LA CHIMICA & L'INDUSTRIA

ANNO 95

Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

ABB è leader mondiale nello sviluppo di tecnologie analitiche per liquidi e gas. Le soluzioni fornite da ABB sono volte a massimizzare la qualità dei prodotti, a ridurre al minimo la manutenzione degli impianti e soddisfano pienamente le più severe normative locali e internazionali in materia di salvaguardia ambientale. www.abb.it/measurement

ABB SpA
Process Automation Division
Analytical Measurement
Tel. +39 02 2414.8632
sistemi.analisi@it.abb.com

Power and productivity
for a better world™

ABB

FPS, la risposta naturale

per il contenimento nell'industria chimico-farmaceutica

sintesi

essiccamento

macinazione

La nostra filosofia

Non abbiamo una soluzione per TUTTO, ma TUTTE le soluzioni che le vostre esigenze richiedono.
Non puntiamo a progettare solo MACCHINE, ma SINERGIE tra la nostra tecnologia e il vostro lavoro.
Capiamo ciò di cui avete realmente BISOGNO, senza la NECESSITA' che ce lo facciate capire.
Perché il SERVIZIO all'industria chimico-farmaceutica è il FRUTTO del nostro lavoro.

F.P.S. Food and Pharma Systems - via Vandelli, 20 - 22100 - Como - Italia - Tel. +39 031 543429 - www.foodpharmasystems.com

packaging

granulazione

Isolatori per la lavorazione di prodotti
ad elevata attività e sterili

Sistemi completi per la
micronizzazione

FPS
FOOD PHARMA SYSTEMS

Micronization & Containment Solutions

- sales@foodpharmasystems.com

Babcock Wanson
Italiana

Groupe ENIM

TECNOLOGIE AMBIENTALI al SERVIZIO dell'INDUSTRIA

PROGETTAZIONE, COSTRUZIONE, MONTAGGIO

Babcock Wanson Italiana opera da oltre sessant'anni sul mercato termotecnico industriale e può vantare migliaia di realizzazioni in tutto il mondo

Babcock Wanson Italiana si occupa anche di: progettazione, costruzione e montaggio di impianti di abbattimento di emissioni gassose e miste, generate da processi industriali di varia natura

Ad oggi, abbiamo realizzato oltre 330 impianti nelle seguenti tipologie:
- Combustori rigenerativi ceramici
- Combustori rigenerativi ceramici con recupero di calore,
- Combustori termici deodorativi con recupero di calore,
- Combustori termici con recupero di calore,
- Rotoconcentratori a zeoliti,
- Combustori per liquidi e misti

Le altre linee di produzione di **Babcock Wanson Italiana** sono costituite da: Caldaie industriali ad olio diatermico, caldaie industriali ad acqua surriscaldata, caldaie industriali a vapore: a tubi da fumo e vaporizzazione istantanea, Scambiatori di calore, Trattamento acque primarie, Generatori di aria e gas caldi per essiccazione, Ricuperatori di calore, Centrali termiche chiavi in mano.
Babcock Wanson Italiana è certificata UNI EN ISO 9001-2000 DNV Italia

Babcock Wanson Italiana s.p.a.
Via Roma, 147 - Cavenago Brianza
20873 (MB) MILANO (Italia)
Tel: +39 02 95 91 2.1 r.a.
Fax: +39 02 95 01 92 52
bwi@babcock-wanson.com
www.babcock-wanson.it

Da Federchimica un messaggio per tutti gli Italiani sul ruolo della chimica nel Paese

Riportiamo qui di seguito una scheda fornita da Federchimica alla recente assemblea annuale dal titolo "La formula della crescita sostenibile viene dalla chimica".

FEDERCHIMICA
CONFINDUSTRIA

La ricerca e l'industria chimica sono indispensabili per far crescere l'economia ma, al tempo stesso, conservare le risorse naturali, risolvere il problema dell'energia e dei cambiamenti climatici e assicurare benessere, sicurezza e salute anche a chi non li ha.

Sostenibilità e innovazione: la chimica è un fondamentale motore di innovazione per tutti gli altri settori, sotto forma di nuovi materiali o nuovi processi; quasi tre quarti dei prodotti chimici sono destinati ad altri settori industriali. In Europa la chimica italiana è seconda solo alla Germania per numero di imprese innovative, circa 1.300, e di imprese attive nella ricerca, oltre 800. Se si considera l'introduzione di prodotti nuovi, non solo per l'impresa ma per il mercato, l'Italia supera addirittura la Germania.
Con 4.900 addetti, la quota del personale dell'industria chimica dedicato alla ricerca (4,3%) è più che doppia rispetto alla media industriale (1,9%).
Nella chimica italiana la quota di imprese impegnate in attività di R&S (48%) è doppia rispetto all'industria manifatturiera (23%) e persino superiore ai settori high tech (44%) e medium-high tech (43%); in particolare, fanno ricerca anche tante PMI.
In dieci anni la quota di imprese chimiche italiane attive nella ricerca è fortemente aumentata, passando dal 38% al 48%.

Sostenibilità ambientale: la chimica può far risparmiare risorse naturali, ridurre l'inquinamento, migliorare l'efficienza energetica delle abitazioni, dei trasporti e delle industrie e aiutare a trovare nuove fonti di energia. In Italia l'industria chimica ha già superato l'obiettivo per la riduzione dei gas serra fissato dalla UE per il 2020: evitate emissioni per 34 milioni di tonnellate l'anno, pari a quelle di 18 milioni di automobili.
L'efficienza energetica è migliorata del 45% contro la media manifatturiera del 13%.
Dal 1989 a oggi, le emissioni in aria dell'industria chimica sono diminuite del 90%.
Le spese delle industrie chimiche in questo ambito superano gli 1,1 miliardi di euro annui con un'incidenza sul fatturato pari al 2,1%. Tali spese includono le bonifiche - risanamento di siti inquinati per renderli disponibili a nuovi usi - e si suddividono in investimenti (25%) e costi operativi (75%).

Sostenibilità economica: la scienza e l'industria chimica producono ricchezza perché consentono di realizzare prodotti di sempre più elevata qualità rispetto ai precedenti, oppure di ottenerli a minor costo, migliorando la competitività di qualsiasi settore, quindi il benessere economico di tutti. Il 26% del *made in Italy* è fatto di chimica. Su un fatturato di 53 miliardi di euro, il settore genera valore aggiunto per 9,7 miliardi. Il prodotto chimico può essere considerato il bene intermedio per eccellenza, infatti, una quota preponderante dei prodotti chimici è destinata agli altri settori industriali (72%). L'industria chimica è un settore adatto ad un'economia avanzata come la nostra. La produttività (calcolata sul valore aggiunto per addetto) è del 50% superiore alla media dell'industria.

Sostenibilità sociale: la chimica può migliorare la vita delle persone direttamente, ma anche indirettamente la crescita economica, infatti procura benessere, sicurezza e salute, mentre la protezione dell'ambiente assicura una vita sana, anche alle future generazioni. È il settore più regolamentato a livello europeo: circa 1.700 provvedimenti a protezione di salute, sicurezza e ambiente. Uno stabilimento chimico è oggi tra i posti più sicuri dove lavorare. L'Inail riconosce nell'industria chimica un modello da promuovere. L'industria chimica è il primo comparto industriale a essersi dotato di due fondi settoriali: Fonchim, per la previdenza integrativa, e Faschim, per l'assistenza sanitaria. Il 95% di chi lavora nell'industria chimica ha un contratto di lavoro a tempo indeterminato. La qualità dei lavoratori chimici è molto alta: la quota di laureati fra i suoi 113.000 dipendenti è pari al 19%, il doppio della media dell'industria italiana e nelle nuove assunzioni raggiunge il 26%.

SOMMARIO
summary

In copertina: **ABB**
Via Luciano Lama, 33
20099 Sesto S. Giovanni (MI)
Tel. +39 02 2414.1
www.abb.it

1 **EDITORIALE**
Da Federchimica un messaggio per tutti gli Italiani sul ruolo della chimica nel Paese

4 **ADVERTORIAL** CISI

6 **BUSINESS** news

19 Chemical Report **CHIMICA &MERCATO**
ATTUALITÀ - PERSONAGGI - TREND

Attualità

RAPPORTO 2012/2013
L'industria chimica in Italia e nel mondo

ASSEMBLEA ANNUALE DI FEDERCHIMICA
Solo con la chimica la crescita è sostenibile

23 **MONITOR** - PHARMA

Quale futuro per il pharma? 24

Industria farmaceutica: l'indotto batte la crisi 28

Il valore dell'industria cosmetica in Italia 30

32 **REPORTAGE**
Il 18 e il 19 giugno Emerson Process Management ha riunito oltre 20 giornalisti da tutta Europa per una press conference internazionale nella nuova sede svizzera di Baar in cui sono state annunciate le nuove linee strategiche del gruppo.

39 **DOSSIER** - GAS TECNICI

LINDE GAS 40

MESSER ITALIA 42

SIAD 46

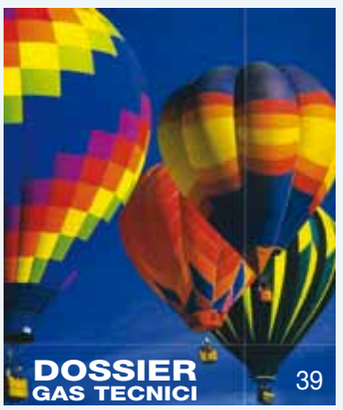
SAPIO 48

AIR LIQUIDE 50

53 dell'industria **DAL MONDO**

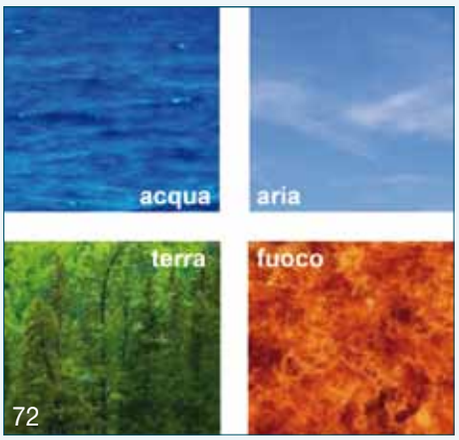
PEPPERL + FUCHS / HAMILTON
FESTO / BAUMER
WITT / FLUKE / WIKA
EMERSON PROCESS MANAGEMENT
PHOENIX CONTACT / ENSINGER
DONALDSON / SCHNEIDER ELECTRIC
WATSON MARLOW GROUP

68 meeting & exhibition **EVENTI**



sommario summary

LEGGETE E INTERVENITE SU
"IL BLOG DELLA SCI"
HTTP://ILBLOGDELLASCI.WORDPRESS.COM



Attualità

Ciclo di conferenze "Riflessioni su scienza e società": gli scienziati a colloquio con gli umanisti 72
di Margherita Venturi

Chimica &...

ETICA

L'azienda etica - Modulo 2. Visione, cultura, valori 75
di Quintiliano Valenti

RICERCA

AVOGADRO COLLOQUIA

Bio-sensing Based on Electrochemically-Gated Organic Field-Effect Transistors 78
by S. Casalini, F. Leonardi, T. Cramer, A. Campana, F. Biscarini

Protein-Surface Interactions 80
by S. Corni

Optical Sensing in Diagnostics 81
by B. Ventura, I. Manet, A. Barbieri, A. Venturini, E. Bandini, N. Armaroli

Integration of Biomolecules in EGOFET Devices. Organicsemiconductor Surface Modification 84
by K. Manoli, L.M. Dumitru, M.Y. Mulla, D. De Tullio, M. Magliulo, F. Intranuovo, A. Mallardi, G. Palazzo, P. Favia, L. Torsi

Organic Electronics at the Interface with Biology: a Biologist's Perspective 86
by R.M. Owens

Mimicking Neural Signalling 90
by D.T. Simon, K. Tybrandt, K.C. Larsson, A. Richter-Dahlfors, M. Berggren

INDUSTRIA

Un polimero di nuova generazione per il chewing gum 92
di Fabio Abbà, Maria Ripamonti, Salvatore Paffumi, Ivan Fuso Nerini, Fabio Curto, Francesco Pignataro

Un'industria italiana nel mondo: le membrane bitume-polimero 98
di Carlo Giavarini

Il treno di sintesi dei fertilizzanti azotati: le reazioni più importanti per l'umanità 102
di Ferruccio Trifirò

SPETTROMETRIA DI MASSA

Proteomica del latte equino 106
di Vincenzo Cunsolo, Salvatore Foti, Vera Muccilli, Rosaria Saletti

Spettrometria di massa in Italia 111
di Giorgio Giacomo Mellerio

Spettrometria di massa e sostanze organiche inquinanti per l'ambiente: una combinazione molto brillante 116
Andrea Raffaelli, Angela Cuzzola, Alessandro Saba

Critical Review

a cura di Bruno Pignataro e Gianfranco Scorrano

Protein-Protein Interactions as a Drug Target: a Molecular Modeling Approach 126
by Stefano Pieraccini

Flashback

RIVISITANDO

Quattrocento anni di osservazioni delle macchie solari interpretati da un modello matematico 134
di Salvatore Mazzullo

PAGINE DI STORIA

Ma allora gli atomi esistono davvero! 143
di Marco Taddia

Recensioni

LIBRI 144

Highlights

AMBIENTE 146
di Luigi Campanella

TECNOLOGIE INNOVATIVE 149
a cura di Pierfausto Seneci

LA CHIMICA ALLO SPECCHIO 150
di Claudio Della Volpe

Sci Informa

Informazioni dalla Società Chimica Italiana 151

CISI scrl.: Via Fantoli 16/1520138 Milan, Italy
Tel. +39(0)258027394+39339-7147107
email: segreteria.cisi@cisiscrl.com - www.cisiscrl.com

Un esempio vincente di imprenditoria pubblico-privata

CISI è una società consortile a responsabilità limitata, senza finalità di lucro, costituita dall'Università degli Studi di Milano, dal Consiglio Nazionale delle Ricerche, dal Consorzio Italbiotec e dalla Fondazione Dulbecco, con l'obiettivo di produrre e valorizzare risultati scientifici, anche attraverso la collaborazione con soggetti terzi e l'erogazione di servizi qualificati in diverse aree della chimica: fra esse prioritarie la sintesi organica, la medicinal chemistry e la chimica analitica

La peculiare natura di ente privato no-profit, a cui i soci partecipano in forma sostanzialmente paritaria, e la sua localizzazione attuale presso il Polo Scientifico Dulbecco a Milano ne hanno finora caratterizzato lo sviluppo e la sua natura di PMI. La funzione degli enti pubblici è quella di fornire supporto scientifico di immagine, oltre a collaborare alla guida programmatica delle attività di ricerca applicata, contribuendo a generare opportunità per nuovi progetti, mentre CISI, con le sue attività, rappresenta la struttura capace di fornire potenziali sbocchi per l'utilizzo dei risultati della ricerca scientifica chimica svolta da UniMi e CNR nei loro Dipartimenti. Sin dalla sua fondazione nel giugno 2008, come naturale evoluzione del pre-esistente Centro di Eccellenza CISI dell'Università di Milano, la società ha consolidato la sua missione originaria, da sempre impostata sul collegamento fra il settore pubblico e privato per lo sviluppo di una ricerca applicata nel settore farmaceutico, con grande attenzione all'aspetto imprenditoriale della ricerca stessa. CISI è organizzata in quattro piattaforme tecnologiche: Chimica Computazionale e Chemoinformatica, Sintesi Organica Iterativa/Classica, Chimica Parallela/Combinatoriale, Chimica Analitica e Bioanalitica. Ciascuna piattaforma riveste un ruolo sinergico per l'esecuzione di attività chimico-centriche sia per progetti interni, sia per offrire servizi integrati di qualità a partner terzi pubblici e privati. La piattaforma di *Chimica Computazionale e Chemoinformatica* dispone di strumenti *hardware* e *software* adeguati allo stato dell'arte e permette la gestione dei composti chimici acquisiti (reagenti), delle molecole di sintesi (prodotti interni da sintesi iterativa-composti singoli e da sintesi parallela-librerie di composti), dei composti acquistabili come intermedi di sintesi o come prodotti per *screening* (cataloghi) e di librerie virtuali (*screening* virtuale). La piattaforma di *Sintesi Organica Classica/Iterativa* si occupa della sintesi di molecole a potenziale attività biologica rivolte ai settori diagnostico e terapeutico, anche mettendo a punto metodi di sintesi originali (ad esempio di potenziali futuri farmaci generici) e suscettibili di brevettazione. La piattaforma di *Chimica Parallela/Combinatoriale* si occupa di progetti nell'area farmaceutica o diagnostica, senza preclusioni legate ad aree terapeutiche o a fasi di progetto. Infine, per quanto riguarda la piattaforma di *Chimica Analitica e Bioanalitica*, tecniche di HPLC-MS già consolidate si prestano alla caratterizzazione di raccolte molecolari (*chemical libraries*), all'isolamento e caratterizzazione di composti di riferimento e allo sviluppo di metodiche analitiche rapide e selettive. La strumentazione a disposizione spazia dall'analitico (analisi in tempi ridotti e con alto *throughput* di campioni analitici da sintesi singola e parallela – sistema UPLC-MS Acquity) al preparativo (purificazione di centinaia di mg di composti puri, sistema preparativo HPLC-MS Fraction Lynx), all'individuazione di sottoprodotti genotossici.

Advertorial

CARLO ERBA Reagents

Una nuova realtà per il laboratorio e l'industria

DASIT GROUP, con l'acquisizione di CARLO ERBA Reagents, pone le basi di una nuova, grande e innovativa realtà che rappresenta la perfetta sintesi tra le conoscenze di DASIT SCIENCES e CARLO ERBA Reagents e che si esprime nei settori:

CHEMICALS ▪ LABWARE ▪ BIOLOGIA MOLECOLARE E CELLULARE

DASITGROUP | CARLO ERBA REAGENTS

FAST
Stefano Rossini alla guida della federazione

Il nuovo Consiglio direttivo della Fast-Federazione delle associazioni scientifiche e tecniche per il triennio 2013-15 ha eletto Presidente **Stefano Rossini**. 59 anni, laurea in Chimica industriale nel 1984, il 36° Presidente della Fast ha iniziato la sua carriera lavorativa nella Snamprogetti, da giovane ricercatore fino alla carica di responsabile della Direzione dei nuovi processi di catalisi.

Quando nel 2002 Snamprogetti viene inglobata in Eni Tecnologie, Rossini diventa direttore tecnico del Centro ricerche Oil and Gas Downstream. Nel 2006 c'è l'incorporazione nel gruppo Eni.

Ora è responsabile del Portafoglio delle tecnologie del gas naturale. Rossini ha proposto il programma di lavoro per il triennio: l'iniziativa "I giovani e le scienze"; la rete Enterprise Europe Network con il Consorzio Simpler; le attività cofinanziate da FCH JU (Fuel Cell and Hydrogen Joint Undertaking); rafforzamento della collaborazione con le 36 associate che aderiscono alla Fast.

"'I giovani e le scienze', che è la selezione italiana per il Concorso dell'Unione europea dei giovani scienziati (EUCYS)", ha dichiarato Rossini, "deve continuare a essere la più grande opportunità per valorizzare gli studenti eccellenti in Italia e nelle manifestazioni internazionali.

Nel settore idrogeno e celle a combustibile Fast porterà a buon fine i 4 progetti ereditati dagli anni precedenti: Hy Facts, Shel, Hy Lift Demo, Don Quichote; si impegnerà al massimo per le 5 iniziative in avviamento nel 2013: Alkammonia, Power Up, HyTrust, Hy Lift Europe, Hy Response.

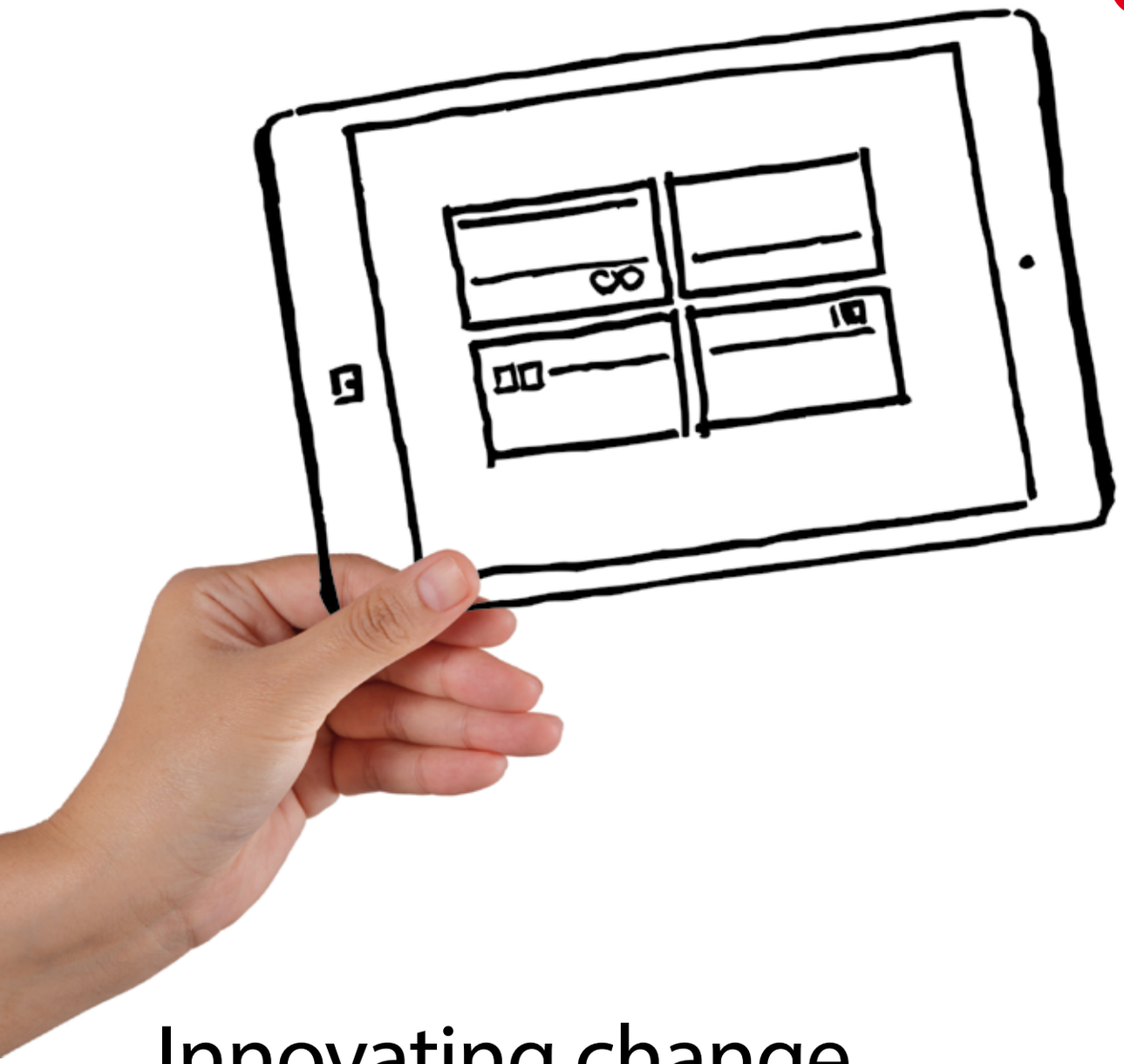
Non vanno trascurati gli altri impegni europei: la partecipazione alla rete Enterprise Europe Network con la Dg Imprese; il progetto Code 2 (Cogeneration Observatory and Dissemination Europe) con la Dg Energia. E c'è pure l'ufficio Fast di Bruxelles, e il contributo delle persone che vi lavorano per la segreteria tecnica di Eha, European Hydrogen Association e di HyER, Hydrogen Fuel Cells and Electro-mobility in European Regions".

I due vicepresidenti eletti dal Consiglio sono Roberto Cusolito, attualmente è amministratore delegato di Italcert, e Alberto Pianta, direttore generale di Siam.

NOVAMONT
Gunter Pauli nominato Presidente

Il Consiglio di Amministrazione di Novamont ha nominato all'unanimità **Gunter Pauli** Presidente della società. Imprenditore, economista e scrittore, Gunter Pauli è universalmente noto come teorico della Blue Economy, l'economia sostenibile sviluppata sulle logiche proprie della natura, un sistema integrato che non conosce sprechi di risorse, in cui tutti svolgono un ruolo, gli scarti degli uni diventano materia prima per gli altri, la comunità e il territorio locale sono il cuore pulsante della crescita. "Quella di Pauli è una visione illuminata e ricca di corrispondenze con la filosofia che da sempre ispira Novamont; siamo certi che la sua saggezza e la sua lungimiranza saranno di grande aiuto per accompagnare la società nei suoi sviluppi futuri e nel consolidamento della leadership nel settore della Bioeconomia. Da Pauli ci aspettiamo un importante contributo anche nella valorizzazione del nostro patrimonio di conoscenze a sostegno della crescita di Novamont", ha dichiarato Catia Bastioli, Amministratore Delegato di Novamont. Nato ad Anversa, Pauli si è laureato in Scienze Economiche alla Loyola University nel 1979 e nel 1982 ha conseguito il MBA all'INSEAD di Fontainebleau. Ha fondato e diretto numerose società e ha istituito la "Zero Emissions Research and Initiatives" (ZERI), finalizzata a disegnare nuovi paradigmi di produzione e di consumo ispirati a sistemi naturali.

ELGA



Innovating change...

Presto anche in Italia! Un sistema modulare di acqua di laboratorio all'avanguardia.

Vuoi essere il primo a saperne di più? Registrati sul sito www.elgalabwater.com/choice e richiedi il tuo mini-speaker gratuito*

ELGA. Our innovation. Your choice.

ELGA in Italia è Veolia Water Solutions & Technologies Italia Srl unipersonale
Via Pra' di Risi, 3 / 33080 Zoppola (PN) | Tel: 0434 516311 Fax: 0434 516310
elgaitalia elgaitalia elgalabwater

VEOLIA WATER
Solutions & Technologies

COREPLA
Giorgio Quagliuolo è il nuovo Presidente

Il nuovo consiglio di amministrazione di Corepla-Consorzio nazionale per la raccolta, il riciclaggio e il recupero degli imballaggi in plastica ha nominato nuovo presidente **Giorgio Quagliuolo**, già presidente di Unionplast e vicepresidente di Federazione Gomma Plastica. Quagliuolo era già stato Presidente del consorzio nel triennio 2007-2010. Alla vicepresidenza è stato nominato Antonello Ciotti, in rappresentanza delle imprese produttrici di materia prima. Le nomine rientrano nel consueto avvicendamento tra rappresentanti dei produttori di materie plastiche e trasformatori, che viene sancita dallo stesso statuto di Corepla. Dopo la presidenza di Giuseppe Rossi, rappresentante dei produttori di materie plastiche, ora è il turno di un uomo proveniente dal mondo della trasformazione. Anche lo stesso consiglio di amministrazione di Corepla risulta composto da quindici membri in rappresentanza delle diverse componenti della filiera del packaging in plastica (produttori, trasformatori, utilizzatori e riciclatori).

Dasit Group
Acquisisce il ramo d'azienda Carlo Erba Reagenti

Dasit Group, holding italiana proprietaria di alcune delle aziende leader nei settori della diagnostica in vitro e delle scienze per la vita, ha recentemente annunciato di aver acquisito – attraverso la sua controllata Dasit Sciences – il ramo d'azienda Carlo Erba Reagenti. Carlo Erba Reagenti, prestigioso marchio italiano attivo a livello internazionale nel settore della chimica analitica e industriale, possiede due siti produttivi in Francia – a nord ovest di Parigi e nei pressi di Marsiglia – e tre strutture commerciali, in Francia, in Italia e in Spagna, per un totale di 151 dipendenti. Dasit Sciences Srl cambia così la sua ragione sociale in Carlo Erba Reagents Srl, rilanciandosi a livello internazionale nei settori dei sali e dei reagenti per il laboratorio e l'industria e, sul mercato italiano, anche nei settori della biologia molecolare e cellulare. "L'obiettivo", ha dichiarato **Angelo Fracassi**, Presidente di Dasit Group, "è quello di creare un'efficiente sinergia tra le competenze del Group e il know-how produttivo di Carlo Erba Reagenti. Questo permetterà di creare una realtà industriale e commerciale in grado di porsi come interlocutore di rilievo, tanto nel settore pubblico quanto in quello privato, a livello locale e internazionale".

CNR
Vince l'Assobiotec Award 2013

È stato assegnato al Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), nella persona del suo Presidente, il professor **Luigi Nicolais**, l'edizione 2013 dell'Assobiotec Award, istituito dall'associazione nel 2008 per dare un riconoscimento alle personalità e agli enti che si sono particolarmente distinti nella promozione dell'innovazione, della ricerca scientifica e del trasferimento tecnologico nel settore delle biotecnologie. La cerimonia di premiazione si è svolta a Milano lo scorso 3 giugno nell'ambito dell'Assemblea annuale di Assobiotec. "Con questa iniziativa intendiamo riconoscere il ruolo del Consiglio Nazionale delle Ricerche nel portare ai vertici dell'eccellenza mondiale la ricerca italiana, e vogliamo farlo proprio quest'anno, nel 90° anniversario dalla sua fondazione. Il CNR è sempre stato molto attivo anche nel settore delle biotecnologie dove la ricerca e le sue applicazioni spaziano dai temi ambientali a quelli della salute, dall'energia alla chimica e all'agricoltura", così ha commentato Alessandro Sidoli, Presidente di Assobiotec. "Al CNR va inoltre il merito di aver costantemente operato insieme alle imprese per valorizzare la ricerca, favorendone l'adozione nel tessuto produttivo e sociale". "Il prestigioso riconoscimento che Assobiotec ci attribuisce premia la passione, l'impegno e l'entusiasmo che muove il lavoro dei ricercatori nel settore delle biotecnologie.

