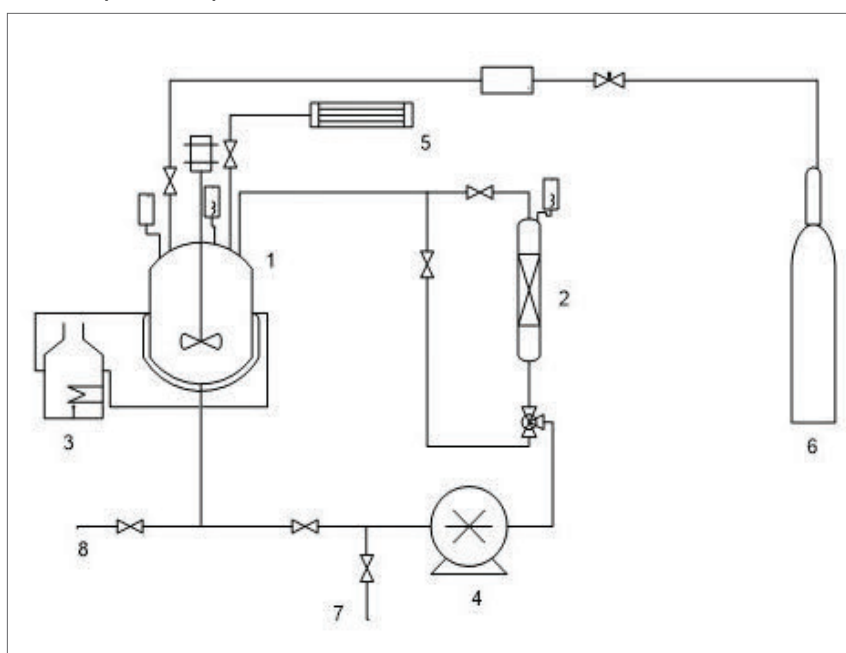


Fig. 2 - Reattore a ricircolo: 1. Reattore agitato; 2. Reattore tubolare; 3. Termostato; 4. Pompa; 5. Condensatore; 6. N₂; 7. Valvola di alimentazione; 8. Punto di prelievo

I catalizzatori tipicamente utilizzati per le reazioni di esterificazione sono catalizzatori acidi omogenei, come ad esempio acido *p*-toluenosolfonico, acido fosforico e acido solforico. Tuttavia, l'uso di catalizzatori acidi omogenei presenta problemi dovuti alla necessità di purificazione del prodotto [5] e problemi ambientali. Un'alternativa è rappresentata da catalizzatori eterogenei, come ad esempio resine acide con una matrice di divinilbenzene e stirene funzionalizzate con gruppi acidi solfonici.

Le tipologie di reattori maggiormente utilizzati sono reattori batch, colonne di distillazione reattiva e letti fissi. L'utilizzo di reattori batch implica diversi svantaggi poiché esso presenta tempi morti per caricare i reagenti, scaricare i prodotti e per le operazioni di pulizia [6]. Inoltre, nel caso di catalizzatori eterogenei, questi devono essere confinati all'interno del reattore batch, dispersi nella fase liquida e successivamente filtrati.

Una possibile alternativa è rappresentata dall'uso di reattori tubolari a letto impaccato (PBR). Il reattore PBR rende l'operazione continua ma, dato che le esterificazioni presentano lunghi tempi di reazione, i tempi di residenza nel reattore PBR devono essere alti, il che comporta flussi bassi e quindi possibile limitazione al mass transfer fluido-solido, oltre che bassa produttività [7].

La soluzione a questo problema è rappresentata dal reattore a ricircolo (Fig. 2) [8], ossia un reattore a letto fisso i cui ingresso e uscita sono connessi ad un tino agitato. Il sistema è discontinuo e permette di lavorare ad alti flussi. Pertanto, anche se si hanno bassi gradi di conversione per singolo passaggio (alte velocità di flusso e bassi tempi di residenza), il fluido parzialmente convertito viene re-inviato per ogni passaggio al letto fisso, permettendo di ottenere buoni gradi di conversione. Con la configurazione del reattore a ricircolo viene, inoltre, eliminato lo step di filtrazione del catalizzatore, semplificando il possibile processo industriale [5].

Per effettuare la reazione di esterificazione è stato progettato e successivamente messo a punto un apparato sperimentale costituito da un reattore a ricircolo. Il reattore era dotato di spurgo per l'eliminazione di acqua formata nella reazione attraverso un leggero flusso di azoto. Sono state

effettuate prove sia in assenza che in presenza di una resina acida (Amberlyst 15), utilizzando come reagenti acido oleico e una miscela di acido oleico/acido succinico 80/20 e 1,3-propandiolo.

Le prove preliminari effettuate hanno messo in evidenza che l'utilizzo del catalizzatore accelera in maniera sostanziale la reazione e che, soprattutto, il catalizzatore non subisce disattivazione. Il prodotto che si ottiene ha interessanti caratteristiche di biolubrificante [5].

Conclusioni

Nel lavoro è stato sviluppato un processo di recupero e purificazione di acido succinico a livello di impianto pilota che ha mostrato risultati promettenti. Il prodotto ottenuto è stato utilizzato per ottenere biolubrificanti con catalizzatori eterogenei di esterificazione in reattori a ricircolo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] C.H. Zhou *et al.*, *Chemical Society Reviews*, 2011, **40**, 5588.
- [2] R. Turco *et al.*, *DGMK Tagungsbericht*, 2017, **2**, 83.
- [3] V. Ventorino *et al.*, *Bioenergy Research*, 2017, **10**, 488.
- [4] J.G. Zeikus *et al.*, *Applied Microbiology Biotechnology*, 1999, **51**, 545.
- [5] R. Vitiello *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2017, **329**, 295.
- [6] R. Tesser *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, **44**, 7978.
- [7] E. Santacesaria *et al.*, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, **46**, 5113.
- [8] R. Tesser *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, 2009, **154**, 25.

Chemicals from Succinic Acid

Succinic acid is an important feedstock which finds several applications in the chemical industries. Production processes via fermentation represent an attractive alternative to petrochemical processes. The aim of this work is the recovery and purification of succinic acid, obtained from *Arundo donax* through a pilot plant and the subsequent production of chemicals using a loop reactor.

Individual Member Rate of € 98,-*

for members of ChemPubSoc Europe societies



*(electronic access to your favorite ChemPubSoc Europe title, without local VAT)

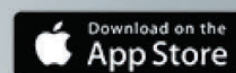


www.onlinelibrary.wiley.com



One App

18 chemical society journals



Search for **ChemPubSoc Europe** in the stores

www.chempubsoc.eu

WILEY-VCH



ETELKA FARKAS, KATALIN VARNAGY
DEPARTMENT OF INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY
UNIVERSITY OF DEBRECEN (HUNGARY)

ISMEC 2019 AND THE 12TH EDITION OF THE FERNANDO PULIDORI AWARD

In June 2019, Hungary hosted for the first time the International Symposium on Metal Complexes (ISMEC 2019) in Debrecen/Hajdúszoboszló. This annual international meeting is devoted to solution equilibrium chemistry and thermodynamics of complexes. The 12th Edition of the Fernando Pulidori Award was presented this year to Dr. Anna Irto from the University of Messina (Italy) and Dr. Álvaro Martínez-Camarena from the University of Valencia (Spain).



The International Symposium on Metal Complexes 2019 (ISMEC 2019) was organized in Debrecen/Hajdúszoboszló (Hungary) from the 11th to the 14th of June 2019, by an organizing committee of the Institute of Chemistry at the University of Debrecen. This yearly organized symposium has a great tradition, initiated in 1974 in Italy, and, during the past several years, it has become a well-appreciated series of international conferences focusing on the study and applications of metal complexes in the various aspects of analytical, biomedical, environmental, supramolecular, inorganic, physical, and industrial chemistry. From 2010 on, participation was widened at an international level and the meeting took the name of International Symposium on Metal Complexes. The 2019 edition was the first time that a conference of this series was organized in Hungary.

The venue of the Symposium was first of all the conference hall of the very convenient, highly rated Hotel Délibáb in Hajdúszoboszló (situated in the heart of Hajdúszoboszló, next to the largest spa complex in Europe, ca. 20 km from Debrecen) and, in part, the Ceremony Hall/Aula in the impressive main building of the University Debrecen.

130 registered participants attended the conference from 18 countries all over the world, but mainly from Europe. The presentations and discussions during the conference were on the following subjects: • Solution equilibria and kinetics in relation to coordination chemistry; • Metal complexes of biological and environmental interests; • Supramolecular chemistry; • Metal-complex interactions with biomolecules; • Nanostructured metal complexes; • Metals in diseases: transfer, homeostasis and toxicity; • Metal-complexes in therapy and diagnosis; • Metalloenzymes: metal binding and models; • Analytical methods and sensors, based on metal complexes; • Computational modeling.

Last year was the 150th anniversary of the creation of the Periodic Table of Chemical Elements and has therefore been proclaimed the “International Year of the Periodic Table of Chemical Elements (IYPT2019)” by the United Nations General Assembly and UNESCO. This unique achievement in



science was also celebrated at the symposium by an introductory and a plenary lecture as well as by a special cake.

Numerous valuable, interesting new results in the aforementioned subjects have been presented at the conference by 51 oral and 66 poster presentations, and, as it is usual at these conferences, a high extent of involvement of young scientists into the program was assured at ISMEC 2019.

During ISMEC 2019, the International Group for the Thermodynamics of Complexes (<http://www.ismecgroup.org/contacts/>) conferred the Fernando Pulidori Award (12th Edition) to two young scientists. The two winners of the 2019 Prize were Anna Irto from the University of Messina (Italy) and Álvaro Martínez-Camarena from the University of Valencia (Spain) (Fig. 1). Anna Irto presented a paper entitled “New bis-(3-hydroxy-4-pyridinone)-NTA-derivative: synthesis, binding ability towards Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} and biological assays” (*J. Mol. Liq.*, 2018, **272**, 609), while Álvaro Martínez-Camarena presented the following one “Enhancement of SOD activity in boehmite supported nanoreceptors” (*Chem. Commun.*, 2018, **54**, 3871). Both winners were awarded with an engraved plaque and they took part in ISMEC 2019 with the registration free of charge. An extended abstract of their scientific activity is published in this issue of “La Chimica e l’Industria”.

The ISMEC 2019 Conference was really successful in all respects, thanks to the participants and the sponsors.

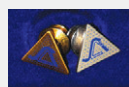
The next Edition of the Conference (ISMEC 2020) will be held in Valencia (Spain).



Fig. 1

VETRINA SCI

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



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

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

La spilla in argento, riservata esclusivamente ai Soci, è disponibile con un contributo spese di € 10.00.



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

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



Foulard e Cravatta - Solo per i Soci SCI sono stati creati dal setificio Mantero di Como (www.mantero.com) due oggetti esclusivi in seta di grande qualità ed eleganza: un foulard (87x87cm) ed una cravatta. In oltre 100 anni di attività, Mantero seta ha scalato le vette dell'alta moda, producendo foulard e cravatte di altissima qualità, tanto che molte grandi case di moda italiana e straniera affidano a Mantero le proprie realizzazioni in seta. Sia sulla cravatta che sul foulard è presente un'etichetta che riporta “Mantero Seta per Società Chimica Italiana” a conferma dell'originalità ed esclusività dell'articolo. Foulard e cravatta sono disponibili al prezzo di 50 euro e 30 euro, rispettivamente, tramite il nostro distributore autorizzato.

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968,

o inviare un messaggio a simone.fanfoni@soc.chim.it



ANNA IRTO

DEPARTMENT OF CHEMICAL, BIOLOGICAL,
PHARMACEUTICAL AND ENVIRONMENTAL SCIENCES
UNIVERSITY OF MESSINA
airto@unime.it

NEW M-CHELATING AGENTS WANTED!

The 3-hydroxy-4-pyridinones are considered promising candidates as metals (M) chelating agents. The results of a work of synthesis of a new ligand belonging to this class of compounds, speciation studies in the presence of M^{2+} and M^{3+} and bioassays in mice treated with ^{67}Ga -citrate are reported.

Over the last decades, the increase of pollution and the onset of diseases, led the scientific community to a great interest towards the study of the impact that some substances, such as metals, organic and inorganic compounds, could have on humans and environment and the legislators to approve more specific laws to stem these issues [1]. To better understand their mechanism of action, it is necessary to know not only their analytical concentration, but also their “speciation”. This term indicates the distribution of the different physical and chemical forms in which a component is present in a system and, since they may have various behavior towards humans and environment, the speciation study becomes essential to have information on their bioavailability, toxicity and environmental impact [2]. In the light of these considerations, the researchers have been working for the development of new chelating agents, which could be capable to remove metal cations from human body, without involving significant drawbacks such as toxicity, high costs, oral activity and undesired side effects. These potential chelators should also have a balanced lipo-hydrophilic character with high affinity towards biological membranes, as well as a higher thermodynamic stability than the commercial chelators [3]. The 3-hydroxy-4-pyrid-

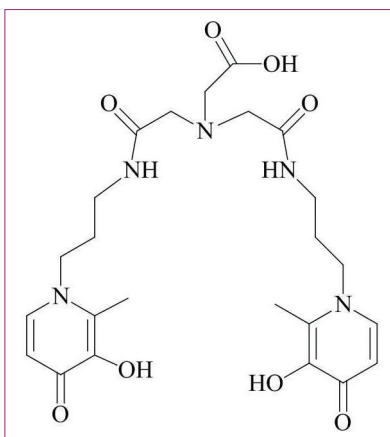


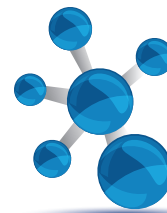
Fig. 1 - Structure of NTA(PrHP)₂ ligand

inones (3,4-HPs) can be considered good candidates matching these criteria. They are derivative of deferiprone and are featured by a *N*-heterocyclic aromatic ring and ketone and a -OH groups in *ortho* position, which confer them a strong affinity towards M^{2+} and M^{3+} [4-6]. This class of compounds can be extrafunctionalized with the purpose of improving their bioavailability, affinity towards the biological sites and/or chelating efficiency. For these

reasons, a new bis-3-hydroxy-4-pyridinone ligand (Fig. 1), containing two 3,4-HP binding units condensed to a nitrilotriacetic acid (NTA) core was synthesized with a 4 steps mechanism, starting from a natural compound like maltol, with the protection of -OH with a benzyl group, followed by a Michael addition of 1,3-diaminopropane. Then, the condensation of two equivalents of the obtained intermediate with NTA, in the presence of the coupling agent *n*-propylphosphonic anhydride (T3P) [7-9], occurs, with the formation of new amidic bonds. The synthetic procedure ends with a standard catalytic hydrogenolysis to remove the benzyl protecting groups [10].

Furthermore, a speciation study on the ligand acid-base properties and the metal complexation in aqueous solution and in the presence of divalent (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) and trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}) metal

Anna Irto was awarded the Fernando Pulidori 2019 Prize, now in its 12th edition, on the occasion of the ISMEC 2019 Congress, held in Debrecen (H) from 11 to 14 June 2019.



$\log\beta_r^{\text{H}^a}$ ($\log K_r^{\text{H}^b}$)	UV-Vis spectrophotometry		^1H NMR spectroscopy $T = 298.15\text{ K}$
	$T = 298.15\text{ K}$	$T = 310.15\text{ K}$	
$\log\beta_1^{\text{H}}$	10.84 ± 0.03^c	10.95 ± 0.02^c	10.85 ± 0.002^c
$\log\beta_2^{\text{H}}$ ($\log K_2^{\text{H}}$)	20.501 ± 0.007 (9.661)	20.99 ± 0.03 (10.04)	20.48 ± 0.003 (9.64)
$\log\beta_3^{\text{H}}$ ($\log K_3^{\text{H}}$)	27.65 ± 0.14 (7.15)	27.13 ± 0.03 (6.14)	28.07 ± 0.014 (7.59)
$\log\beta_4^{\text{H}}$ ($\log K_4^{\text{H}}$)	32.21 ± 0.07 (4.56)	31.25 ± 0.01 (4.12)	32.28 ± 0.014 (4.21)
$\log\beta_5^{\text{H}}$ ($\log K_5^{\text{H}}$)	35.72 ± 0.09 (3.51)	34.54 ± 0.02 (3.29)	35.79 ± 0.010 (3.51)
$\log\beta_6^{\text{H}}$ ($\log K_6^{\text{H}}$)	38.59 ± 0.07 (2.87)	36.95 ± 0.04 (2.41)	38.59 ± 0.007 (2.80)

^a $\log\beta_r^{\text{H}}$ equilibrium refers to eq. $r\text{H}^+ + L^{3-} = \text{H}_r L^{-(3-r)}$; ^b $\log K_r^{\text{H}}$ equilibrium refer to eq. $\text{H}^+ + \text{H}_{(r-1)}L^{-(3-(r-1))} = \text{H}_r L^{-(3-r)}$; ^c \pm Std. deviation.

Tab. 1 - Protonation constants^{a,b} of NTA(PrHP)₂ determined by UV-Vis spectrophotometry and ¹H NMR spectroscopy at $I = 0.15\text{ mol L}^{-1}$ in NaCl_(aq) and $T = 298.15$ and 310.15 K

cations, was performed. The analytical techniques used for these studies were UV-Vis spectrophotometry, spectrofluorimetry, potentiometry and ¹H NMR spectroscopy. NaCl was selected as ionic medium (ionic strength $I = 0.15\text{ mol L}^{-1}$), since it is the main inorganic component of most of natural [11, 12] and biological fluids, namely blood plasma ($I \sim 0.16\text{ mol L}^{-1}$) [13]. The elaboration of experimental data using suitable computer programs [14-16] allowed the determination of equilibrium constants and speciation models, considered the best possible ones on the base of some criteria, already reported in the literature [17]. Concerning the ligand acid-base properties, the structure of NTA(PrHP)₂ is featured by six different protonable sites: two hydroxyl groups of the *N*-aromatoid rings, an amino and a carboxylic groups on the NTA side of the molecule, two pyridinone nitrogen atoms (proton supplied by excess of inorganic acid) [18]. For all the possible protonable groups the protonation constants were successfully determined with a good accordance among the different analytical techniques, as reported in Tab. 1 [3]. The effect of temperature

on the acid-base properties of NTA(PrHP)₂ can be better estimated by the analysis of the distribution diagram in Fig. 2, built at $I = 0.15\text{ mol L}^{-1}$ in NaCl_(aq) at $T = 298.15\text{ K}$ and $T = 310.15\text{ K}$ (physiological conditions). The percentages of all the species exceed the 35% and their formation at higher temperature is shifted towards more acidic pHs than at $T = 298.15\text{ K}$; at physiological pH values the main species is, in both cases, H_2L^- . The investigation on the binding ability of the ligand towards Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} and Fe^{3+} led to the determination of

speciation models featured by $\text{M}_p\text{L}_q\text{H}_r^{(np-3q+r)}$ species with different stoichiometry, including protonated, simple metal-ligand, hydrolytic mixed and polynuclear species, as reported in Tab. 2, taking into account the different charges and structures of the ligands and the various hydrolytic behaviours of the metal cations [3]. As an example, the stability constants refined for the $\text{ML}^{(n-3)}$ species

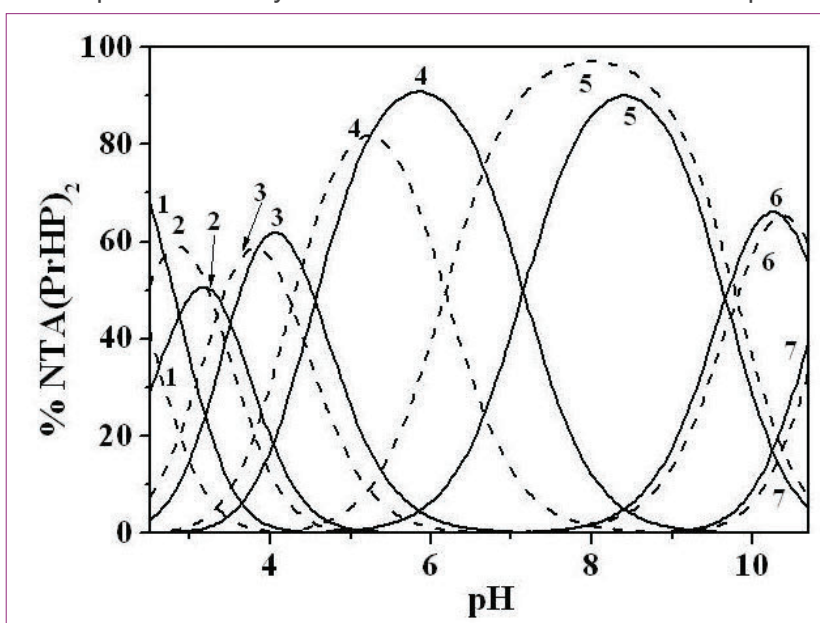


Fig. 2 - Distribution diagram of NTA(PrHP)₂ at $I = 0.15\text{ mol L}^{-1}$ in NaCl_(aq) and $T = 298.15\text{ K}$ (solid line) and $T = 310.15\text{ K}$ (dashed line). $c_L = 1.0 \cdot 10^{-5}\text{ mol L}^{-1}$. Species: 1. H_6L^{3+} ; 2. H_5L^{2+} ; 3. H_4L^+ ; 4. $\text{H}_3\text{L}^0_{(\text{aq})}$; 5. H_2L^- ; 6. HL^{2-} ; 7. L^{3-}

$\log\beta_{pqr}$ ($\log K_{pqr}$) ^a	Ca ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Fe ³⁺
$\log\beta_{113}$ ($\log K_{113}$)	38.76±0.03 ⁱ (11.11)	38.86±0.01 ⁱ (11.21)	37.93±0.03 ⁱ (10.28)	-	-
$\log\beta_{112}$ ($\log K_{112}$)	35.50±0.06 (15.00)	35.77±0.03 (15.27)	34.96±0.01 (14.46)	-	37.67±0.09 ⁱ (17.17)
$\log\beta_{111}$ ($\log K_{111}$)	29.508±0.007 (18.668)	31.73±0.02 (20.89)	29.72±0.03 (18.88)	30.72±0.02 ⁱ (19.88)	34.06±0.08 (23.22)
$\log\beta_{110}$	19.70±0.02	21.08±0.01	19.85±0.07	26.810±0.008	27.25±0.05
$\log\beta_{11-1}$ ($\log K_{11-1}$) ^c	-	-	-	-	17.34±0.05 (3.64)
$\log\beta_{210}$ ($\log K_{210}$) ^d	32.49±0.01 (5.68)	31.95±0.04 (5.76)	31.98±0.03 (5.63)	32.49±0.01 (5.68)	42.01±0.18 (14.76)
$\log\beta_{22-2}$ ($\log K_{22-2}$) ^e	43.25±0.06 (10.76)	42.82±0.19 (10.87)	-	43.25±0.06 (10.76)	-
$\log\beta_{230}$ ($\log K_{230}$) ^f	-	-	-	-	69.17±0.03 (14.67)
$\log\beta_{231}$ ($\log K_{231}$) ^g	-	-	-	-	81.058±0.008 (15.72)
$\log\beta_{233}$ ($\log K_{233}$) ^h	90.88±0.03 (9.61)	90.53±0.06 (9.26)	-	90.88±0.03 (9.61)	-

^a $\log\beta_{pqr}$ refer to equilibrium: $pM^{n+} + qL^{3-} + rH^+ = M_p L_q H_r^{(np-3q+r)}$; ^b $\log K_{pqr}$ refer to equilibrium: $pM^{n+} + qHL^{-(3-r)} = M_p L_q H_r^{(np-3q+r)}$;
^c $\log K_{11-1}$ refers to equilibrium: $Fe^{3+} + L^- + H_2O = FeL(OH)^- + H^+$; ^d $\log K_{210}$ refers to equilibrium: $M^{3+} + ML_{(aq)}^0 = M_2L^{3+}$; ^e $\log K_{22-2}$ refers to equilibrium:
 $Al_2L^{3+} + L^{3-} + 2H_2O = Al_2L_2(OH)_2^{2-} + 2H^+$; ^f $\log K_{230}$ refers to equilibrium: $2FeL_{(aq)}^0 + L^{3-} = Fe_2L_3^{3-}$; ^g $\log K_{231}$ refers to equilibrium: $2FeL_{(aq)}^0 + HL^{2-} = Fe_2L_3H^{2-}$;
^h $\log K_{233}$ refers to equilibrium: $2AlL_{(aq)}^0 + H_3L_{(aq)}^0 = Al_2L_3H_3^{(aq)}$; ⁱ±Std. Deviation

Tab. 2 - Experimental^{a, b-h} stability constants of $M^{n+}/NTA(PrHP)_2$ species determined by UV-Vis spectrophotometric titrations at $I = 0.15 \text{ mol L}^{-1}$ in $NaCl_{(aq)}$ and $T = 298.15 \text{ K}$

follow the trend: $Fe^{3+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ca^{2+}$. ¹H NMR and computational studies (DFT-optimization, B3LYP/6-31G(d)) [19] allowed to suggest, for $ZnLH_3^{2+}$ species, an interaction of the metal cation with the carbonyl oxygen atoms from the two amide groups and the carboxylic acid from the NTA moiety. Concerning the $Al^{3+}/NTA(PrHP)_2$ interactions, as observable in Fig. 3, computational studies indicated for the $Al_2L_3H_3^{(aq)}$ complex an approximately D_3 -symmetric structure, with the three ligand molecules arranged in a C-shaped conformation that allows each pyridinone moiety to interact with a different Al^{3+} cation (Fig. 3 a)). On the other hand, the $Al_2L_2(OH)_2^{2-}$ complex (Fig. 3 b)) is featured by two hydroxide ions placed in a bridging position between the metals. The se-

questering ability of the ligand towards the metal cations was investigated by the determination, at different experimental pHs, of the $pL_{0.5}$ [20], an

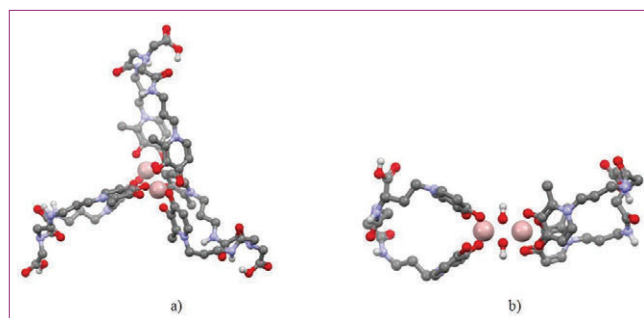


Fig. 3 - Ball-and-stick view of the DFT-optimized geometry of the $Al_2L_3H_3^{(aq)}$ (a) and $Al_2L_2(OH)_2^{2-}$ (b) complexes. Oxygen: red; carbon: grey; hydrogen: white, nitrogen: blue; aluminium: pink. Some hydrogens have been omitted for clarity

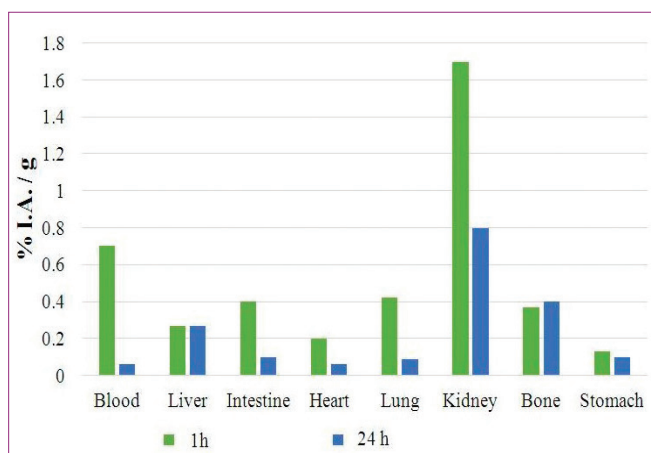


Fig. 4 - Biodistribution of ^{67}Ga after intraperitoneal injection of NTA(PrHP) $_2$, expressed as % I.A./g at 1 and 24 h post-injection in female Balb-C mice

empirical and objective parameter, which represent the total concentration of ligand required to sequester the 50% of metal cation, if present in trace (10^{-12} mol L^{-1}) in solution. It was observed that NTA(PrHP) $_2$ assume high $\text{pL}_{0.5}$ values and its sequestering ability towards the metal cations varies during the whole pH range of investigation. The determination pM [21] parameter at $\text{pH} = 7.4$ showed that the metal-ligand affinity follows the trend: $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \geq \text{Ca}^{2+}$, indicating the NTA(PrHP) $_2$ tendency to sequester *hard* trivalent metal cations, without involving, from the thermodynamic point of view, a possible competition with M^{2+} . Biodistribution studies were carried out in Balb-C mice previously injected with ^{67}Ga -citrate to assess the ability of the new bis-3-hydroxy-4-pyridinone ligand as *in vivo* chelating agent for the mobilization of trivalent metal cations. This study (Fig. 4) indicated that the radiometal is rapidly cleared from the bloodstream mainly by the kidneys through urinary excretion; the overall rate of radioactivity excretion was also high, reaching the 84.6 ± 4.0 and 95.0 ± 2.5 % I.A./g (percent of injected activity per gram of organ) at 1 h and 24 h, respectively.

REFERENCES

- [1] A. Kot, J. Namiesnik, *Trends in Analytical Chemistry*, 2000, **19**, 69.
- [2] D.M. Templeton, F. Ariese *et al.*, *Pure App. Chem.*, 2000, **72**, 1453.
- [3] A. Irto, P. Cardiano *et al.*, *J. Mol. Liq.*, 2018,

272, 609.

- [4] C. Queiros, M.J. Amorim *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, **131**.
- [5] M.A. Santos, *Coordin. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 1213.
- [6] M.A. Santos, S. Chaves, *Future Med. Chem.*, 2015, **7**, 383.
- [7] T.I. Al-Warhi, H.M.A. Al-Hazimi *et al.*, *J. Saudi Chem. Soc.*, 2012, **16**, 97.
- [8] J.R. Dunetz, Y. Xiang *et al.*, *Org. Lett.*, 2011, **13**(19), 5048.
- [9] E. Valeur, M. Bradley, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 606.
- [10] L. Saghiaie, M.M. Sadeghi *et al.*, *Res. Pharm. Sci.*, 2006, **1**, 40.
- [11] J. Buffle, *Complexation Reactions in Aquatic Systems; Analytical Approach*, Ellis Horwood, Chichester, 1988.
- [12] F.J. Millero, *Physical Chemistry of Natural Waters*, Wiley, New York, 2001.
- [13] C. Lentner, *Geigy Scientific Tables*, 8th Ed., Ciba-Geigy, Basilea, Switzerland, 1981.
- [14] C. De Stefano, P. Mineo *et al.*, *Ann. Chim. (Rome)*, 1993, **83**, 243.
- [15] C. Frassinetti, S. Ghelli *et al.*, *Anal. Biochem.*, 1995, **231**, 374.
- [16] P. Gans, A. Sabatini *et al.*, *Talanta*, 1996, **43**, 1739.
- [17] A. Irto, P. Cardiano *et al.*, *J. Inorg. Biochem.*, 2018, **186**, 116.
- [18] M.A. Santos, M. Gil *et al.*, *J. Inorg. Biochem.*, 2002, **92**, 43.
- [19] Y. Shao, L.F. Molnar *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 3172.
- [20] F. Crea, C. De Stefano *et al.*, *Curr. Med. Chem.*, 2014, **21**, 3819.
- [21] K.N. Raymond, C.J. Carrano, *Acc. Chem. Res.*, 1979, **12**, 183.

Cercasi nuovi agenti chelanti di metalli!

I 3-idrossi-4-piridinoni sono considerati promettenti candidati come agenti chelanti dei metalli (M). Sono riportati i risultati di un lavoro di sintesi di un nuovo legante appartenente a questa classe di composti, studi di speciazione in presenza di M^{2+} e M^{3+} e saggi biologici su topi trattati con ^{67}Ga -citrate.



SYNTHESIS AND STUDY OF SOD MIMETICS: FROM AZA-MACROCYCLIC COMPLEXES TO NANO-STRUCTURED SYSTEMS

The dismutation of superoxide radical anions is a key metabolic process to prevent oxidative damage. Inspired by the natural enzymes such as superoxide dismutases (SOD), we have designed a new set of aza-macrocycles, which form binuclear Cu^{2+} complexes, as shown by potentiometric and spectroscopic studies. The binuclear Cu^{2+} complexes show significant SOD activity, which is remarkably increased when the macrocycles are grafted onto boehmite nanoparticles (BNPs). The observed increase can be ascribed to the positive ζ -potential of the BNPs.