La ricerca scientifica è il più autentico e potente strumento per costruire futuro, creare benessere, migliorare la qualità della vita", commenta Luigi Nicolais. Nelle passate edizioni l'Assobiotec Award è stato assegnato a Ronald P. Spogli, Ambasciatore degli Stati Uniti in Italia, a Letizia Moratti, Sindaco di Milano, allo scienziato Umberto Veronesi, a Telethon, a Renato Ugo e a Rino Rappuoli, responsabile globale della Ricerca Vaccini di Novartis.

DRÄGER
La sicurezza nel settore vinicolo

Nel corso del convegno dal titolo “I vasi vinai come spazi confinati” – all’interno della Settimana della Sicurezza organizzata a Canelli, in provincia di Cuneo – Dräger ha illustrato la propria esperienza e le proprie soluzioni per il settore vinicolo. “Vi sono varie situazioni nel ciclo della produzione vinicola”, ha spiegato **Marco Magri**, responsabile di Dräger Academy, “in cui si possono verificare casi di asfissia o intossicazione o si possono sprigionare gas esplosivi o infiammabili: per tutti questi casi, Dräger offre una gamma di prodotti e attrezzature, concepiti per soddisfare le esigenze più specifiche”. Sono state così illustrate le tecnologie dei sensori a combustione catalitica e i sensori ottici, che rilevano i gas grazie a emissioni infrarosse: “Un elemento di fondamentale importanza”, ha commentato Magri, “sono i tempi di risposta, che devono essere i più rapidi possibile, praticamente istantanei, per allertare gli operatori in tempo reale della situazione di pericolo”.
Sono stati passati in rassegna i dispositivi di protezione delle vie respiratorie e illustrati i criteri in base ai quali effettuare le scelte. “In situazioni in cui si è in presenza di ossigeno, ha aggiunto Magri, si può optare per dispositivi come le maschere, mentre in altre condizioni si devono invece adottare dispositivi indipendenti, dotati di bombole; importanti sono anche i filtri, che possono essere per polveri, per gas o per entrambe le sostanze”. I numerosi partecipanti al convegno hanno successivamente avuto la possibilità di prendere visione del furgone Dräger di addestramento alla gestione degli spazi confinati e di toccare con mano i dispositivi.

LA SOLUZIONE PER LA REFRIGERAZIONE INDUSTRIALE
NEL SETTORE CHIMICO-FARMACEUTICO

Unità speciali a bassa temperatura:

- per sperimentazione
- per raffreddamento liquidi di processo

Gruppi di raffreddamento soluzioni incongelabili con fluidi frigoriferi ecologici hfc/hcfc o ad ammoniaca a bassa carica
Unità di compressione a vite (da 300 a 5.390 mc/h)
Centrali frigorifere premontate multicompressione
Sistemi distribuzione aria mediante condotti tessili
Contratti di manutenzione programmata
Unità trattamento aria sanificabili

Mercuri Angelo Frindes srl
REFRIGERAZIONE INDUSTRIALE
via Praga, 14 - 24040 Zingonia (BG) Italy
tel +39 035 882141 (r.a.) - fax +39 035 885427
www.mercurifrindes.it - info@mercurifrindes.it

BRASKEM
Nuova linea di polietilene green a bassa densità

Braskem, la società brasiliana prima al mondo per la produzione di biopolimeri, ha annunciato l'espansione del suo portfolio di prodottti rinnovabili con il lancio di una nuova gamma di polietilene a bassa densità (LDPE). Si stima che la produzione di questo nuovo materiale inizierà a gennaio 2014 e sarà pari a circa 30.000 tonellate all'anno. Per garantire la produzione di LDPE green da materiali di recupero Braskem ha effettuato ingenti investimenti negli impianti, che potranno impiegare due differenti tecnologie in modo da ottenere resine utilizzabili in un'ampia gamma di applicazioni (in particolare per film e imballaggi in plastica). L'ampliamento della linea di prodotti green rafforza l'impegno della società nel creare valore attraverso lo sviluppo sostenibile della catena di produzione. "Crediamo che la produzione di polietilene green a bassa densità verrà incontro alla crescente domanda di materiali ottenuti da fonti rinnovabili, rendendo possibili nuove applicazioni. Attraverso l'elevata produzione che prevediamo, saremo pronti a fornire al mercato globale una buona porzione di questo materiale", ha affermato **Luciano Guidolin**, vice-presidente dell'unità Poliolefine e Rinnovabili.

GRUPPO PIERALISI
Mauro Frattesi nuovo Direttore Generale

Con l'obiettivo di rafforzare la ripresa e favorire le potenzialità di sviluppo all'interno dei mercati internazionali, il Gruppo Pieralisi ha annunciato l'ingresso di Mauro Frattesi nel ruolo di Direttore Generale. Nel dare il benvenuto al nuovo Direttore Generale, l'Ingegner Gennaro Pieralisi, Presidente e Amministratore Delegato del Gruppo, ha affermato: "Riponiamo una grande fiducia nelle capacità professionali dell'Ingegner Frattesi grazie alle quali non possiamo che migliorare la competitività del Gruppo nel mondo. Prioritari saranno lo sviluppo e l'ampliamento della nostra presenza sui mercati globali attraverso l'innovazione continua dei nostri prodotti, da sempre al vertice per l'elevato contenuto tecnologico e l'ampia gamma di soluzioni offerte". **Mauro Frattesi**, 58 anni, ingegnere meccanico, vanta un'esperienza pluriennale di altissimo livello acquisita alla guida di realtà industriali di rilievo del panorama internazionale. Prima di approdare in Pieralisi, infatti, Frattesi ha ricoperto il ruolo di Direttore Generale Industriale di Ferretti Group, leader mondiale della nautica da diporto, gestendo la ristrutturazione industriale del gruppo e la riorganizzazione dei vari siti produttivi. È stato poi Presidente e Amministratore Delegato di Ferretti Group Asia Pacfic.

SONGWON
Nuovo Global Business Manager per gli antiossidanti

Songwon Industrial Group ha nominato **Cord Manegold** Global Business Manager per gli antiossidanti principali e le loro miscele a partire dal mese di luglio. Cord sarà responsabile degli antiossidanti principali e delle loro miscele, uno dei segmenti di business più importanti nel portafoglio prodotti di Songwon. Nella sua posizione di responsabile degli antiossidanti principali e delle loro miscele, Cord lavorerà in stretta collaborazione con i team commerciali per rispondere alle richieste attuali del mercato e avrà un ruolo significativo nella direzione futura di questa importante gamma di prodotti. In quest'area, si occuperà dello sviluppo e dell'attuazione delle strategie di investimento e delle strategie di prodotto per definire gli obiettivi e i programmi di crescita che orienteranno l'espansione, la razionalizzazione e le potenziali partnership future. Cord Manegold ha conseguito lauree in Ingegneria di Processo presso l'Università di Karlsruhe (KIT), Germania, l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle di Lione, Francia e il Massachusetts Institute of Technology (MIT). Prima di entrare in Songwon, ha ricoperto posizioni importanti in Unichema, Chemtura Corporation e più recentemente in Dow Chemical, dove ha svolto la funzione di direttore di stabilimento e responsabile marketing globale per il business catalizzatori di Dow.

ASSEMBLEA GENERALE ASSICC 2013
L'associazionismo come risposta alla crisi

Durante l'appuntamento annuale dell'Associazione Italiana Commercio Chimico sono stati presentati i dati realtivi al settore attraverso gli interventi di Nicola Porro, Vice Direttore Vicario de "il Giornale" e Vittorio Maglia, Direttore Analisi Economiche di Federchimica. "L'impulso, per rispondere alla congiuntura economica che stiamo vivendo e per interagire con il complesso sistema politico, deve venire dal territorio e dalle imprese, che vivono in prima persona i problemi e devono farli confluire nella propria associazione di categoria. Associazione, che in questa fase di cambiamento strutturale del mercato, ha il ruolo di porre in campo una soluzione più efficace in termini imprenditoriali e di farsene portavoce nei confronti della politica e dei legislatori. AssICC si sta muovendo in questa direzione facendo sistema con Confcommercio", ha dichiarato il Marco Coldani, Presidente AssICC.

Dalle indagini trimestrali svolte da AssICC sulla propria base associativa risulta che le aziende della distribuzione di prodotti chimici in Italia, nel periodo 2008-2012, hanno registrato un incremento del fatturato (+0,21%), invariato dopo le turbolenze verificatesi nel periodo esaminato e una riduzione dei volumi di vendita (-19%), dovuta al posizionamento dei clienti delle aziende di distribuzione.

Il settore ha risentito della crisi in misura minore rispetto ai valori registrati dall'intera produzione industriale italiana (-25%). I fattori che hanno influenzato le aziende associate sono stati l'aumento del prezzo del petrolio, il posizionamento dei clienti e infine il rapporto con le case mandanti (produttori), che, per recuperare parzialmente la loro redditività, hanno obbligato i loro distributori a ridurre il margine di contribuzione (-2,21%). Le migliori performance nella chimica italiana sono state relative alle aziende produttrici di cosmetici, farmaci e additivi per l'industria alimentare, in particolare quelle più presenti sui mercati esteri.

Marco Coldani, Presidente AssICC

Vittorio Maglia, Direttore Analisi Economiche di Federchimica

ESPLOSIONI DI GAS: COME EVITARLE

FLIR

FLIR Serie GF

Termocamere per applicazioni industriali e rilevamento gas

I dispositivi convenzionali di rilevamento delle perdite di gas come i misuratori di composti organici volatili (VOC) prevedono che l'operatore visiti e testi ogni potenziale sito di perdita.

Attraverso l'utilizzo di una termocamera FLIR Serie GF è possibile ottenere un'immagine completa, escludendo immediatamente le aree che non necessitano di un intervento. Questo significa che è possibile ottenere risparmi sensibili in termini di tempo e impiego del personale.

Un altro vantaggio è che le attrezzature non devono essere spente durante l'ispezione.

A seconda del modello è possibile rilevare un'ampia varietà di gas.

Tutte le termocamere FLIR Serie GF hanno un doppio utilizzo. Non solo permettono all'utilizzatore di rilevare i gas, ma possono essere utilizzate per le ispezioni di manutenzione industriale.

Perdita di gas metano

Perdita di gas SF_6

Problema di isolamento

Connessione difettosa ad alta tensione

Immagini utilizzate solo a scopo illustrativo

Se desideri ricevere maggiori informazioni riguardanti le termocamere FLIR contatta:

FLIR Commercial Systems
Luxemburgstraat 2
2321 Meer
Belgium
Tel. : +32 (0) 3665 5100
Fax : +32 (0) 3303 5624
e-mail: flir@flir.com
www.flir.com

Joe Hogan

Eliana Baruffi

Enrico Di Maria

ABB / NEWS

Il Consiglio di Amministrazione di ABB ha nominato CEO all'unanimità Ulrich Spiesshofer, in precedenza responsabile della divisione Discrete Automation and Motion (DM). Succederà in questo ruolo a Joe Hogan a partire dal 15 settembre 2013. Hogan continuerà ancora per qualche mese a lavorare per ABB in qualità di Senior Advisor del Consiglio di Amministrazione. Spiesshofer si è unito al Comitato esecutivo di ABB nel 2005 e nel 2009 è stato nominato capo della divisione DM, di cui ha raddoppiato i ricavi.

Premio per l'innovazione 2013

ABB è tra i vincitori dell'edizione 2013 del Premio dei Premi per l'Innovazione. Il prestigioso riconoscimento è stato consegnato dal Ministro dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca Maria Chiara Carrozza nel corso della celebrazione della Giornata Nazionale per l'Innovazione presso il Consiglio Nazionale delle Ricerche. ABB è stata premiata per il suo "ABB Energy Efficiency Award", giunto alla sua 5° edizione e che ogni anno premia le imprese italiane virtuose che investono con successo nell'innovazione tecnologica per migliorare la loro efficienza energetica e l'impatto ambientale delle loro attività produttive. "Siamo estremamente orgogliosi che Confindustria abbia selezionato il nostro ABB Energy Efficiency Award nell'ambito dell'iniziativa 'Premio dei Premi' e siamo certi che questo prestigioso riconoscimento diventerà per noi un ulteriore stimolo a continuare a creare valore aggiunto per l'Impresa Italiana grazie all'innovazione tecnologica", ha dichiarato Eliana Baruffi, Corporate Communications Manager di ABB Italia.

Contratto per la realizzazione di un impianto Oil&Gas in Algeria

ABB si è aggiudicata un contratto EPC (ingegneria, approvvigionamento e costruzione) per la realizzazione di una nuova stazione di pompaggio di GPL (gas di petrolio liquefatto) nel distretto di Hassi Messaoud per incrementare la capacità del gasdotto LR1 in Algeria. Il contratto, assegnato da Sonatrach, l'ente Oil & Gas algerino, ha un valore di 100 milioni di dollari. La nuova stazione di pompaggio è parte di un progetto di espansione che prevede l'aggiunta di un secondo gasdotto tra Haoud El Hamra e Hassi R'Mel al fine di aumentare la capacità di trasporto di GPL da 4,5 milioni a 11 milioni di tonnellate all'anno. ABB è responsabile delle attività di progettazione, ingegneria, approvvigionamento, messa in servizio e avviamento; le attività saranno realizzate e coordinate dal Centro di Eccellenza EPC di ABB in Italia, mentre i lavori di costruzione e installazione saranno eseguiti da Sarpi, una joint venture paritetica di proprietà di ABB e Sonatrach. ABB fornirà inoltre una stazione di pompaggio di GPL completa, incluse tutte apparecchiature elettriche, meccaniche e piping. La fornitura comprende prodotti e sistemi ABB per l'automazione e l'energia, tra cui interruttori, trasformatori, motori, sistemi di azionamento a velocità variabile, strumentazione, sistemi di controllo distribuito e di sicurezza, così come un sistema di controllo, supervisione e acquisizione dati (SCADA) per il nuovo gasdotto che avrà una lunghezza di 400 chilometri. "Questo contratto riconferma le capacità di ABB di realizzare progetti EPC nel settore oil and gas e rafforza ancora una volta il nostro rapporto con Sonatrach in Algeria", ha dichiarato Enrico Di Maria, responsabile della divisione Process Automation di ABB in Italia e nella Regione Mediterranea. "La continua collaborazione indica che stiamo andando nella giusta direzione, combinando le nuove tecnologie con le competenze locali per rendere i nostri clienti sempre più competitivi". Il completamento dell'impianto è previsto entro marzo 2015.

ENERGIE ALTERNATIVE
Rinnovabili 2.0: innovazione e impresa

Si è discusso del futuro delle rinnovabili lo scorso in occasione del convegno “Rinnovabili 2.0. Idroeolico, solare termico e geotermia: innovazione e impresa”, ospitato presso la prestigiosa sede di Palazzo Isimbardi, che ha visto la partecipazione di numerosi esponenti delle istituzioni, delle imprese e della ricerca. L’evento – ideato e organizzato da MGP Cultura, Immagine e Comunicazione – aveva come obiettivo quello di offrire una panoramica sul settore delle fonti fnergetiche rinnovabili in Italia, alla luce dei recenti provvedimenti normativi, con un’analisi di quanto previsto dalla Strategia Energetica Nazionale e dal Conto Termico. Un particolare approfondimento è stato dedicato ad alcune fonti che stanno vivendo una fase di forte sviluppo – come la geotermia e il solare termico – o che si pongono come un esempio di innovazione per il futuro, come nel caso dell’idroeolico.

La seconda parte dell’evento si è invece concentrata sul mondo delle imprese, con la presentazione di alcune case history di successo (tra cui le esperienze di AUMA Italiana e MWH), che vedono l’applicazione di soluzioni innovative dal punto di vista tecnologico nella produzione energetica.

Tra i progetti più innovativi realizzati di recente in Italia, molti riguardano lo sfruttamento dell’energia geotermica. Secondo Maurizio Brancaleoni, Amministratore Delegato AUMA Italiana: “Il principale vantaggio della geotermia è la sua grande disponibilità, anche in un paese relativamente scarso di fonti primarie come il nostro. Dal punto di vista della tecnologia – invece - l’Italia ha saputo ritagliarsi negli ultimi anni una posizione di primaria importanza, grazie anche agli investimenti in innovazione e qualità realizzati dall’industria italiana. Sempre più attenzione viene riservata anche all’impatto ambientale di questi progetti, grazie anche a soluzioni come il processo ENEL-AMIS, che permette l’abbattimento delle emissioni di mercurio e dell’idrogeno solforato nelle centrali geotermoelettriche”.

POLVERIMETRI CERTIFICATI QAL-1
secondo EN 14181 / EN 13284-2

20 ANNI
AL VOSTRO SERVIZIO

1993 20 2013 icm
Ital Control Meters
STRUMENTAZIONE INDUSTRIALE

Strumentazione
e sistemi per controlli
di processo

ELECTRODYNAMIC — Elettrodinamici
PRASCATTER — Difrattometri laser
DYNAMICAPACITY — Opacimetri a scintillazione

PCME
Analisi emissione polveri
Controllo filtri

L’analizzatore migliore per ogni applicazione

www.italcontrol.it

Ital Control Meters srl | Via della Valle 67 | 20841 Carate Brianza, MB
Tel. 0362-805.200 r.a. | Fax 0362-805.201 | info@italcontrol.it

LYONDELLBASELL
A Giampiero Morini il Premio Natta per la chimica

Si è svolta a Palazzo Roverella l'undicesima edizione dei Premi Natta-Copernico, fortemente voluti dal comitato organizzativo con il chiaro scopo divulgativo scientifico-tecnico. Il Premio Giulio Natta viene attribuito, ogni anno, a un ricercatore affermato che abbia contribuito, durante la carriera, allo sviluppo e industrializzazione di nuovi materiali. L'undicesima edizione del Premio – nell'anno in cui si celebra il cinquantenario del Premio Nobel a Giulio Natta (1963 - 2013) – è stata assegnata all'italiano Giampiero Morini, Direttore Ricerca Catalizzatori del Centro Ricerche Giulio Natta di Ferrara di LyondellBasell. È stato premiato il contributo di Morini nella scoperta, sviluppo e industrializzazione delle più recenti classi di catalizzatori Ziegler-Natta utilizzate nella polimerizzazione sterospecifica del propilene. Determinante, negli ultimi anni, lo sviluppo dei catalizzatori, cosiddetti di quinta generazione, utilizzati in diverse tecnologie di produzione per il polipropilene. La grande capacità di innovazione e visione strategica di Morini è stata dimostrata anche nello sviluppo di sistemi catalitici particolarmente attivi per la produzione di polibutene isotattico e di catalizzatori per la produzione di polietilene (LLDPE e HDPE) con processi in fase gas. Accanto ai premi più tradizionali, quello speciale per la divulgazione scientifica, giunto al suo secondo anno, è stato consegnato ad Alberto Angela, paleontologo, naturalista, e grande divulgatore, come il padre Piero, il vincitore della prima edizione del premio.

SIEMENS
L'Energy Efficiency Truck fa tappa in Italia

Prosegue il tour europeo dell'Energy Efficiency Truck, lo showroom su quattro ruote di Siemens che, dopo l'enorme successo riscontrato in Francia, Belgio, Germania, Austria e nella Repubblica Ceca, ha fatto tappa a Novara, a Padova e a Milano. All'interno dell'Energy Efficiency Truck, Siemens ha dato un'ulteriore dimostrazione che le proprie tecnologie offrono soluzioni in grado di ottimizzare la gestione energetica e ha evidenziato le opportunità concrete di risparmio nei processi industriali.
Attraverso esposizioni e live show, che si compongono di nove moduli e di numerosi display, è stato mostrato ai visitatori l'orientamento di Siemens verso la sostenibilità. A bordo dei 65 metri quadri dello showroom itinerante, infatti, è stato infatti presentato il portfolio completo dell'azienda legato all'efficienza energetica, che va dai servizi ai sistemi di gestione, dai motori ad alta efficienza fino agli azionamenti con recupero energetico, con obiettivi di riduzione dei consumi, di incremento della produttività e delle performance industriali.
Attraverso il tour, Siemens, leader nelle tecnologie innovative e nelle soluzioni sostenibili, fornisce l'occasione di toccare con mano le proprie proposte sul tema dell'efficienza, una delle più grandi sfide del settore industriale. I prodotti e le soluzioni che danno un contributo diretto e quantificabile alla protezione di clima e ambiente rientrano nel portfolio ambientale di Siemens che, tra i più ampi e significativi al mondo, vale 33 miliardi di Euro pari al 42% dei ricavi complessivi del gruppo. I prodotti e le soluzioni del portfolio ambientale nel 2012 hanno permesso ai clienti di abbattere circa 330 milioni di tonnellate di CO_2.

What

FOSTER WHEELER

Contratto per ammodernamento della raffineria di Mosca

Foster Wheeler ha annunciato che un'affiliata dell'Engineering and Construction Group ha ricevuto un contratto dalla OJSC Gazpromneft Moscow Refinery per la pre-ingegneria di dettaglio (FEED) e la preparazione dei documenti autorizzativi in accordo alla normativa russa (DD), relativi a un investimento di vasta scala presso la raffineria di Mosca, denominato Combined Oil Refinery Unit (CORU) Project. Il progetto rientra nel programma di ammodernamento ed espansione della Raffineria di Mosca (di proprietà della Gazpromneft), che da qui al 2020 prevede di aumentare la raffinazione del greggio di 6 milioni di tonnellate all'anno e di produrre carburanti per autotrazione secondo gli standard europei Euro-V. I servizi per il progetto CORU includono la progettazione delle unità di distillazione crudo e vuoto (CDU & VDU), di un'unità di reforming catalitico (CCR) inclusiva di unità idrotrattamento nafta, di una sezione di recupero idrogeno (PSA), di un'unità di idrotrattamento gasolio inclusiva di sezione di rimozione paraffine, e di un'unità di recupero GPL con inclusa sezione di addolcimento. Si prevede che le attività di progettazione siano completate nel quarto trimestre del 2013 e la documentazione autorizzativa nel primo trimestre del 2014.

Foster Wheeler ha precedentemente completato la progettazione di processo delle unità CDU & VDU, dell'unità di recupero GPL e della sezione di addolcimento GPL. "Lo sviluppo di rapporti a lungo termine con i nostri clienti, basati sull'eccellenza della nostra esecuzione dei progetti, e l'espansione nel mercato russo sono due dei nostri obiettivi strategici", ha dichiarato Umberto della Sala, Chief Operating Officer, Foster Wheeler. "Contiamo sulla nostra eperienza in Russia e profonda conoscenza del settore della raffinazione, oltre che sulla nostra reputazione, per eseguire con successo i FEED del progetto CORU, in modo da porre solide basi per future collaborazioni con Gazpromneft".

VICTREX
Vince il premio Order of distinction di RoSPA

Victrex plc è stata insignita del premio 2013 “Order of Distinction” Occupational Health and Safety conferito dalla RoSPA - Royal Society for the Prevention of Accidents. Il premio riconosce alla Victrex di aver ottenuto un livello elevato di prestazioni sostenibili di salute e sicurezza tramite l’implementazione di corposi sistemi dedicati a tali aspetti gestionali, forte leadership e coinvolgimento della forza lavoro. “Siamo molto onorati nel ricevere questo premio che riconosce il nostro forte impegno verso una gestione efficace della sicurezza, della salute e dell’ambiente e che, inoltre, valorizza l’impegno di tutti gli addetti VICTREX su questi fronti”, ha affermato Simon Evans, SHE* Manager di Victrex plc. “Crediamo che la salute e la sicurezza costituiscano solo una delle componenti della corretta gestione del rischio manageriale. Victrex possiede da sempre una forte cultura da questo punto di vista che ci consente di garantire ai nostri clienti una qualità sicura e stabile delle forniture dei nostri polimeri VICTREX. PEEK,” ha proseguito Evans. Victrex Polymer Solution, divisione di Victrex plc, produce polimeri a elevate prestazioni come il VICTREX® PEEK, i rivestimenti VICOTE®, i film APTIV® e i VICTREX Pipes™. La società è impegnata nel preservare e garantire i maggiori asset e servizi, tutelandone la protezione e la disponibilità.

Gruppo Solvay
Accordo Quadro con il Politecnico di Milano

In occasione dei 150 anni di attività di entrambi, il Politecnico di Milano e il Gruppo Solvay puntano su un progetto condiviso di innovazione che guarda al futuro. Presso l’Aula Magna del Politecnico di Milano il Rettore dell’Università Giovanni Azzone e Augusto Di Donfrancesco, Presidente di Solvay Specialty Polymers, hanno siglato l’accordo d’intesa che punta con concretezza alla valorizzazione dell’attività di ricerca condivisa. L’Accordo Quadro ha l’obiettivo di velocizzare e omogeneizzare la stipula dei contratti di ricerca, prevede l’istituzione di un comitato di gestione misto tra Politecnico e Solvay che funga da stimolo, monitoraggio e coordinamento per la ricerca. Inoltre sancisce la possibilità di organizzare laboratori congiunti e di “costruire talenti” identificando percorsi formativi ad hoc.
Consapevole dell’importanza della collaborazione Università-Industria, già nel 2004 Solvay aveva attivato con il Politecnico di Milano la prima Cattedra di Chimica del Fluoro, affiancata da una concreta attività di dottorati di ricerca.

Da sinistra: Marco Colatarci, Direttore Generale Solvay Italia; Augusto Di Donfrancesco, Presidente di Solvay Specialty Polymers; Giovanni Azzone Rettore del Politecnico di Milano; Ferruccio Resta, delegato dal Rettore alla valorizzazione della ricerca e del trasferimento tecnologico

ENDRESS+HAUSER
Acquisita SpectraSensors

Il Gruppo Endress+Hauser ha recentemente acquisito la società statunitense SpectraSensors, specializzata in analizzatori per gas.
SpectraSensors, con sede a Houston (Texas) e stabilimento produttivo a Rancho Cucamonga in California, sviluppa, produce e distribuisce analizzatori di gas basati su spettrometria laser. Questi analizzatori vengono utilizzati in pipelines e impianti per il trattamento del gas naturale, per la liquefazione e rigassificazione del gas naturale (LNG), in impianti petrolchimici e raffinerie. SpectraSensors è società leader nel campo della spettrometria ad assorbimento mediante tecnologia TDL (Tunable Diode Laser) e detiene diversi brevetti relativi a questa tecnologia. Quest'acquisizione completa l’offerta del gruppo Endress+Hauser nel campo delle applicazioni di analisi dei processi industriali. Inoltre Endress+Hauser Italia ha siglato un contratto di distribuzione esclusiva dei prodotti SpectraSensors per il mercato Italiano. Pertanto a partire da oggi l'organizzazione commerciale, tecnica e di service di Endress+Hauser supporta ogni eventuale richiesta di quotazione, fornitura, installazione e messa in servizio dei prodotti SpectraSensors sul territorio nazionale o presso altri siti nel mondo.

VENTUNESIMA CONFERENZA EUROPEA SULLA BIOMASSA

A Copenhagen si riuniscono esperti e operatori del settore

Dal 3 al 7 giugno si è tenuta nella capitale danese la ventunesima conferenza europea sulla biomassa, un evento di portata internazionale che ha riunito oltre 1800 tra ricercatori e operatori di aziende e istituzioni provenienti da oltre 60 nazioni per discutere del futuro del settore all'interno della strategia bioeconomica europea. Con un incremento del 20% dello spazio espositivo rispetto a quello della precedente edizione, quest'anno la manifestazione ha ospitato 360 presentazioni plenarie e orali e ha visto la presenza di 80 aziende espositrici, rappresentando ancora una volta una delle principali piattaforme in Europa e nel mondo per la conoscenza delle più recenti scoperte scientifiche e applicazioni industriali, oltre che per lo sviluppo di policy e programmi nel settore della bioenergia. La conferenza si richiama apertamente agli obiettivi posti dall'Unione europea in tema di sostenibilità: entro il 2020 infatti il 20% dell'energia prodotta nell'Unione dovrà provenire da fonti rinnovabili. La bioeconomia infatti offre all'Europa un'importante opportunità di crescita e di creazione di nuovi posti di lavoro attraverso settori quali l'energia green e le biotecnologie. In quest'occasione la Danimarca, il paese che ha ospitato l'evento, ha presentato il suo obiettivo ambizioso di diventare completamente indipendente dall'energia di origine fossile entro il 2050, grazie anche a un maggiore utilizzo di biomasse.

Come ogni anno il programma della conferenza ha toccato differenti tematiche; in particolare, in quest'edizione, molte relazioni hanno concentrato l'attenzione su come è possibile garantire la sostenibilità su tutta la catena del valore del settore biomasse, attraverso le certificazioni, procedure standard e policy corrette.

POMPE E FILTRI IN ACCIAIO INOX
WOLHFARTH®
CONFORMI AL REGOLAMENTO EUROPEO PER I MATERIALI A CONTATTO CON PRODOTTI ALIMENTARI

FILTRO "FARMINOX"
• SENZA GUARNIZIONI: la caratteristica forma rotonda permette la perfetta tenuta tra piastra e setto filtrante.
• PER LA FILTRAZIONE CON CARTONI E SETTI FILTRANTI
Nelle industrie: chimiche, farmaceutiche, erboristiche, cosmetiche, alimentari, enologiche, liquoristiche.

MASSIMA GARANZIA DI IGIENICITA'
• Tutte le parti in acciaio inox sono ricavate DA LASTRA o BARRA PIENA.
• Senza fusioni. Senza saldature.
• Superfici perfettamente lisce e compatte. Senza porosità.