Oxygen plays a key role in maintaining the vital functions of the organism, especially in those related with the energy metabolism. Indeed, oxygen consumption is particularly large in the neurological tissues, where neurones and astrocytes use it in order to carry out the cellular respiration, as well as in the biosynthesis of neurotransmitters. This is why, although comprising 2% of the total body weight, the brain is responsible of around 20% of total body oxygen consumption. But this can also explain why brain is particularly susceptible to oxidative damage.

When the redox-active metal ions present in the organism (such as Cu^{2+} or Fe^{2+}) are unregulated, they can lead to an excess production of reactive oxygen species (ROS) via Fenton chemical reactions. Thus, the disruption of the metal-ion regulatory pathways may result in the aggregation of the proteins or even in the generation of free radicals and ROS. If the amount of ROS cannot be assumed by the scavenging systems of the organism, it gives rise to oxidative stress [1].

The imbalance between the generation and the clearance of the reactive oxygen species is related to a variety of health issues, such as cardiovascular diseases or diabetes. But, since the brain is an organ

especially susceptible to the oxidative damage, some of the most important disorders caused by ROS are neurological. Some of the most well-known are Alzheimer's, Parkinson's and Huntington's diseases. In Alzheimer's disease, for instance, Cu and Fe contribute to aggregate the beta-amyloid plaques in the affected regions of the hippocampus, which play a vital role in increasing levels of oxidative injury [2].

In order to remove ROS, living organisms have developed a battery of protective enzymes, such as superoxide dismutases (SODs), catalases and peroxidases. Mammalian SODs contain either CuZn-binuclear centres (SOD1 and SOD3) or Mn mononuclear centres (MnSOD, SOD2). But, although treatment with natural enzymes such as SOD, Vitamin E or coenzyme Q10 has been tested, and they were found to be neuroprotective, no proven benefit was shown in the clinical settings. It can be explained attending to the severe drawbacks that therapy with natural enzymes presents, such as the absence of oral activity, immunogenicity, short half-life and low cell permeability [1, 3]. These results are indicative of the need for low-molecular weight mimetics, containing both ionophore and antioxidant activity: small molecules

The Fernando Pulidori Prize (12th Edition) was awarded to Álvaro Martínez Camarena during the 2019 edition of the International Symposium on Metal Complexes (ISMEC 2109) held in Debrecen (H), from from 11th to 14th June 2019.



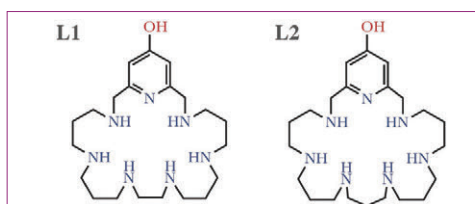
capable of bimodal modulation of the metal-ions. Previous studies have shown that a number of these low molecular SOD mimetics are complexes of polyamine ligands of either cyclic or open-chain topology [4-6].

Given the success of such mimetics, we designed a new set of aza-macrocycles (see Scheme 1) not only with the capacity to disrupt the metal-induced beta-amyloid plaque formation by chelation of free metals in solution, but also with antioxidant and protective

activity against ROS. Furthermore, these ligands were also functionalised in order to go a step forward in the design of new SOD mimetics: a hydroxo group was rightly disposed in the structure of the hexaaza-macrocycles to permit its covalent anchorage to boehmite (γ -AlO(OH)) nanoparticles (BNPs). Since non-toxic nanoparticles (NPs) may improve the activity, the likely-cell uptake and bio-distribution of these low molecular weight mimetics, grafting of the macrocycles onto their surface might be a good way to take advantage of the profits that nanoscience provides [7, 8].

Regarding the synthesis of the macrocycles, they were prepared using a modification of the Richman-Atkins procedure, reacting the pyridine derivative 4-benzyloxy-2,6-bis(bromomethyl)pyridine with different pertosylated polyamines (1,5,9,12,16,20-hexakis(ρ -tolylsulfonyl)-1,5,9,12,16,20-hexaazaicosane for **L1** and 1,5,9,13,17,21-hexakis(ρ -tolylsulfonyl)-1,5,9,13,17,21-hexaazaheneicosane for **L2**). The removal of the tosyl and benzyl groups was performed using HBr/AcOH with an excess of phenol. Finally, grafting of the ligands onto the oxidic nanoparticles was performed by condensation of the pyridinol groups of the ligand with the terminal Al-OH groups at the surface of the nanoparticles. The amount of anchored macrocycle was quantified by elemental microanalysis and ^1H NMR calibration using TSP as internal standard. The concentration of the ligands onto the surface is around 10^{-4} mol per gram of nanoparticle ($[\mathbf{L1}] = (3.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$ mol/g_{BNP} and $[\mathbf{L2}] = (2.20 \pm 0.02) \cdot 10^{-4}$ mol/g_{BNP}).

Previously to the antioxidant activity studies, we proceeded to characterise the Cu^{2+} complexation behaviour of the ligands in solution. Thus, by using



Scheme 1 - Drawing of the ligands studied in this work

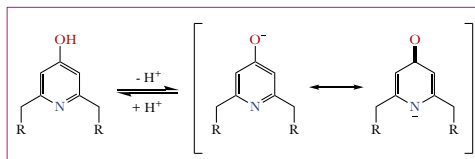


Fig. 1 - Representation of the keto-enolic equilibrium of the deprotonated pyridinol moiety

attending to the keto-enolic equilibrium shown by the non-protonated form of the pyridinol (see Fig. 1), which allows the formation of salt bridges between the negatively charged nitrogen of the pyridine moiety and the protonated amines of the macrocycle, as shown by DFT modelling studies.

pH-metric speciation studies of the systems Cu^{2+} -**L1** and Cu^{2+} -**L2** at variable pH show the formation of mononuclear $[\text{Cu}_x\text{H}_x(\text{H}_{-1}\text{L})^{(2-x)+}]$ species with x ranging from 0 to 5, as well as the binuclear species of $[\text{Cu}_2\text{H}(\text{H}_{-1}\text{L})]^{4+}$, $[\text{Cu}_2(\text{H}_{-1}\text{L})]^{3+}$, $[\text{Cu}_2(\text{H}_{-1}\text{L})(\text{OH})]^{2+}$ and $[\text{Cu}_2(\text{H}_{-1}\text{L})(\text{OH})_2]^{+}$ stoichiometries. The distribution diagrams collected in Fig. 2 show that for a mole ratio Cu^{2+} :**L** 2:1 the binuclear species prevail above pH 3 for **L1** and above pH 6 for **L2**. It is interesting to notice that the deprotonation of the hydroxyl group of the pyridinol takes place as soon as the macrocycle coordinates the first Cu^{2+} atom. This suggests that the pyridinol nitrogen is always involved in the complexation of the copper atoms. The large values of the stability constants found for the complex $[\text{Cu}(\text{H}_{-1}\text{L})]^+$ (23.56 logarithmic units for **L1** and 19.25 for **L2**) leads to deduce that besides the pyridinol nitrogen, other four amines coordinate simultaneously the metallic atom. So, the addition of a second Cu^{2+} is accompanied by much lower stability constants (8.80 logarithmic units for **L1** and 6.95 for **L2**) that can be ascribed to a lower number of nitrogen atoms participating in its coordination. Moreover, some bond breaking and reorganisation might accompany this second step. The unsaturated coordination sphere of the second metal ion and consequent reduced stability of the Cu^{2+} complex at this stage should lead to a better cycling between oxidation states $\text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{I})$ required for an efficient SOD activity to occur.

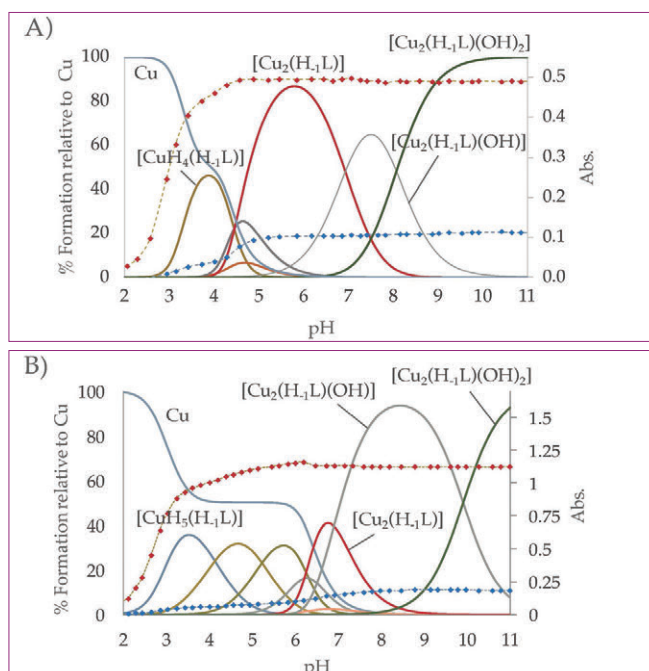


Fig. 2 - Distribution diagram of the $\text{Cu}^{2+}:\text{L}$ systems for the ligands A) L1 and B) L2 as a function of the pH in aqueous solution ($[\text{Cu}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{L}] = 10^{-3} \text{ M}$). The UV-Vis spectroscopic parameters of the pyridine system (red dots, $\lambda = 285 \text{ nm}$ for the $\text{Cu}^{2+}:\text{L1}$ system and 281 nm for $\text{Cu}^{2+}:\text{L2}$) and d-d transition band (blue dots, $\lambda = 590 \text{ nm}$ for the $\text{Cu}^{2+}:\text{L1}$ system and 606 nm for $\text{Cu}^{2+}:\text{L2}$) are overlaid

Once the Cu^{2+} complexes in solution were characterised, we carried out the antioxidant activity assays by using the McCord-Fridovich method [9, 10]. This is based on an indirect assay in which the side production rate of superoxide anions by the enzyme xanthine oxidase is determined by measuring the reduction rate of the dye nitroblue tetrazolium to give formazan. A compound displaying SOD activity will decrease the flow of superoxide radical anions and thereby, the production of formazan. Blank experiments were recorded with the ligands alone, as well as the BNPs with and without the ligands grafted onto its surface, without observing any effect.

The values of k_{cat} collected in Tab. 1 allow deriving several conclusions. First, all the Cu^{2+} complexes present a remarkable SOD activity, particularly the binuclear ones. It can be explained attending to the unsaturated coordination sphere of the metallic atoms in the binuclear complexes,

as above commented. This leads to a lower stabilisation of the Cu^{2+} complexes, favouring the cycling between Cu^{2+} and Cu^+ required for promoting the dismutation of the superoxide anions.

Second, grafting of the ligands onto the BNPs leads to a very significant enhancement of the Cu^{2+} complexes SOD activity, up to an 8-fold increase in the case of $\text{Cu}_2\text{-L1}$. This can be related to the pre-concentration of Cu^{2+} complexes on the surface of the BNPs, as previously described [11, 12]. However, since superoxide radicals are negatively charged, the positive surface of the BNPs (see Tab. 1) could contribute to the SOD activity enhancement by attracting the superoxide anions to the Cu^{2+} active centres, favouring the catalytic process to occur. This process somehow evokes the active centre of the CuZn-SOD enzyme, which presents a funnel with a gradient of increasing positive charge as the redox-active metal is approached.

In order to check the effect of the surface charge on the catalytic activity, negatively charged silica nanoparticles were prepared and grafted with L1 and L2. Thus we obtained a set of NPs functionalised with $\text{Cu}_2\text{-L1}$, which show a negative charge ($-12(2) \text{ mV}$), and another set of NPs functionalised with $\text{Cu}_2\text{-L2}$, which show neutral charge ($0(2) \text{ mV}$). The different charge of the nanoparticles can be ascribed to the concentration of ligand onto its surface, which rapidly increases the surface charge of the system, as well as to the acid-base behaviour of the anchored macrocycles. Thus, the greater the amount of grafted ligand, the more positive the charge of the NPs is (see Tab. 2).

The SOD activity results for these nanosystems, collected in Tab. 2 and Fig. 3, show that negatively charged nanoparticles decrease the catalytic constant of the Cu^{2+} complexes, while neutral NPs barely have any effect on their SOD activity. Therefore, the results support that the electrostatic interaction between the surface of the NPs and the superoxide anionic substrates has a key role in the SOD activity increases or decreases exerted by the nanosystems.

Conclusions

The binuclear Cu^{2+} complexes of two pyridinol hexaaza-macrocycles have shown to be extremely efficient

System	IC_{50} (μM)	k_{cat} ($10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Cu-L1	1.4(5) ^a	2.5
$\text{Cu}_2\text{-L1}$	0.8(1)	4.1
$\text{Cu}_2\text{-L2}$	0.37(4)	9.3
$\text{Cu}_2\text{-BNP-L1}$	0.10(3)	33.7
$\text{Cu}_2\text{-BNP-L2}$	0.12(1)	28.7
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2^b$	1.1(1)	2.7
CuZn-SOD ^b	0.010(2)	430

a) Values in parenthesis are standard deviations in the last significant figure. b) Taken from ref. [11]

Tab. 1 - Evaluation of the SOD activity of the Cu^{2+} systems with L1 and L2 at pH = 7.4



System	IC ₅₀ (μM)	k _{cat} (10 ⁶ M ⁻¹ s ⁻¹)	[L] (mol _L g _{np} ⁻¹)	ζ-potential (mV)
Cu ₂ -BNP-L1	0.10(3) ^a	33.7	0.35(4)·10 ⁻⁴	24.7(1)
Cu ₂ -BNP-L2	0.12(1)	28.7	2.21(4)·10 ⁻⁴	32.0(7)
Cu ₂ -SNP-L1	3.5(3)	1.0	0.23(2)·10 ⁻⁴	-12(2)
Cu ₂ -SNP-L2	0.45(3)	8.2	0.33(3)·10 ⁻⁴	0(2)
Cu(ClO ₄) ₂ ^b	1.1(1)	2.7	-	-
CuZn-SOD ^b	0.010(2)	430	-	-

a) Values in parenthesis are standard deviations in the last significant figure.
b) Taken from ref. [11]

Tab. 2 - Evaluation of the SOD activity and charge of the surface (ζ-potential) of the Cu²⁺ systems with L1 and L2 when grafted to the boehmite and silica nanoparticles at pH = 7.4

in enhancing the dismutation rate of superoxide anions, that can be related to the unsaturated coordination sphere of the copper in such complexes. Grafting of the macrocyclic systems onto the surface of boehmite nanoparticles show a drastic increase in the SOD activity of the complexes, enhancement that can be mainly explained attending to the positive charge of the nanoparticles that would help driving the anionic substrates to the active centre. Studies performed with silica nanoparticles, which depending on the grafted molecules, show negative or close to zero ζ-potentials exhibit either decrease or similar activities to the free binuclear complexes.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Spanish MINECO and FEDER funds from the European Union (Project CTQ2016-78499-C6-1-R and Unidad de Excelencia María de Maeztu MDM-15-0538) and

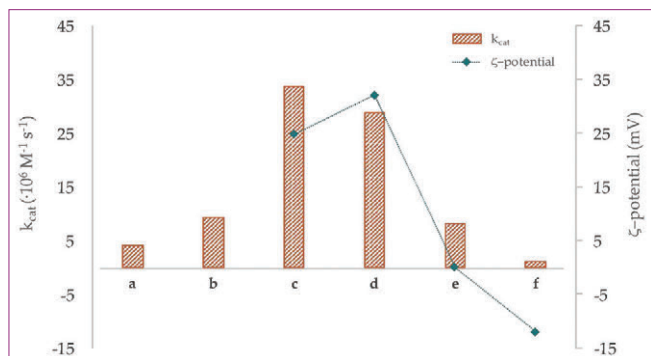


Fig. 3 - Representation of the catalytic constant (orange bars) and ζ-potential (blue dots) values of the systems a) Cu₂-L1, b) Cu₂-L2, c) Cu₂-BNP-L1, d) Cu₂-BNP-L2, e) Cu₂-SNP-L2 and f) Cu₂-SNP-L1

Generalitat Valenciana (PROMETEO II 2015-002). Spanish Ministry of Science, Research and Universities is also gratefully acknowledged for the PhD grant FPU14/05098, as well as Enrique García-España, Roberto Tejero and José Miguel Llinares for fruitful discussions and their valuable suggestions.