ELETTROPOMPE SANITARIE "RAPID"
• GIRANTE FLESSIBILE IN SILICONE BIANCO, NEOPRENE (CR), DUTRAL (EPDM), NITRILE (NBR)
• AUTOADESCANTI: non necessitano di innesco manuale.
• REVERSIBILI: lavorano in entrambi i sensi di marcia.
• FACILITA' DI SMONTAGGIO E MANUTENZIONE
• CON MOTOVARIATORE
Consentono il travaso di prodotti delicati o molto densi (creme e salse)

BRUNO WOLHFARTH SRL
26858 SORDIO (LODI) • VIA CAVOUR, 31 • TEL. 02 9810153 r.a. • Fax 02 98260169
www.wolhfarth.it e-mail: info@wolhfarth.it
SPECIALIZZATA NELLA COSTRUZIONE DI FILTRI A PIASTRE E POMPE IN ACCIAIO INOSSIDABILE PER INDUSTRIE E LABORATORI

IL GRUPPO AB AL SERVIZIO DELL'INDUSTRIA PER OTTIMIZZARE LA SPESA ENERGETICA

COGENERAZIONE PER L'INDUSTRIA:

PIÙ EFFICIENZA, MENO COSTI.

Il più importante Gruppo italiano nel settore degli impianti di cogenerazione mette a disposizione soluzioni mirate per ogni settore industriale al fine di migliorare l'efficienza ed abbattere i costi. Ora più che mai un'opportunità strategica per la competitività delle aziende.

L'efficienza energetica costituisce una voce fondamentale nelle politiche industriali, soprattutto oggi che è necessario confrontarsi con una situazione economica difficile e mercati sempre più competitivi. In molteplici settori industriali, quelli più energivori e che richiedono un uso intenso e coordinato di elettricità e calore, la cogenerazione è la scelta più efficace per ottenere una riduzione dei costi fino al 30%. Benefici oggettivi e misurabili. A ciò si affianca il significativo contenimento delle emissioni di CO^2, che ha portato la Comunità Europea ad indicare questa tecnologia come una delle più affidabili per la realizzazione dell'impegno ambientale di tutta l'Unione.

Il Gruppo AB di Orzinuovi (Brescia), la più importante realtà italiana nel settore della cogenerazione e una delle maggiori in Europa, mette a disposizione dell'industria la soluzione Ecomax®. Un prodotto industriale per la cogenerazione, basato sui principi della versatilità, della modularità e della compattezza, capace di unire queste caratteristiche distintive ad elevate performance energetiche. Un'idea concepita e sviluppata interamente in AB, evoluta nella gamma e nelle possibilità applicative fino a diventare il principale riferimento tecnologico e di mercato della cogenerazione moderna. La linea Ecomax® assicura livelli di rendimento con vette del 98% di disponibilità di esercizio dell'impianto che permettono di rientrare dall'investimento in tempi certi.

Con la consulenza degli specialisti AB si può individuare la taglia idonea dell'impianto in ragione delle proprie concrete esigenze energetiche, avvalendosi di una proposta "chiavi in mano", dal supporto pratiche autorizzative fino all'assistenza di un service dedicato (AB Service).

La soluzione modulare Ecomax® NGS per la cogenerazione a gas metano.

AB Energy

www.gruppoab.it | tel. +39 030 9400100

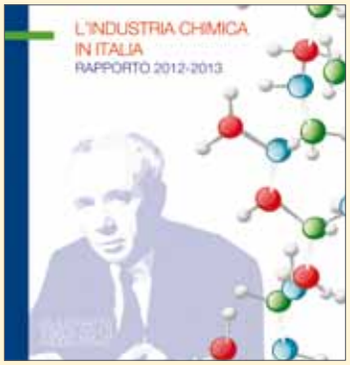
Attualità

RAPPORTO 2012/2013
L'industria chimica in Italia e nel mondo

ASSEMBLEA ANNUALE DI FEDERCHIMICA
Solo con la chimica la crescita è sostenibile

Rapporto 2012/2013

FEDERCHIMICA CONFINDUSTRIA



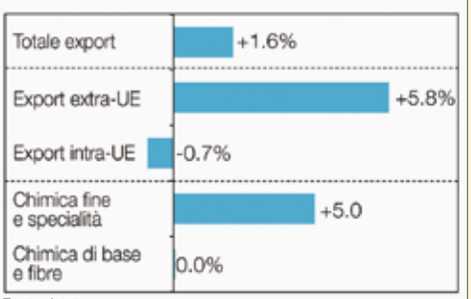
L'industria chimica in Italia e nel mondo

Nel corso dell'Assemblea Annuale di Federchimica che si è svolta il 24 giugno a Milano sono stati presentati gli ultimi dati relativi all'andamento del settore a livello italiano e globale. Secondo il binomio chimica e sostenibilità

a cura di Ferruccio Trifirò

In Italia dopo un 2012 in contrazione del 3% in valore e del 5% in volume la produzione chimica non mostra ancora segnali di stabilizzazione. I primi sei mesi dell'anno segnano infatti un calo del 3,3% in volume in presenza di prezzi pressoché stazionari. Prosegue la caduta della domanda interna (-6% in volume nel primo quadrimestre), che coinvolge tutti i settori chimici, comprese le filiere connesse ai consumi finali. La caduta della domanda interna si riflette anche sulle importazioni che – nei primi 4 mesi dell'anno – perdono il 2,8%, dopo aver chiuso il 2012 con un calo del 2,3%. L'industria chimica risente del ridimensionamento di importanti settori utilizzatori – in primis l'auto e le costruzioni – e dei crescenti problemi di liquidità di molte imprese clienti. Il prolungarsi della recessione europea frena l'export, tenuto conto che l'UE rappresenta il mercato di destinazione di oltre il 60% delle esportazioni chimiche italiane. Nonostante la buona performance sui mercati extra-UE (+5,5% in valore), il primo quadrimestre segna un +1,7% in valore (+2,3% in volume con prezzi lievemente cedenti soprattutto sul mercato europeo) dopo aver chiuso il 2012 in crescita dell'1,6%. La debolezza riguarda principalmente la chimica di base (-2,2%), mentre si confermano in espansione i settori della chimica fine e specialistica (+7,3%). Nella prima parte del 2013 è proseguita la tendenza al ribasso della virgin nafta, materia prima fondamentale della petrolchimica, che tuttavia rimane su quotazioni storicamente elevate (+39% rispetto al 2007) e recentemente sembra essersi stabilizzata. Tali correzioni si riflettono sull'andamento dei prezzi dei prodotti petrolchimici di base.

Var. % dell'export chimico nel 2011-2012



Fonte: Istat

La chimica in Italia nel 2011 - 2012 (miliardi di euro)

CHIMICA	2011	2012	Var.
Produzione	54,3	52,8	-2,8%
Domanda interna	65,9	63,1	-4,2%
Importazioni	36,5	35,6	-2,3%
Esportazioni	24,9	25,3	+1,6%
Saldo commerciale	-11,6	-10,3	-1,9
Addetti (migliaia)	113,8	113,2	-0,5%

Fonte: Federchimica, Istat

Per la chimica fine e specialistica, i margini rimangono comunque compressi per la debolezza della domanda interna ed europea e dopo un decennio di rincari delle materie prime. In questo contesto, il 2013 si chiuderà con un arretramento della produzione chimica in Italia intorno al 2% in volume e all'1,5% in valore; la ripresa è dunque rimandata al 2014. L'industria chimica ha finora resistito e non mostra segnali di declino strutturale. L'incidenza delle sofferenze bancarie sui prestiti è la più bassa di tutto il panorama industriale e la redditività – anche se in deterioramento di circa il 2% rispetto al 2007 – è circa il doppio della media manifatturiera. La produzione in Italia si colloca attualmente su livelli prossimi al 2009 con un divario rispetto al 2007 pari al 17,5% in quantità e al 6% in valore. Parte del calo nelle quantità riflette l'abbandono di produzioni non più remunerative per concentrarsi su prodotti a maggiore contenuto di innovazione e ricerca. I mercati esteri rappresentano uno degli elementi centrali alla base della tenuta dell'industria chimica. Nonostante la fase congiunturale non brillante, l'export si colloca su livelli superiori al 2007 del 13% in valore – con punte del +17% nei settori della chimica a valle – a fronte del +7% della manifattura. La quota di export sul fatturato è cresciuta dell'11% nell'ultimo decennio. Inoltre, le imprese esportatrici rappresentano una minoranza nell'industria manifatturiera italiana (21%) ma non nell'industria chimica (54%). Le imprese fortemente orientate all'export presentano, infatti, livelli di attività e di redditività meno penalizzanti. In particolare le condizioni economico-finanziarie dei maggiori gruppi a capitale italiano sono ormai slegate dal mercato interno, essendo quasi tutti dotati di presenza produttiva internazionale (la loro quota della produzione estera supera il 40%).

Cesare Puccioni, Presidente Federchimica

Solo con la chimica la crescita è sostenibile

Hanno presso parte all'Assemblea annuale di Federchimica del 24 giugno alcune delle più importanti autorità del mondo economico, delle istituzioni e della ricerca in Italia: oltre al presidente Cesare Puccioni, sono intervenuti il vicepresidente della Commissione europea Antonio Tajani, il Presidente della Commissione Ambiente, Territorio e Lavori Pubblici della Camera e Presidente di Symbola Ermete Realacci, il presidente della Regione Lombardia Roberto Maroni e Giorgio Squinzi di Confindustria.

Il presidente di Federchimica **Cesare Puccioni** ha voluto aprire i lavori dell'Assemblea annuale con un video che celebra i 50 anni del **Premio Nobel per la chimica a Giulio Natta**.

Nella sua relazione iniziale Puccioni ha tracciato un quadro del settore chimico, che sta subendo i cedimenti del mercato domestico ma nel complesso regge la crisi meglio di altri, proponendo un'idea di crescita sostenibile dal punto di vista economico, sociale, ambientale. "Altrimenti non si potrà parlare di una ripresa reale, in grado di rispondere alle sfide che dobbiamo affrontare. Le sostenibilità – economica, sociale e ambientale – hanno bisogno l'una dell'altra, e tutte hanno bisogno della chimica", ha sostenuto Puccioni.

"L'innovazione di prodotto o di processo creata dalla chimica si trasferisce ai settori utilizzatori, che possono così offrire un prodotto migliore o più economico rispetto alla concorrenza estera, spesso avvantaggiata dal basso costo del lavoro e da oneri inferiori per la tutela di sicurezza, salute e ambiente.

Giorgio Squinzi, Presidente Confindustria

Ecco perché la chimica e la sua industria devono avere un ruolo da protagonista nelle politiche di rilancio dell'economia del Paese".

L'industria chimica sta vivendo una fase molto negativa a causa del crollo della domanda interna. I livelli produttivi sono scesi nel 2012 del 5,3% e attualmente sono più bassi – tra il 15 e il 20% - rispetto ai livelli pre-crisi. Dati non confortanti, ma migliori della media. "L'industria chimica in Italia", ha proseguito Puccioni, "non è in crisi strutturale, perché negli ultimi dieci anni ha saputo realizzare grandi cambiamenti. L'incidenza delle sofferenze bancarie sui prestiti è la più bassa di tutto il panorama industriale e la redditività – anche se in deterioramento di circa 2 punti percentuali rispetto al 2007 – è quasi il doppio della media manifatturiera.

I forti investimenti materiali e immateriali rendono la nostra produttività – espressa dal valore aggiunto per addetto – del 50% superiore alla media, e possiamo così difenderci meglio dall'aggressività dei paesi emergenti. Con 800 imprese che fanno innovazione basandosi sulla ricerca in Europa siamo secondi solo alla Germania", ha poi aggiunto. "Nella chimica sostenibile e nella chimica da biomasse, la chimica italiana è sulla frontiera tecnologica e ha progetti industriali tra i più rilevanti al mondo.

Ci siamo impegnati a fondo innovando e specializzandoci in molti settori; così la quota esportata è aumentata di 11 punti percentuali negli ultimi dieci anni e i saldi commerciali sono positivi in tanti comparti. Sono ormai oltre 130 le imprese con attività produttive all'estero, non trainate dalla delocalizzazione ma dall'opportunità di sfruttare nuovi mercati. Nonostante il rallentamento della domanda mondiale, le esportazioni sono cresciute rispetto al 2007 del 13,4% in valore, quasi il doppio della media italiana e in linea con molti altri paesi europei". "Basta con l'austerity, i sacrifici sono inutili e dannosi se non sono accompagnati da azioni che puntano alla crescita", ha affermato nella sua relazione il vicepresidente della Commissione europea Antonio Tajani, intervenendo all'Assemblea.

"L'obiettivo dato da Bruxelles è che entro il 2020 il 20% del PIL sia frutto del manifatturiero. Questo significa porre fine alla deindustrializzazione di un continente che aveva imboccato la via delle delocalizzazioni rinunciando a puntare sul manifatturiero. In particolare per l'industria chimica occorre liberarsi del fardello del costo dell'energia, oltre che di quello della burocrazia. La chimica è un esempio di settore abituato a rimettersi continuamente in discussione. In Europa", racconta Tajani, "è considerato un settore tradizionale vista la lunga storia che lo contraddistingue. Ma questa definizione non coglie però l'altro aspetto fondamentale dell'industria chimica, che è allo stesso tempo tradizionale e profondamente innovatrice. Negli anni infatti il settore è profondamente cambiato. Si pensi soltanto alla chimica sostenibile che ha già un fatturato di 50 miliardi di euro e secondo le stime rappresenta 120 mila posti di lavoro".

Ermete Realacci, Presidente della Commissione Ambiente, Territorio e Lavori Pubblici della Camera e Presidente di Symbola, la fondazione per le qualità italiane, ha invece sottolineato che occorre puntare sulla chimica verde. Proprio Symbola ha stilato una classifica dei settori manifatturieri in base al PIQ, il Prodotto interno di Qualità.

Il comparto chimico e farmaceutico registra una quota di PIQ pari nel 2011 al 59,6%, un valore nettamente superiore rispetto alle performance registrate dagli altri comparti manifatturieri, tanto da assicurargli il primato nella graduatoria decrescente stilata in base a tale risultati. Secondo Symbola, la chimica rappresenta da sempre un'attività economica importante per l'evoluzione e il funzionamento dell'intero sistema produttivo. "Con l'avvio del processo d'industrializzazione, le innovazioni e i risultati ottenuti da questo significativo settore, hanno trovato sempre più spazio e concretizzazione in tutto il sistema economico.

Parliamo di una filiera molto composita (dalla fabbricazione di prodotti chimici alla produzione di fibre sintetiche e artificiali), che ha progressivamente innovato i propri processi produttivi, come dimostrato dall'esperienza di molte aziende italiane, riuscite a trasformare le difficoltà indotte dalla crisi economica e dall'agguerrita concorrenza dei competitor, in nuovi e ambiziosi progetti", ha affermato.

Infine il presidente di Confindustria **Giorgio Squinzi** ha chiuso i lavori dell'Assemblea insistendo sulle esigenze del mondo imprenditoriale, che va ascoltato se si vuole pensare alla crescita. Squinzi ha ribadito la centralità del manifatturiero; si è poi soffermato sul settore chimico: "Si deve smettere di guardare alla chimica come ad un problema, si deve guardare alla chimica, alla scienza chimica e alla sua industria, come ad una possibile soluzione per i problemi di competitività nel nostro Paese. La chimica è il turbo del made in Italy, le imprese di questo settore uniscono peculiarità che altri comparti non possono fare: dall'innovazione alla ricerca per nuovi materiali e nuove applicazioni".

La situazione è ancora molto difficile: "Nella seconda parte dell'anno potrebbe esserci un rimbalzo dell'economia, mi aspetto un cambio di tendenza, ma ciò non vuol dire che siamo veramente fuori dalla crisi e che siamo veramente ripartiti con la crescita. Farcela è una parola grossa".

Antonio Tajani

Ermete Realacci

Roberto Maroni

In squadra con i migliori

SAMSON

AIR TORQUE

CERA SYSTEM®
more than ceramics

KT Elektronik

LEUSCH

Pfeiffer
Chemie-Armaturenbau GmbH

SAMSOMATIC GMBH

STAR LINE

VETEC
Ventiltechnik GmbH

Con oltre 50 filiali indipendenti e più di 220 uffici tecnici e commerciali diffusi in tutto il mondo, SAMSON garantisce la sicurezza e la compatibilità ambientale dei vostri impianti in ogni continente.

Per offrire una completa gamma di strumenti di regolazione ad alta qualità da utilizzare nei processi industriali, SAMSON ha riunito aziende altamente specializzate per formare SAMSON GROUP.

SAMSON S.R.L.
Via Figino 10920016 · Pero (Milano)
Telefono: 02 33 91 11 59 · Fax: 02 38 10 30 85
E-mail: samson.srl@samson.it
Internet: www.samson.it
SAMSON GROUP · www.samsongroup.net

SAMSON GROUP

A01120IT

MONITOR PHARMA

MICRO IS
SERVIZIO SPECIFICO PER CLEANROOM

PROTEGGE
IL TUO PRODOTTO
DALL' OPERATORE

La Cleanroom è un investimento importante che necessita di servizi importanti, Alsco offre:

noleggio e gestione di capi sempre idonei
- decontaminazione particellare degli abiti a livello di classe A (ASTM - F51/00) mediante un processo di lavaggio esclusivo ad acqua deionizzata
- possibilità di sterilizzazione, mediante irraggiamento Beta o Gamma o in autoclave
- semplicità e sicurezza di un fornitore globale
- flessibilità di gestione

qualità su misura
- presenza capillare con 8 sedi operative in Italia
- qualità certificata, uniforme in tutte le sedi
- assistenza tecnico-commerciale a 360° personalizzata
- consulenza tecnica (ISO 14644 e 14698)

Un nuovo servizio per dare + performance

Sanit
TRATTAMENTO ANTIMICROBICO BREVETTATO

ALSCO
First in textile services worldwide

Direzione Generale e Sede Amministrativa
via Agostino Bertani, 6 20154 Milano
T: 02 89400523 - F: 02 89401493
E: alsco.milano@alsco.it - **www.alsco.it**

QUALE FUTURO PER IL PHARMA?

Dal 12 al 14 giugno si è tenuto presso il Palacongressi di Rimini l'appuntamento annuale organizzato dall'Associazione Farmaceutici Industria in collaborazione con Associazione Farmaceutici Ticinese (AFTI), Aschimfarma, Agenzia italiana del Farmaco (AIFA), Assobiotec-Federchimica, Controlled Release Society - Sezione Italiana (CRS), Chemical Generic Pharmaceutical Association (CPA); Farmindustria, Istituto Superiore di Sanità, Ministero della Salute e Società Italiana Farmacocinetica e Biofarmaceutica (SIFEB).

Occasione di formazione e aggiornamento sugli ultimi trend di settore e sulle novità normative e regolatorie, la 53ª edizione dell'evento organizzato da AFI ha posto al centro dell'attenzione le evoluzioni del farmaceutico e le possibili strategie delle sue aziende, concentrandosi sul tema **"Le imprese farmaceutiche e i settori collegati: quale futuro?"**. Il filo conduttore tematico dell'incontro è stato dunque la riflessione sulle possibili prospettive future relative all'individuazione, allo sviluppo e alla produzione di farmaci. Il settore farmaceutico infatti sta attualmente affrontando un periodo di grande trasformazione a livello globale, e per vincere le nuove sfide che il comparto sta conoscendo è necessario che a livello italiano vi sia una maggior pianificazione e programmazione industriale, supportata dalle istituzioni, evitando interventi che potrebbero ostacolare i programmi delle aziende farmaceutiche che operano in Italia.

Quali sono le sfide che il farmaceutico deve affrontare? Durante il Simposio AFI sono state analizzate le prospettive di un settore che continua a mutare, attraverso dibattiti e momenti di confronto sulle novità in materia legislativa, nella produzione e nella ricerca per arrivare a nuovi farmaci, oltre che nel campo della brevettazione. Sempre avendo come obiettivo quello di proporre migliori terapie per il paziente.

Inoltre da alcuni anni si stanno affermando alcune nuove tendenze che potrebbero rivoluzionare il mondo del pharma: in particolare per quanto concerne la ricerca farmaceutica si è assistito a una più fitta creazione di alleanze strategiche e collaborazioni scientifiche tra 'big pharma', gli operatori del biotech e l'università. Numerose analisi del settore indicano che circa il 50% dei farmaci approvati e clinicamente innovanti è stato il risultato della ricerca condotta da biotech e università. Di questo e di altri importanti argomenti si è discusso nel corso dell'evento, che si è articolato in sette workshop, undici sessioni tecnico-scientifiche e una sessione plenaria e ha complessivamente occupato oltre mille metri quadrati di area espositiva presso il Palacongressi di Rimini. Come per le precedenti edizioni, il Simposio 2013 ha rappresentato un'occasione di incontro tra soci AFI, operatori del settore farmaceutico e qualificati rappresentanti delle istituzioni e dell'indotto del farmaco, oltre a costituire una manifestazione di confronto e di informazione diretta ai partecipanti che provengono da tutti quei settori che sono correlati al pharma. Tutti gli interventi hanno coinvolto esponenti dell'Agenzia Italiana del Farmaco (AIFA), dell'Istituto Superiore di Sanità e del Ministero della Salute, rappresentanti delle associazioni industriali di categoria e illustri personalità del settore.

Le sessioni principali del Simposio

Hanno inaugurato i lavori il 12 giugno le relazioni del Professor Alessandro Rigamonti, Presidente di AFI, e di Antonio Tataranni, Vice President Global Medical Operations di Sanofi, che ha tenuto una conferenza introduttiva dell'intero evento dal titolo "Ricerca Farmaceutica: evoluzione negli anni e prospettive per il futuro".

Tra gli altri appuntamenti che si sono susseguiti nel programma la Sessione IV dedicata alle novità normative e procedurali nell'ambito della sperimentazione clinica, tema di grande attualità sul fronte della ricerca farmaceutica, e la Sessione VIII "Regole e qualità nell'industria farmaceutica. III incontro nazionale dei regulatory affairs", che ha offferto un'ampia e interessante panoramica sulle più recenti novità normative, con particolare riferimento alle applicazioni della Legge Balduzzi. Il tema degli affari regolatori è stato infatti quest'anno tra i più dibattuti all'interno del Simposio, in quanto sempre più cruciale alla luce dei maggiori controlli richiesti a livello legislativo. La sessione VIII ha rappresentato un avvenimento istituzionale fondamentale, nel corso del quale i relatori si sono confrontati sugli ultimi quindici mesi di attività regolatoria nonché dei tre articoli della legge Balduzzi che più riguardano il farmaco su argomenti quali l'innovazione terapeutica, la revisione del prontuario e le procedure concernenti l'Aic.

Nel corso della Sessione IX, incentrata sullo stato dell'arte e sui progressi delle terapie avanzate, sono intervenuti come relatori di elevata caratura: il professor Alessandro Aiuti, Coordinatore Ricerca Clinica e Capo Unità Patogenesi e terapia dell'ADA-SCID presso l'Ospedale San Raffaele nonché personalità di spicco di Telethon. Particolare attenzione è stata inoltre dedicata al tema dell'innovazione: da una parte un'intera sessione del Simposio si è concentrata sulle principali novità in atto nei processi inerenti la qualità nello sviluppo e nella produzione di farmaci, affrontando la questione dell'innovazione sia dal punto di vista tecnologico sia da quello procedurale, con una costante attenzione all'evoluzione dei requisiti regolatori. Dall'altra durante la sessione "Innovazioni tecnologiche in ambito industriale" sono stati presentati degli importanti case studies in ambito industriale, sia farmaceutico sia biotech, esempi di innovazione di processo, di tecnologia e di approcci che rendono i processi non solo più efficienti ma anche più snelli. Sul fronte invece della Ricerca & Sviluppo – argomento strategico per il settore pharma – è stato affrontato il tema "spinoso" della registrazione di nuovi farmaci e sistemi terapeutici e quello dell'allargamento di nuove indicazioni terapeutiche per farmaci già in uso. Non può esistere infatti innovazione senza una tutela dei brevetti e senza l'aiuto di uno snellimento delle procedure per l'introduzione sul mercato di un nuovo farmaco: dai dodici ai quindici mesi per l'autorizzazione nazionale dopo quella comunitaria, dodici mesi per l'inserimento nei prontuari regionali e infine due mesi per l'effettivo utilizzo negli ospedali.

Un ritardo – sottolineato a più riprese dai rappresentanti delle associazioni di imprese del settore – che penalizza sia l'industria che i pazienti. Infine, la Sessione Plenaria conclusiva, coordinata da Gian Pietro Leoni e tenutasi nella giornata di venerdì, è stata dedicata al tema "L'evoluzione del mondo farmaceutico: quali strategie?", che ha avuto tra i suoi ospiti Enrique Hausermann (Presidente Assogenerici), Andrea Mandelli (Senatore della Repubblica e Presidente Federazione Ordine Farmacisti Italiani) e Massimo Scaccabarozzi (presidente di Farmindustria). La Sessione ha visto la partecipazione di alcuni fra gli esponenti delle Autorità Regolatorie, Industriali e Accademiche che hanno dibattuto e si sono confrontati sui più recenti trend economici che investono il settore e sulle possibili strategie per confrontarsi con le attuali condizioni di un mercato ancora in attesa di uscire dalla crisi. L'incontro ha rappresentato una vera e propria palestra di confronto tra le diverse forze protagoniste della farmaceutica italiana. Parallelamente agli incontri di approfondimento, il Simposio ha ospitato alcuni meeting collaterali: l'Assemblea Generale della Controlled Release Society (CRS)- Sezione Italiana, la riunione dei Delegati Regionali AFI, la riunione del Comitato Operativo di Pharmintech e la riunione del Gruppo Produttori Conto Terzi di Farmindustria. Tra le attività che hanno completato il programma dell'evento non sono mancati i punti d'incontro e i momenti di discussione e dibattito tra i partecipanti. Infine, nell'ottica di favorire uno scambio continuo tra mondo della ricerca scientifica, industria e attori che operano nel settore, oltre 100 aziende appartenenti al comparto dell'indotto farmaceutico hanno avuto l'occasione di incontrare nei propri stand partecipanti e clienti, creando un diretto e qualificato scambio professionale. Tra le aziende espositrici IMA, Nuova Ompi-Stevanato Group, FPS-Food and Pharma Systems, Iteco Engineering, Merck Millipore, Marchesini Group e Comecer.

Associazione Farmaceutici Industria Società Scientifica

Alessandro Rigamonti

Presidente AFI

«L'opportunità di incontrare tutte le personalità più influenti nell'ambito dell'industria farmaceutica e del regolatorio». Questo nelle parole del Presidente Alessandro Rigamonti è stato uno dei motivi principali che hanno spinto qualificati operatori a prendere parte anche quest'anno al Simposio AFI, incontro che si è proposto di creare spunti di analisi del settore farmaceutico e tracciare linee guida per il futuro, prospettando gli sviluppi più positivi per la salute dei pazienti e l'efficacia della produzione e del controllo di farmaci.

L'Associazione Farmaceutici Industria è stata fondata nel 1960 da un gruppo di operatori che lavoravano nell'ambito dell'industria farmaceutica – laureati in farmacia, chimica e tecnologia farmaceutiche, scienze biologiche, ingegneria e medicina, dipendenti di aziende o liberi professionisti – e non si sentivano adeguatamente rappresentati.

Nel corso di questi anni l'associazione ha operato su numerosi fronti, dando l'impulso prodotto alla nascita del corso di laurea in Chimica e tecnologie farmaceutiche, che prima non esisteva. Parallelamente allo sviluppo di AFI, negli anni anche il Simposio organizzato dall'Associazione si è ampliato per numero di relazioni, visitatori e aziende partecipanti, con una superficie espositiva sempre più ampia (nello specifico quest'anno ha raggiunto 1200 iscritti e 113 stand di imprese del settore). Tra i temi più dibattuti e attuali la penetrazione del mercato dei farmaci generici e biosimilari, le novità legislative legate alla Legge Balduzzi e le skill e le più recenti competenze del personale qualificato.

erlab

Dal 1968 n° 1 delle tecnologie di filtrazione
per la protezione del personale di laboratorio

CHEM-MED
THE MEDITERRANEAN CHEMICAL EVENT
24-26 settembre - D71

La gamma

captair

Cappe ed armadi senza raccordo a filtrazione

Cappe chimice a filtrazione
Postazioni di pesate ad alta sicurezza

Armadi ventilati
a filtrazione

Cappe PCR

Cabine ad
inquinamento
controllato

Sistema di filtrazione
autonomo per
armadi di sicurezza

La vostra protezione dallo specialista della filtrazione

- ✓ Prestazioni di sicurezza garantite dalla norma AFNOR NF X 15-211
- ✓ Nessun raccordo verso l'esterno
- ✓ Un risparmio energetico significativo
- ✓ Tecnologia di filtrazione esclusiva Flex
- ✓ Nessun rilascio di inquinanti nell'atmosfera
- ✓ Nessun pianificazione, immediatamente operazionali
- ✓ Mobili e rilocalizzabili

Scaricate il catalogo su:
www.captair.com

Erlab - Ufficio di Rappresentanza in Italia - Via Leone XIII, 10 – 20145 Milano - +39 (0)2 89 00 771 - Informazioni@erlab.net

Sesto Rapporto Osservatorio Pharmintech 2013

INDUSTRIA FARMACEUTICA: L'INDOTTO BATTE LA CRISI

L'Osservatorio Pharmintech studia la struttura economica dell'indotto farmaceutico e ne stima l'importanza in termini di occupazione, produzione, valore aggiunto e investimenti. Inoltre, l'Osservatorio conduce una rilevazione congiunturale semestrale che definisce il consuntivo della congiuntura nel semestre appena concluso e ne stima l'andamento per il semestre successivo

Il rapporto annuale evidenzia lo stretto legame tra l'indotto e l'industria farmaceutica che, come noto, rappresenta uno dei più importanti settori manifatturieri del nostro paese, in quanto è fonte di occupazione molto qualificata, di ingenti investimenti in ricerca, di elevata internazionalizzazione produttiva. Infatti, per valutare adeguatamente l'importanza economica che l'industria farmaceutica riveste nel contesto italiano occorre tenere presente anche tutta una serie di settori che, formalmente, non vengono classificati dentro il settore farmaceutico ma che con esso hanno strettissimi rapporti economici e tecnologici: si tratta di quelle imprese che producono semilavorati, macchinari, componenti e servizi industriali per le imprese farmaceutiche, e che possono essere considerate la struttura portante della componente a monte della filiera farmaceutica. Questo insieme di settori è l'oggetto di studio dell'"Osservatorio Pharmintech", nato a complemento della famosa fiera internazionale organizzata ogni tre anni da Pharmintech, che mette in mostra tecnologie, materiali, sistemi e servizi per il processo e il confezionamento dei prodotti farmaceutici e parafarmaceutici.

OSSERVATORIO PHARMINTECH

Come nelle precedenti edizioni il rapporto prende in esame lo stato di salute delle imprese che compongono il macrosettore della filiera del pharma: non solo le imprese produttrici di macchinari, materiali, semilavorati e imballaggi, ma anche fornitrici di servizi. Una supply chain locale molto coesa, che si fonda su qualità e competenza e il cui saldo commerciale è sempre stato positivo negli ultimi anni.

Anche i dati relativi al 2012 confermano dunque il buon andamento dell'indotto farmaceutico nel nostro paese, in particolare quando viene posto a confronto con gli altri settori della nostra manifattura, che hanno risentito della crisi in maniera più significativa e il cui saldo risulta negativo.

“Con 60 mila addetti e una produzione di 13,5 miliardi la filiera farmaceutica è un’eccellenza italiana”

	Occupazione	Produzione	Valore aggiunto	Salari	Investimenti
Totale Indotto	59.806	13.588	4.312	1.608	515
Meccanica e macchine	7.824	2.282	473	229	74
Chimica	7.039	3.406	515	270	99
Carta e stampa	4.110	909	211	94	35
Vetro	2.687	565	141	65	34
App. elettriche e elettronici	2.581	483	194	85	9
Plastica	1.617	418	82	43	21
Costruzioni	1.951	257	102	32	8
Energia ed industria estrattiva	1.013	567	206	41	60
Altri settori industriali	5.070	1.001	274	113	45
Servizi alle imprese	13.829	2.356	1.413	358	75
Ricerca e sviluppo	1.760	217	146	81	4
Altri settori	10.324	1.128	555	199	52

Sintesi delle variabili economiche dell’indotto farmaceutico 2012 (addetti e milioni euro)

Le aziende della filiera del pharma infatti sopravanzano nettamente gli altri comparti secondo tutti gli indicatori economici: non solo per quanto riguarda la produttività (+27%), ma anche considerando il valore aggiunto (4,3 miliardi di euro) e i salari per addetto (più alti della media di circa il 20% e indice di maggiore qualificazione professionale), con una capacità di generare occupazione e ricchezza su cui l’Italia deve assolutamente puntare. Due sono i principali elementi di forza del settore: da una parte l’elevata intensità degli investimenti delle sue imprese, che sono maggiori di circa il 58% rispetto a quelli delle altre aziende manifatturiere (12 mila euro per addetto contro i 7 mila della media industriale) e che rappresentano un elemento imprescindibile per uscire dalla stagnazione economica e per portare avanti quell’innovazione di processo e di prodotto di cui il settore necessita.

Dall’altra parte, il secondo fattore trainante è rappresentato dall’elevata vocazione internazionale del comparto, in primo luogo verso i paesi cosiddetti Bric (Brasile Russia India Cina), secondo un trend del Made in Italy che si è accentuato ancora di più negli anni della crisi. Mercati emergenti, in cui la richiesta di prodotti italiani cresce di anno in anno. “Un dato di rilievo, che trova riscontro nella fiera Pharmintech, è la spiccata competitività internazionale dell’indotto farmaceutico italiano”, evidenzia Guido Corbella, Amministratore Delegato di Pharmintech commentando i dati dell’anno scorso, “con una quota di export per addetto superiore del 30% rispetto alla media del manifatturiero nazionale, segno anche di risposta strategica alla forte contrazione della domanda nazionale”. Il Sesto Rapporto fornisce anche uno spaccato puntuale della distribuzione locale delle imprese dell’indotto farmaceutico nelle diverse regioni italiane. La maggiore presenza di occupati si registra in Lombardia, che conta ben 15.862 addetti nell’indotto farmaceutico, seguita a notevole distanza dal Veneto (6.465), dall’Emilia-Romagna (6.101), dal Piemonte (5.501) e dal Lazio (5.296). Se la Lombardia ospita una prevalenza di imprese appartenenti ai settori della chimica, dei macchinari e della carta-stampa, con una produzione pari a 2,95 milioni di euro, il Lazio, con 1,3 miliardi di euro di fatturato, è sede principale di numerose aziende nell’ambito dei servizi, mentre in Emilia Romagna (1,13 miliardi di euro) è forte la specializzazione nel settore dei macchinari, con i maggiori produttori italiani di packaging farmaceutico e di macchinari di processo. Moltissime di queste imprese non lavorano solo per le aziende farmaceutiche locali, ma sono coinvolte in catene di subfornitura nazionale.

IMA - La società bolognese è tra i leader mondiali del settore. Il Gruppo presieduto da Alberto Vacchi conta 3.300 dipendenti ed è presente in 70 paesi.

La società esporta oltre il 90% del suo fatturato ed è assoluto leader nella progettazione e produzione di macchine automatiche per il processo e il confezionamento di prodotti farmaceutici, cosmetici e alimentari.
IMA Lab è stato recentemente presentato con lo scopo di promuovere, condividere e sviluppare idee e pratiche innovative nel settore farmaceutico. Oltre a investire in ricerca e sviluppo per il Gruppo, studia l’evoluzione delle tecnologie e consolida relazioni internazionali con chi realizza innovazioni. IMA Lab si pone come spazio fisico e virtuale dove mondo accademico, ricercatori, tecnici, enti e imprenditori possano condividere idee e esperienze.

MARCHESINI GROUP - È azienda leader nella fornitura di linee complete e macchine per il confezionamento, la maggior parte destinata al settore farmaceutico.

Situata nel cuore della Packaging Valley bolognese, la società è oggi articolata in 14 divisioni produttive, 7 aziende acquisite e 1 azienda partner. Grazie al costante impegno nell’innovazione, Marchesini Group è oggi protagonista in Italia e sui mercati internazionali: oltre l’85% del fatturato del Gruppo è generato dalle esportazioni, principalmente in Europa e negli USA. La società può inoltre contare su una rete di 20 agenzie e 11 Branch Office: un sistema capillare che consente al Gruppo di essere presente in oltre 100 paesi nel mondo.

IL VALORE DELL'INDUSTRIA COSMETICA IN ITALIA

UNIPRO Associazione Italiana delle Imprese Cosmetiche

Fabio Rossello
Presidente di Unipro

Durante la presentazione del Rapporto ha così commentato questi dati: «Nel settore cosmetico prevale la tenuta rispetto all'indebolimento sia sul fronte delle aziende che su quello speculare dei consumatori. La cosmetica conferma un carattere di "alterità", quella vocazione cioè che hanno le imprese cosmetiche nazionali nel saper incorporare gli effetti della crisi in corso, di reagire sui mercati emergenti e di saper assecondare un consumatore che, seppur abbia ridotto i consumi dell'1,8% rispetto al 2011, conferma quella caratteristica di anticiclicità legata ad una attenzione al consumo indifferente agli andamenti congiunturali negativi».

È stato presentato il 4 giugno 2013, presso Palazzo Wedekind a Roma, il quarto Beauty Report, dedicato al settore della cosmetica italiana, promosso da UNIPRO – Associazione Italiana delle Imprese Cosmetiche e realizzato dalla società Ermeneia – Studi & Strategie di Sistema di Roma. Anche quest'anno viene scattata una fotografia aggiornata agli ultimi dodici mesi, dell'andamento del settore cosmetico, perseguendo con continuità due obiettivi: quello di presentare alle istituzioni, ai media e all'opinione pubblica un'immagine maggiormente realistica di tale settore rispetto a quella che viene generalmente percepita e quello di mettere sotto osservazione l'attraversamento dell'attuale situazione economica da parte delle aziende che sono solite mostrare una buona capacità di tenuta rispetto alle imprese afferenti ad altri ambiti economico-produttivi.

Dal rapporto è emerso come il settore mantenga la sua impronta fondamentalmente in crescita, pur dovendo registrare gli effetti di una lunga crisi che provoca conseguenze negative soprattutto nel mercato interno. Se l'andamento dei consumi cosmetici reca il segno negativo (-1,8% del 2012 rispetto all'anno precedente), il confronto con l'andamento nazionale di indicatori corrispondenti conferma una posizione migliore del settore rispetto agli altri comparti: +0,9% la produzione cosmetica contro -3,9% della produzione nazionale di beni non durevoli; +7,0% l'export contro il +3,7% dell'export nazionale; +22,4% l'andamento del saldo commerciale del settore. La crisi non ha dunque cambiato sostanzialmente le abitudini di spesa per i prodotti cosmetici.

L'insieme degli intervistati che dichiarano di aver fatto acquisti cosmetici in misura "molto superiore, un po' superiore" oppure "più o meno uguale, ma consistente" rispetto all'anno prima risulta essere una quota ancora rilevante in sé, pur se minore rispetto all'anno prima (35,4% a confronto con il precedente 46,4%).

Internazionalizzazione ed e-commerce: le nuove traiettorie di sviluppo

Nonostante la crisi quindi le aziende del comparto beauty non stanno a guardare: hanno messo in campo alcune strategie per fronteggiare il periodo difficile; sono in crescita infatti le operazioni di riposizionamento, di ristrutturazione, di riorganizzazione se non addirittura di vera e propria metamorfosi dell'azienda (che passano dal 25,6% nel 2011 al 33,3% nel 2013).

In particolare si intensifica la propensione delle imprese verso l'internazionalizzazione (il 77,7% degli imprenditori che nel 2011 indicavano tale orientamento diventa l'81,8% nel 2013) e verso la collaborazione con altre aziende (dal 44,2% del 2011 al 48,9% del 2013), con un'apertura significativa nei confronti dell'utilizzo dell'e-commerce. Ciò conferma che il settore mantiene il suo dinamismo grazie a un continuo ripensamento da parte delle imprese del proprio modello di business, che si muove ora verso i mercati esteri e i nuovi strumenti del commercio elettronico.

MBS
Forza della natura.

Alta tecnologia per l'industria, basso impatto sull'ambiente:
gli scambiatori di calore MBS risolvono i problemi dell'azienda senza crearne alla natura.

CPInox Group

Quarant'anni di fluida evoluzione.

europa.it

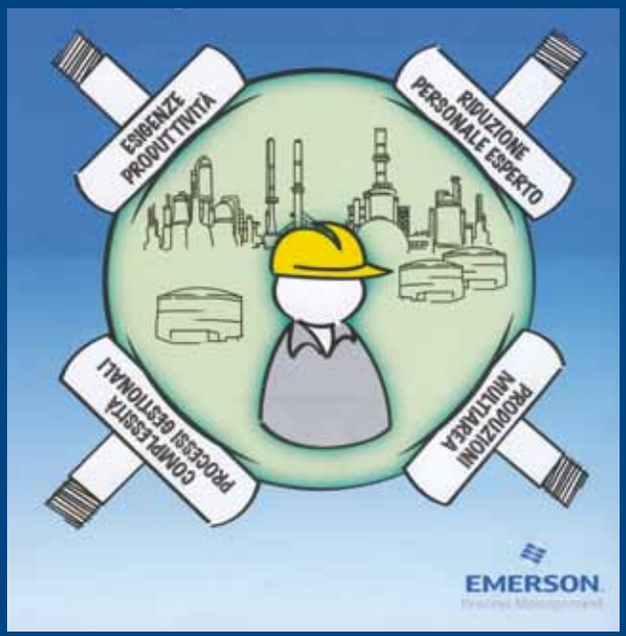
MBS Srl - Strada Martinella, 96/b - 43124 Parma - Italy - UE

mbs

La forza di evolversi sempre.

PRESS CONFERENCE INTERNAZIONALE
BAAR - 18-19 GIUGNO 2013

a cura di Alessandra Favazzo



Roel Van Doren, Presidente Emerson Process Management Europe

Rolf Hemminga, Director Sales Europe Emerson Process Management

Vincere la Complessità
con una comunicazione smart

Il 18 e il 19 giugno Emerson Process Management ha riunito oltre 20 giornalisti da tutta Europa per una press conference internazionale nella nuova sede svizzera di Baar in cui sono state annunciate le nuove linee strategiche del gruppo.

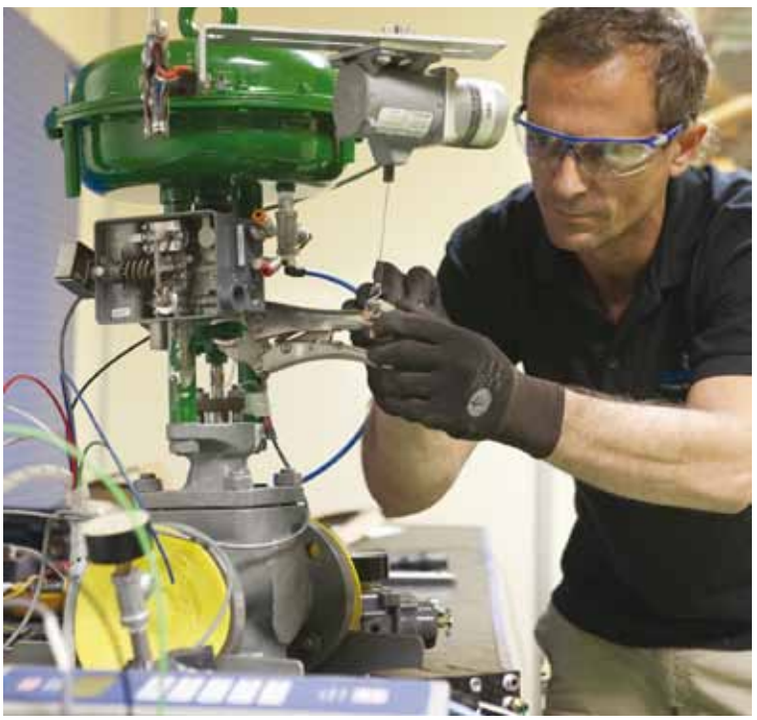
Focus Principale della conferenza è stato quello di raccontare la nuova filosofia verso cui il gruppo si è mosso negli ultimi anni.
Una sorta di "rivoluzione copernicana" che ha portato Emerson a diventare non solo un fornitore di prodotti e servizi efficienti ma un vero e proprio partner dei propri clienti, in grado di studiare – fianco a fianco con gli utilizzatori finali – soluzioni condivise per le diverse criticità. La conferenza si è dunque concentrata sui servizi di supporto del gruppo ed è stata arricchita dalla testimonianza di aziende clienti – multinazionali attive in diversi settori, in particolare quello dell'Oil & Gas – che hanno descritto la loro esperienza di collaborazione con il gruppo, rimarcando come le soluzioni Emerson abbiano contribuito a migliorare il proprio business. Tra le imprese partecipanti importanti colossi come la russa Lukoil, l'ungherese MOl Group, l'olandese Vopak, la norvegese Statoil e la croata INA.

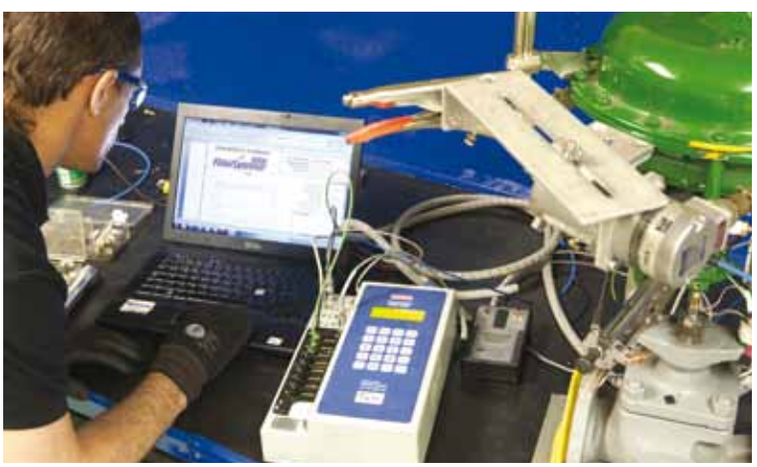
Un partner a supporto della clientela

L'intervento di Roel Van Doren, presidente di Emerson Process Management Europe, ha aperto i lavori, sottolineando le nuove sfide che il mercato pone a chi produce tecnologie per l'automazione. Una clientela sempre più esigente richiede infatti un partner affidabile, che possa risolvere problemi in tempo reale e conosca il mercato cui si rivolge. Questo implica non solo un elevato know-how del personale che riesca a fornire soluzioni proattive anche per le casistiche più complesse, ma anche una particolare prossimità alle esigenze dell'utilizzatore, con operazioni tempestive sul campo e da remoto. Emerson Process Management si è mossa per tempo in questa direzione: dal 2005 a oggi infatti ha aggiunto al proprio organico oltre 4000 addetti ai servizi e progetta di incrementare nei prossimi quattro anni lo staff responsabile dei servizi a livello globale di circa due volte rispetto al tasso di crescita del settore.

Inoltre i produttori di processo sono consapevoli del fatto che per ottimizzare la gestione dell'impianto è spesso necessaria l'adozione di nuove tecnologie, ma non hanno a disposizione il personale necessario per implementare importanti iniziative tecnologiche. Emerson può aiutarli a colmare questa lacuna fornendo loro personale a contratto che realizzi il set-up iniziale di nuovi approcci tecnologici e li assista con programmi di supporto continuativi.

Sempre in riferimento ai servizi, il direttore Process Systems & Solutions Europe Rolf Hemminga ha affrontato il tema connessioni smart in riferimento alle attività di progettazione: oggi gli impianti hanno dimensioni maggiori e necessitano di integrazione e tecnologie all'avanguardia; allo stesso tempo il rischio non è più tollerato e i tempi restano stringenti. Emerson Process Management ha accelerato i piani di ampliamento dello staff responsabile della progettazione per soddisfare le esigenze dell'attività di progetto principale.





Travis Hesketh, Vice President Marketing and Applied Technology di Emerson

Il nuovo headquarter di Baar, in Svizzera

Con decine di nuovi progetti da gestire contemporaneamente, è necessaria una capacità di progettazione extra per soddisfare l'esigenza dei clienti di eseguire i progetti in maniera efficace e puntuale. In meno di dieci anni Emerson ha infoltito le fila dello staff responsabile della realizzazione di progetti con oltre 2500 ingegneri (di cui oltre mille localizzate in 15 sedi in Europa).

Nel 2012 il personale dedito alle attività di progetto ha raggiunto un totale di 4600 persone.

L'azienda sta assumendo dipendenti nel campo della progettazione a tassi di crescita eccezionali e le aspettative calcolano che il trend duri almeno per i prossimi cinque anni. Emerson Process Management continua a crescere in tutti gli ambiti, compreso il controllo di processo, i sistemi strumentati di sicurezza, i componenti elettrici e la strumentazione, le reti e il wireless nonché la profonda conoscenza del settore e la gestione delle operazioni. Infatti, in base alle specifiche esigenze di un progetto, allo scopo di conseguire gli obiettivi di automazione dell'utente, sono chiamate in causa varie discipline.

La principale attività di progetto, sia nei mercati già sviluppati sia in quelli ancora emergenti, richiede periodicamente l'implementazione di risorse di progettazione considerevoli in una determinata area geografica per un periodo notevole. La forza di Emerson, che include più centri di progettazione "back office" interamente di proprietà dell'azienda, le consente di collaborare a livello globale e di allocare parte del suo staff di progettazione per queste occasioni. Allo stesso tempo, la realizzazione standardizzata dei progetti tramite la sua iniziativa PMO (Project Management Office) le permette di ottenere risultati coerenti in tutto il mondo.

Combinando best practice, standard PMO e team virtuali front-office/back-office in uno stretto abbinamento, Emerson ha ridotto drasticamente i costi di realizzazione nei recenti progetti gestiti in qualità di Main Automation Contractor, con risparmi sostanziali per l'utente finale.

Grazie all'expertise raggiunta, il gruppo poi è in grado di fornire servizi che fino a dieci anni fa erano impensabili: design di reti wireless, visioning, cyber security design e particolari test di sicurezza. Infine l'intervento di Erik Lapré, Vicepresidente Lifecycle Service Europe, si è concentrato sui servizi Lifecycle: Emerson Process Management ha incrementando le sue capacità di supportare le attività di service e di formazione per i clienti europei, grazie all'apertura di sei nuovi service centre e tre nuovi centri di formazione avvenuta negli ultimi 12 mesi.

I centri di service sono dedicati a soddisfare le esigenze dei clienti con attività effettuate localmente, rapidamente e con un ampio portafoglio di offerta, dai servizi essenziali ai programmi "total care" realizzati per specifiche esigenze.

Le strutture di formazione incontrano la domanda di training specifico per aiutare i clienti ad essere più efficaci nelle attività di manutenzione, e per aiutarli nella sostituzione di personale esperto che negli ultimi anni è progressivamente andato in pensione. Lapré ha dichiarato: "L'aspetto critico nel supportare i nostri clienti è dato dalla possibilità di offrire training localmente, e con la presenza di apparecchiature avanzate quali i simulatori. Le strutture nuove e quelle ristrutturate sono parte di un'iniziativa globale volta ad aumentare le capacità di supporto di Emerson".

Automazione al servizio dell'Oil & Gas - All'interno dell'evento sono poi stati presentati, dalla viva voce delle aziende, alcuni case study di partnership di Emerson Process Management con importanti imprese attive nel settore dell'Oil & Gas. Tra le più interessanti quelle relative a INA Rijeka, al gruppo Mol e a Lukoil. Le tecnologie e i servizi per l'automazione di Emerson hanno aiutato la raffineria INA Rijeka, in Croazia, a ottemperare alle ultime norme europee in materia di carburanti. Il progetto completato con successo era volto all'installazione di sistemi di sicurezza e automazione integrati su tre unità presso un nuovo complesso di idrocraking della raffineria INA. L'ammordenamento dell'impianto, che prevedeva una nuova unità di idrocracking/idrodesolforazione, un'unità di generazione di idrogeno, un'unità di recupero dello zolfo e una nuova struttura di controllo centralizzato per tutte e tre le unità, era necessario per consentire alla raffineria INA Rijeka di produrre carburanti di qualità Euro V in conformità alle norme ambientali UE. Il sistema di automazione DeltaV™ e i sistemi strumentati di sicurezza DeltaV SIS™ hanno consentito il funzionamento sicuro e a livelli ottimali delle nuove unità così da massimizzarne la redditività. Inoltre il team Emerson fornirà a INA Rijeka un pacchetto completo di assistenza che permetterà di mantenere l'efficienza operativa dell'impianto. "Un progetto di automazione di queste dimensioni richiede un'azienda con capacità significative, in grado non solo di implementare le proprie attrezzature, ma anche di gestire più contractor EPC di paesi diversi con norme, specifiche e tempistiche diverse", ha sottolineato Igor Šepić, direttore della raffineria INA Rijeka, nel suo intervento. "Emerson è riuscita a utilizzare le sue risorse locali per coordinare queste attività e garantire un sistema integrato capace di offrire un'interfaccia utente comune per tutte e tre le unità". "I servizi di gestione del progetto di Emerson ci hanno aiutato ad avviare l'unità nei tempi e nel budget previsti ", ha dichiarato Šepić. "Dopo avere installato le attrezzature e i sistemi più avanzati, gli esperti Emerson ci stanno adesso supportando a massimizzarne le prestazioni, così

INA Rijeka (Croazia) - Emerson ha installato una soluzione integrata per il nuovo complesso di idrocracking

LUKOIL - Piattaforma di Yuri Korchagin

La nuova sala controllo presso la raffineria INA Rijeka in Croazia

Denis Ordenov, Lead Engineer di Lukoil

Tom Van Dijk, Global Director ICT di Royal Vopak

da garantire che l'impianto divenga uno dei più efficienti nel suo genere". Grazie ai servizi di supporto di Emerson, il gruppo MOL ha ridotto il consumo energetico e aumentato la produzione in un impianto di trattamento gas nell'impianto di trattamento del gas di Algyõ, in Ungheria.

Nella sua relazione Károly Oláh, Production Manager di MOL, ha dichiarato: "I progetti di esplorazione e produzione sono molto importanti per il Gruppo MOL, e per questa ragione abbiamo la necessità di dover contare su partner affidabili. La collaborazione tra MOL ed Emerson ha permesso di raggiungere eccezionali risultati sul controllo delle colonne di distillazione, che hanno la necessità di implementare complessi sistemi di controllo multivariabile interattivi. Emerson è stata in grado di ultimare un elevato numero di implementazioni nel nostro impianto, con cui abbiamo ridotto significativamente la variabilità di processo e ottenuto un notevole contenimento delle emissioni, oltre a un forte risparmio nei costi energetici". Nel 2006 il gruppo MOL ha richiesto una consulenza al Control Performance Service di Emerson per un audit dettagliato sui loop di regolazione, sugli strumenti e sulle valvole, per identificare le aree che necessitavano manutenzione, sostituzione, tuning o una completa ridefinizione delle strategie di controllo. L'incremento delle prestazioni nei loop di regolazione ha permesso di ridurre la variabilità dei parametri chiave di processo dell'84% e le emissioni di CO_2 del 4,3%. Nel 2007 MOL ha installato il sistema di automazione digitale DeltaV™ di Emerson. Negli anni successivi, Emerson ha effettuato le attività di service sull'analisi delle prestazioni di controllo nell'impianto di assorbimento olii. Le performance delle colonne di de-etanizzazione sono aumentate ed è stato possibile stabilizzare il processo di assorbimento degli olii. Il progetto più recente realizzato nel sito è quello relativo all'audit delle performance di controllo basato sulla comparazione tra un modello predittivo e le azioni effettivamente adottate. Grazie a Emerson, è stato possibile realizzare modifiche al sistema di controllo di due colonne su tre, in cui è stata cambiata la struttura degli schemi di controllo e introdotti nuovi componenti nel sistema di calcolo predittivo, che ora calcola con maggiore precisione la presenza di impurità e gestisce una procedura per l'utilizzo dei dati di laboratorio nel processo di calcolo. Per una gestione ottimale delle risorse energetiche in tutto il sito, Emerson ha iniziato uno studio sui bilanci energetici e sull'energia spesa nella fornace. Lukoil – la seconda più importante compagnia petrolifera russa – ha invece utilizzato la tecnologia di Emerson per incrementare le competenze dei suoi operatori. Lukoil ha adottato un sistema di simulazione basato su PC per preparare i nuovi addetti ad esercire impianti in condizioni sicure nelle installazioni offshore. La preparazione è stata riservata anche a tecnici competenti, che hanno potuto beneficiare di un programma di certificazione e di upgrade. La "Operator Training Solution" di Emerson permette ai lavoratori di interagire in tutta sicurezza con una simulazione realistica delle condizioni operative dell'impianto, in questo caso la piattaforma offshore fissa Yuri Korchagin di Lukoil. La simulazione ha incluso la produzione di greggio e di gas, gli impianti di trattamento di processo e la gestione degli impianti ausiliari di energia, utilities e la gestione del sistema di supporto alle funzioni vitali degli addetti. La soluzione è stata in grado di emulare tutte le funzioni del sistema di controllo DeltaV, del sistema di sicurezza DeltaV SIS, dei sistemi di sicurezza antincendio e di tutte le procedure di controllo, avviamento e spegnimento di tutte le unità di processo. La simulazione ad alta fedeltà ha permesso agli ingegneri di Lukoil di verificare gli effetti di potenziali cambiamenti al processo ed al controllo. Gli addetti hanno acquisito familiarità con le condizioni operative normali e hanno imparato come identificare, localizzare e rispondere alle condizioni di emergenza e ai disturbi. La Operator Training Solution è ora parte del nuovo Lukoil Corporate Training Centre, il primo centro di formazione corporate in Russia nato per aiutare a riprodurre le condizioni reali operative che gli addetti incontreranno nelle installazioni offshore.

Impianto del gruppo MOL ad Algyõ, in Ungheria

L'evento verticale di riferimento
Tecnologie • Soluzioni applicate • Formazione

SAVE

Mostra Convegno delle Soluzioni
e Applicazioni Verticali di Automazione,
Strumentazione, Sensori.