REFERENCES

- [1] K.M. Lincoln, P. Gonzalez *et al.*, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 2712.
- [2] C. Cheignon, M. Tomas *et al.*, *Redox Biol.*, 2018, **14**, 450.
- [3] D.P. Riley, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2573.
- [4] P. Failli, D. Bani *et al.*, *J. Med. Chem.*, 2009, **52**, 7273.
- [5] J. González-García, Á. Martínez-Camarena *et al.*, *J. Inorg. Biochem.*, 2016, **163**, 230.
- [6] L. Guijarro, M. Inclán *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 13748.
- [7] A. Rutenberg, V.V. Vinogradov *et al.*, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 5636.
- [8] R. Aucejo, P. Díaz *et al.*, *New J. Chem.*, 2007, **31**, 44.
- [9] M.M. Tarpey, I. Fridovich, *Circ. Res.*, 2001, **89**, 224.
- [10] R. Cejudo-Marín, G. Alzuet *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 6805.
- [11] Á. Martínez Camarena, E. Delgado *et al.*, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 3871.
- [12] Y.-C. Fang, Y.-P. Chen *et al.*, *J. Mater. Chem. B*, 2013, **1**, 6042.

Sintesi e studio di composti mimetici di SOD: dai complessi aza-macrociclici a sistemi nanostrutturati

La dismutazione dei radicali-anioni superossido è un processo metabolico chiave per prevenire il danno ossidativo. Traendo ispirazione da enzimi naturali come le superossido dismutasi (SOD), abbiamo progettato una nuova serie di aza-macrocicli, che formano complessi binucleari di Cu²⁺, come dimostrato da studi potenziometrici e spettroscopici. Questi complessi binucleari di Cu²⁺ mostrano una significativa attività SOD, che aumenta notevolmente quando i macrocicli vengono innestati su nanoparticelle di boehmite (BNP). L'aumento osservato può essere attribuito al potenziale-ζ positivo delle BNP.



ALBERTO ZANELLI

CONSIGLIERE DEL GRUPPO INTERDIVISIONALE PER LA DIFFUSIONE DELLA CULTURA CHIMICA
CNR-ISOF, BOLOGNA
alberto.zanelli@isof.cnr.it

RICETTA PER UNA COMUNICAZIONE... SCI*C

SCI*C è la scuola in comunicazione della chimica promossa dal Gruppo Interdivisionale per la Diffusione della Cultura Chimica che si prefigge di esplorare e trasferire vecchi e nuovi strumenti d'informazione partendo dalla panoramica fornita il 24 e 25 novembre 2019 per accompagnare i chimici nell'evoluzione della comunicazione scientifica.

Mescolate ventisette allievi desiderosi di imparare a comunicare la scienza, aggiungete cinque divulgatori d'eccezione [1] metteteli in un aula per dieci ore mantenendoli sospesi tra lezioni frontali, discussioni, esercitazioni e giochi di ruolo, catalizzate le loro reazioni con i membri del consiglio direttivo del Gruppo Interdivisionale per la Diffusione della Cultura Chimica [2] (GI Cultura) della Società Chimica Italiana (SCI), otterrete una campionatura di comunicatori da inoculare in tutte le sezioni regionali della SCI per avviare la transizione verso un'era di empatia per la Chimica grazie alla comprensione della sua valenza centrale nella vita di tutti i giorni.

Questa è SCI*C, la prima scuola SCI di comunicazione della chimica!

Questo è successo a Rimini il 24 e il 25 novembre 2019 con il supporto di Royal Society of Chemistry Sezione Italia, delle Divisioni SCI di Didattica della Chimica e di Chimica Ambientale e dei Beni Culturali oltre che del Gruppo di lavoro "Etica della Chimica". Le Sezioni SCI di Basilicata, Campania, Emilia-Romagna, Lazio, Liguria, Lombardia, Marche, Piemonte-Valle d'Aosta, Toscana, Trentino-Alto-Adige/Südtirol e Veneto hanno voluto sostenere la partecipazione di un loro socio, consapevoli che avrebbero iniziato una reazione a catena capace di permeare nei rispettivi territori nuovi strumenti di comunicazione per potenziare l'immagine della chimica e le sue ricadute sullo sviluppo culturale ed economico locale. Alla SCI*C si è imparato che si possono organiz-

zare sessioni poster via Twitter e che si possono organizzare *happy hour* scientifici - ma non dimenticate che già i Romani dicevano "*in vino veritas*" e Sigmund Freud riteneva l'etanolo "il solvente del superego" quindi: moderazione! È anche stato svelato che la gente ha superato i brutti ricordi di Seveso e Bhopal, e che il grande pubblico ha una visione positiva della chimica, almeno nel Regno Unito [3].



Fig. 1 - Partecipanti a SCI*C 2019

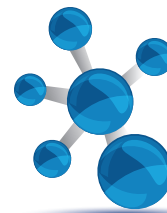


Fig. 2 - Giovanni Morelli in scena con la Chimica

SCI*C ha dato un'ampia visione delle capacità di comunicazione che deve avere il chimico, partendo dai media tradizionali, sempre meno comprati e più assoggettati alla pubblicità, talvolta gridati e fragili alle "bufale", ma sempre più interpenetrati con i nuovi media. Chi volesse scrivere di scienza, deve rassegnarsi ad essere *multi-tasking*, spaziando dal quotidiano, al periodico, al libro, ai *social*.

D'altra parte, oggi il valore globale della ricerca è paragonabile al PIL italiano e gli scienziati devono

saperne rendere conto ai finanziatori industriali, che valgono circa il 2/3 dei fondi, e alla popolazione, sapendo adattare il proprio linguaggio a quello della gente, dei politici che la rappresentano, dei burocrati e dei capitani d'industria.

Nel comunicare la scienza, quindi anche la chimica, c'è una transizione in atto che può essere riassunta in due aforismi: *public understanding of the science - understanding public of the science*. Non si può prescindere dai nuovi media, che siano YouTube, Facebook o Instagram (e lasciamo stare TicToc che spopola tra i più giovani), qui c'è ancora tanto spazio per una comunicazione scientifica rapida, semplice, accattivante ed efficace. Con i nuovi media permanentemente in mano, le figure dei *producers* e dei *consumers* non sono più distinte e ci si può trasformare in "*prosumers*". Chiunque può crearsi una reputazione nella rete, ma deve stare attento a non rovinarsela. La reputazione è la base, la tecnica e la strategia sono gli strumenti per fare diventare virali i propri messaggi [4, 5]. Nei nuovi media diventa importante l'immagine del comunicatore [6], come viene presentata e incorniciata [7], non ci si può più nascondere dietro un foglio di carta [8]. L'immagine diventa essenziale quando si sale sul palco del teatro dove il pubblico aspetta di essere stimolato nelle emozioni. Qui bisogna mostrare il bello della Chimica per farla diventare una forma d'arte,

Quale aspetto della comunicazione ti piacerebbe di più approfondire in una edizione successiva di questa scuola?

25 risposte

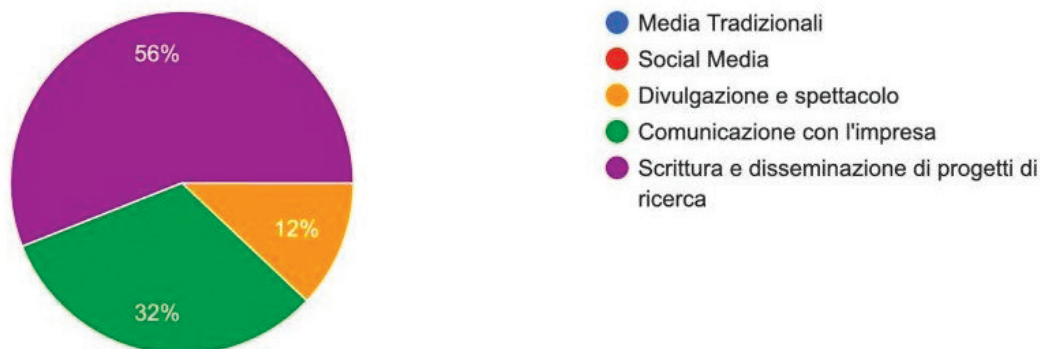
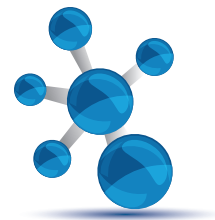


Fig. 3 - Ripartizione degli argomenti da approfondire

Principali attività del Gruppo Interdivisionale per la Diffusione della Cultura Chimica nel 2019, primo anno d'insediamento

- Collaborazione di Sara Tortorella alla realizzazione di Comics & Science 2/2019, CNR Edizioni, che contiene il fumetto **“L'accademia del professor M per elementi dotati”** per celebrare l'anno Internazionale della Tavola Periodica.
- Organizzazione di **“SCI*C 2019”**, Scuola in comunicazione della chimica, 24-25 novembre, Rimini.
- Partecipazione al **Festival della Scienza 2019: gli eventi organizzati dal GI Cultura**, 24 ottobre - 4 novembre, Genova.
- Partecipazione all'evento **“Il mondo in ordine: dietro le quinte della Tavola Periodica”**, 15-28 ottobre, Pavia.
- Organizzazione della sessione **CDCO2019 a porte aperte: vi aspettiamo a Torino!** 12 settembre, Torino.
- **“Creare una sinergia positiva tra Chimica, Società ed Industria”** tavola rotonda aperta al pubblico, 28-30 agosto, Salerno.
- **“Celebriamo i 150 anni della Tavola Periodica”**: una giornata al Museo della Scienza di Rosignano con laboratori interattivi e tavole rotonde, a cura di Valentina Domenici e di Elena Lenci, 1 giugno, Rosignano (LI).
- **“Chimicapisce?”**, concorso nazionale di divulgazione interamente dedicato alle scienze chimiche, 28 maggio, Roma.
- **“Odi et amo: divulgazione e fake news nell'era dei social media”** e **“150 anni e non sentirli - La tavola periodica come non l'avete mai vista”**: interventi di Sara Tortorella ai **“Chemistry Days”** organizzati dal PLS dell'Università degli Studi di Palermo, 15-17 aprile, Palermo.
- **“150 D.M. - Da Mendeleev al 2019”**: intervento di Stefano Cinti all'evento **“Scienza in Contrada”**, curato dall'Associazione culturale Magnifica Contrada Santa Maria, 7 aprile, Fermo.
- **“Elementi, Economia, Europa”**: intervento di Alberto Zanelli dedicato ai 150 anni della Tavola Periodica assieme a Federchimica e alla Divisione di Didattica della SCI, 5 aprile, Como.
- **“Tavola Periodica: 150 anni, ma non li dimostra!”**: intervento di Elena Lenci alla giornata di divulgazione scientifica a cura dell'Area di ricerca CNR di Firenze, 21 marzo, Firenze.
- **“1000xChemistry”** premio nazionale in collaborazione con ChemViews.org, 20 marzo.
- **“Chimica & Noi”**, nasce la nuova rubrica de **“La Chimica e l'Industria”** a cura del GI Cultura, 25 febbraio.
- **Donne & Chimica: IUPAC Global Women's Breakfast**, 12 febbraio, Padova - Napoli - Reggio Calabria.

GI Cultura è attivo su Facebook (<https://www.facebook.com/SClCultura/>), Twitter e Instagram (@scicultura)



trasporne il valore materiale attraverso l'esercizio della filosofia per esaltarne il valore estetico e toccare nei sentimenti anche i profani.

Non si deve trascurare l'immagine neanche se si comunica nell'impresa o per l'impresa; qui però la strategia non è più legata ai *like* ma ai *budget*, al calendario e alle dinamiche aziendali. L'interlocutore ha poco tempo e tante cose per la testa e se vi concede quindici minuti il massimo dell'attenzione sarà nei primi cinque. Non è detto che sia un tecnico ma capisce bene il mercato, il vantaggio competitivo, i rischi di progetto, l'impiego di risorse umane o strumentali e il *pay back time*. Il chimico si deve preparare a seconda che voglia andare su mercati *business-to-business* o *business-to-consumers*, deve interagire con i rami aziendali che fanno il *pricing*, scegliere *make-or-buy*, predisporre le *check-list* e pensare al *worst-case-scenario*. Se poi il progetto viene approvato si entra nel *loup plan-do-check-change*. Insomma: vita dura anche in azienda - e soprattutto, quanto inglese - per il chimico che deve fare comunicazione!

Lo spettro di competenze relazionali si chiude poi con gli angeli finanziatori, quali che siano: Unione Europea e sue disarticolazioni varie, ministeri, enti o fondazioni. Qui ci si torna a nascondere dietro le carte che devono essere curate perché saranno l'immagine del progetto e torna buona la reputazione del *principal investigator* (un po' com'era per lo *youtuber*); qui si deve capire a fondo un bando e non un pubblico, lo stato dell'arte oltre che il mercato, ma il piano del rischio c'è ancora e si deve scrivere anche un piano di comunicazione e *public engagement*, riproponendo i primi argomenti di questo resoconto e richiudendo il cerchio di SCI*C, la prima scuola di comunicazione della chimica della SCI che, visto il successo, tornerà il prossimo anno, con nuove forme e nuovi contenuti.

Sì, perché SCI*C è piaciuta: alla domanda "Quanto ti ritieni soddisfatta/o da SCI*C2019?" 13 dei 25 partecipanti intervistati hanno dato il voto massimo e 11 quello subito inferiore (Fig. 3). Dal questionario è emerso anche quali sono gli argomenti che più si vorrebbero approfondire ma il direttivo del GI Cultura, prima di togliere la *suspense*, ascolterà i vertici SCI per muoversi in armonia con le divisioni, le sezioni e gli altri gruppi.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Pietro Greco, chimico giornalista scientifico e scrittore, direttore della rivista *Scienza&Società* e codirettore di *Scienzainrete*; Ruggero Rollini, chimico *youtuber* su chimica dell'ambiente e sostenibilità, tra l'altro con il *format La Scienza Sul Divano*, ora studente al master di comunicazione della scienza a Trieste; Giovanni Morelli, chimico computazionale presiede l'*Associazione SiamoSapiens* che racconta di chimica, filosofia, letteratura e musica; Chiara Franzini Cappelletti, chimico industriale e master in Management e Lean, fondatrice delle società di consulenza InnoChem Service; Diana Pozzoli, vicedirettore dell'Area Ricerca Scientifica e Trasferimento Tecnologico presso Fondazione Cariplo.
- [2] Sara Tortorella (coordinatrice), Elena Lenci (consigliere), Valeria Costantino (consigliere), Stefano Cinti (consigliere), Adriano Intiso (consigliere), Luciano D'Alessio (socio invitato), Valentina Domenici (socio invitato).
- [3] Royal Society of Chemistry, **Public attitude to chemistry**, accessed November 28^h, 2019.
- [4] <https://www.youtube.com/user/virtushade96>
- [5] <https://www.youtube.com/user/dariobressanini>
- [6] <https://www.youtube.com/user/physicswoman>
- [7] <https://www.youtube.com/user/1veritasium>
- [8] https://www.instagram.com/segugio_molecolare/?hl=it

A Recipe for Communication: SCI*C

SCI*C is the name of the school on chemistry communication promoted by the Interdivisional Group for the Dissemination of Chemistry Knowledge of the Italian Society of Chemistry that would investigate and transfer old and new tool for information, starting from the overview shown on November 24-25, 2019, in order to follow the evolution of communication techniques.

GIUSEPPE ALLEGRA

Giuseppe Allegra, uno degli scienziati che più hanno contribuito ad affermare la scuola macromolecolare e la cristallografia italiane nel mondo, è mancato a casa sua a Milano il 7 novembre scorso. Nato nel 1933 a Borgomanero in provincia di Novara in una famiglia a prevalenti interessi umanistici, fin dall'adolescenza rivela una grande propensione per la matematica e notevoli doti musicali. Ha studiato e suonato il pianoforte, anche per intrattenere gli amici, fino a tarda età. Influenzato dalle prospettive di sviluppo della Chimica si iscrive ad Ingegneria Chimica al Politecnico di Milano e si laurea nel 1958 nell'istituto di Giulio Natta. In un suo intervento recente, Allegra ricorda Natta così: "Ho avuto il privilegio di fare conoscenza del Professor Giulio Natta da studente del quarto anno di Ingegneria Chimica, al Politecnico di Milano. I suoi modi erano gentili e timidi; il Professore era molto disponibile con noi allievi. Era evidente che aveva piacere di raccontarci la sua vita scientifica e industriale ...". Anche di Allegra possiamo dire qualcosa di simile: era una persona di grande gentilezza, oltre ad avere eccezionali doti.