Fiera di Verona
29-30 ottobre 2013

Sponsorizzato da

RITTAL

Organizzato da

EIOM
Ente Italiano Organizzazione Mostre

- ✔ Sistemi di controllo (DCS, PLC, PC industriali)
- ✔ Strumentazione industriale di misura e controllo
- ✔ Interfacciamento HMI
- ✔ Sensoristica
- ✔ Quadri e regolatori
- ✔ Software per l'industria
- ✔ SCADA, telecontrollo e reti tecnologiche
- ✔ Strumentazione da laboratorio
- ✔ Valvole e attuatori
- ✔ Efficienza energetica
- ✔ Motion control
- ✔ Fieldbus e comunicazione

Il miglior rapporto qualità/prezzo

- Stand preallestiti
- Workshop tecnici
- Incontri verticali

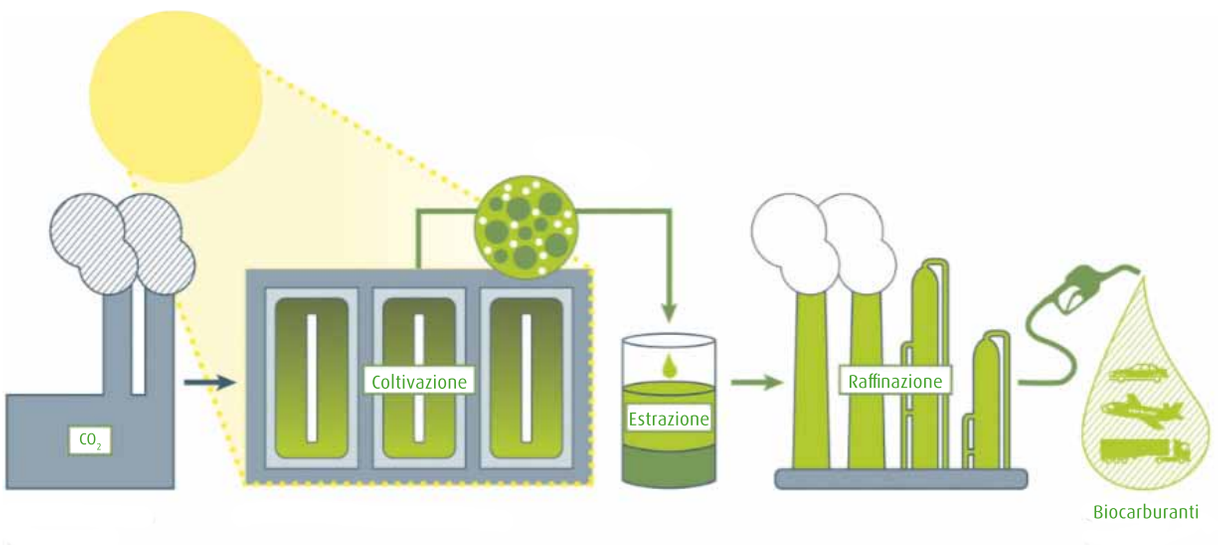
www.exposave.com

THE LINDE GROUP

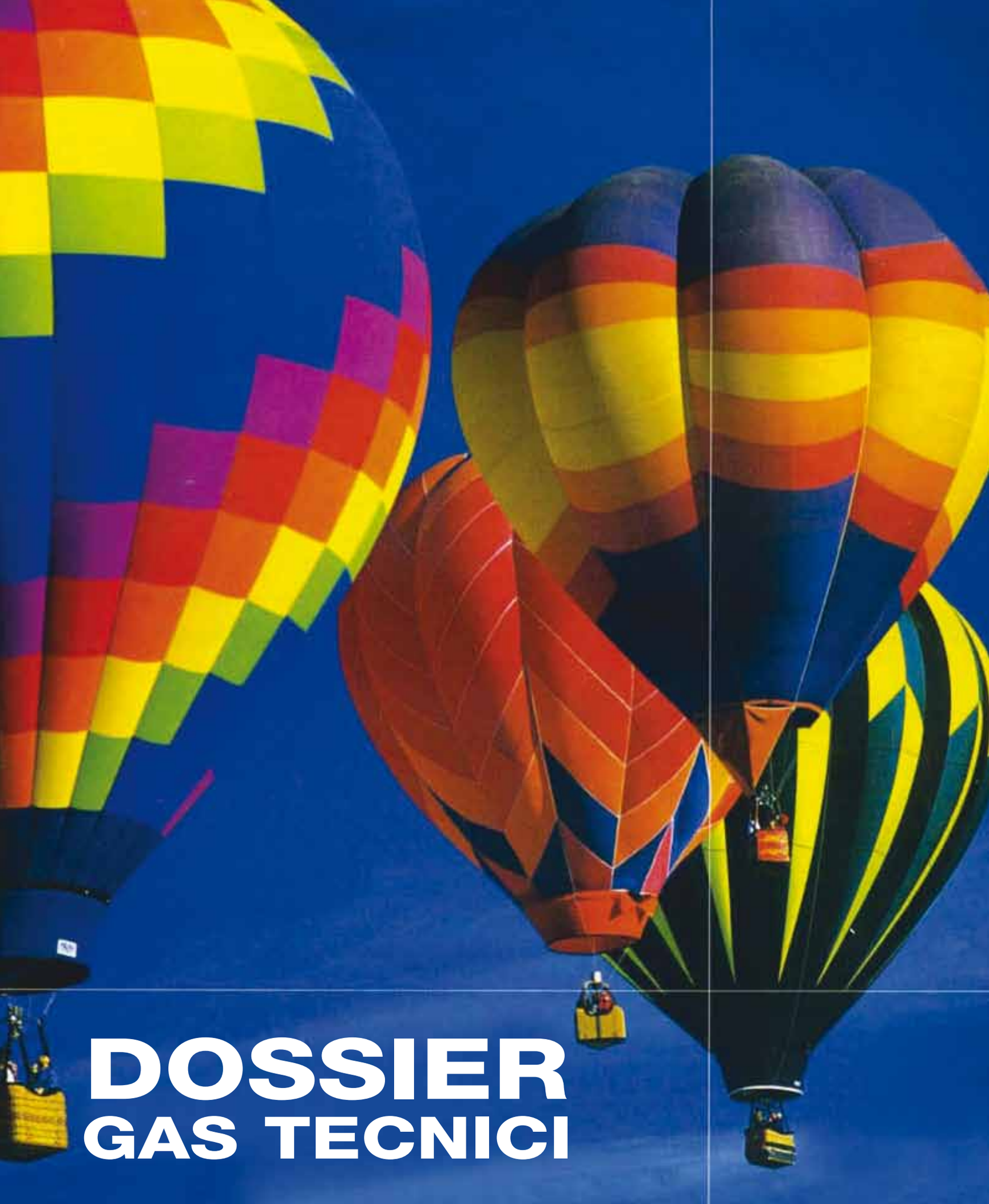
Linde

Biocombustibili dalle alghe.

Una soluzione verde per la riduzione di CO_2



Linde Gas Italia
Gas Tecnici e Speciali, Tecnologie e Soluzioni per l'Industria
Via Guido Rossa 3, 20010 Arluno (MI)
Telefono: +39.02.90373-1, Fax: +39.02.90373-599
marketing@it.linde-gas.com; www.linde.com, www.linde-gas.it



DOSSIER
GAS TECNICI

Migliorato il processo di liofilizzazione nella produzione di farmaci

Linde Gas, una divisione del Gruppo Linde, ha recentemente presentato il processo di nucleazione VERISEQ®, una tecnologia criogenica innovativa sviluppata per controllare la formazione di cristalli di ghiaccio durante la liofilizzazione, processo di trasformazione impiegato da tempo nell'industria farmaceutica

Usando una "nebbia" di ghiaccio criogenico sterile è possibile ottimizzare i cicli di liofilizzazione ottenendo una migliore qualità del prodotto. "Fino ad ora, non era stato sviluppato alcun metodo industrialmente e commercialmente implementabile per ottenere uniformità nella produzione e distribuzione di microcristalli di ghiaccio sterile necessari ad iniziare la nucleazione e a garantire qualità del farmaco prodotto, ripetibilità e affidabilità dei cicli di lavorazione, ha dichiarato Art Shirley, responsabile della Divisione Chimica ed Energia del Dipartimento di Ricerca e Sviluppo di Linde Gas La tecnologia di nucleazione VERISEQ® consentirà alle aziende farmaceutiche di migliorare i loro processi produttivi fornendo loro un maggiore controllo sul processo.

Principi attivi e sostanze di origine biologica iniettabili devono rimanere attivi dalla loro produzione o sintesi sino alla somministrazione al paziente. Queste sostanze hanno un elevato valore e devono essere trattate e conservate in modo appropriato per non perdere la loro efficacia.

La liofilizzazione è un processo di disidratazione che consente di stabilizzare sostanze medicinali e viene condotto in ambienti altamente controllati e seguendo linee guida molto severe. La temperatura alla quale i prodotti medicinali vengono congelati all'interno delle fiale – la temperatura di nucleazione del ghiaccio – è un fattore critico del processo per ottimizzare i tempi di produzione, assicurare la ripetibilità del processo ed una migliore qualità del prodotto finale. Il processo di nucleazione VERISEQ® utilizza una "nebbia" di ghiaccio criogenico sterile che viene diffusa rapidamente attraverso la camera del liostato e fa sì che tutte le fiale congelino contemporaneamente ed alla temperatura desiderata.

Il controllo della temperatura di nucleazione permette di scegliere quale tipo di struttura di ghiaccio far sviluppare all'interno del prodotto, al fine di minimizzarne i danni e ridurre i tempi di processo.

Lo sviluppo della tecnologia VERISEQ®

Grazie alla collaborazione tra Linde e IMA Life North America – facente parte del Gruppo italiano I.M.A. Industria Macchine Automatiche S.p.A., leader mondiale nella produzione di apparecchiature per liofilizzazione - è stato possibile testare e sviluppare la nuova tecnologia di nucleazione VERISEQ®. La tecnologia si basa sulla generazione di una dispersione uniforme di microcristalli di ghiaccio (o "nebbia"), ottenuta mediante contatto tra azoto liquido sterile (prodotto dall'unità VERISEQ® SLG150 sviluppata da Linde Gas) e vapore all'interno di un sistema di miscelazione che può essere facilmente implementato esternamente alla camera di liofilizzazione sia di liostati esistenti, sia per nuove installazioni. Introdotti nelle fiale precedentemente raffreddate, contenenti il prodotto da liofilizzare, questi cristalli di nebbia di ghiaccio agiscono come siti di nucleazione rapida ed uniforme, contribuendo a rendere il processo più omogeneo sia all'interno della singola fiala che tra diverse fiale dello stesso lotto. Una sfida chiave per l'implementazione commerciale della tecnologia di nucleazione VERISEQ® è stata quella di generare una quantità sufficiente di nebbia di ghiaccio e assicurare sufficiente omogeneità nella diffusione all'interno delle fialette e nel volume complessivo del liostato.

La generazione ed la distribuzione adeguate di nebbia di ghiaccio asettico sono state raggiunte attraverso l'utilizzo di un eiettore per il quale è stata depositata domanda di brevetto.

Questo sistema consente di garantire una "nebbia" sufficientemente densa ed una distribuzione sufficientemente omogenea, grazie ad un sistema di ricircolazione in camera di liofilizzazione integrato nell'eiettore stesso. "I risultati del test dimostrano la validità del processo di nucleazione VERISEQ® sia su piccola scala sia per produzioni su scala industriale. I risultati inoltre indicano come sia possibile ottenere una riduzione dei tempi di ciclo ed una migliore omogeneità del prodotto", afferma Joseph Brower, Technology Manager alla IMA Life North America. "Il vantaggio della nucleazione VERISEQ® è che può essere riadattato a liostati già esistenti così come essere incorporato in nuove installazioni ed i primi feedback dei clienti, relativi a queste dimostrazioni, sono stati molto positivi." "L'importanza del controllo della nucleazione nel processo di liofilizzazione " spiega il PhDr Eugene Wexler, Senior Project Manager di Linde Gas "deriva dall'impatto che ha sulla qualità del prodotto finale; per assicurare un'elevata e consistente qualità è fondamentale poter controllare il processo di liofilizzazione e garantire la ripetibilità dei cicli produttivi.

In un sistema incontrollato, a causa di assenza di siti di nucleazione, la formulazione deve essere sotto raffreddata a temperature notevolmente inferiori rispetto alla normale temperatura di congelamento (sottoraffreddamento) in modo da favorire la formazione dei primi nuclei di cristalli (nucleazione). Abbassando la temperatura di sottoraffreddamento si ottengono un maggior numero di cristalli aventi dimensioni minori.

La struttura cristallina che viene a formarsi determina i percorsi attraverso i quali il vapore acqueo viene rimosso dalle fiale nella seguente fase del processo di liofilizzazione. Quindi un sistema in cui non sia possibile controllare il processo di nucleazione ha come conseguenza un tempo complessivo di ciclo di liofilizzazione maggiore,a causa della disomogeneità e della differente resistenza al trasporto di materia (vapore acqueo) tra fiala e fiala. Introducendo il processo di nucleazione controllata è possibile ottenere uniformità nella formazione di cristalli nella fiala e tra diverse fiale, limitando la necessità di sottoraffreddamento. Un vantaggio che deriva da questo processo è la formazione di cristalli di maggiori dimensioni ed organizzati in una struttura "più aperta" che consente sia una maggiore rapidità del processo di essiccamento, sia una più veloce ricostituzione del rodotto prima dell'impiego. Gli studi effettuati mostrano che riducendo l'entità del sottoraffreddamento non solo è possibile ottenere un prodotto con una qualità migliore (migliore essiccamento e distribuzione della popolazione più omogenea) ma è anche possibile ridurre sensibilmente i tempi di liofilizzazione".

Per informazioni: Ing. Alessio Cogliati - Resp. Div. Tecnologie Applicate di Linde Gas Italia - marketing@it.linde-gas.com

Gas e tecnologie al servizio della chimica e dell'industria

Messer è presente in Italia con 4 stabilimenti di produzione due dei quali di produzione di gas alla pressione di 300 bar, e numerosi punti vendita diffusi su tutto il territorio nazionale. Messer Italia è inoltre uno tra i più importanti produttori su scala nazionale di Anidride Carbonica naturale, che proviene esclusivamente dalle sorgenti naturali toscane e risponde ai più elevati requisiti di qualità

Il Gruppo Messer possiede impianti e centri di ricerca all'avanguardia, dove sviluppa applicazioni tecnologiche per l'impiego dei gas in pressoché tutti i comparti industriali, per l'alimentare, l'ambiente, la medicina e la ricerca. Il Gruppo inoltre è al 100% di proprietà della famiglia Messer ed è l'unica realtà multinazionale del settore gas industriali interamente gestita dalla proprietà. Alla famiglia Messer fanno capo oltre alla società Messer Group Gmbh, che produce e commercializza gas tecnici, anche le società ASCO Carbon Dioxide Ltd, Castolin Eutectic, Messer Cutting System, Spectron e BIT Analytical Instruments GmbH, tutte operanti in settori correlati ai gas tecnici. A questa costellazione sinergica di attività si fa riferimento come "Messer world".

Messer Italia può vantare importanti referenze nel settore alimentare e in quello dell'analisi e della ricerca grazie al fatto che l'accuratezza nei controlli e la tracciabilità dalla produzione all'impiego presso il cliente rendono i gas Messer prodotti conformi alle rigide esigenze di qualità di entrambi i settori. A conferma di ciò Messer Italia, dispone di piani HACCP per tutti gli impianti di produzione e non solo, oltre ad essere certificata secondo la norma ISO 9001:2008 da diversi anni, ha certificato il suo Sistema di Gestione della Sicurezza Alimentare, per tutti i siti produttivi, secondo il nuovo schema di certificazione volontaria FSSC 22000:2010 e secondo la norma UNI EN ISO 22000:2005. Questa importante certificazione, oltre a rappresentare un risultato della politica di eccellenza perseguita dal Gruppo, è un'ulteriore conferma della garanzia di qualità e sicurezza che da sempre contraddistingue i prodotti e i servizi Messer.

Parallelamente alla consolidata attività di fornitura di impianti di gas industriali in fase liquida e gassosa, particolare rilevanza ha assunto il ruolo di Messer Italia quale partner strategico nella progettazione, realizzazione e gestione di impianti on site. Inoltre, in collaborazione con il partner ASCO, sono stati realizzati numerosi impianti per la produzione on-site di ghiaccio secco usato in svariati settori industriali per applicazioni tecnologiche di trasporto refrigerato, processi di pulizia criogenica superficiale (crioblasting) e termoregolazione.

Per quanto concerne la linea prodotti gas puri e speciali, Messer Italia è in grado di fornire sul territorio nazionale una vasta gamma di gas e miscele, sia standard che a specifica, grazie ai 3 impianti di produzione gas speciali presenti in Austria, Francia e Svizzera, in possesso dei più autorevoli accreditamenti internazionali.

Lavorando in stretta collaborazione con l'industria chimica, il Gruppo Messer ha sviluppato e costantemente favorito numerosi processi, moltiplicando altresì il numero delle applicazioni potenziali dei gas. Tra i progetti realizzati da Messer, per le industrie che operano nel settore chimico, vanno evidenziati il recupero COV, la conservazione delle materie prime, la termoregolazione dei processi mediante impiego di Azoto liquido e Anidride Carbonica liquida, e in generale il miglioramento della qualità dei prodotti per garantire la sicurezza e preservare l'ambiente.

L'obiettivo di Messer è di rafforzare la collaborazione con i suoi clienti per permettere loro di essere sempre più performanti sui mercati di riferimento. Ossigeno, Azoto ed Idrogeno rappresentano i gas d'elezione per i processi di produzione nell'industria chimica, ma il gas che può offrire i maggiori margini i termini di innovazione di processo è sicuramente l'Anidride Carbonica della quale il Messer Italia è produttore primario. Di seguito alcuni esempi di applicazioni per l'industria chimica.

Inertizzazione: maggiore sicurezza grazie a un minor contenuto di ossigeno - L'inertizzazione offre sicurezza in molte aree dove esiste il rischio di incendi o di esplosioni dovuto ad agenti chimici infiammabili, a materiali stoccati in bulk e a polveri e offre protezione da autossidazione indesiderata o processi biologici.
Durante il processo di inertizzazione, l'aria e l'ossigeno contenuti vengono rimpiazzati da gas inerti come l'azoto, l'anidride carbonica (sfruttandone anche le proprietà di batteriostaticità) o da gas nobili. Messer è in grado di offrire i gas necessari più adatti al processo e un servizio completo per il dimensionamento e la realizzazione di impianti Per eliminare il rischio di esplosione causato da polveri infiammabili, gas o vapori, il livello di ossigeno presente nell'atmosfera viene tenuto al di sotto del contenuto limite di ossigeno (LOC). Questo impedisce la formazione di miscele esplosive.
Poiché il LOC può variare da materiale a materiale, ogni processo di inertizzazione deve essere appositamente studiato. In caso di inertizzazione iniziale o occasionale, i componenti dell'impianto sono spurgati con gas inerte fino al raggiungimento del LOC.
Gli impianti aventi valvole d'entrata separate da quelle in uscita comportano un fabbisogno minore di gas inerte.
Per raggiungere la concentrazione desiderata di ossigeno, occorre valutare sempre il tipo e la purezza del gas inerte.

Tecnologie al servizio dell'ambiente: neutralizzazione di reflui alcalini - L'attività di R&D del Gruppo Messer è rivolta verso lo studio di processi innovativi a basso impatto sull'ecosistema. Tra questi la neutralizzazione di reflui alcalini con anidride carbonica naturale, che neutralizza l'acqua di scarico in modo ecologico ed economico. Per garantire la protezione dei sistemi di scarico e depurazione, le normative europee stabiliscono che le acque devono essere neutralizzate prima dello scarico. Messer propone un sistema di neutralizzazione delle acque reflue con anidride carbonica liquida di origine naturale che in qualità di agente neutralizzante si sostituisce ad acidi minerali, come l'acido cloridrico o l'acido solforico, con un metodo ecologico (nessuna formazione di solfati e cloruri a valle del processo), sicuro ed economico (riduzione degli oneri di stoccaggio, manipolazione e gestione, maggiore sicurezza degli operatori). Dal punto di vista impiantistico le possibilità di installazione e distribuzione sono molteplici e non escludono la possibilità di sfruttare quanto già presente.
Messer Italia realizza impianti di contattamento e distribuzione con soluzioni personalizzate. Gli impianti biologici di trattamento delle acque reflue si basano sulla capacità dei microrganismi di degradare le sostanze organiche consumando ossigeno. Ogni carenza di ossigeno disciolto porta a una drastica riduzione dell'efficienza depurativa. L'utilizzo di ossigeno puro aumenta significativamente le performance dei processi di depurazione biologica. PSB è un sistema di trasferimento di ossigeno puro che sfrutta la capacità di tubi porosi speciali, appositamente disegnati e posizionati sul fondo delle vasche, di formare microbolle che si disciolgono nella miscela aerata durante la loro risalita. Il sistema sfrutta la pressione di stoccaggio del serbatoio dell'ossigeno liquido e può essere installato senza necessità di fermo impianto.

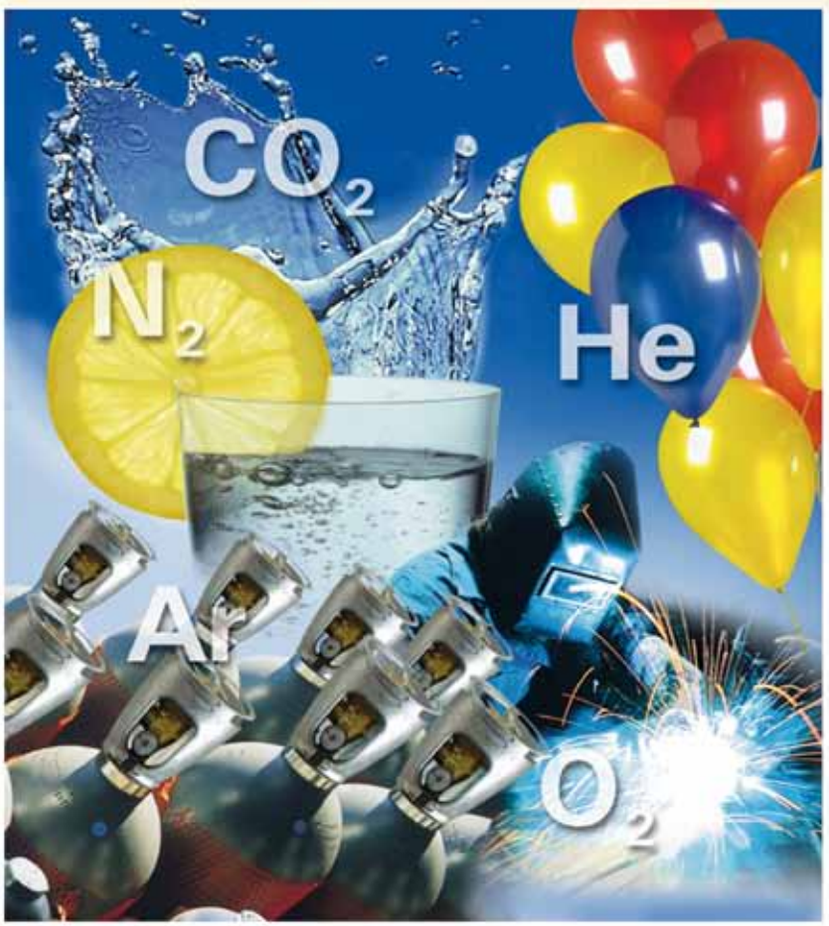
Processo DuoCondex – Messer ha sviluppato un processo che impiega azoto liquido per il trattamento e la depurazione delle emissioni gassose contenenti elevate concentrazioni di CFC o solventi. Il sistema DuoCondex consente il recupero di composti da effluenti a elevata concentrazione in un solo step garantendo un'emissione di aria purificata con contenuto residuo di solvente inferiore ai limiti prescritti. Il processo DuoCondex impiega azoto gassoso raffreddato a una temperatura tra i -160 e i -100°C.

L'azoto in forma liquida è inizialmente vaporizzato in un termoregolatore e l'azoto gassoso che ne deriva va a liquefare i composti presenti nell'effluente inquinato. L'azoto riscaldato viene reintrodotto nel termoregolatore dove è impiegato per vaporizzare ulteriore azoto liquido. Il vantaggio principale consiste nella non produzione di aerosol (particelle molti fini) normalmente di difficile rimozione dalla fase gas con la semplice condensazione, garantendo la purificazione del gas sotto i limiti di legge.
Un ulteriore vantaggio è determinato dal risparmio di azoto; infatti dal momento che il calore richiesto per vaporizzare l'azoto liquido è circa equivalente a quello necessario per raffreddare il gas da 0 a -160°C, ciò significa che l'azoto liquido totale impiegato dal processo DuoCondex è la metà di quello normalmente richiesto da altri metodi di condensazione criogenica. La sua particolare struttura inoltre impedisce il congelamento all'interno dello scambiatore di calore ed è estremamente vantaggioso nei casi in cui l'azoto residuo venga riutilizzato nel processo di produzione.

Pulizia criogenica – Crioblasting è un sistema di sabbiatura criogenica che utilizza pellet di anidride carbonica solida (ghiaccio secco) lanciati, per mezzo di aria compressa, verso l'oggetto da pulire.
La pulizia avviene per una combinazione fra l'effetto termico e quello cinetico: lo shock termico, dovuto al raffreddamento localizzato, contrae e infragilisce la sostanza da asportare, che in questo modo

perde adesività verso il supporto. In seguito alla sublimazione dei pellet la sostanza si stacca dalla superficie, Messer Italia può mettere a disposizione la quantità di ghiaccio secco necessaria per la pulizia. Lo stoccaggio in contenitori isotermici garantisce l'utilizzo dei pellet anche dopo alcuni giorni dalla loro produzione. La successiva fase di estrusione permette di ottenere il ghiaccio secco sotto forma di pellet. I pellet di ghiaccio secco hanno una durezza pari a 2 nella scala di Mohs e per tale motivo assicurano una perfetta rimozione delle sostanze da asportare senza rischi di abrasione e usura per le superfici.

Messer : gas industriali e tecnologie per il tuo successo



Fornire prodotti e servizi che rispondano alle esigenze del mercato e dei nostri clienti ed allo stesso tempo sviluppare nuove tecnologie di applicazione per soddisfare le loro richieste. Ecco lo scopo della nostra attività.

Rivolgiti a Messer Italia.

NON SOLO UN FORNITORE DI GAS!

MESSER
Gases for Life

800 91 02 61

Messer Italia Spa
Via Cav. V. Tedeschi, 1
10036 Settimo T.se - TO
Tel. 011 8930211 - Fax: 011 8930238
info.it@messergroup.com - www.messeritalia.it

Part of the **Messer** World

Stabilimento Osio Sopra

Ottenuto il CPI (Certificato di prevenzione incendi)

Il **Gruppo SIAD** (gruppo chimico italiano operante nei settori dei gas industriali, engineering, healthcare, beni industriali e servizi), che si caratterizza per un'attività produttiva a basso impatto ambientale, considera prioritarie tutte le azioni finalizzate ad accrescere la sicurezza dei dipendenti, di clienti e fornitori, dei prodotti e dei servizi offerti, degli impianti e dei processi. La sicurezza è ritenuta parte integrante delle attività SIAD, come conferma la certificazione del relativo sistema di gestione. Grande attenzione è inoltre dedicata alla formazione del personale, in linea con il principio secondo cui la sicurezza e la salute sul lavoro sono una responsabilità di ogni singolo dipendente. Le iniziative formative sono rivolte anche verso l'esterno, in particolare, SIAD organizza corsi di formazione, destinati ai clienti, dedicati al corretto utilizzo e manipolazione dei prodotti

Dal 28 marzo 2013 SIAD può fregiarsi anche del Certificato di Prevenzione Incendi (CPI), ottenuto dallo stabilimento produttivo di Osio Sopra (BG). Questa certificazione è stata raggiunta, su tutto il territorio nazionale, da pochi stabilimenti a rischio di incidente rilevante (art. 8 del decreto legislativo 334/99) dopo aver superato un iter lungo e complesso, previsto dalla norma. Si è trattato di un lavoro di squadra che ha visto il team dello stabilimento di Osio Sopra collaborare per anni, in maniera continuativa e trasparente, con i Vigili del Fuoco di Bergamo. La complessa pratica per l'ottenimento del certificato non si è risolta solo in un formale e burocratico adeguamento ad un obbligo di legge ma, grazie alla collaborazione di tutti gli enti e le persone coinvolte, si è rivelata un'opportunità per entrare nel merito del tema della sicurezza antincendio. Un investimento, in termini di tempo e capitali, che è servito a migliorare la sicurezza dello stabilimento di Osio Sopra, grazie alla piena consapevolezza che, anche in momenti di crisi internazionale, sia proficuo investire su un tema tanto importante.

Centro SIT n.143 - Una qualità di riferimento

La Direttiva Seveso e il Certificato di Prevenzione Incendi - L'Unione Europea ha adottato la Direttiva Seveso che impone ai Paesi europei di identificare i siti industriali a rischio, adottando adeguate misure di prevenzione di incidenti rilevanti connessi a sostanze pericolose, per limitarne le conseguenze sulle persone e l'ambiente. L'attenzione a questa delicata tematica è molto elevata non solo presso tutte le aziende a rischio di incidente rilevante, ma in generale in tutte le aziende del settore chimico e farmaceutico.

Il 26 giugno 2012, l'Unione Europea ha adottato la Direttiva sul "Controllo dei pericoli di incedenti rilevanti connessi con determinate sostanze pericolose (Seveso III, nrd), che sostituirà l'attuale normativa a partire dal 1° giugno 2015. Lo stabilimento SIAD di Osio Sopra rientra tra quelli soggetti all'art. 8 del decreto legislativo 344/99 e successive integrazioni (cosiddetta Direttiva Seveso II, ndr), normativa che disciplina i siti produttivi che detengono alte quantità di sostanze potenzialmente pericolose. La norma prevede di redigere un documento denominato "Rapporto di sicurezza", all'interno del quale vengano analizzati tutti i possibili scenari incidentali dello stabilimento. Questo documento deve tenere in considerazione anche la parte riguardante la prevenzione incendi, esclusivamente per quelle attività che rientrino nell'elenco degli incidenti rilevanti.

Presentato ogni cinque anni, il "Rapporto di sicurezza" dev'essere istruito dalla Direzione Regionale dei Vigili del Fuoco della Lombardia, ovvero dal Comitato Tecnico Regionale (CTR). Tutte le altre attività soggette alla prevenzione incendi, non contemplate nel "Rapporto di sicurezza", devono invece seguire l'iter normativo usuale per l'ottenimento del Certificato Prevenzione Incendi. Occorre predisporre un "Esame Progetto", ai fini della prevenzione incendi, che viene approvato dal Comando Provinciale dei Vigili del Fuoco.