Allegra ad una conferenza in Giappone nel 2007

Alla fine della tesi diventa assistente e inizia a collaborare con Paolo Corradini, di soli due anni più anziano ma già ricercatore di grande esperienza. I frutti di questo sodalizio, nutrito da una stima che diventa un'amicizia che durerà tutta la vita, sono immediati: con lui pubblica infatti moltissimo e, nel giro di soli due anni, tre contributi cristallografici sul *Journal of the American Chemical Society*. Nel 1956, pochi mesi prima della morte del padre Giuliano, sindaco di Novara, Giuseppe conosce durante le vacanze Maria Carla Borroni, studentessa di lettere alla Cattolica di Milano, e nel 1960 i due si sposano. Avranno presto la figlia Chiara, il figlio Andrea a cui, nel 1964, si aggiunge Giulia. Dal 1961 Allegra pubblica una serie di lavori pionieristici sullo scattering diffuso da strutture con disordine a strati, tipico di sistemi catalitici quali il $TiCl_3$. Insieme a Corradini pubblica anche i primi studi di analisi conformazionale e di proprietà statistiche di polimeri, che lo mettono in contatto con Shneior Lifson dell'Istituto Weizmann. Quando a Natta nel dicembre del 1963 viene attribuito il Nobel per la Chimica, Allegra è ormai un esponente di rilievo del gruppo.

Nel 1964 Allegra ottiene la libera docenza e in quegli anni prendono corpo le collaborazioni con Lido Porri su catalizzatori e meccanismi della polimerizzazione di dieni, con Mario Farina in pionieristici lavori su complessi d'inclusione di polimeri in peridrotrifenilene, e con Attilio Immirzi, Ivano W. Bassi e Adolfo Zambelli. Nel 1965 Allegra pubblica anche il suo primo contributo sui metodi diretti per la risoluzione di strutture cristallografiche.

Nel dicembre 1968 intraprende un'esperienza fondante trasferendosi (in nave) con la famiglia a New York: sarà *visiting professor* per un anno al Polytechnic Institute of Brooklyn (ora Tandon School of Engineering at NYU), dove aveva insegnato Paul P. Ewald, dove Herman F. Mark aveva fondato il Polymer Research Institute e dove Corradini l'aveva preceduto. Qui nasce un'amicizia con Herbert Morawetz, che dell'istituto diventerà direttore nel 1971, che lo stimola ad approfondire il suo interesse per i lavori di Flory e le proprietà statistiche dei polimeri.

Nel 1970 vince la cattedra di Strutturistica Chimica a Trieste. Torna al Politecnico di Milano come ordinario di Chimica nel '73, portando con sé Ser-

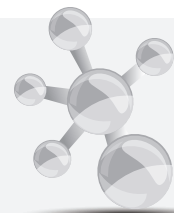


Fig. 1 - Giuseppe Allegra con parte del gruppo di ricerca nel 2012 al Politecnico di Milano

gio Brückner che sarà uno dei suoi collaboratori più significativi. Nel '74, quando Flory vince il premio Nobel per la Chimica "per i suoi risultati fondamentali, teorici e sperimentali, nella chimica fisica delle macromolecole", Allegra è certo tra gli studiosi che più stanno lavorando nello stesso campo. Nel '75 Allegra partecipa alla fondazione dell'AIM (Associazione Italiana di Scienza e Tecnologie delle Macromolecole) e ne diventa il primo presidente. Dal '75 all'81 sarà anche co-editor di *Acta Crystallografica*, la rivista dell'IUCr, mentre i suoi studi cristallografici sono, in quegli anni, principalmente sull'influenza delle distribuzioni di dimensioni dei cristalli sui profili di diffrazione, nonché sui metodi diretti. Nel '78 dirigerà la Scuola Internazionale di Erice su "Direct Methods in Crystallography" e presiederà l'AIC (Associazione Italiana di Cristallografia) dal '79 al 1981. Va anche riconosciuto ad Allegra l'incoraggiamento allo sviluppo di software da parte di Immirzi e Brückner, che hanno permesso di risolvere problemi prima intrattabili di strutturistica dei polimeri. Le sue migliori energie sono tuttavia indirizzate sempre più alla fisica delle macromolecole e contribuisce dal '74 al '78, con Giorgio Ronca, in modo essenziale alla teoria dell'elasticità della gomma. Mentre Ronca, che Allegra stimava immensamente, si trasferisce all'IBM di San Josè in California per lavorare con Flory, Allegra prosegue i suoi studi di conformazioni e dinamica di macromolecole in soluzione e nel fuso, con Brückn-

er e Fabio Ganazzoli. Nell'80 Allegra sarà per un periodo *visiting scientist* da Flory, mentre l'anno dopo visiterà alcuni mesi Jaan Noolandi allo Xerox Laboratory a Toronto. Nell'85, per la European Science Foundation, Allegra organizza il workshop "Polymer Conformations and Dynamics" a cui partecipano anche Pierre-Gilles de Gennes (Nobel per la Fisica nel '91), Samuel F. Edwards e Walter H. Stockmayer.

Successivamente Allegra è stato membro del Consiglio Scientifico della sorgente ISIS di Oxford nel '87, del consiglio scientifico dell'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) di Grenoble nel 1988, direttore del Consorzio Interuniversitario di Scienza della Macromolecole (CISM) dal 1993 al '98 e, quando questo è confluito nel Consorzio Interuniversitario Nazionale per la Scienza e Tecnologia dei Materiali (INSTM), è stato nel consiglio scientifico di questo fino al 2002. Dal '94 è sta-

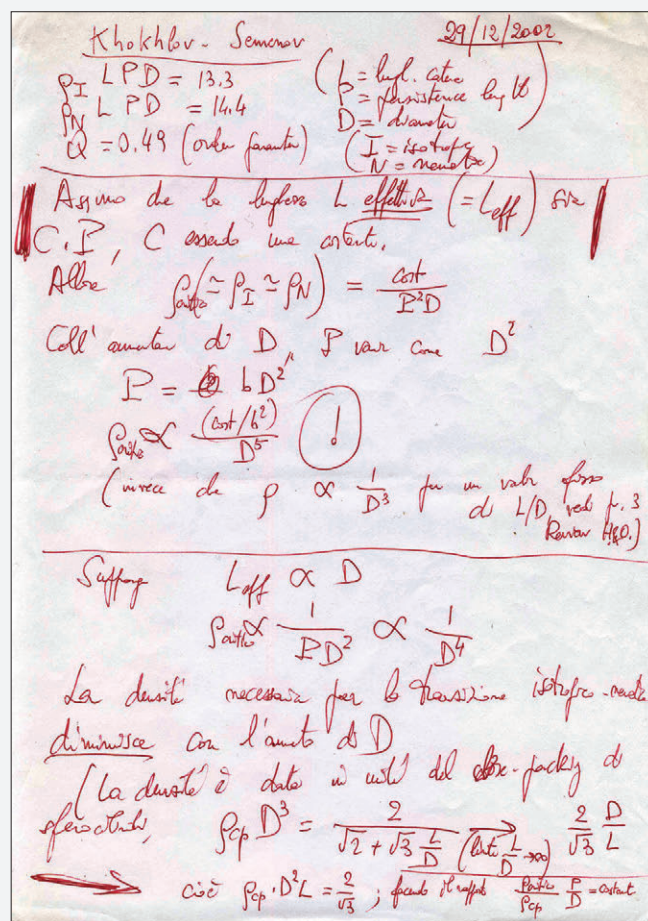


Fig. 2 - Tipico foglio di lavoro di Giuseppe Allegra (del 2002) relativo a mesofasi di polimeri flessibili

to nell'editorial board del *Polymer Journal*, rivista della Società di Scienza dei Polimeri giapponese e, dal '96 co-editor di *Computational and Theoretical Polymer Science*. La ricerca ha tuttavia continuato ad appassionarlo, muovendolo in direzioni nuove o portandolo a rivisitare studi precedenti. Così, a studi strutturali, conformazionali e di dinamica di polimeri, si affiancano studi dell'interazione di macromolecole con superfici e studi di cristallizzazione di polimeri.

La fine degli anni Ottanta e gli anni Novanta sono difficili per Giuseppe perché nel 1985 la moglie Carla si ammala e si spegne nel 1993. Con i figli ormai grandi Allegra subisce il dolore della vedovanza. Il secondo matrimonio con Enrica Guli nel 2001 gli darà molta serenità.

Viene rivisitata con chi scrive la teoria dei "bundles", secondo cui alcuni aspetti della cristallizzazione possono essere trattati con criteri termodinamici, ed evidenziato il ruolo dell'entropia in alcuni fenomeni di formazione di mesofasi. Con Guido Raos vengono studiati problemi di aggregazione, di interazione con superfici e di rinforzo meccanico in nanocompositi elastomerici. Va ricordato che Allegra è stato membro anche del Subcommittee for Polymer Terminology (SPT) della IUPAC dal '78 al '90, e ancora dal 2002. Infine dal 2003 viene eletto membro dell'Accademia dei Lincei, ai cui lavori partecipa attivamente. Ha pubblicato quasi 230 lavori su riviste con revisori.

Allegra è stato uno scienziato eclettico, certo un chimico ma anche un fisico statistico, senza per-

dere alcuni tratti dell'ingegnere. Curioso, libero ed in qualche modo audace. Le sue doti e la sua cultura chimico-fisica ma anche matematica, la sua capacità di visualizzazione geometrica, la sua intelligenza e la sua profonda disciplina gli davano una grande fiducia nei suoi mezzi e la capacità di affrontare problemi, anche molto diversi tra loro, in grande autonomia. Difficilmente faceva ricerche bibliografiche complete nel momento in cui iniziava ad interessarsi di un problema nuovo. Partiva da uno o due lavori che lo interessavano e sviluppava le sue idee, in forma essenzialmente matematica o geometrica, fiducioso che il suo sforzo avrebbe portato a risultati rilevanti. Era uno studioso che viveva su carta e penna (spessissimo un BIC rossa, o nera - più raramente blu o verde) con cui, appunto, riempiva molti fogli da stampante, una pagina dietro l'altra. Certo Allegra ha fatto anche un uso estensivo di computer, ma normalmente i calcoli numerici fornivano più delle verifiche necessarie, piuttosto che i risultati essenziali, ottenuti preliminarmente per via analitica. Questa libertà e questa autonomia è stata anche largamente goduta da tutti noi collaboratori di Giuseppe Allegra, secondo le nostre potenzialità e i nostri interessi. Il suo incoraggiamento era continuo e così la sua curiosità, ma le sue sollecitazioni si realizzavano essenzialmente con l'esempio della sua dedizione entusiasta, senza diventare mai smodate, perché appunto era una persona estremamente gentile ed attenta.

Stefano Valdo Meille

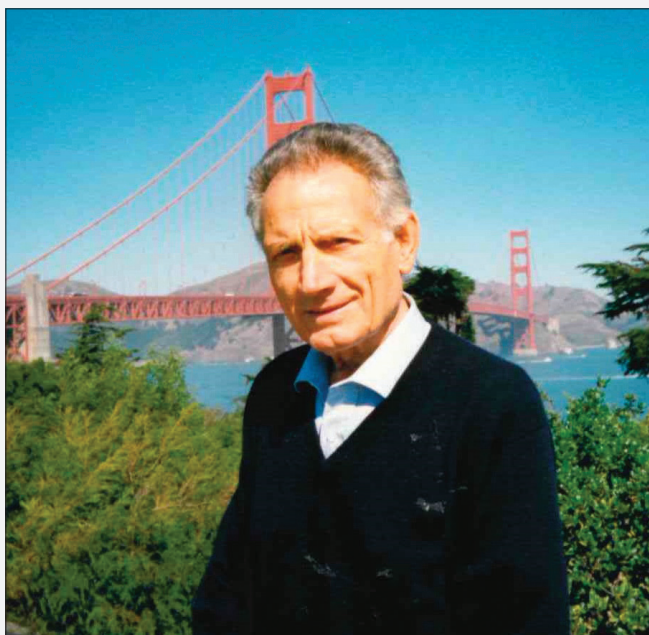
LIDO PORRI

Lo scorso 13 novembre è purtroppo venuto a mancare il Prof. Lido Porri, professore emerito presso il Politecnico di Milano, e con lui se ne è andato uno degli ultimissimi componenti di quel formidabile gruppo di ricerca che, sotto la guida del Prof. Giulio Natta, tanto prestigio e riconoscimenti ha portato alla Chimica Italiana, ed al Politecnico di Milano in particolare, nel campo della polimerizzazione stereospecifica, fino al conseguimento

del Premio Nobel per La Chimica nel 1963.

In Fig. 1 è riportata una foto storica in cui il Prof. Porri brinda con il Prof. Natta in occasione dei primi festeggiamenti per il conseguimento del Premio Nobel (sulla destra).

Il Prof. Lido Porri era nato a San Giovanni Valdarno, in provincia di Arezzo, il 30 giugno 1923; ha compiuto gli studi universitari presso l'Università di Firenze, dove si è laureato in Chimica con lode



Porri in occasione di un congresso ACS a San Francisco nel 1999

il 30 luglio 1946, discutendo una tesi in Chimica Organica. Appena laureato venne assunto dalla Società Montecatini all'Istituto di Ricerche "Guido Donegani", dove iniziò a svolgere ricerche sulla sintesi di intermedi e sullo sviluppo di processi. Nell'agosto del 1954, dietro interessamento del Prof. Giulio Natta e del Prof. Piero Pino, iniziò a lavorare, come dipendente Montecatini, all'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano, occupandosi di polimerizzazione stereospecifica, in particolare della polimerizzazione di diolefine coniugate. Conseguita la libera docenza in Chimica Macromolecolare nel 1962, lasciò successivamente la Montecatini per dedicarsi interamente alla ricerca al Politecnico, dapprima come assistente volontario e quindi come assistente di ruolo. Dal 1964 al 1968 ricoprì il ruolo di professore incaricato di Chimica Industriale all'Università di Parma; successivamente, avendo vinto il concorso nell'anno 1967, venne chiamato a coprire la cattedra di Chimica Macromolecolare dell'Università di Pisa, dove tenne anche il corso di Chimica Organica Industriale e, dal 1968 al 1973, la Direzione dell'Istituto di Chimica Organica Industriale. Dopo sei anni passati all'Università di Pisa, nel novembre 1973 ritornò al Politecnico di Milano come professore di Chimica Industriale II; dal 1977 al 1985 ricoprì il ruolo di Direttore dell'I-

stituto di Chimica delle Macromolecole (ICM) del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Milano, di cui chi sta scrivendo queste pagine è ricercatore dal maggio 1984.

Il Prof. Porri ha fatto parte dell'Editorial Board di *Die Makromolekulare Chemie* (1976-1992) e di *Progress in Polymer Science* (1989-1998). Ha passato un periodo di studio all'Università di Parigi-Nord (1980). È stato invitato dall'Accademia di Scienze Cinese a tenere seminari e lezioni in Istituti di Ricerca dell'Accademia stessa ed in Università cinesi (maggio-giugno 1981). Negli anni dal 1988 al 1992 ha tenuto lezioni sulla polimerizzazione stereospecifica in *short courses* organizzati dall'American Chemical Society all'Università di Akron. È stato invitato a tenere *lectures* in numerosi Convegni Internazionali di Chimica Macromolecolare, in *meetings* dell'American Chemical Society e della European Polymer Federation ed alle Gordon Conferences. È autore di circa 200 pubblicazioni scientifiche e di circa 60 brevetti. Nel 2001 ha ricevuto dall'Accademia Nazionale dei Lincei il premio "Antonio Feltrinelli", uno dei più prestigiosi premi italiani, per la fisica, chimica e applicazioni.