Nel dicembre del 2008 SIAD ha consegnato al Comando dei Vigili del Fuoco un "Esame progetto" di riordino delle pratiche antincendio. In seguito, in accordo col Comando dei Vigili del Fuoco, sono state estratte alcune specifiche attività che hanno permesso di presentare altri Esami progetto ad hoc. Successivamente è stata presentata la SCIA (Segnalazione Certificata di Inizio Attività), un documento mediante il quale il Direttore dello stabilimento, ha richiesto il sopralluogo per il rilascio del Certificato di Prevenzione Incendi. Da maggio a novembre 2012 sono stati effettuati quattro sopralluoghi nello stabilimento di Osio Sopra. La Commissione preposta ha infine inviato il Rapporto alla Direzione Regionale dei Vigili del Fuoco, che ha dato il suo benestare al Comando per rilasciare il Certificato di Prevenzione Incendi, finalmente emesso il 28 marzo 2013.

sensitron GAS EVOLUTION
SAFETY AND SECURITY FOR A BETTER LIFE

A YOUNG COMPANY WITH GREAT IDEAS
SENSITRON s.r.l. 20010 CORNAREDO (MI) - V.LE DELLA REPUBBLICA, 48 - ITALY - TEL. ++39 02.93548155 - FAX ++39 02.93548089
http://www.sensitron.it - e-mail: sales@sensitron.it - SOLE DISTRIBUTORS WORLDWIDE; OEM PRODUCTION AVAILABLE

Centro di taratura LAT n. 234
Laboratorio SAPIO di Caponago

Accreditato il laboratorio

Nato a Monza nel 1922 e radicato nel territorio brianzolo, oggi il **Gruppo Sapio** offre prodotti, servizi e tecnologie a tutti i settori merceologici, in ambito industriale con la società dedicata **Sapio**, oltre che al mondo della sanità pubblica e privata, con **Sapio Life**

La società ha raggiunto lo scorso dicembre un prestigioso traguardo: Accredia, l'ente italiano preposto, ha deliberato l'accreditamento del laboratorio di Caponago come CENTRO DI TARATURA LAT n. 234. Si tratta di un risultato importantissimo che fa del laboratorio "Centro a ccreditato in Italia per la grandezza Quantità di sostanza per la produzione di materiali di riferimento gassosi con valore assegnato (miscele di gas con metodo gravimetrivo)".

La mission di Sapio è quella di proporsi sul mercato con delle eccellenze, siano prodotti servizi o soluzioni integrate, che le consentano di differenziarsi dando supporto al cliente che, in contesti sempre più competitivi, deve a sua volta costantemente ricercare l'ottimizzazione della produttività e dei processi, minimizzando sia i costi sia l'impatto ambientale. Le miscele gassose prodotte secondo le metodologie richieste, nel rispetto di precise norme tecniche, danno una garanzia sulla loro composizione tale da essere riferibili, con incertezza calcolata e quindi nota, a standard internazionali.

Pertanto esse sono punto di riferimento per la produzione di altre miscele gassose, di Sapio o di terzi, e per la taratura di apparecchiature di analisi sul mercato. La produzione di tali miscele, impiegate in particolari ambiti quali centrali elettriche, industrie chimiche e petrolchimiche, laboratori di ricerca, inceneritori, termovalorizzatori e centrali di monitoraggio della qualità dell'aria, permette a Sapio di rispondere alle richieste di un settore di mercato altamente qualificato e in continua crescita con un prodotto ad alto valore aggiunto che garantisce il raggiungimento delle più alte performance di analisi e di processo. L'utilizzo sempre maggiore delle miscele di riferimento certificate nel campo della taratura degli strumenti è legato fondamentalmente a fattori quali leggi e norme, europee ed italiane, che ne prescrivono l'uso; a richieste di clienti che impongono l'uso di

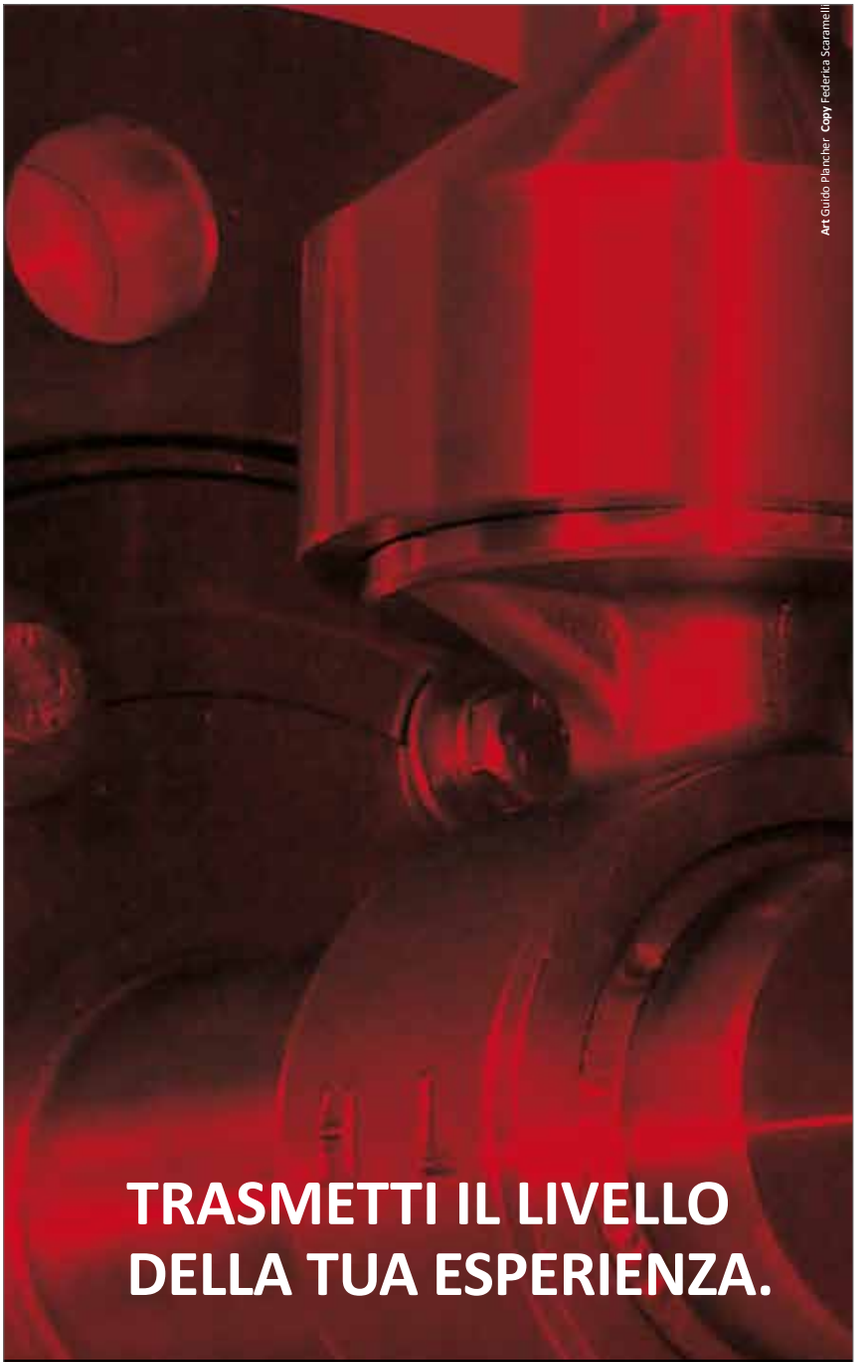
una catena di riferibilità; all'elevata qualità del prodotto finale. Questo comporta la necessità di avere misurazioni riferibili e, di conseguenza, l'utilizzo di materiali di riferimento certificati.

La corretta taratura di uno strumento è necessaria perché si deve conoscere l'incertezza e l'accuratezza delle misure eseguite, al fine di attribuire un'incertezza al risultato, di capire la congruenza fra il risultato e i valori di incertezza attesi e, analizzando la storia fra varie tarature, stabilire i periodi intercorrenti fra le tarature stesse, programmando anche periodi di verifica.

La richiesta di avere una miscela di riferimento certificata nasce dall'esigenza di avere la riferibilità, in senso metrologico, in quanto la miscela serve all'utilizzatore per mantenere o completare una catena di misure riferibili. La caratteristica richiesta a queste miscele è un valore noto dell'incertezza attraverso la gestione delle sorgenti che contribuiscono all'incertezza.

Nel campo della taratura degli analizzatori i concetti di riferibilità, incertezza, accuratezza e modalità di taratura dovranno quindi diventare sempre più diffusi e facenti parte del vocabolario quotidiano degli operatori del settore. Nel caso delle miscele di riferimento certificate di Sapio, l'incertezza associata al valore assegnato tiene conto dei contributi del processo di preparazione gravimetrica, della verifica analitica e della stabilità della miscela nel tempo; questo è un passo avanti rispetto al passato quando l'incertezza delle miscele di riferimento teneva conto solo del contributo del processo gravimetrico e di stabilità. Ciò permette di fornire all'utilizzatore finale di questi prodotti un dato più completo e finito della misura espressa sul certificato Lat. Le norme esistenti richiedono la garanzia delle riferibilità in senso metrologico; lo stesso avviene per le norme generali relativa ai sistemi di Qualità. In entrambi in casi il significato della garanzia di riferibilità o la sua interpretazione non sono sempre sufficientemente chiari; in molti casi viene accettata un'interpretazione più riduttiva e semplificata del requisito di riferibilità.

Ciò nasce dal fatto che le miscele di taratura standard, utilizzate in modo routinario nei processi di taratura strumenti, caratterizzate anche da bassi valori di incertezza, permettono di avere un buon grado di fiducia del risultato, garantendo una certa riferibilità del sistema. L'uso di miscele di taratura standard, abbinato all'utilizzo delle miscele di riferimento certificate LAT, a intervalli regolari, permette di avere il controllo sull'intero sistema di taratura: senza questo controllo si incorrerebbe nel rischio di avere misure con un'incertezza sottostimata. Concludendo, il futuro normativo e dei sistemi di Qualità dei clienti definirà sempre di più i campi di applicazione e la gamma delle miscele di riferimento certificate da utilizzare nei processi di taratura; la strada migliore per soddisfare a pieno tutte le esigenze senza dare adito a interpretazioni è quella di diffondere la cultura metrologica dei concetti di misura, incertezza, riferibilità , accuratezza e metodologia analitica.



Dal 1974 progettiamo e realizziamo i migliori strumenti per la misura e il controllo, pensati per la tua attività e personalizzati in base alle tue esigenze.
Perché per darti sempre il massimo, studiamo tutto nei minimi particolari.

Valcom® srl
Via A. Gramsci 1 - 26827 Terranova Passerini (LO) ITALY
Tel +39 0377911066 Fax +39 0377919156
info@valcom.it www.valcom.it

Valcom® Since 1974

Unità di elio più grande al mondo

Il **Gruppo Air Liquide**, presente in 80 paesi con oltre 46.000 collaboratori, è il leader mondiale dei gas per l'industria, la sanità e l'ambiente. Ossigeno, azoto, idrogeno e gas rari sono al cuore dell'attività dell'azienda, fin dalla sua creazione, nel 1902. A partire da queste molecole, Air Liquide reinventa costantemente la sua attività per anticipare i bisogni dei suoi mercati presenti e futuri

Lo sviluppo di tecnologie innovative per limitare le emissioni inquinanti, ridurre il consumo energetico dell'industria, valorizzare le risorse naturali e sviluppare le energie del futuro è parte integrante dell'attività quotidiana del Gruppo, basata su solidi principi d'azione e volta a migliorare la qualità della vita del pianeta e di chi lo abita. Lo spirito di Air Liquide non è mai stato semplicemente quello di un fornitore di gas: partendo dai tradizionali gas dell'aria, l'offerta si è estesa sino a comprendere altri tipi di prodotti e servizi. Oggi i gas di Air Liquide sono utilizzati in tutti i settori industriali e contribuiscono a ottimizzare i processi di produzione dei grandi gruppi industriali e sviluppare fonti energetiche alternative, per soddisfare al meglio le crescenti necessità ambientali.

L'unità di purificazione e liquefazione dell'elio in Qatar

Air Liquide ha messo in servizio l'unità di purificazione e liquefazione dell'elio più grande al mondo, un progetto chiavi in mano nella zona industriale di Ras Laffan, Qatar. La capacità di produzione della nuova unità è di circa 38 milioni di metri cubi di elio all'anno. Le sofisticate tecnologie usate per purificare e liquefare l'elio a temperature molto basse (-269°C) sono brevettate da Air Liquide.

Si tratta dell'impianto più grande al mondo, lungo 20 metri e alto più di 8 metri. L'impianto di liquefazione dell'elio è gestito da RasGas. La capacità di produzione combinata di questa nuova unità e dell'unità già esistente sul sito sarà di circa 58 milioni di metri cubi all'anno, rendendo il Qatar il secondo maggiore produttore al mondo di elio con il 25% dell'attuale produzione globale. In base a un accordo a lungo termine con RasGas e Qatargas, Air Liquide acquisterà il 50% dei volumi di elio prodotti da questa nuova unità e dall'unità esistente. L'accesso a questa importante fonte di elio posizionerà il Gruppo come uno dei principali protagonisti del mercato mondiale dell'elio.

Questa messa in servizio rappresenta il prossimo passo verso la stabilità del mercato dell'elio. La domanda mondiale di elio è rimasta sostenuta negli ultimi dieci anni, mentre l'elio resta raro a livello mondiale. L'elio gioca un ruolo cruciale in una vasta gamma di prodotti e utilizzi: scanner a risonanza magnetica, semiconduttori, cavi in fibra ottica, esplorazione spaziale, ricerca scientifica, produzione di airbag e subacquea professionale. Hamad Rashid Al Mohannadi, Chief Executive Officer di RasGas e Vice Chairman di Qatar Petroleum (QP) ha affermato: "L'impianto Helium 2 è il secondo progetto relativo all'elio che viene costruito in Qatar, e siamo lieti di annunciare che in oltre 5 milioni di ore uomo lavorate per completare questo progetto, non abbiamo avuto nessun incidente con fermata. Ottenere un risultato così significativo è una chiara testimonianza dell'impegno di RasGas nel creare e mantenere un ambiente di lavoro sicuro in un progetto di costruzione complesso che ha coinvolto migliaia di subappaltatori e dipendenti". François Darchis, Senior Vice-President del Gruppo Air Liquide e membro del Comitato Esecutivo, ha commentato: "Air Liquide è orgogliosa di aver contribuito a questo successo, che rafforza in modo significativo la nostra posizione di fornitori di elio a livello mondiale oltre che la nostra leadership in Medio Oriente."

ECOMONDO

the platform for green solutions

17ª Fiera Internazionale
del Recupero di Materia ed Energia
e dello Sviluppo Sostenibile

06.09 NOVEMBRE 2013
RIMINI - ITALY

www.ecomondo.com

Registrati entro il 15 ottobre su **www.ecomondo.com/ticket** inserendo il codice promozionale "F5CMI", e potrai accedere in fiera **GRATUITAMENTE** per un giorno.

REFORMAT IN GREEN

In contemporanea con:

key Energy
www.keyenergy.it

Cooperambiente
cooperare per l'ambiente
www.cooperambiente.it

SAL.VE
Salone dei Veicoli per l'Ecologia

Organizzato da:

RiminiFiera
business space

Con il patrocinio di:

Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare

Ministero dello Sviluppo Economico

Regione Emilia-Romagna

hoopcommunication.it

GINOX components

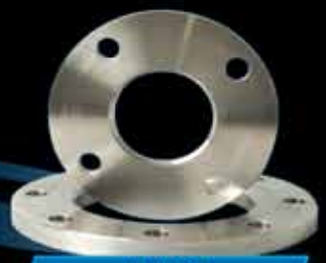
al vertice della raccorderia di precisione in inox

GINOX s.r.l.
Via Carmagnola, 48
12030 Caramagna P.te (CN)
ITALY
Tel +39 0172 89168
Fax +39 0172 89724
www.giinox.com
e-mail: info@giinox.com

PUBBLICITÀ E COMUNICAZIONE

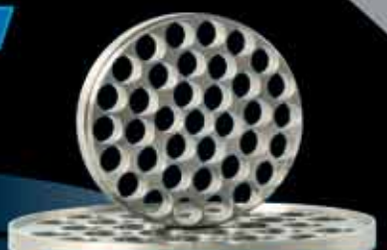
PRODUZIONE SIA STANDARD CHE SPECIALE, DI FLANGE (UNI, ASA, DIN), RACCORDI (GAS, DIN) REGGITUBO E PIEDINI DI APPOGGIO IN ACCIAIO INOX PER L'INDUSTRIA ENOLOGICA CHIMICA ED ALIMENTARE.

STAINLESS STEEL PRODUCTION OF STANDARD AND SPECIAL FLANGES (UNI, ASA, DIN), FITTINGS (GAS, DIN), CLAMPS AND MOUNTS, FOR WINE, CHEMICAL AND FOOD INDUSTRIES.



FLANGE

PIEDINI DI APPOGGIO



PARTICOLARI A DISEGNO

REGGITUBO CIRCOLARI ED ESAGONALI

GAROLLA

DIN

DAL MONDO DELL'INDUSTRIA

TECHNICAL NEWS DALLE AZIENDE

PEPPERL + FUCHS / HAMILTON
FESTO / BAUMER / WITT / FLUKE / WIKA
EMERSON PROCESS MANAGEMENT
PHOENIX CONTACT / ENSINGER
DONALDSON / SCHNEIDER ELECTRIC
WATSON MARLOW GROUP

Encoder rotativi magnetici

*All'interno della sua ampia gamma produttiva, **Pepperl + Fuchs** propone la linea di encoder rotativi assoluti monogiro, dalle dimensioni di installazione estremamente compatte e che non necessitano di riduttore meccanico*

Encoder rotativo magnetico

La gamma di encoder proposta da Pepperl+Fuchs

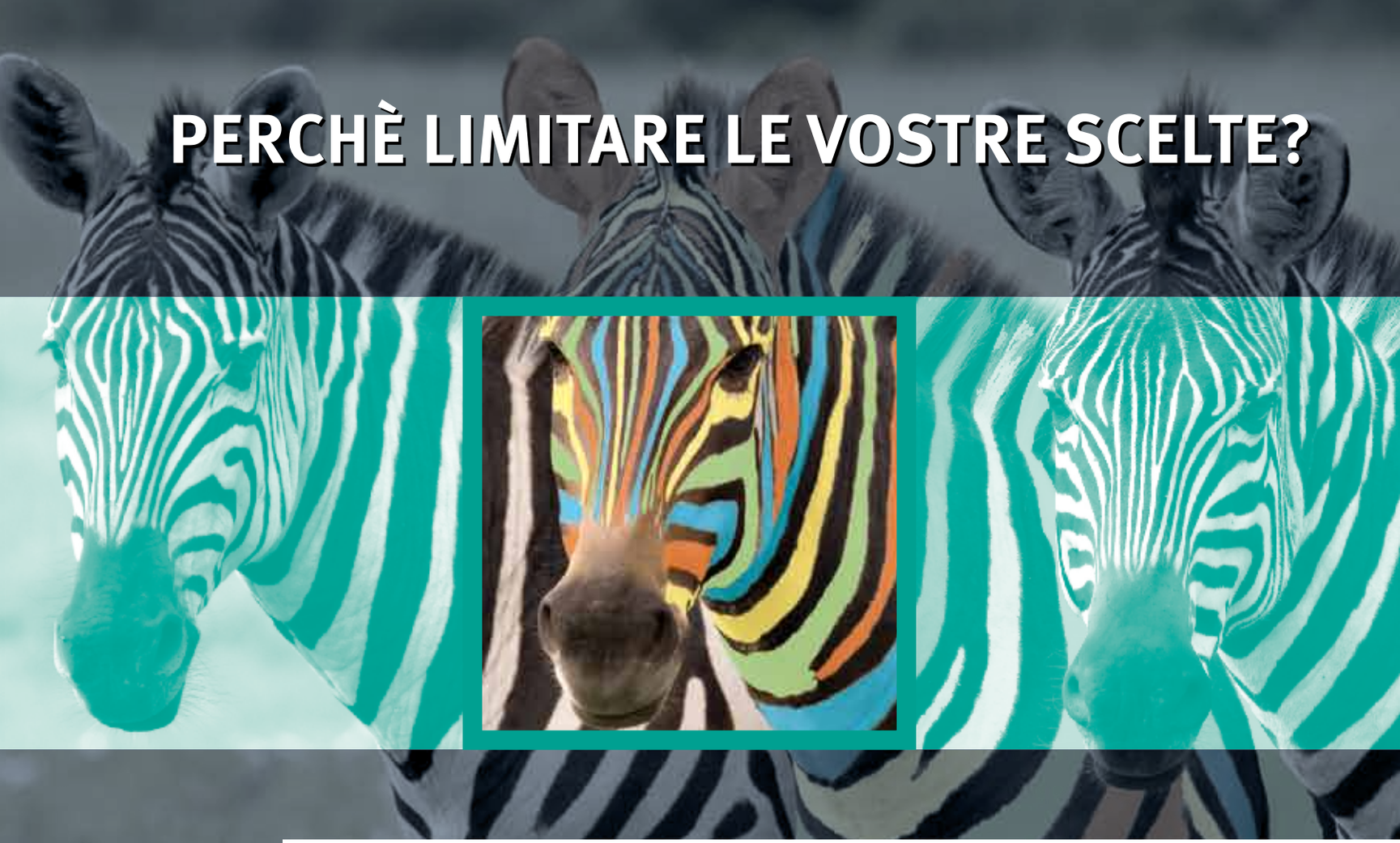
I trasmettitori angolari sono utilizzati ovunque sia necessario rilevare grandezze fisiche quali il numero di giri, la velocità, l'accelerazione e il percorso. Tra i principali campi di applicazione per questi sensori vi sono il settore meccanico, gli impianti di trasporto e convogliamento, la tecnica di manipolazione e la tecnica di imballaggio. Pepper + Fuchs offre una vasta scelta di trasmettitori, che comprende apparecchi affidabili e in grado di adattarsi alle differenti esigenze della clientela.

Nella tecnica di automazione, i trasmettitori angolari vengono impiegati come sensori per la rilevazione di angoli, di posizioni, di velocità e di accelerazione. Con l'ausilio di aste a vite, di cremagliere, di ruote misuratrici o di tiranti possono essere rilevati anche movimenti lineari. Essi trasformano il valore effettivo di una grandezza meccanica in segnali elettrici che possono essere elaborati da contatori, da tachimetri, da PLC o da PC industriali. I trasmettitori di segnale assoluto forniscono ad ogni posizione dell'albero un valore numerico codificato in maniera univoca. Soprattutto in compiti di posizionamento, i trasmettitori angolari assoluti risparmiano ai dispositivi elettronici a valle un gran numero di calcoli, in maniera da rendere inutili costosi gruppi in entrata.

Inoltre, è possibile rinunciare a continue corse di riferimento all'accensione della macchina o in caso di caduta della tensione, in quanto il valore attuale di posizione viene reso immediatamente disponibile. I trasmettitori di valore assolutp di tipo parallelo trasmettono il valore di posizione ai dispositivi elettronici di elaborazione in maniera parallela, attraverso più cavi. Nei trasmettitori di valore assoluto di tipo seriale, i dati in uscita vengono emessi tramite interfacce normate e secondo dei protocolli standardizzati. Gli encoder rotativi assoluti monogiro di Pepperl+Fuchs si basano su sensori Hall a due assi. Tali encoder possono essere trasformati in encoder rotativi assoluti multigiro in modo molto semplice, solo attraverso l'aggiunta di un sensore Wiegand. Il principale vantaggio del principio di funzionamento magnetico è costituito dalle sue dimensioni di installazione molto compatte e dal fatto che si tratta di un sistema di campionamento in cui non è necessario contatto. Questo significa che non vi è un riduttore meccanico, che normalmente con il passare degli anni può usurarsi e quindi richiedere operazioni di manutenzione e assistenza. Con le versioni monogiro sono attualmente possibili risoluzioni di 12 bit, mentre con le versioni multigiro è teoricamente possibile raggiungere risoluzioni fino a 39 bit. La risoluzione standard è di 12, 16 o 18 bit. Oggi, questo principio di progettazione permette elevate precisioni, da 0,5° a 1° per gli encoder rotativi assoluti magnetici, e prestazioni eccezionali. Gli encoder rotativi assoluti con principio di rilevamento magnetico combinano dunque design compatti, robustezza e durata di servizio con elevata risoluzione e precisione, aprendo in tal modo nuovi campi di applicazione.

Gli encoder rotativi magnetici sono caratterizzati dalle loro dimensioni compatte, qualità molto importante che li rende dispositivi ideali per l'utilizzo nella tecnologia medicale oppure nell'automazione di laboratorio. Il principio di rilevamento magnetico è anche estremamente robusto, pertanto questi encoder sono una soluzione appropriata in aree anche all'interno di condizioni ambientali particolarmente avverse, come nei veicoli commerciali o nei parchi eolici. Poiché la risoluzione e la precisione aumentano soprattutto grazie ai miglioramenti in termini di elettronica, per gli encoder rotativi assoluti con principio di rilevamento magnetico si apriranno ulteriori campi di applicazione, anche nell'automazione di fabbrica.

PERCHÈ LIMITARE LE VOSTRE SCELTE?



Scegliete di avere un partner a colori

Un partner fornito di molteplici possibilità, leader mondiale per strumenti di interfaccia a Sicurezza Intrinseca, che vi offre soluzioni complete, progettate sulle vostre specifiche, con certificazioni ATEX, GOST, UL e FM il massimo della garanzia richiesta anche per i mercati internazionali. Con oltre 60 anni di presenza nel settore della sicurezza intrinseca offriamo l'esperienza, l'alta qualità, l'innovazione e la completezza della nostra gamma di prodotti e di supporto.

- Leader mondiale per strumenti di interfaccia a Sicurezza Intrinseca
- Soluzioni "*Wireless*Hart" per zone con pericolo di esplosione
- Soluzioni personalizzabili di Custodie Antideflagranti in Alluminio, Acciaio per impianti Ex d
- Soluzioni per la messa a terra e l'illuminazione, segnalatori luminosi e acustici ATEX
- Soluzioni personalizzabili di Custodie in Poliestere rinforzato per "Control Station" ATEX
- Certificazioni ATEX, Gost, UL, FM
- Supporto globale pre e post vendita, start up, commissioning, training per manutentori e tecnici impiantisti

Pepperl+Fuchs srl
Via delle Arti e Mestieri, 4
20884 Sulbiate (MB) Italia
Tel. 039 6292 1
www.pepperl-fuchs.it

PEPPERL+FUCHS
PROTECTING YOUR PROCESS

Massima sicurezza per il processo

Con l'impiego nell'ambito della de-ammonificazione i sensori di pH comunemente in commercio sono soggetti a molta manutenzione ed offrono inoltre solo una sicurezza di processo limitata. Con pHeasy Arc 120 Hamilton, società leader nello sviluppo e nella produzione di prodotti avvenieristici nei settori della tecnologia medicale, dell'automazione di laboratorio, dei sensori e del Liquid Handling, ha sviluppato un'alternativa efficiente che garantisce un controllo continuo dell'elettrolita

I sensori di Hamilton nel trattamento delle acque di scarico

Un processo importante nel trattamento delle acque di scarico fortemente inquinate è l'eliminazione dell'azoto. Il processo di de-ammonificazione, che si caratterizza soprattutto con una riduzione dei consumi specifici di energia, è considerato un'operazione di eliminazione innovativa con elevate potenzialità.

Nel processo della de-ammonificazione ha luogo prima in condizioni aerobiche una conversione di circa la metà dell'ammonio presente nell'acqua fangosa. Insieme con l'ammonio residuo questo in condizioni anaerobiche e con l'ausilio di batteri specializzati (planctomycete) viene trasformato in azoto gassoso e nitrato (ben il 10%). Con questo processo risultano risparmi sostanziali nel consumo energetico specifico. Non è neanche necessaria l'aggiunta di ulteriore carbonio. Per il suo tasso di rinnovo sono particolarmente significativi i valori di controllo dell'ammoniaca e dell'acido nitroso, che possono essere calcolati con l'ausilio del valore pH dai valori di analisi NO_{2-} e NH_{4+}.

Sensori di pH standard: sicurezza di processo limitata

Dei punti nevralgici della guida del processo finora facevano parte i sensori impiegati per la determinazione del valore pH. Con i presupposti tecnici comuni il loro impiego è da considerarsi molto complesso: poiché le sostanze presenti nell'acqua di processo possono pregiudicare negativamente il riferimento dell'elettrodo di pH, per maggiore sicurezza i sensori vengono calibrati ad intervalli regolari. Ma anche queste elevate operazioni complesse di manutenzione garantiscono tuttavia solo una sicurezza di processo limitata poiché fino al successivo momento di misurazione si potrebbero verificare altre limitazioni. Il presupposto per la massima sicurezza di processo sarebbe pertanto un controllo continuo dell'elettrolita. Nei sensori comunemente in commercio tuttavia tale operazione non è possibile.

Sicurezza di processo massima con un controllo dell'elettrolita: pHeasy Arc 120 – Con pHeasy Arc 120 Hamilton ha sviluppato un sensore di pH che garantisce un controllo continuo dell'elettrolita e pertanto una massima sicurezza di processo. L'operazione è resa possibile con l'integrazione del cosiddetto CheckRef, un secondo elettrodo di riferimento che controlla lo stato degli elettroliti di riferimento.

Quando si supera il valore di soglia determinato all'inizio della differenza massima di potenziale, un segnale di allarme indica la necessità di una calibratura. La qualità di misurazione è pertanto soggetta a un controllo continuo. È possibile escludere errori di processo a causa di limitazioni sconosciute dell'elettrolita pH.