Fig. 1 - Festeggiamenti per il conseguimento del Premio Nobel a Giulio Natta

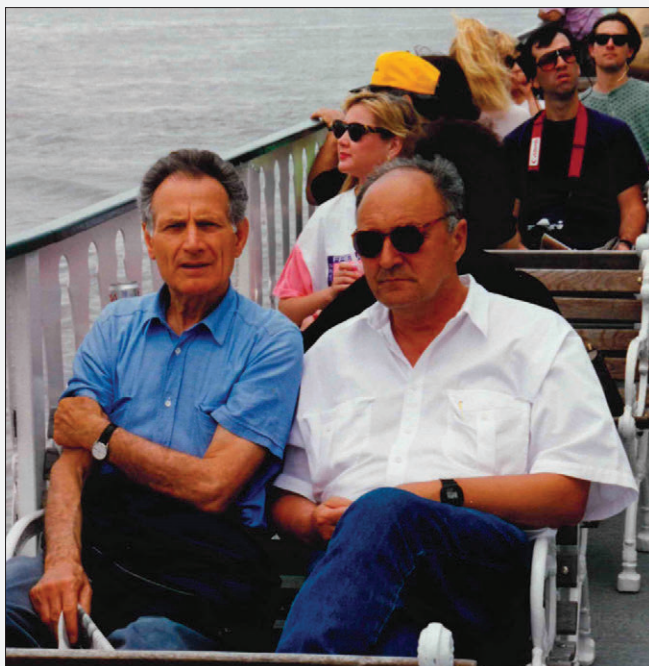


Fig. 2 - Il Prof. Porri in compagnia del Prof. Zambelli

Come sopra ricordato, appena giunto al Politecnico nell'agosto del 1954, il Prof. Natta lo incaricò di studiare la polimerizzazione delle diolefine coniugate con i catalizzatori metallorganici scoperti da Ziegler nel 1953, e la polimerizzazione stereospecifica, dei dieni in particolare, insieme alla sintesi di complessi metallorganici aventi attività catalitica, hanno sempre rappresentato nel tempo il suo principale campo di interesse.

In breve tempo sintetizzò dal butadiene, utilizzando sistemi catalitici a base di diversi metalli di transizione, tutti i quattro polimeri stereoregolari prevedibili per questo monomero: 1,4-*trans* (dicembre '54); 1,2 sindiotattico (aprile '55); 1,2 isotattico (ottobre '55); 1,4-*cis* (aprile '56). Polimeri stereoregolari furono ottenuti anche da altri monomeri diolefinici, quali isoprene e 1,3-pentadiene. La sintesi di questi polimeri altamente stereoregolari è riconosciuta internazionalmente come uno dei risultati più interessanti di tutta la polimerizzazione stereospecifica e ha anche fornito un notevole contributo allo sviluppo della polimerizzazione degli 1-alceni. Notevole è stato anche il suo contributo nel campo della sintesi organometallica, in particolare per quanto concerne le sintesi di i) complessi allilici di nichel, cobalto, rutenio e rodio; ii) complessi di rodio con dieni; iii) complessi di nichel, rutenio

ed iridio con cicloolefine e iv) complessi di iridio con areni. La sintesi di un così vasto numero di polimeri altamente stereoregolari e di complessi metallorganici a struttura ben definita ed aventi attività catalitica, abbinata allo studio delle relazioni esistenti tra struttura polimerica e struttura catalitica, hanno portato alla formulazione del ben noto meccanismo di polimerizzazione dei dieni coniugati. Tale meccanismo è ancor oggi estremamente valido ed attuale, tanto che gli schemi meccanicistici a suo tempo proposti si possono ritrovare tal quali nei lavori più recenti sulla polimerizzazione dei dieni coniugati, e rappresentano un punto di partenza per il design di nuovi sistemi catalitici aventi elevate regio- e stereoselettività. Per quanto sopra riportato il Prof. Porri può essere considerato a ragion veduta il padre delle diolefine coniugate e dei relativi polimeri: alcuni dei polimeri sintetizzati (e.g., polibutadiene 1,4-*cis*; polibutadiene 1,2 sindiotattico; poliisoprene 1,4-*cis*) sono oggi utilizzati in campo elastomerico e prodotti industrialmente.

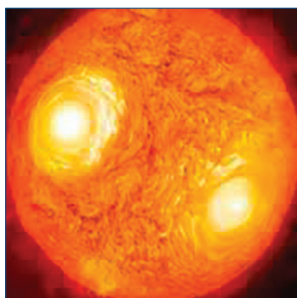
Per quanto mi riguarda, posso solo dire che sarò sempre grato a Porri per avermi portato tanti anni fa all'Istituto di Chimica delle Macromolecole, per avermi iniziato all'attività di ricerca nel campo della polimerizzazione stereospecifica ed avermi insegnato a svolgere questo lavoro ed a portarlo avanti sempre nel tempo con immutato entusiasmo. Numerosi sono i bei ricordi che ho di Porri e che mi accompagneranno per gli anni a venire. Ricordo con piacere le lunghe chiacchierate/discussioni, di lavoro e non, nel suo studio e nel suo laboratorio del Politecnico, già ufficio e laboratorio del Natta, che però purtroppo oggi non esistono più; i numerosi viaggi effettuati insieme partecipando a vari congressi internazionali (in occasione di uno di questi, New Orleans 1993, Fig. 2, il Prof. Porri è in compagnia del Prof. Zambelli, un altro "grande" della polimerizzazione stereospecifica italiana, che mi fa piacere ricordare in questa occasione); ed infine i pranzi organizzati negli ultimi anni, sempre il 30 giugno, insieme ai suoi primi collaboratori Maria Carla Gallazzi ed Antonino Giarrusso, per festeggiare il suo compleanno.

Arrivederci Prof. e grazie ancora di tutto
Giovanni Ricci



RICCARDO POLINI
DIPARTIMENTO DI SCIENZE E TECNOLOGIE CHIMICHE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA "TOR VERGATA"
polini@uniroma2.it

IL TUNGSTENO (dalle stelle al WC, e non è uno scherzo!) Parte 1

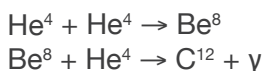


Era proprio idrogeno, dunque: lo stesso che brucia nel sole e nelle stelle, e dalla cui condensazione si formano in eterno silenzio gli universi.
Primo Levi (1973)

...sono in corso esperimenti per produrre trafilati di carburo di tungsteno mediante un processo di sinterizzazione aggiungendo piccole quantità di metalli (ferro, nickel, cobalto)...
K. Schroeter (1922)

La nascita del tungsteno nelle stelle

Durante la loro vita le stelle "bruciano" (mediante fusione) dapprima idrogeno. A mano a mano che l'idrogeno si consuma, si va formando un nucleo di elio, e la stella si trasforma in una gigante rossa, ovvero una stella gigante di massa piccola o intermedia (circa 0,3-8 volte la massa del Sole) al cui interno avviene la sintesi di elementi più pesanti per fusione di nuclei di elio:



Il C¹² può catturare un'altra particella α per dare O¹⁶, continuando così la sintesi degli elementi. La "combustione" dell'elio porta alla formazione di C¹², O¹⁶, Ne²⁰, e minime quantità di Mg²⁴ [1].

Ora, in base alla massa della stella, abbiamo due possibili scenari "evolutivi" per le giganti rosse.

Le stelle più leggere evolvono emettendo *vento stellare* dalla propria atmosfera, formando una nebulosa planetaria; He, C e O vengono così sparsi e ridistribuiti nello spazio interstellare per essere incorporati in altre stelle.

Nel caso delle stelle più pesanti, le reazioni di fusione possono continuare fino alla formazione di ferro (Fe). Il ferro è *speciale* in quanto il suo nucleo ha la massima energia di legame per nucleone (8,8 MeV/nucleone) (Fig. 1).

Di conseguenza, la formazione per fusione di nuclei più pesanti risulta energeticamente sfavorita. La vita di queste stelle termina in modo spettacolare, con l'esplosione di una supernova.

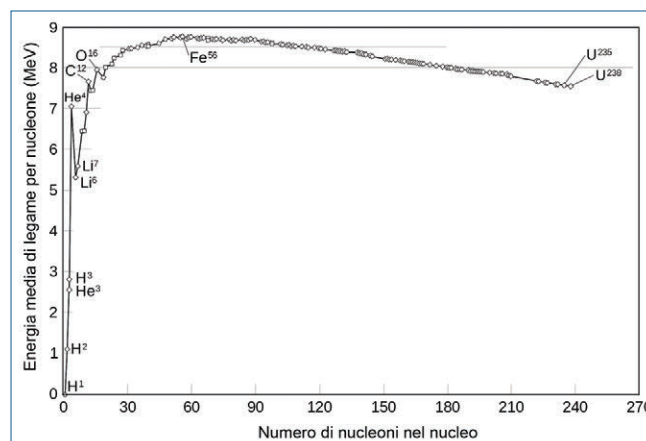
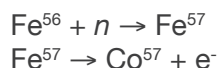


Fig. 1 - Energia di legame per nucleone (neutroni e protoni) per i vari elementi

Se i processi di fusione si fermano al ferro, come si sono formati gli elementi più pesanti? La risposta è oggi nota: per aggiunta di neutroni ai nuclei pre-esistenti.

I neutroni possono essere aggiunti *uno alla volta* (*S-process*, dove S sta per *slow*, lento), o *più di uno alla volta* (*R-process*, dove R sta per *rapid*, veloce), prima del decadimento beta con cui un neutrone si trasforma in protone ed elettrone (e un antineutrino, come dimostrò Enrico Fermi).

L'aggiunta di un neutrone (*S-process*) produce un isotopo più pesante di un particolare elemento. Però, se viene emesso un elettrone (mediante decadimento beta), il nucleo compie un passo in avanti nel sistema periodico:



Se si ha invece l'aggiunta rapida di più neutroni al nucleo già esistente, si ha la formazione di un isotopo molto pesante e, a mano a mano che il decadimento beta procede, il nucleo diventa quello di un atomo con numero atomico via via crescente: è questo il processo più importante per la sintesi dei nuclei degli elementi con $Z > 26$. Per aggiungere neutroni ai nuclei occorre che si realizzino delle condizioni piuttosto estreme, quali quelle dell'esplosione delle supernove, dove - oltre a temperature di 100 miliardi di gradi Celsius - abbiamo flussi di neutroni molto elevati.

A seguito dell'esplosione delle supernove, si sono formati, e sparsi per l'Universo, tutti gli elementi più pesanti del ferro (Fig. 2).

Circa 4,6 miliardi di anni fa, il nostro sistema solare iniziò a formarsi da una nube interstellare che, oltre a H e He, conteneva "cenere" proveniente da una o più esplosioni di supernova e, quindi, anche il tungsteno ($Z = 74$).

La scoperta del tungsteno

Sappiamo che il tungsteno ha simbolo chimico W e che ha anche nome "wolframio".

Il nome wolframio deriva dal minerale *wolframite*. Nel XVI secolo i minatori delle miniere di stagno della Sassonia (Germania) descrissero un minerale che accompagnava spesso la cassiterite (SnO_2). La presenza di questo minerale non era vista di buon'occhio in quanto diminuiva la resa di estrazione dello stagno metallico. Sullo stagno fuso si formava infatti una schiuma, che inglobava il metallo rendendone difficile il recupero. I minatori diedero a quel fastidioso minerale il soprannome "wolfram", dalle parole tedesche *wolf* (lupo) e *rahm* (bava): la schiuma che si formava e tratteneva lo stagno fuso era come la bava di un lupo quando divora le pecore!

Il nome tungsteno deriva invece dal tungstato di calcio (CaWO_4), minerale che chiamiamo *scheelite*, per i motivi che andiamo ad illustrare. Nel 1750, questo minerale, dalla densità insolitamente elevata, fu scoperto in una miniera di ferro in Svezia. Proprio a causa della sua densità (pari a circa 6 g/cm^3), il minerale fu chiamato *tungsten* dall'unione di due parole svedesi: *tung* (pesante) e *sten* (pietra). Nel 1781, il chimico svedese Carl Wilhelm Scheele (Fig. 3) riportò i risultati delle sue prove effettuate su questo minerale. Nel saggio intitolato "Sui Costituenti del *Lapis Ponderosus* o *Tungsten*", egli mostrò che il minerale conteneva calce (CaO) e un acido all'epoca sconosciuto, a cui diede il nome di *acido tungstico*.

Un paio d'anni dopo, nel 1783, Juan José de D'Elhuyar e suo fratello Fausto analizzarono un campione di wolfram (cioè di wolframite) proveniente da una miniera di Zinnwald, in Sassonia.

I due fratelli spagnoli trovarono che la composizione era $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{WO}_4$, cioè si trattava di un sale di ferro e manganese dello stesso acido che C.W. Scheele aveva ottenuto dal *tung sten*.

I due fratelli seguirono il consiglio del Prof. Bergman dell'Università di Uppsala di isolare il metallo contenuto nell'acido tungstico mediante riduzione con carbone. Isolarono così per primi il tungsteno metallico. Per questa ragione, i fratelli D'Elhuyar sono ricordati come gli scopritori di questo elemento.



Fig. 2 - La Nebulosa del Granchio, resto di supernova visibile nella costellazione del Toro (fonte: NASA)

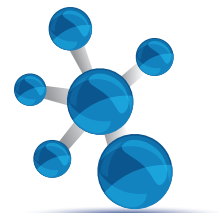


Fig. 3 - Carl W. Scheele

Alla fine del XVIII secolo la nomenclatura chimica era ancora incerta.

Nel 1787 Lavoisier aveva scelto il nome francese *tungsténe*, seguendo solo in parte la proposta dello stesso Scheele che, nel 1784, aveva dato all'elemento il nome *tungsten regulus*. Lavoisier però non accettava il termine *regulus* per i metalli; da qui la sua scelta. Alcuni chiamavano il metallo wolframio perché era stato isolato dalla wolframite. Altri proposero, come riconoscimento a C.W. Scheele, il nome latino *scheelium* per l'elemento e *scheelite* per il minerale "*tungsten*" studiato dal chimico svedese.

Alcuni dizionari tedeschi riportavano il nome wolframio, altri consideravano sinonimi i termini tungsteno, wolframio e scheelium!

Quando, verso il 1814, Berzelius introdusse i simboli degli elementi chimici usando una o due lettere al posto del simbolismo degli alchimisti, nonostante la sua predilezione per i nomi latini (*Natrium* per sodio, *Kalium* per potassio, ecc.), egli decise che *scheelium* mal si addiceva ad un'origine svedese e che il nome immortale del suo connazionale C.W. Scheele non aveva bisogno di questo ulteriore aiuto. Propose dunque il simbolo W, e optò per il nome *Wolframium*, che fu così adottato dalle comunità dei chimici tedeschi e svedesi. Il nome tungsteno veniva invece usato dai francesi, con il simbolo "Tu", e dagli inglesi. Pertanto, possiamo dire che tungsteno è il nome scelto da Scheele (*tungsten regulus*), preso "con modifiche" da Lavoisier (*tungsténe*) e poi tradotto in inglese (*tungstein*); wolframio è il nome "tedesco", tant'è che l'azienda austriaca che tutt'oggi lavora il minerale di tungsteno, ottenendo il metallo e altri derivati, ha nome Wolfram Bergbau & Hütten AG [3]. Oggi siamo tutti d'accordo sul simbolo W, originariamente usato da Berzelius, e nel 1961 la IUPAC ha dichiarato ammissibili entrambi i nomi.

L'ingresso del tungsteno nella produzione industriale

Le vicende storiche che qui andiamo narrando si svolgono, non a caso, in piena rivoluzione industriale. In quegli anni si assistette, in Europa e negli Stati Uniti, alla transizione verso nuovi processi manifatturieri. Dai metodi di produzione manuale si passò alle macchine sfruttando la potenza del vapore, a nuove produzioni chimiche e alla produzione dell'acciaio; si assistette, in sostanza, alla nascita del moderno sistema capitalista-industrializzato. Gli eventi riportati di seguito sono dunque la conseguenza, potremmo dire "naturale", di questo processo storico.

Nel 1847 l'ingegnere Robert Oxland brevettò una procedura schematizzabile in tre fasi: i) preparazione del tungstato di sodio, ii) formazione dell'acido tungstico, e iii) riduzione a metallo con olio, catrame o carbone. Tale brevetto rappresentò un passo importante nella chimica del tungsteno in quanto aprì di fatto la strada alla produzione su vasta scala di questo metallo.

Nel 1858 furono brevettati gli acciai autotemperanti contenenti tungsteno tra gli elementi di lega [4].

I cosiddetti *acciai rapidi* furono presentati per la prima volta all'esposizione universale di Parigi del 1900. Sono acciai nella cui formulazione si impiega tungsteno fino al 20% per conferire un'alta durezza e resistenza fino a temperature di 500 °C. Questi acciai sono tuttora impiegati per la fabbricazione di utensili. Le prime lampadine a filamento di tungsteno furono brevettate nel 1904 e sostituirono rapidamente le meno efficienti lampade con filamento di carbonio. Nel 1909 William D. Coolidge brevettò un procedimento che permetteva di rendere duttile il tungsteno a temperatura ambiente. Ciò consentiva di trafilare il tungsteno con maggiore facilità per produrre filamenti. A quel tempo, il diamante era l'unico materiale sufficientemente duro, resistente e a basso attrito, per la trafilatura del tungsteno.