Grazie a una deviazione di riferimento estremamente stabile e dell'elettrolita Polisolve brevettato è garantita una qualità di riferimento costantemente elevata. In occasione di un test a lungo termine dell'istituto di Hannover per la gestione dell'acqua municipale e la tecnologia dei rifiuti (ISAH), il prodotto Hamilton pHeasy Arc 120 ha dimostrato in modo netto le sue capacità. Introdotto in un reattore con acqua di processo dallo smaltimento dei fanghi per ben dieci mesi ha fornito dei valori di misurazione stabili e corretti. Solo dopo questo periodo di tempo la qualità di riferimento dell'elettrolita è scesa, il superamento del valore di soglia inizialmente impostato è stato indicato sempre con affidabilità.

Ulteriori vantaggi con i sensori Arc – Oltre alla maggiore sicurezza di processo, gli utenti dei pHeasy Arc 120 possono approfittare anche dei vantaggi generali dei sensori Arc sviluppati da Hamilton: con l'integrazione del trasmettitore nella testa del sensore non è necessario l'impiego di un amplificatore di misurazione. In questo modo il sensore comunica direttamente con il sistema di comando, a scelta attraverso un'interfaccia analogica standard (4-20 mA) o digitale Modbus (RS 485).

I sensori Arc forniscono inoltre una panoramica completa sulla qualità del sensore, la durata di funzionamento, avvisi o messaggi di errore, nonché numerose altre informazioni necessarie per i registri log dei punti di misurazione.

Per applicazioni di sicurezza in zone a rischio di esplosione per polveri e gas

Manometri Digitali

Manometri digitali a sicurezza intrinseca

Trasmettitori di Pressione

Trasmettitori di pressione a sicurezza antideflagrante

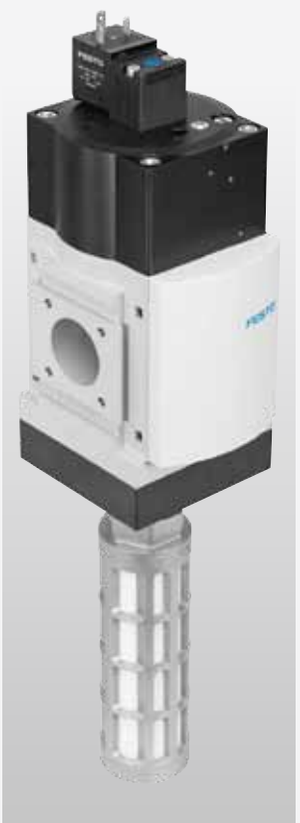
Trasmettitori di pressione a sicurezza intrinseca per applicazioni industriali

Tel. 800 78 17 17
officeitaly@keller-druck.com
www.keller-druck.com

Pressione sotto controllo

*La gamma produttiva di **Festo** si amplia con alcuni innovativi prodotti: il sensore SPTW, molto resistente alla corrosione, che misura la pressione anche di fluidi aggressivi, e le valvole di sicurezza della serie MS con Performance-Level C, indicate per essere utilizzate negli spazi contenuti*

La valvola MS6-SV-C



La valvola MS9-SV-C

Il sensore SPTW

Il sensore SPTW - È un innovativo trasmettitore che misura la pressione di fluidi e gas in un range compreso tra -1 e 100 bar. Il prodotto è stato studiato per essere particolarmente indicato per la pneumatica ad alta pressione e per il monitoraggio della pressione di fluidi aggressivi.

Grazie alla sua cella di misurazione e al corpo in acciaio inossidabile, questo nuovo trasmettitore di pressione è in grado di soddisfare i requisiti della classe di resistenza alla corrosione CRC4. Tutte le interfacce sono in acciaio inossidabile: questa caratteristica serve a fare in modo che i fluidi non entrino a contatto con le guarnizioni. Per questo motivo il trasmettitore SPtW può essere utilizzato anche con fluidi aggressivi. Il sensore compatto SPTW è in grado di misurare valori di pressione sia eccessivi sia insufficienti, a temperature ambiente comprese tra 0 e 80 °C.

Il grado di protezione IP67 rende questo trasmettitore molto adatto per l'impiego in ambienti critici oppure in applicazioni come il rilevamento della pressione nei circuiti nel settore dell'assemblaggio di piccole parti o nell'industria elettronica, e per il monitoraggio della pressione nei circuiti di liquidi refrigeranti e lubrificanti del settore meccanico.

Le valvole della serie MS con Performance-Level C

Queste nuove valvole si sono qualificate per rispondere ai massimi requisiti di sicurezza del Performance-Level E. Ma non tutte le macchine e gli impianti richiedono valvole di inserimento graduale e scarico rapido in situazioni di emergenza. Ora sono disponibili le valvole di sicurezza MS6-SV e MS9-SV, proposte a un prezzo ancora più contenuto e con Performance-Level C, con una elevata potenza di scarico.

La caratteristica principale delle valvole di sicurezza MS6-SV-C e MS9-SV-C è una valvola di inserimento elettrico in combinazione con una valvola di inserimento progressivo. Queste valvole sono indicate per spazi contenuti, assicurano comunque elevati volumi di alimentazione e scarico nelle applicazioni con requisiti di sicurezza medi. Inoltre si distinguono per due importanti caratteristiche: lo scarico privo di pressione residua e per il punto di commutazione che può essere impostato liberamente.

La funzione integrata di aumento graduale della pressione è in grado di evitare movimenti imprevedibili di componenti dell'impianto nella fase di avviamento. Conformi ai requisiti SRP/CS cat. 1, Performance Level C, a norma ISO 13849-1, tali prodotti sono particolarmente indicati per applicazioni con basse frequenze di commutazione, come lo scarico dopo l'azionamento del tasto di un arresto di emergenza, barriere fotoelettriche e interblocchi porta.

Nella MS6-SV-C la portata nominale normale (da 1 a 2) è pari a 5.700 l/min, la capacità di scarico (da 2 a 3) è di 7.600 l/min. Nella MS9-SV-C la portata nominale normale (da 1 a 2) è pari a 16.500 l/min l/min, la capacità di scarico a 6 bar in atmosfera (da 2 a 3) è di max. 20.500 l/min.

CHEM-MED

THE MEDITERRANEAN CHEMICAL EVENT

MILANO • 24-26 SETTEMBRE 2013 fieramilanocity

EDIZIONE 2011
- **18.000** METRI QUADRATI
- **10.250** VISITATORI
- OLTRE **250** ESPOSITORI
- **24** CONFERENZE & WORKSHOP

ORGANIZZATO DA

ARTENERGY PUBLISHING

ARTENERGY PUBLISHING S.r.l.
Via Antonio Gramsci, 57 - 20032 Cormano (MI) Italy
Tel.: +39-02-66306866 - Fax: +39-02-66305510
E-mail: info@chem-med.eu

NELL'AMBITO DI CHEM-MED

RICH MAC

42ND Edition - The International Exhibition and Conference on Instrumental and Process Analysis and Laboratory Technology

IN CONTEMPORANEA CON

NUCE INTERNATIONAL

FOOD-ING INTERNATIONAL

IN COLLABORAZIONE CON

FIERA MILANO

www.chem-med.eu

Sensori a ultrasuoni

***Baumer** – società svizzera specializzata nella produzione di componenti per l'automazione industriale – presenta la nuova serie 70 di sensori a ultrasuoni, realizzati per essere utilizzati in applicazioni in condizioni particolarmente gravose. La gamma propone numerose varianti, in modo da soddisfare le differenti esigenze della clientela*

Grazie al campo di lavoro fino a 6 m, un cono sonico ristretto e la compensazione di temperatura integrata, questa nuova serie è in grado di fornire un segnale preciso e assolutamente affidabile in qualsiasi situazione ed è disponibile in versione analogica e in versione on-off con due uscite programmabili. Le numerose varianti disponibili permettono di utilizzare i prodotti della serie 70 nelle più svariate applicazioni, venendo incontro alle più diverse esigenze dei clienti: per esempio nel rilevamento di materiale sia solido sia liquido all'interno di silos, posti anche all'esterno, con un range di temperatura che arriva fino a -25°C e grado di protezione IP67. Indipendentemente dal colore, dalla lucidità o dalla trasparenza, tali sensori sono in grado di rilevare oppure misurare ogni tipologia di target, senza essere influenzati dalla presenza di polvere e sporco oppure da ambienti caratterizzati da fluttuazioni di temperatura. Oltre alla sua grande versatilità, un altro plus della nuova serie 70 di sensori a ultrasuoni è rappresentato dalla dimensione del cono ultrasonico e dalla sua concentrazione energetica, che è in grado di garantire una qualità del segnale straordinariamente elevata e di permettere il corretto funzionamento del prodotto anche nelle applicazioni più difficili, come per esempio in presenza di forte vento oppure di ostacoli che possono interporsi al target.
Tutti i prodotti della nuova linea 70 di sensori sono dotati di housing in ottone nickelato e sono forniti con teach-in remoto e teach-in locale a bordo sensore.

Controllo qualità di gas inerti

Per facilitare il lavoro dei responsabili qualità in aziende dotate di impianti a gas, WITT ha aggiornato la propria offerta di analizzatori introducendo il PA 7.0, un apparecchio completamente rivisitato per la misurazione della concentrazione di ossigeno e di anidride carbonica

Il PA 7.0 viene impiegato nell'industria alimentare e nel settore saldatura e taglio per il controllo dei gas inerti. Il nuovo analizzatore è in grado di effettuare contemporaneamente il monitoraggio permanente della miscela di gas inline e un'analisi a campione con un ago per aspirazione. Un ulteriore vantaggio è costituito dal fabbisogno assai ridotto di gas di misura. Le celle di misura (chimica, zirconio e infrarossi) dell'apparecchio operano nell'intervallo 0-100.
La custodia igienica in acciaio inossidabile è stata ridisegnata e risponde a tutti i requisiti delle applicazioni industriali. L'interfaccia USB e lo slot della scheda SD per la trasmissione di dati e gli aggiornamenti sono accessibili sul lato anteriore. Per la comunicazione con altre apparecchiature e un'integrazione ottimale nei sistemi esistenti sono disponibili interfacce in un numero sufficiente (entrate e uscite digitali, entrate e uscite 24V, relè).
Inoltre, nel momento in cui viene raggiunto il valore limite regolabile individualmente, l'apparecchio lancia l'allarme oppure commuta un contatto a potenziale zero, per esempio per l'interruzione dell'alimentazione di gas.
I risultati di misura possono essere ordinati per utente e prodotto. Un supporto di memoria dati salva le ultime 500 misurazioni. Grazie all'esportazione dei dati e al software OBCC di propria ideazione l'utente può documentare e analizzare in modo digitale tutti i risultati di misura.

Patrocini richiesti

Organizzato da FERRARA FIERE CONGRESSI

Sponsor eni saipem

Partner Regione Emilia Romagna

REMTECH2013
REMEDIATION TECHNOLOGIES

18-19-20 Settembre 2013

7° Salone sulle Bonifiche dei Siti Contaminati e sulla Riqualificazione del Territorio

Ferrara Fiere Congressi

SEZIONI SPECIALI

coast EXPO 2013 www.coastexpo.com

Esonda 2013 www.esondaexpo.com

INERTIA2013 www.inertiaexpo.com

Registrazione online

www.remtechexpo.com • info@remtechexpo.com

FERRARA FIERE CONGRESSI s.r.l. - Via della Fiera, 11 - 44124 Ferrara
Tel. +39 0532 909495-900713 • Fax +39 0532 976997

Rivoluzionario oscilloscopio portatile

***Fluke** lancia sul mercato Fluke 190 Series II 500 MHz ScopeMeter® Test Tool, il primo oscilloscopio portatile, dalla struttura robusta e a tenuta, in grado di raggiungere i 500 MHz a una velocità di campionamento reale di 5 GS/s, senza ripercussioni su classe di sicurezza, resistenza o durata della batteria*

Si tratta di un oscilloscopio ad alte prestazioni con una larghezza di banda e una risoluzione in grado di acquisire praticamente qualsiasi segnale.
Il modello a due canali 190-502, l'ultimo arrivato della serie 190 II, offre una larghezza di banda da 60, 100, 200 e, ora, 500 MHz. L'elettronica hi-tech degli odierni dispositivi medicali, di comunicazione, di navigazione e militari opera normalmente a velocità elevate, per cui richiede una larghezza di banda notevole.
Per ottenere una corretta visualizzazione delle forme d'onda con contenuti ad alta frequenza, come gli impulsi di sincronizzazione, è necessaria una larghezza di banda di almeno cinque volte superiore alla velocità di sincronizzazione del sistema in prova. La velocità di campionamento a 5 GS/s, o 200 pico secondi, di Fluke 190-502 consente di visualizzare forme d'onda sconosciute, come transitori, rumore e suoni indotti o riflessioni.
I robusti strumenti di misura ScopeMeter® della serie190 II comprendono funzioni innovative, come ScopeRecord™, TrendPlot™, trigger avanzato e misurazioni automatiche, tipiche degli oscilloscopi ad alte prestazioni. La classe di sicurezza della serie 190 II in base agli standard IEC 61010 è 1000 V CAT III/ 600 V CAT IV, per cui è possibile effettuare misurazioni da mV a 1000 V in tutta sicurezza.

Nuovi trasmettitori di pressione

Elevato numero di varianti, alta precisione e costruzione robusta: sono queste le caratteristiche principali dei nuovi trasmettitori di pressione S-20 e OEM che WIKA ha lanciato sul mercato

Il trasmettitore di pressione S-20 – che rappresenta un'evoluzione del collaudato modello S-10 – è stato progettato per un ampio campo di applicazioni e per requisiti di misura impegnativi e/o critici. Il sensore offre campi di misura tra 0 … 0,4 e 0 … 1.600 bar (anche negativi, assoluti e combinati) e tutti i segnali di uscita, attacchi al processo e connessioni elettriche più comuni nell'industria. Il modello S-20 è disponibile con diverse classi di precisione (0,125%, 0.25% e 0,5% BSFL), campi di temperatura estesi e assegnazione dei pin di collegamento su specifica richiesta del cliente. Il nuovo strumento consente di ottenere sempre risultati di misura accurati, anche in applicazioni impegnative e nelle condizioni di lavoro più severe.
Il trasmettitore di pressione per applicazioni OEM modello O-10 offre ora nuove varianti di prodotto. L'indicazione che segue il nome del modello O-10 (5) indica che è disponibile con una sovraccaricabilità pari a 5 volte il fondo scala. La variante della maggiore sovraccaricabilità è principalmente rivolta al mercato delle pompe per acqua ed è stata progettata per proteggere il sensore da possibili danni causati dai colpi di ariete e dalle rapide chiusure e aperture delle valvole. Il modello O-10 è inoltre disponibile con una custodia a prova di condensazione. Questa variante previene la formazione di condensa all'interno dello strumento in presenza di un'elevata differenza tra la temperatura del fluido e quella dell'ambiente. Queste varianti aumentano la resistenza e quindi la durata del trasmettitore anche in applicazioni critiche.

A sinistra il trasmettitore di pressione S-20, a destra il trasmettitore di pressione per applicazioni OEM modello O-10

IX EDITION

nanoforum

micro, nano & advanced technologies:
where research meets business

ROMA, 18.19.20 SETTEMBRE 2013
Sapienza Università di Roma
Facoltà di Ingegneria Civile e Industriale
via Eudossiana 18
www.nanoforum.it

progetto e organizzazione

ITER®

con il contributo di

SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

espositori e sponsor - prime adesioni

ALFA TEST
Anton Paar
can
Malvern
Microfluidics
norman
Galvani
RENISHAW
apply innovation™

con il patrocinio di

Presidenza del Consiglio dei Ministri
Agenzia per la diffusione delle tecnologie per l'innovazione

Ministero dello Sviluppo Economico

Consiglio Nazionale delle Ricerche

CRUI

ITER S.r.l. - Via Rovetta, 18 - 20127 Milano (MI) - tel. +39 02 2831161 - fax +39 02 28311666 - www.iter.it - iter@iter.it

Ampliata la soluzione Smart Wireless

***Emerson Process Management** ha ulteriormente ampliato la soluzione Smart Wireless con lo strumento integrato Rosemount 3051 per la misura di pressione, progettato per massimizzare la produttività e ridurre i tempi di fermata*

Il trasmettitore è una piattaforma per le misure di pressione, livello e portata, che permette di integrare, in ambiti industriali, nuove opzioni per il monitoraggio degli asset, riduzione dei costi energetici ed aumento dell'efficienza di processo, incrementando al tempo stesso la sicurezza per gli addetti. Grazie ai cinque anni di stabilità e alla durata di dieci anni del power module, non richiede manutenzione e permette di effettuare un monitoraggio wireless degli asset con una soluzione affidabile che riduce i tempi morti. I guasti delle apparecchiature incidono per circa il 50% sulle fermate inattese e, al tempo stesso, molti asset critici non possono essere monitorati a causa delle restrizioni dei costi.

Con il trasmettitore di pressione Rosemount 3051 Wireless, gli utenti potranno monitorare gli asset con un risparmio compreso tra il 40% e il 60% rispetto ad analoghe installazioni cablate. I costi operativi possono aumentare significativamente quando accadono variazioni non monitorate, che possono causare un degrado della qualità e una riduzione della produttività. L'aumento del numero dei punti di misura permette di avere una migliore visibilità del processo e di ridurre le variazioni, ma i costi e i tempi per l'implementazione possono essere un ostacolo.

Con gli strumenti Rosemount 3051 Wireless, gli operatori possono installare punti di misura aggiuntivi, economicamente e con rapidità, realizzando misure precise e stabili con cui ridurre la variabilità e massimizzare la produttività. Gli trasmettitori di pressione Rosemount 3051 Wireless monitorano portate e pressioni di aria compressa, vapore e acqua per analizzare i loro consumi di energia, identificare le opportunità di risparmio e gestire i consumi.

Protezione da cortocircuito

Grazie ai Contactron di Phoenix Contact, l'utente può gestire motori asincroni trifase in modo rapido e affidabile. La tecnologia di commutazione Contactron permette la commutazione protetta del circuito e riduce il carico sui contatti dei relè

Grazie a questa soluzione, gli avviatori per motore ibridi hanno una durata dieci volte superiore rispetto ai dispositivi di commutazione puramente meccanici. Per motori fino a 4 kW in 22,5 mm, il Contactron può sostituire la classica soluzione elettromeccanica inclusa la funzione di arresto di emergenza. Grazie ai circuiti interni di asservimento e connessione del carico, il cablaggio si riduce del 75 %. La riduzione del numero di cablaggi viene estesa ulteriormente se si utilizza il sistema di comunicazione SmartWire-DT.

In questo modo viene praticamente meno il dispendioso cablaggio parallelo del circuito di comando di alimentazione e segnalazione. Con il sistema di comunicazione Smartwire-DT è ora possibile integrare attraverso un Gateway tutti i prodotti della gamma Contactron all'interno di una rete su bus di campo. Un'altra novità è rappresentata dai Contactron con protezione da cortociurcuito integrata. Con i fusibili integrati è possibile garantire una protezione con classe di coordinamento 2. Ciò significa che, in seguito a un cortocircuito, per rimettere in funzione il dispositivo è sufficiente sostituire i fusibili e il dispositivo è di nuovo pronto per l'uso.

Tale soluzione integrata elimina anche l'ultima caratteristica vantaggiosa della soluzione elettromeccanica tradizionale.

Nuovi materiali con additivi detectabili

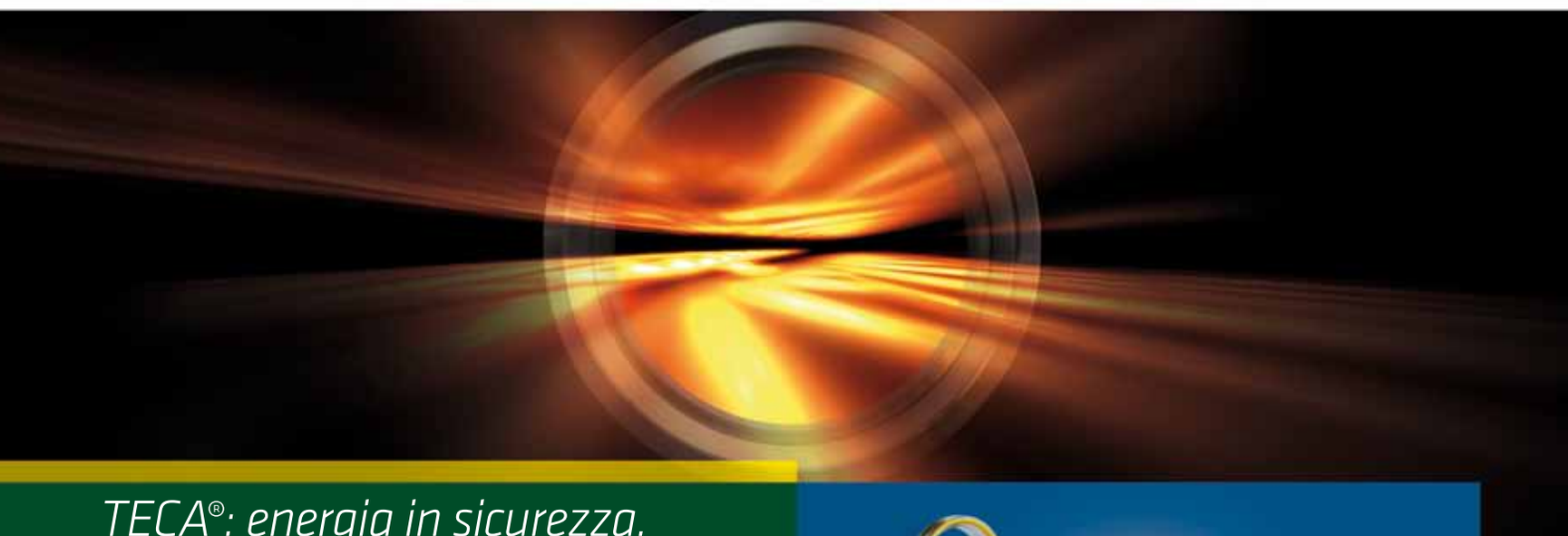
Con i nuovi semilavorati in TECAMID® 6 ID blu, Ensinger estende la sua gamma di materiali plastici dedicati all'industria alimentare. Come gli altri materiali della linea ID, la nuova poliammide viene prodotta aggiungendo degli additivi detectabili

Se durante il processo di produzione degli alimenti un componente realizzato con questo materiale dovesse rompersi, ogni frammento può essere rapidamente identificato usando un metal detector standard, spesso già presente in linea. La colorazione blu del materiale, inoltre, ne garantisce il facile rilevamento ottico da parte dell'operatore o della telecamera. Con il nuovo nato TECAMID® 6 ID blu, la gamma dei prodotti ora include tre diversi materiali della serie ID, ognuno dei quali copre differenti aree applicative nell'industria alimentare:

- TECAPEEK® ID blu possiede una resistenza meccanica molto elevata. Inoltre, offre il vantaggio di avere un'eccellente resistenza chimica. È in grado di sopportare elevate temperature di esercizio.
- TECAFORM® AH ID offre elevata stabilità dimensionale e lavorabilità, che consentono di realizzare anche componenti di precisione. L'elevata resistenza ai solventi e il basso assorbimento di umidità lo rendono il materiale ideale per applicazioni ad ampio raggio nel settore alimentare.
- In confronto agli altri materiali detectabili, TECAMID® 6 ID blu è caratterizzato da una tenacia molto più elevata che riduce ulteriormente i rischi di rottura fragile dei componenti.

Questi materiali sono disponibili in barre e lastre in un'ampia gamma di formati. Tutti i semilavorati della serie ID sono sottoposti ai test di migrazione previsti dal Reg. UE 10/2011. Le materie prime utilizzate inoltre soddisfano i requisiti della normativa FDA.

Ensinger



TECA®: energia in sicurezza.

I materiali plastici ideali per gli inserti e i seggi delle valvole.

· Affidabilità garantita da materie prime selezionate e costanti controlli qualitativi
· Flessibilità di fornitura con ampia gamma, consegne rapide e formati personalizzabili
· Materiali facilmente lavorabili per ottimizzare la vostra produzione
· Massima efficienza nel controllo dei fluidi in applicazioni gravose

Tubi in TECAPEEK® fino a 12'' (+260°C) - Semilavorati in TECASINT® (+300°C)

Ensinger Italia srl - tel. 0331.568348 - home@ensinger.it - www.ensinger.it

Tecnologia innovativa per la depolverazione

***Donaldson** è leader del mercato mondiale nei sistemi di filtrazione d'aria e sistemi di filtrazione per liquidi, polveri e nebbie oleose. È ora disponibile sul suo nuovo sito web www.DonaldsontoritDCE.com una panoramica completa dei più avanzati sistemi di depolverazione*

La serie PowerCore® VH è adatta ad applicazioni con polveri abrasive e pesanti

L'intera gamma di Donaldson è presentata tramite una vasta gamma di prodotti, da quelli di ultima generazione come l'innovativa tecnologia PowerCore® alle cartucce, dalle maniche tradizionali fino ai filtri per nebbie oleose. Sono disponibili su Media Center alcuni video che mettono in luce l'efficienza del depolveratore PowerCore® e di tutti i sistemi proposti dall'azienda. È inoltre possibile utilizzare su Media Center uno strumento di calcolo individuale dei costi per ogni filtro di depolverazione in funzione della migliore soluzione per l'utente. Seguendo alcuni semplici punti si possono ottenere molteplici vantaggi economici attraverso una valutazione della media filtrante. Le spese di gestione vengono calcolate dopo aver inserito nella barra degli strumenti i parametri più importanti, come per esempio l'utilizzo della media filtrante altamente performante in nanofibre Ultra-Web® per le cartucce. In qualità di produttore e fornitore di soluzioni chiavi in mano nell'ambito della depolverazione dell'aria, la divisione Industrial Air FIltration, attiva in ambito industriale, è in grado di fornire tutte le competenze per soddisfare le richieste del cliente in base all'analisi delle polveri. Donaldson offre inoltre tutta la sua esperienza anche a coloro i quali utilizzano sistemi di depolverazione di altri produttori. I filtri vengono prodotti in dimensioni speciali secondo i parametri relativi alla Qualità Donadolson.

Nuovi livelli di potere d'interruzione

***Schneider Electric** propone la gamma di interruttori scatolati Compact NSX da 100 a 630 A. Progettata per garantire un'eccezionale protezione e la massima continuità di servizio, la gamma offre oggi i valori di potere di interruzione più elevati al mondo: 100 kA a 690 V e 200 kA fino a 440 V*

Settori come l'Oil&Gas e la grande industria richiedono degli interruttori automatici in grado di assicurare la protezione contro i cortocircuiti degli impianti caratterizzati da più fonti di alimentazione in parallelo o un gran numero di motori. La gamma Compact NSX fornisce prestazioni elevate, necessarie per aumentare il livello di sicurezza negli impianti in bassa tensione fino a 415 V, così come negli impianti ad alta efficienza a 690 V, che stanno diventando sempre più comuni. Gli interruttori Compact NSX ad alte prestazioni permettono di operare in totale sicurezza sugli impianti in bassa tensione ad alta densità di potenza. Si evita quindi la necessità di passare agli impianti in media tensione, caratterizzati da maggiori dimensioni, costi di manutenzione e competenze richieste. Grazie alla capacità di resistere alle condizioni di guasto più severe e garantire la continuità di servizio dopo tre interruzioni su cortocircuito, la gamma Compact NSX rappresenta un'alternativa affidabile ai fusibili. Questi interruttori offrono alti livelli di selettività delle protezioni e coordinamenti di tipo 2 per le protezioni motore, necessari per garantire la massima continuità di servizio, isolando i guasti e riducendo i disservizi.

Pompa di processo sinusoidale

Le pompe sinusoidali MasoSine SPS 2.5 (Watson Marlow Group) sono in grado di gestire materiali molto viscosi grazie all'innovativo rotore sinusoidale, superando i limiti delle pompe a lobi e garantendo un'aspirazione potente con un basso fattore di taglio, pulsazioni ridotte e una movimentazione delicata

Presso lo stabilimento Kerry Ingredients & Flavours, parte di Kerry Group Plc, a Tenbury Wells, una pompa sinusoidale MasoSine SPS 2.5 ha dimostrato di poter gestire l'alta viscosità e le peculiarità del latte condensato. Una pompa MasoSine garantisce, in applicazioni che riguardano materiali viscosi, – come per esempio per il trasferimento del latte condensato – migliori prestazioni rispetto alle pompe a lobi. Generalmente le pompe a lobi non riescono a fornire un'aspirazione sufficiente a eseguire le operazioni di adescamento e, inoltre, il trasferimento delle pompe a lobi può essere piuttosto brusco, fornendo di conseguenza flussi non uniformi. In ultima analisi le pompe sinusoidali offrono tempi di pompaggio più veloci del 20% rispetto alle pompe a lobi e permettono di ridistribuire la manodopera ottimizzandone le prestazioni. Maggiore versatilità, capacità di autoadescamento e facilità di pulizia giocano a favore delle pompe MasoSine. La pompa di processo MasoSine è una pompa volumetrica altamente affidabile ed economica per applicazioni industriali o con alti requisiti igienici. MasoSine possono essere smontate, pulite e tornare a essere nuovamente operative nel giro di circa 20 minuti. I prodotti MasoSine offrono una piena conformità agli standard CIP (clean-in-place) e SIP (steam-in-place) e tutte le parti metalliche a contatto con il fluido sono realizzate in acciaio inossidabile 316L.Le pompe della serie MasoSine SPS offrono capacità fino a 91,2 m^3/h e pressioni fino a 15 bar. Con un albero singolo e un rotore, non vi è la necessità di ingranaggi di distribuzione complessi e guarnizioni multiple associate alle pompe a lobi.

qdos30
Metering Pumps

La rivoluzione del dosaggio senza valvole

- Niente valvole, niente tenute, niente blocchi da gas
- Dosaggio accurato, ripetibile e senza sollecitazioni
- Controllo della portata 5000:1 fino a 500ml/min. fino a 7 bar
- Teste pompanti ReNu: sigillate ermeticamente per la vostra sicurezza, manutenzione semplice e veloce: meno di un minuto!