La nascita del carburo di tungsteno

Negli stessi anni che vedevano le prime importanti applicazioni del tungsteno, il francese Henri Moissan (1852-1907) isolava il fluoro e inventava il forno elettrico ad arco. Per questi risultati vinse nel 1906 il Premio Nobel per la Chimica (sottraendolo a Mendeleev).

leev!) [5]. Ma è importante ricordare qui Moissan per alcuni suoi studi “minori”, per i quali avrebbe forse meritato un altro Premio Nobel. Purtroppo morì pochi mesi dopo la consegna del Nobel, il 20 febbraio del 1907, per le complicazioni di un’appendicite.

Il forno ad arco da egli sviluppato era potenzialmente in grado di arrivare a temperature molto elevate, fino ad oltre 3000 °C! Nel 1896 Moissan mise a reagire nel suo forno elettrico (50 V; 900 A) 800 g di acido tungstico (H_2WO_4) e 80 g di carbone di legna ottenendo un metallo fuso che all’analisi dava 99,87 % di W. In presenza di un eccesso di carbonio, o per fusione prolungata a contatto con il crogiuolo di grafite, si formava un composto sino ad allora sconosciuto, di formula W_2C (anzi, da buon francese lo chiamò CTu_2 ...), le cui analisi davano un contenuto di carbonio tra 3,05 e 3,22%. Moissan focalizzò la sua attenzione su questo nuovo composto, di cui studiò le proprietà. Durissimo (era in grado di rigare il corindone), di colore grigio, con densità elevata. Nel 1898, P. Williams del Laboratorio di Alte Temperature diretto da H. Moissan, sintetizzò un nuovo carburo di tungsteno facendo reagire ad altissima temperatura e per un’ora una miscela contenente 120 g di acido tungstico, 20 g di coke di petrolio e 150 g di ferro. I prodotti ottenuti furono trattati chimicamente e si isolò un nuovo carburo di tungsteno, che all’analisi diede un tenore di carbonio compreso tra 5,87 e 6,20%, e la cui formula era dunque WC ($C_{teorico} = 6,13\%$). I risultati furono ufficialmente presentati da Moissan all’Accademia delle Scienze [6]. Il forno elettrico permise a H. Moissan di scoprire e studiare circa 50 composti tra carburi, boruri e siliciuri.

L’ottimismo dei primi anni del Novecento, derivante dagli incredibili progressi della scienza e della tecnica, andò ben presto a cozzare contro la catastrofe della I Guerra Mondiale. Come scriverà lo storico Eric J. Hobsbawm, “prima del 1914 le sole quantità misurate in milioni, a parte quelle dell’astronomia, erano le popolazioni dei vari paesi e i dati sulla produzione, del commercio e della finanza; dal 1914 ci siamo abituati a misurare

con questo ordine di grandezza il numero delle vittime” [7]. Terminata la strage, il Trattato di Versailles impose una pace punitiva alla Germania, che aveva come unico scopo quello di indebolire permanentemente lo stato tedesco.

La Germania perse le colonie, tra cui l’Africa Tedesca del Sud Ovest (l’attuale Namibia), e fu soggetta a restrizioni sulle importazioni; pertanto, ebbe problemi di approvvigionamento di diamanti, soprattutto diamanti per uso industriale. Tra gli usi industriali, abbiamo già detto delle trafilature per il tungsteno.

Grazie alla scoperta di Moissan, i tedeschi producevano, al posto di quelle in diamante, trafilature in carburo di tungsteno sinterizzato [8] che però risultavano assai fragili, e quindi richiedevano una sostituzione frequente.

Il carburo di tungsteno cementato (WC-Co)

Dopo la guerra, il Dott. Schroeter della Osram di Berlino studiò la sinterizzazione del carburo di tungsteno in miscela con vari metalli di transizione. Schroeter trovò (e brevettò, nel 1923) che mescolando polvere di monocarburo di tungsteno (WC) con cobalto metallico si otteneva, dopo sinterizzazione, un materiale dalle proprietà eccezionali: assenza di porosità residua, resistenza all’usura, elevata durezza e tenacità (ovvero capacità di assorbire energia, ad esempio a seguito di un urto, senza andare incontro a rottura) [9]. Il materiale che ottenne (indicato anche con WC-Co) rappresentava il primo carburo cementato e fu chiamato *hartmetall*, ovvero “metallo duro” in virtù delle sue proprietà e del suo aspetto metallico. Era a tutti gli effetti un composito metallo-ceramica in cui la durezza e la resistenza del carburo si abbinavano alla plasticità e tenacità del metallo.

In Fig. 4 è riportata la micrografia al microscopio elettronico a scansione della microstruttura di un carburo di tungsteno cementato contenente 6% in peso di cobalto (fase scura in Fig. 4), e con granulometria media del WC (fase chiara) pari a 1 μm .

Possiamo considerare tale materiale composito come costituito da una matrice di cobalto [10] in

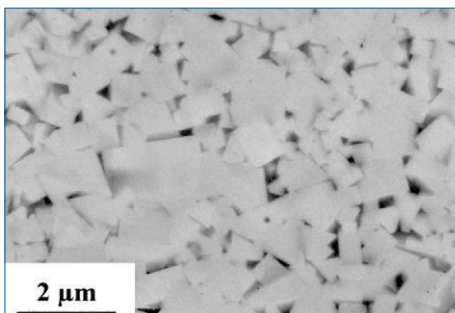


Fig. 4 - Microstruttura di WC-6%Co con grano fine (1 μm); il carburo di tungsteno è la fase più chiara

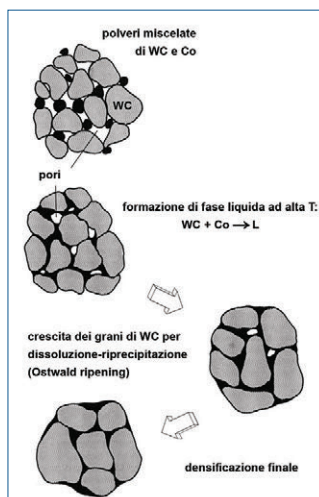


Fig. 5 - Schema del processo di sinterizzazione del WC-Co con formazione di fase liquida (L)

cui sono dispersi i grani di carburo di tungsteno. Il processo di sinterizzazione messo a punto da Schroeter avviene mediante formazione di una fase liquida contenente W, Co e C, per reazione eutettica tra WC e Co solidi.

La Fig. 5 illustra schematicamente le fasi che avvengono durante il trattamento termico di sinterizzazione, tipicamente condotto a 1450 °C, in atmosfera controllata. Tale processo

rappresenta, nella sua essenza, il metodo ancora oggi impiegato per la produzione del “metallo duro” e ha segnato l’inizio di una nuova industria che successivamente si è sviluppata in tutto il mondo. Benché l’obiettivo di Schroeter e dei suoi collaboratori alla Osram fosse quello di trovare un sostituto del diamante per realizzare le trafilate necessarie alla produzione dei filamenti di tungsteno, fu però ben presto compreso che, oltre ad aver raggiunto questo obiettivo, i ricercatori della Osram avevano inventato - andando oltre gli scopi iniziali - un materiale che avrebbe da lì a poco rivoluzionato, in virtù

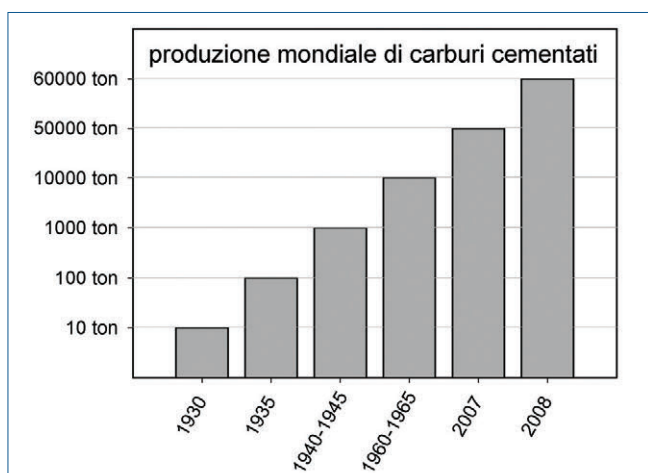


Fig. 6 - Evoluzione temporale della produzione mondiale di carburi cementati

delle sue proprietà uniche, ampi settori delle industrie manifatturiera, estrattiva e delle costruzioni. La Fig. 6 illustra meglio di qualsiasi parola la rapida e costante crescita della produzione mondiale del “metallo duro”.

Il carburo di tungsteno cementato (WC-Co) è un limpido esempio di come un’attività di ricerca e sviluppo, finalizzata a trovare una soluzione ad un problema specifico, possa inaspettatamente portare a risultati ben più rilevanti e importanti e che esulano dal proposito originale.

In un successivo articolo analizzeremo più in dettaglio gli aspetti geopolitici e l’importanza strategica di questo elemento e scopriremo come il tungsteno sia tra gli elementi più riciclati. Infine, vedremo come il suo composto più importante per rilevanza economica e volumi di utilizzo (il WC) possa essere prodotto direttamente dal minerale, con un processo che promette risparmi energetici e ambientali rispetto all’attuale via idrometallurgica.

BIBLIOGRAFIA

- [1] E. Margaret Burbidge, G.R. Burbidge *et al.*, *Reviews of Modern Physics*, 1957, **29**, 547.
- [2] W.B. Jensen, *J. Chem. Educ.*, 2008, **85**, 488.
- [3] <http://www.wolfram.at/en/>
- [4] Sono autotemperanti quegli acciai che assumono una struttura di tempra, ossia martensitica, per semplice raffreddamento all’aria; un esempio di composizione chimica di tali acciai è (oltre a Fe): C = 0,3÷0,5%, Si = 1÷2%, Ni = 3÷4%, Cr = 0,5÷1%, W = 0,5÷1%.
- [5] <https://cen.acs.org/articles/84/i47/1906-Chemistry-Nobelists-Henri-Moissan.html> (ultimo accesso gennaio 2020).
- [6] H. Pastor, *La Revue de Métallurgie*, Dec. 1997, 1537.
- [7] E.J. Hobsbawm, *L’Età degli imperi. 1875-1914*, Editori Laterza (Roma-Bari), 2005.
- [8] La sinterizzazione è il processo termico di densificazione e formatura di un materiale polverulento, a temperature inferiori a quella di fusione.
- [9] Possiamo considerare la tenacità come l’opposto della fragilità.
- [10] Più correttamente, la fase metallica è costituita da una soluzione solida di C e W in Co.



A CURA DI SILVIA CAUTERUCCIO E MONICA CIVERA
DIPARTIMENTO DI CHIMICA
UNIVERSITÀ DI MILANO
silvia.cauteruccio@unimi.it
monica.civera@unimi.it

Nanosistemi a base di oro in ambito biomedico

Quando un metallo nobile assume dimensioni nella scala dei nanometri (1-100 nm) presenta proprietà fisiche e chimiche uniche e completamente diverse da quelle mostrate dal metallo tal quale (*bulk*). I nanosistemi a base di oro (AuNS), ad esempio, stanno suscitando sempre più interesse soprattutto in ambito biomedico, per applicazioni nell'*imaging* diagnostico, come sistemi di *drug delivery* oppure in terapia antitumorale. Le loro proprietà ottiche ed elettriche possono essere modulate variandone la dimensione, la forma, l'area superficiale, lo stato di aggregazione o la chimica di superficie, quest'ultima particolarmente importante in quanto legata alla composizione chimica, alla presenza di siti reattivi e alla solubilità dei nanosistemi stessi. La *review* di Jiang [X. Jiang, *Chem. Sci.*, 2020, DOI: [10.1039/c9sc06497d](https://doi.org/10.1039/c9sc06497d)] sottolinea come la comprensione dei principi molecolari che governano la chimica di superficie rappresenti un obiettivo molto importante al fine di migliorare e/o conferire nuove proprietà biologiche ai AuNS. D'altra parte, la purezza e la stabilità a lungo termine dei AuNS e dei nanosistemi in generale sono dei requisiti essenziali in ambito biomedico. Per questo motivo nel campo delle nanotecnologie si stanno sviluppando diverse metodologie basate su fenomeni fisici piuttosto che su metodologie di sintesi chimica, in quanto i primi consentono una produzione su larga scala di AuNS con elevata purezza e senza la necessità di purificare le nanoparticelle da sali metallici, generalmente utilizzati nelle sintesi chimiche. La tecnica di ablazione laser in soluzione (*Pulsed Laser Ablation in Liquid, PLAL*) è tra i metodi più promettenti, in termini di purezza, costi e tempi ed utilizza impulsi laser su un target del materiale da rimuovere immerso in un liquido puro o in soluzione, in assenza di stabilizzanti. Una versione ottimizzata della PLAL ha permesso di ottenere in un singolo passaggio delle nuove nanoparticelle di oro rivestite con silice su larga scala, caratterizzate da un diametro medio di 13 nm e stabilità per oltre 20 giorni [N. Hampp, *Nanoscale*, 2020, DOI: [10.1039/c9nr07129f](https://doi.org/10.1039/c9nr07129f)]. Esperimenti *in vitro* hanno dimostra-

to una buona biocompatibilità e una bassa tossicità, mentre studi sulla loro biodistribuzione *in vivo* indicano l'accumularsi delle nanoparticelle in diversi organi, ma non nel cervello, suggerendo, quindi, la loro incapacità di attraversare la barriera ematoencefalica.

Concludo evidenziando un'altra applicazione molto interessante dei AuNS nello sviluppo di superfici o film ad azione antibatterica, questi ultimi molto utili nel contrastare la diffusione di batteri farmaco-resistenti. In particolare, superfici costituite da nanoparticelle metalliche e contenenti un colorante fotosensibile, se irraggiate con luce opportuna, liberano specie ossidanti reattive (ROS) che sono in grado di uccidere i batteri. Anche in questo caso la dimensione e la forma dei nanosistemi influenza notevolmente l'attività antibatterica dei film. Thanh ha dimostrato, ad esempio, che film ottenuti con *nanorods* di oro (32 nm di lunghezza X 16 nm di diametro) e *nanostars* di oro (50 nm di diametro) in presenza del violetto di genziana come colorante, una volta sottoposti a risonanza plasmonica di superficie per liberare i ROS, forniscono una risposta diversa nei confronti di batteri Gram-positivi e Gram-negativi, dimostrando, quindi, la possibilità di creare superfici non solamente efficaci ma anche selettive per determinate specie batteriche [T.K. Thanh, *ACS Appl. Bio Mater.*, 2020, **3**, 315].

Una procedura computazionale per generare e valutare l'energia libera di legame di stapled peptides

Gli *hydrocarbon-stapled peptides* sono una classe di molecole bioattive con struttura ad elica progettate per colpire le interazioni proteina-proteina (PPI). Infatti i peptidi α elica sono un motivo strutturale molto presente all'interfaccia proteina-proteina, stimabile a circa al 40% in quelle omodimeriche e al 26% in quelle eterodimeriche. Rispetto alle *small drugs* sviluppate per le PPIs, i peptidi si legano a superfici proteiche più estese con grande selettività e minore tossicità (infatti sono degradati in amminoacidi) e, rispetto ad anticorpi ricombinanti e proteine ingegnerizzate, hanno costi di produzione inferiori e sono più stabili a tempera-



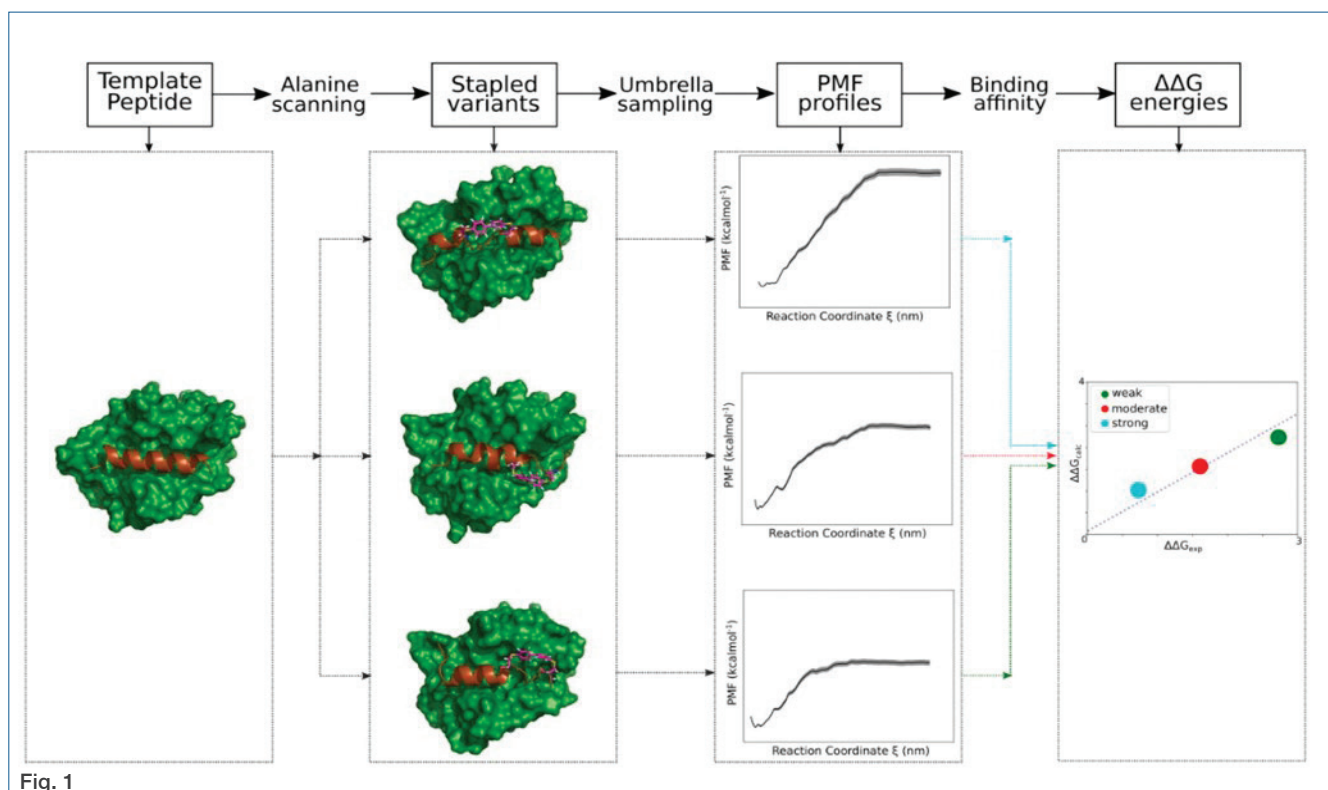


Fig. 1

tura ambiente. La sequenza peptidica può essere modificata introducendo degli *scaffolds* o residui non standard capaci di formare uno *staple*, ovvero un legame covalente tra due catene laterali di aminoacidi. In questo modo si forma un macrociclo che stabilizza la conformazione ad elica del peptide e, di conseguenza, la sua permeabilità cellulare e la resistenza alla proteolisi. Fino ad oggi nella maggior parte degli studi, le migliori posizioni per lo *stapling* sono state decise in modo empirico e arbitrario. In questo lavoro [P.A. Valiente, *Org. Chem.*, 2020, just accepted, DOI: [10.1021/acs.joc.9b03067](https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b03067)] gli autori propongono un nuovo metodo computazionale per identificare le posizioni ottimali alla formazione di *stapled peptides* e per valutare la loro interazione con la proteina.

La procedura (Fig. 1) si basa su simulazioni di dinamica molecolare (MD), calcoli di *alanine scanning* (CAS) e di energia libera in condizioni di non-equilibrio (*umbrella sampling*, US).

Il protocollo è stato applicato ad una libreria di *stapled peptide* α elica sviluppata per il recettore

BCLXL. Il primo passaggio consiste nell'identificare gli *hot spots* di legame, ovvero i residui che contribuiscono maggiormente all'energia di legame, all'interfaccia dei complessi peptide-recettore mediante CAS. Come secondo passaggio si generano tutti i possibili *stapled peptides*, introducendo in tutte le posizioni $i, i+4$ del peptide il gruppo perfluoroarenico. Combinando i risultati CAS con simulazioni MD, si selezionano i complessi più stabili per successivi calcoli di US. In questo modo si scartano i complessi che orientano il gruppo perfluoroarenico verso gli *hot spots* di legame o che perturbano il legame del peptide con il recettore durante la simulazione.

Nelle simulazioni US, ciascun *stapled peptide* è allontanato dal sito di legame applicando una forza lungo una coordinata di reazione (ξ) definita dal baricentro del peptide e un residuo chiave del sito attivo. I valori di energia libera di legame (ΔG) calcolati dalle curve di *potential of mean force* (PMF) lungo ξ discriminano chiaramente i peptidi confermando l'attendibilità della procedura.



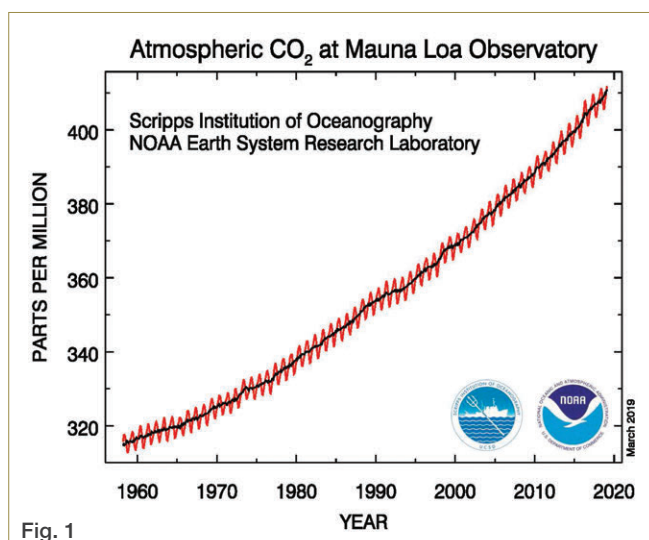
CLAUDIO DELLA VOLPE
UNITN, SCI, ASPO-ITALIA
claudio.dellavolpe@unitn.it

NO ALLA GEOINGEGNERIA

In questi ultimi giorni mi sono dovuto confrontare con un argomento che non avevo mai bene affrontato, quello delle emissioni negative; cosa sono?

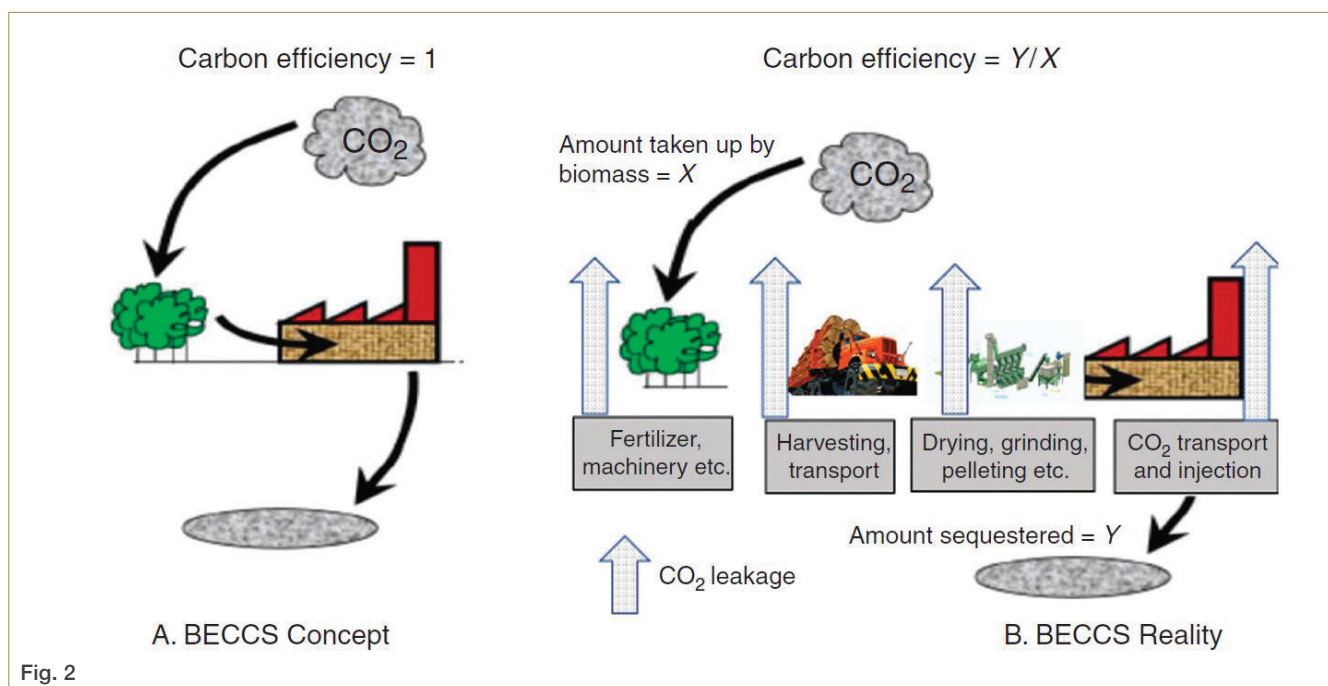
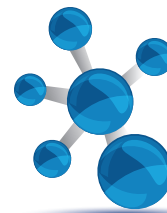
Voi tutti sapete che l'incremento continuo della concentrazione di CO₂ nell'atmosfera è arrivata ad un punto pericoloso; siamo ormai stabilmente oltre le 410 ppm. L'aumento è di quasi 100 ppm negli ultimi 65 anni, un valore che costituisce il 30% in più di quando si cominciò a fare questa misura a Mauna Loa (Fig. 1). In realtà il valore prima della rivoluzione industriale era di 280 ppm, dunque l'aumento è ancora maggiore, il 46% in più. Questo comporta due modifiche specifiche importanti: aumento della temperatura media del pianeta di circa 1,2 °C rispetto alla metà dell'Ottocento e acidificazione dell'oceano di oltre un decimo di unità di pH. Nel nostro Paese la variazione di temperatura è doppia rispetto a questa e ancora più grande man mano che vi spingete verso Nord. I trend anomali, la violenza dei fenomeni, estivi ed invernali, la variazione dei comportamenti climatici è manifesta a tutti.

Occorre intervenire e subito. Ma non si riesce a fare per motivi economici e politici. Le resistenze del sistema economico tradizionale sono enormi:



guai toccare i profitti e l'ideologia che li sostiene. L'accordo di Parigi del 2015 avrebbe bisogno di regole certe, progetti chiari e soprattutto veloci; invece almeno uno dei grandi Paesi, gli USA di Trump, han fatto marcia indietro e la stessa Europa stenta a trovare un'effettiva unità; di questo approfittano i Paesi che sono sempre stati dubbiosi per vari motivi. Ora il tempo è stretto perché non basta ridurre o perfino sospendere le emissioni per avere un risultato; se anche sospendessimo le emissioni ora, ancora per parecchi anni il serbatoio oceanico restituirebbe all'atmosfera la CO₂ in eccesso, dunque ridurre o meglio sospendere le emissioni fossili avrà effetti visibili solo sul tempo dei decenni o dei secoli. Questo spinge molte istituzioni internazionali a concludere che per arrivare a mantenere la temperatura sotto i limiti ritenuti sicuri di +1,5-2 °C di anomalia occorrerà intervenire non solo con cambiamenti tecnologici sulle sorgenti di energia primaria, sostituendo i fossili con le rinnovabili, quindi riducendo le emissioni, ma anche introducendo meccanismi di assorbimento del carbonio atmosferico, che vengono denominati emissioni negative.

Come si realizzano? Sono stati proposti molti metodi che vanno sotto il nome complessivo di *Carbon Dioxide Removal* (CDR), che dovrebbero consentirci di sottrarre all'atmosfera svariati miliardi di tonnellate di CO₂ rilasciata in precedenza dalle nostre attività, soprattutto con l'utilizzo di combustibili fossili. Si parla più dettagliatamente di riforestazione, di ripristino di ecosistemi (boschi, paludi, praterie) e fin qui ci può stare; oppure di impianti CCS (*Carbon Capture and Storage*) da applicare alle centrali a carbone o alle bioenergie (nel secondo caso si parla di BECCS, cioè *Bioenergy with Carbon Capture and Storage*). Le tecnologie ad emissioni negative vanno anche sotto l'acronimo NET. Ora tutti questi metodi non devono distrarci dallo scopo principale: abbattere il più possibile le emissioni di CO₂ investendo nelle fonti rinnovabili e nelle strategie di "mitigazione" dei rischi climati-



ci, con scelte non solo tecniche ma sociali e politiche, anche perché i problemi climatici, sia pure urgentissimi non sono i soli che la nostra società deve affrontare: rimangono i problemi delle risorse, dell'alterazione dei grandi cicli degli elementi, che riguardano ormai il grosso della tavola periodica (Fig. 2, da **EASAC**, Forest Bioenergy, CCS, and CO₂ removal, February 2019).

Mentre la strategia di mitigazione è ben chiara le strategie NET sono meno conosciute e dunque più rischiose. In particolare, la strategia BECCS, nelle sue varie denominazioni, tende a sovrasemplificare la biosfera, innescando pericolosi effetti imprevisti. Prendiamo per esempio l'idea del *liming*, ossia sfruttare la capacità di buffer dell'oceano, schematizzato come un gigantesco contenitore che segue il modello di Bjerrum del sistema carbonatico, allo scopo di alcalinizzarlo e consentirgli di assorbire la CO₂ sotto forma di ione HCO₃⁻: se aggiungeste una mole di idrossido di calcio, dato che HCO₃⁻ domina il sistema, verrebbero assorbite due molecole di CO₂, una in più di quelle emesse durante la produzione dell'idrossido dal carbonato. Questo modo ipersemplificato di analizzare la Natura, che non considera né la termodinamica dettagliata né

soprattutto la cinetica di sistemi, che sono lontano dall'equilibrio, ha più volte portato a feroci sconfitte e danni ingenti alla società umana; è tempo di smetterla di appoggiare progetti che non a caso sono supportati da Paesi come USA e Norvegia, sostenitori dei fossili e, dunque, si battono per qualunque meccanismo che poi ne consenta l'uso continuato.

La strategia della mitigazione deve essere perseguita con maggiore convinzione e deve contribuire a cambiare la società umana; per eliminare l'acidificazione dell'oceano occorre emettere meno CO₂, non considerare il mare una tinozza da alcalinizzare. Esistono poi i problemi di *overshooting* della biosfera da parte dell'uomo (che ne domina e ne sfrutta senza ritegno ogni risorsa al di là del possibile) e di alterazione dei cicli degli elementi che devono trovare una loro soluzione, possibilmente conservando quei livelli di civiltà, di cultura e di libertà che ci siamo conquistati con secoli di lotte sociali, ma non necessariamente mantenendo modelli di crescita infinita, e concezioni di "dominio" della Natura, incompatibili con i limiti fisici della Sistema Terra e con la sua delicata complessità.



Società Chimica Italiana

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

La *Società Chimica Italiana* ha lo scopo di promuovere lo studio ed il progresso della Chimica e delle sue applicazioni. Per raggiungere questi scopi, e con esclusione del fine di lucro, la *Società Chimica Italiana* promuove, anche mediante i suoi Organi Periferici (Sezioni, Divisioni, Gruppi Interdivisionali), pubblicazioni, studi, indagini, manifestazioni. Le Sezioni perseguono a livello regionale gli scopi della Società. Le Divisioni riuniscono Soci che seguono un comune indirizzo scientifico e di ricerca. I Gruppi Interdivisionali raggruppano i Soci interessati a specifiche tematiche interdisciplinari.

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

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

Nuova iscrizione

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

Contatti

Sede Centrale

Viale Liegi 48c - 00198 Roma (Italia)

Tel +39 06 8549691/8553968

Fax +39 06 8548734

Ufficio Soci Sig.ra Maria Carla Ricci

E-mail: ufficiosoci@soc.chim.it

Segreteria Generale Dott.ssa Barbara Spadoni

E-mail: segreteria@soc.chim.it

Amministrazione Rag. Simone Fanfoni

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

Congressi Sig.ra Manuela Mostacci

E-mail: ufficiocongressi@soc.chim.it

Supporto Utenti

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

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

Redazione "La Chimica e l'Industria"

Organo ufficiale della Società Chimica Italiana

Anna Simonini

P.le R. Morandi, 2 - 20121 Milano

Tel. +39 345 0478088

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