Watson-Marlow...Innovation in Full Flow

Industrial Process Division
Watson-Marlow MasoSine Bredel

WATSON MARLOW
Watson-Marlow Pumps Group

qdospumps.com
+39 030 6871184

RINNOVABILI IN MOSTRA

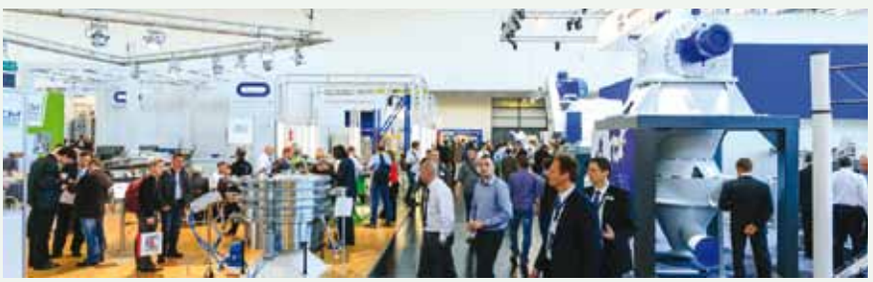
Il 27 giugno il Crowne Plaza Hotel di San Donato milanese ha ospitato mcTER, una giornata di incontri e convegni dedicati alle biomasse e alla cogenerazione, organizzata da Eiom-Ente Italiano Organizzazione Mostre, con il patrocinio di Cogena, ATI, CTI e CIB, che ne sovraintendono anche gli aspetti scientifici e culturali e il supporto promozionale della rivista "La Termotecnica".

Quest'anno McTer Milano 2013 è stato ancora più ricco. Durante la mattina l'evento ha ospitato tre importanti convegni, che si sono svolti in contemporanea: il primo dal titolo "Come la cogenerazione migliora l'efficienza del sistema energetico", a cura di ATI- Associazione Termotecnici Italiana (mcTER Cogenerazione), "La filiera legno-energia: stato di salute, novità e prospettive", organizzato da CTI-Comitato Termotecnici Italiano e "Il Biogas fatto bene - la filiera biogas biometano in Italia", a cura di CIB-Consorzio Italiano Biogas.
I workshop pomeridiani invece hanno visto come protagoniste le principali aziende dei comparti coinvolti nella manifestazione, come AB Energy, Viessmann, Spark Energy, Triogen, che hanno presentato le più innovative soluzioni nel campo della produzione di calore e dell'energia. Oltre mille visitatori qualificati hanno partecipato agli incontri, cogliendo l'occasione di incontrare le numerose aziende espositrici dell'evento, che hanno scelto l'iniziativa per presentare le loro principali novità di prodotto e le migliori tecnologie e applicazioni. McTER dà l'appuntamento a Verona il 29 ottobre con una nuova giornata verticale, incentrata sempre sulle tematiche cogenerative e che si svolgerà in contemporanea con Home and Building (dedicata alle tematiche di Domotica, Smart Home e Building Automation), e SAVE (Mostra Convegno dedicata a tecnologie e soluzioni per Automazione, Strumentazione, Sensoristica).

TRIPLO EVENTO DI SUCCESSO

Le tre manifestazioni (sempre svolte congiuntamente) che rappresentano il fiore all'occhiello della fiera di Norimberga, hanno raggiunto nuovi record per quanto concerne il numero di aziende espositrici e di visitatori.

Powtech – il salone internazionale della tecnologia dei processi meccanici e strumentazione – ha richiamato 724 espositori (20 in più della precedente edizione del 2011), provenienti da 27 paesi, mentre Technopharm, l'evento dedicato alle tecnologie di processo life sciences – ha ospitato 235 aziende di 16 differenti nazioni. Oltre 16.000 operatori professionali hanno visitato i due saloni. Particolarmente positiva è stata l'internazionalità dell'evento complessivo: un visitatore su tre ha raggiunto la fiera dall'estero. Powtech ha confermato la sua posizione di salone più grande e importante al mondo per le tecnologie legate alla miscelazione, la frantumazione, la setacciatura, il dosaggio, la pesatura e l'analisi di polveri, granulati e materiali sfusi, mentre Technopharm si è affermata come forum fieristico europeo d'eccellenza per produzione e ricerca, forme solide e liquide, validazione e GMP e tecnica sterile e analitica. In contemporanea, il congresso internazionale sulla tecnologia delle particelle Partec ha attirato 454 specialisti di particelle, di cui poco meno del 50% proveniva dall'estero. Circa 180 relazioni e due poster session, con un totale di oltre 190 presentazioni poster, hanno invitato a un intenso scambio sulle ultime conoscenze scientifiche, ad esempio in merito alla formazione e la caratterizzazione delle particelle, ai metodi di misurazione, nonché a svariate applicazioni industriali per particelle. Il prossimo appuntamento con Powtech e Technopharm è previsto dal 30 settembre al 2 ottobre 2014.



AGENDA
appuntamenti

SETTEMBRE

- **REMTECH**
  18-20 settembre 2013
  Ferrara
  www.ferrarafiere.it

- **NANOFORUM**
  18-20 settembre 2013
  Roma
  www.nanoforum.it

- **EOLICA EXPO EDITERRANEAN**
  18-20 settembre 2013
  Roma
  www.eolicaexpo.com

- **OIL&FATS**
  18-20 settembre 2013
  Monaco di Baviera, Germania
  www.oils-and-fats.com

- **CHEM-MED**
  24-26 settembre 2013
  Milano
  www.chem-med.eu

- **ILMAC 2013**
  24-27 settembre 2013
  Basilea, Svizzera
  www.ilmac.ch

OTTOBRE

- **WEC DAEGU**
  22° Cong. mondiale Energia
  13-17 ottobre 2013
  Daegu, Korea
  www.daegu2013.kr

- **K**
  16-23 ottobre 2013
  Düsselforf, Germania
  www.k-online.de

- **FIB**
  22-23 ottobre
  Napoli
  assobiotec.federchimica.it

- **MCM**
  29-30 ottobre 2013
  Verona
  www.mcmonline.it

- **SAVE**
  29-30 ottobre 2013
  Verona
  www.exposave.com

- **VPC**
  29-30 ottobre 2013
  Verona
  www.eiomfiere.it/vpc

Società Chimica Italiana

RICERCA ⇄ FORMAZIONE ⇄ INDUSTRIA

SCI, l'Europa ed il mondo

La Società Chimica Italiana annovera oltre quattromilacinquecento iscritti. I soci svolgono la loro attività nelle industrie, nelle università e negli enti di ricerca, nelle scuole, nei laboratori pubblici e privati di ricerca e controllo. Essi sono uniti, oltre che dall'interesse per la scienza chimica, dalla volontà di contribuire alla crescita culturale ed economica della comunità nazionale ed al miglioramento della qualità della vita dell'uomo.

La Società Chimica Italiana ha lo scopo di promuovere lo studio ed il progresso della Chimica e delle sue applicazioni ed in particolare:
- favorire ed incrementare la ricerca scientifica in tutti i campi della Chimica;
- divulgare la conoscenza della Chimica e l'importanza delle sue applicazioni nel quadro del progresso e del benessere dell'umanità;
- promuovere e favorire lo studio della Chimica nelle Università ed in tutte le Scuole di ogni ordine e grado;
- promuovere in ogni campo lo sviluppo delle Scienze.

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.
Gli organi direttivi della Società sono il Presidente, il Consiglio Centrale ed il Comitato Esecutivo. Sezioni e Divisioni sono rette anch'esse da un Consiglio Direttivo e da un Presidente.

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 Chimica e l'Industria".

ATTUALITA'

RECENSIONI

PARLIAMO DI ...

DALLE RIVISTE

CHIMICA &.....

SCIENCE & TECHNOLOGY

FLASHBACK

HIGHLIGHTS

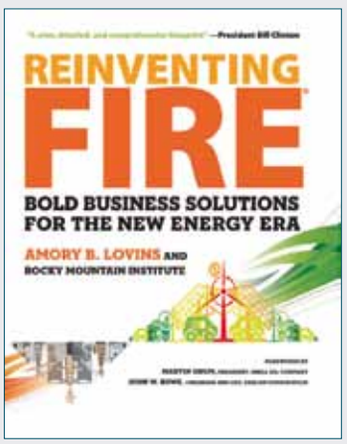
SCI INFORMA

di Margherita Venturi, coordinatrice del ciclo
Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician"
Università di Bologna
margherita.venturi@unibo.it

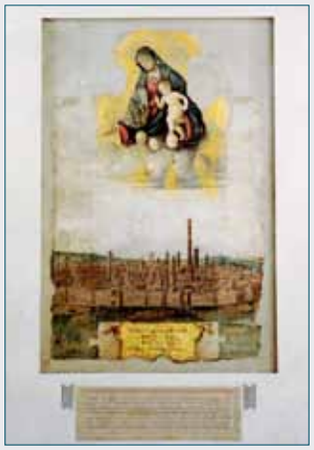
CICLO DI CONFERENZE "RIFLESSIONI SU SCIENZA E SOCIETÀ": GLI SCIENZIATI A COLLOQUIO CON GLI UMANISTI

Tra gli scopi di questo ciclo di conferenze vi è quello di far conoscere ai cittadini cosa fa la scienza per creare un futuro migliore, restituendo fiducia e cercando di smantellare lo scetticismo nei suoi confronti.

Dal 14 marzo all'11 aprile di quest'anno si è tenuta a Bologna la quinta edizione del ciclo di conferenze "Riflessioni su Scienza e Società". Questa iniziativa è nata nel 2009, per volontà di Vincenzo Balzani, con lo scopo di far conoscere l'importanza, l'utilità e la bellezza della scienza, ma anche per sottolineare la necessità che essa venga messa al servizio dell'umanità e per evidenziare lo stretto rapporto che c'è fra ricerca scientifica e ricerca umanistica al fine di colmare la frattura fra le cosiddette "due culture".
L'edizione 2013 del ciclo ha goduto per la prima volta del patrocinio del Comune di Bologna, che ha messo a disposizione l'Auditorium Enzo Biagi di Sala Borsa. Quasi a voler concretizzare il simbolico ponte fra università e città, le conferenze si sono quindi alternate fra la Sala Borsa e l'Aula Magna del Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician", sede storica del ciclo di seminari. Oltre a questo importante riconoscimento, che ha senz'altro contribuito ad aumentare la visibilità e il prestigio dell'iniziativa, nell'edizione 2013 sono state introdotte due interessanti novità, senza ovviamente snaturare gli obiettivi fondamentali del ciclo di conferenze e conservando la formula sperimentata con successo gli anni precedenti, cioè un'ora di seminario seguita da un'ora di discussione con il pubblico.
La prima novità ha riguardato il fatto che i sei appuntamenti in calendario hanno visto dialogare un umanista e uno scienziato: sei dialoghi che si sono sviluppati attorno ai quattro elementi, *Terra, Aria, Acqua e Fuoco*, rivisitati in chiave moderna.

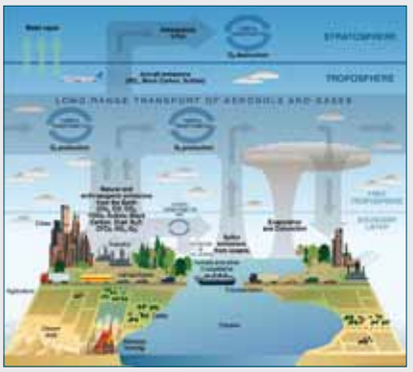


Il 14 marzo, giorno di inizio del ciclo di conferenze, il saluto del Rettore dell'Università di Bologna, Ivano Dionigi, ha fatto da preludio al dialogo tra il chimico *Vincenzo Balzani* e il sacerdote *Giovanni Nicolini* sull'elemento *Fuoco*. I due relatori, nel loro intervento intitolato "La scoperta del fuoco reinventata dalla scienza", sono partiti dalla situazione attuale, caratterizzata dall'insostenibilità ecologica (viviamo in media sopra le nostre possibilità) e sociale (la forbice fra ricchi e poveri si va sempre allargando) per sottolineare la necessità di prendere decisioni coniugando la conoscenza scientifica con la sapienza. La situazione di degrado nella quale ci troviamo deriva dal fatto che il creato è aggredito e rapinato da un'umanità prigioniera di conflitti di potere e di grandi ingiustizie, dimenticando che il compito affidato da Dio all'uomo è quello di custodire il pianeta. La transizione materiale dal fuoco vecchio dei combustibili fossili a quello nuovo delle energie rinnovabili dovrà quindi essere accompagnata da una rinascita culturale e spirituale basata sull'amore, una risorsa inestinguibile, un fuoco che aumenta quanto più si consuma.



L'elemento *Terra* è stato affrontato da *Silvia Pondrelli* e *Romano Camassi*, ricercatori dell'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, nel secondo incontro che ha avuto come tema "Terremoti fra passato e presente: storia e fisica a confronto". I due relatori si sono concentrati sui terremoti della Pianura Padana del 2012 e sul complesso, nonché delicato, processo di trasferimento delle conoscenze dalla comunità scientifica alla società. È stato infatti messo in evidenza il grave scollamento fra il patrimonio di conoscenze disponibili e il basso o nullo livello di consapevolezza pubblica della pericolosità sismica di una specifica area. Il cittadino ha infatti percepito i terremoti del maggio 2012 come del tutto inattesi, basandosi sull'erronea convinzione di vivere in un territorio "non-sismico". Eppure la storia dice cose ben diverse. Nel 1570 il ferrarese è stato colpito da una lunga sequenza di eventi sismici con manifestazioni fisiche simili a quelle registrate lo scorso anno e anche il bolognese ha avuto un passato di terremoti importanti e complessi, i più forti dei quali sono stati registrati fra il dicembre 1504 e i primi mesi del 1505, nel 1779-1780 e, poi ancora, nel 1929. Tracce di tutti questi terremoti sono tuttora ben visibili come, ad esempio nell'affresco della "Madonna del Terremoto" di Francesco Francia, del 1505, in Sala d'Ercole a Palazzo d'Accursio, che tanti bolognesi hanno avuto l'occasione di ammirare.

Nel terzo incontro *Marco Cervino*, ricercatore dell'Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima del CNR, e *Simonetta Nannini*, esperta di lingua e letteratura greca, si sono confrontati sull'elemento *Aria* visto come "Elemento impalpabile del passato e problema per le future generazioni". Dopo una breve introduzione sulla natura e la complessità dell'atmosfera, Cervino ha mostrato i risultati ormai evidenti del fatto che le emissioni antropogeniche di specifici gas abbiano influito pesantemente a modificare il clima. Ha, poi, discusso la lunga strada dei "rimedi" in via di sviluppo, come la cattura e conservazione dell'anidride carbonica, oggi realizzabile in misura infinitesima rispetto al necessario. Infine, il relatore ha passato in rapida rassegna i problemi legati all'immissione in atmosfera di sostanze dannose alla salute (mostrando alcuni meccanismi clinici e risultanze epidemiologiche), come il *cocktail* denominato particolato atmosferico. Anche in questo caso i rimedi sono complessi e guidati da una normativa che appare non aggiornata alle risultanze scientifiche del ventunesimo secolo e penalizzante: in Europa si "accetta" infatti un anno circa di vita perso in media per ogni abitante, a causa della cattiva qualità dell'aria. Questa dura e preoccupante realtà è stata addolcita dagli interventi della seconda relatrice che si è inserita nel contesto scientifico richiamando il dualismo aria-spirito così caro agli antichi greci.



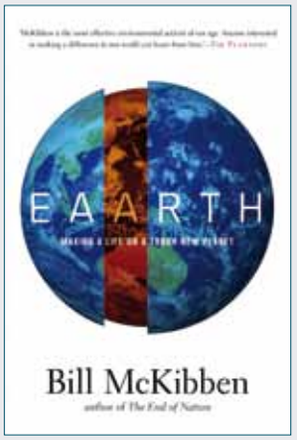
Il quarto incontro ha visto dialogare *Marco Taddia*, chimico, e *Marco Ciardi*, storico della scienza, sull'elemento *Acqua* con un seminario dal titolo "Una sostanza davvero speciale non solo per gli scienziati". Il primo relatore ha affrontato la scienza dell'acqua e il suo sviluppo storico, in particolare per quanto riguarda la composizione chimica, la sintesi, le proprietà fisiche e le anomalie di carattere termodinamico che costituiscono i "segni particolari" della carta d'identità di questa sostanza. Ha quindi collegato alcune delle sue speciali proprietà, ancora oggetto di studio, ai motivi che la rendono così preziosa e indispensabile per la vita. Infine, relativamente ai consumi, una volta esaminati quelli delle nostre case, dell'industria e dell'agricoltura, ha illustrato la preoccupante situazione delle risorse a livello globale. Il secondo relatore ha, invece, incentrato il suo intervento sul ruolo dell'acqua non solo come potente metafora della fine delle civiltà e della perdita delle conoscenze acquisite (come nel caso del mito di Atlantide), ma anche come simbolo dello sconfinato oceano (quello delle conoscenze ancora da acquisire) di fronte al quale si trovano tutti gli scienziati, come sostenevano ad esempio Newton e Kant. Ha inoltre parlato delle grandi esplorazioni navali (in particolare quelle di James Cook) che hanno contribuito a definire progressivamente le mappe geografiche, oltre che delle zone inesplorate e degli abissi marini, ancora adatte all'ambientazione di racconti misteriosi o fantascientifici.

Gli elementi *Terra e Acqua* sono stati affrontati nel quinto incontro da *Nicola Armaroli*, dirigente di ricerca dell'Istituto ISOF del CNR, e *Marco Antonio Bazzocchi*, esperto di letteratura italiana contemporanea, che hanno dialogato sul tema "Le risorse: dallo stupore per le scoperte allo sfruttamento insostenibile". Armaroli ha presentato una serie di dati mettendo in evidenza come l'incremento esponenziale dello sfruttamento delle risorse naturali (per esempio acqua, suolo, foreste, minerali, combustibili fossili) avvenuto negli ultimi cinquant'anni abbia permesso il raggiungimento di un benessere economico per molti abitanti del pianeta mai visto prima. Alcuni indicatori suggeriscono però che il trend non è compatibile con la stabilità stessa della biosfera: in Europa, ad esempio, le risorse naturali sono particolarmente limitate e questa è una delle cause prin-

cipali, ma meno discusse, della crisi economica del Vecchio Continente. La consapevolezza che il pianeta Terra ha una limitata capacità di offerta e rigenerazione di risorse ci dice molto chiaramente che il perpetuarsi della civiltà moderna per miliardi di persone potrà essere garantito solo da una riduzione dei consumi e dal riciclo massiccio della materia impiegata nella produzione di beni. Un tale traguardo, ancora molto lontano, richiederà ingegno, senso di responsabilità e sobrietà. Il secondo relatore ha concluso l'intervento mostrando come il cambio dell'ambiente sociale e del paesaggio avvenuto nella seconda metà del Novecento abbia segnato profondamente tutte le forme dell'arte, dalla cinematografia alla pittura e alla letteratura.

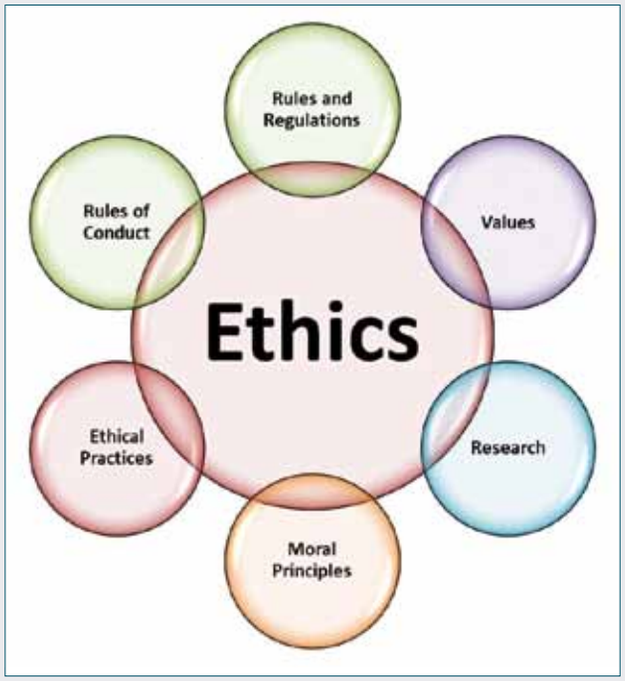
La sesta conferenza è stata dedicata agli elementi *Terra, Acqua e Aria* nell'ambito della quale *Andrea Segrè*, direttore del Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agro-Alimentari, e *Mariagrazia Contini*, coordinatrice della laurea magistrale in Pedagogia, hanno dialogato sul tema "I rifiuti: da una vita frugale alla civiltà dell'usa e getta". Segrè, partendo dalla considerazione che si consuma per vivere e non si deve vivere per consumare, cosa che l'attuale mondo, disattento, frenetico e sprecone ci ha fatto dimenticare, ha insegnato, attraverso esempi concreti, come sia possibile ridurre i rifiuti e limitare gli imballaggi che ingombrano la nostra spesa, sconfiggere il mito della crescita ad ogni costo e trasformare gli sprechi in risorsa. In conclusione ha dimostrato che consumare meno e meglio è l'unica strada da percorre per andare verso una società basata sulla sufficienza, su un'economia leggera e trasparente e su un'eco-scienza rispettosa del rapporto tra uomo e ambiente.
La seconda relatrice, guidata dalla sua estrazione culturale, ha affrontato il significato di rifiuto in un'accezione più ampia, sottolineando che su questo tema c'è una grande attenzione pedagogica. Infatti, come accade per il cibo e le risorse che vengono buttati tra i rifiuti, invece di essere utilizzati per permettere ai tanti, che hanno fame, di nutrirsi e ai tanti, che non hanno abiti, di vestirsi, così succede con le persone, con i sentimenti, con le relazioni e con le parole. In questo modo si rischia di buttare via molto di prezioso, molto che servirebbe, che sarebbe utile mantenere e lo si fa senza accorgersene, senza averne consapevolezza, solo perché si tratta di qualcosa o di qualcuno che non figura ai primi posti della classifica che stabilisce cosa e chi conta, oppure di qualcosa o qualcuno che diamo per scontato e che non ci accorgiamo di perdere.

Il ciclo di conferenze si è chiuso con una Tavola Rotonda, seconda novità dell'edizione 2013, che, prendendo spunto dalle relazioni precedentemente tenute, ha evidenziato gli aspetti più critici dell'attuale società e ha cercato di presentare possibili soluzioni.



Questa Tavola Rotonda dal titolo "Verso un mondo sostenibile" è stata un momento di riflessione molto importante a cui hanno partecipato relatori di grande levatura culturale ed etica. Oltre ai già citati Vincenzo Balzani, professore emerito di Chimica, da molti anni tra i 100 chimici più citati del mondo, don Giovanni Nicolini, parroco della Dozza, ma molto di più per la realtà bolognese, Ivano Dionigi, Rettore dell'Università di Bologna e notissimo professore di lingua e letteratura latina, sono intervenuti Stefano Canestrari, professore di diritto penale, presidente del comitato di bioetica dell'Università di Bologna e membro del comitato nazionale di bioetica, e Stefano Zamagni, professore di economia politica dell'Università di Bologna e da sempre impegnato socialmente, come testimoniano i tanti riconoscimenti che ha ricevuto fra i quali, nel 2010, il premio Giorgio La Pira per la pace.
La Tavola Rotonda è stata suddivisa in due parti, "dove siamo" e "dove dobbiamo o vogliamo andare", per ciascuna delle quali sono state individuate alcune parole chiave per stimolare il confronto fra i relatori.
Per quanto riguarda il "dove siamo", la discussione si è concentrata sull'*uomo*, dominatore indiscusso della scena nel bene e nel male, sulle *risorse*, non solo materiali, ma anche umane e sociali, sui *rifiuti*, ancora una volta intesi in senso lato, materiali e umani e, infine, sul problema delle *disuguaglianze*, che ha portato a forti squilibri naturali e ambientali e anche a pesanti ingiustizie sociali e umane.
Per quanto riguarda la seconda parte della Tavola Rotonda i relatori hanno espresso la loro opinione sulle prospettive future, mettendo in evidenza che siamo di fronte a un bivio: chiudere gli occhi per non vedere i tanti segnali di allarme e perseverare nell'attuale stile di vita, o decidere di imboccare altre strade dettate dalla consapevolezza e dalla responsabilità nei confronti delle generazioni future. Questo naturalmente richiede un totale cambio di paradigma perché si tratta di passare da un mondo in cui l'uomo si è appropriato brutalmente della natura, perdendo anche il significato di molti valori, ad un mondo caratterizzato da giusti equilibri materiali, umani e sociali. La discussione si è, quindi, concentrata sul significato del termine *sostenibilità*, sull'importanza della *formazione* dei futuri cittadini e sul ruolo della *donna* per andare verso un mondo sostenibile.
Questa Tavola Rotonda, che ha visto un'ampia partecipazione di pubblico a sottolineare l'importanza dei temi trattati, è stata indiscutibilmente il degno coronamento dell'edizione 2013 del ciclo di conferenze "Riflessioni su Scienza e Società".
Arrivederci al prossimo anno!

I video delle conferenze e della Tavola Rotonda sono disponibili sul canale YouTube istituzionale dell'Università di Bologna: www.youtube.com/user/UniBologna



Quintiliano Valenti
qvalenti.mia@libero.it

L'AZIENDA ETICA - MODULO 2 VISIONE, CULTURA, VALORI

In questo modulo 2 del saggio "L'azienda etica" vengono introdotti i concetti di visione, cultura e valori, e viene presentato il riassunto di un lavoro reale effettuato in un'azienda primaria allo scopo di attuare tali principi.

Qual è il compito di un'azienda?
Un'azienda deve raggiungere degli "obiettivi economici" nel rispetto dei vincoli ambientali e sociali.
Un'azienda deve soddisfare tutti gli stakeholders (portatori di interessi) con cui interagisce. Per stakeholder intendiamo gli azionisti, i dipendenti, i clienti, i fornitori, le istituzioni, le comunità. In ogni azienda è necessario porsi di continuo le tre domande fondamentali:
- chi siamo,
- da dove proveniamo,
- dove andiamo.

Il compito del top management è quello di utilizzare le risorse disponibili in maniera ottimale per raggiungere i risultati economici, mantenendo i vincoli ambientali e garantendo la protezione sociale.
La determinazione della visione, cultura, valori dell'azienda è la fase fondamentale della strategia aziendale. Vediamo di approfondire il significato dei tre termini, così familiari alla leadership aziendale.

Visione

La visione consiste nel costruire mentalmente l'azienda in un futuro non troppo distante (3-5 anni).
Tale visione consiste nel programmare nei dettagli quello che dovrà essere l'azienda nel tempo, con idee e strategie chiare sulle funzioni ed i processi aziendali (vendite, promozioni, sviluppo finanza, etc.).
L'azienda così pensata deve essere prima condivisa dal gruppo del top management, deve poi essere comunicata a tutto il personale in modo da poter realizzare l'allineamento e l'empowerment del personale stesso. Cosa si intende per allineamento ed empowerment?

Allineamento

È la condivisione della visione, della cultura e dei valori dell'azienda. La comunicazione da parte del top management, della visione, cultura, valori è fondamentale per orientare il dipendente e gli altri stakeholders ad agire secondo ciò che la visione dell'azienda richiede.
La condivisione di visione, cultura, valori porta alla motivazione ad obiettivi condivisi del personale tutto e degli altri stakeholders, e quindi ad un'efficienza superiore. La realizzazione del pieno potenziale dei dipendenti è certamente una caratteristica che si riscontra facilmente nello spirito dei collaboratori. L'aneddoto della cattedrale seguente la evidenzia. Tre operai stanno lavorando in un cantiere vicino ad un muro in costruzione; nella pausa per il pranzo, arriva un giornalista il quale vuole intervistare i lavoratori. Chiede al primo operaio "Cosa stai facendo?" e quello risponde "Sto lavorando per guadagnarmi da vivere!". Al secondo operaio ripete "Cosa stai facendo", la risposta "Sto mettendo insieme dei mattoni col cemento per completare il muro!". Fa la solita domanda al terzo operaio "Cosa stai facendo?", e quello risponde "*Sto costruendo una cattedrale!*". Tutti e tre fanno le stesse cose; però …

È compito del top management diffondere lo *spirito della cattedrale*.
Si è passati in pratica dal "pagami bene" degli anni Sessanta al "trattami bene" degli anni Ottanta al "mostrami il tuo VCV voglio dare il mio contributo" del 2000.

Empowerment

Nella visione aziendale a lungo termine, si deve agire sull'empowerment del personale, intendendo con questo, la trasmissione al singolo dipendente di una chiara autorità, responsabilità, rendicontazione.
Ogni singolo dipendente dell'organizzazione è un piccolo manager; infatti, così come il top management ha delle relazioni di *reporting* verso i suoi capi, di guida e responsabilità verso le persone che riportano a lui, di collaborazione con i suoi pari nella gerarchia aziendale, analogamente ogni singolo dipendente è di fatto un piccolo direttore generale nell'ambito dei compiti a lui assegnati: infatti nel suo campo di responsabilità, autorità e rendicontazione egli ha dei capi a cui far riferimento, dei pari grado con cui cooperare, dei subordinati da dirigere.
In un tale contesto di empowerment le persone sono poste in grado di esercitare al massimo livello le proprie capacità.
Il lavoro del dipendente da lavoro di routine diventa manageriale quando la visione aziendale guida le azioni realizzando l'empowerment.

Cultura

"*La cultura*": è quel modo di fare che caratterizza un'azienda rispetto a tutte le altre.
La cultura è un'identità spiccata e percepita, è una bussola di orientamento che guida le azioni in ogni momento.
Un esempio specifico di tale cultura è quella che si è data un'azienda primaria nel settore dell'ingegneria chimica: la cultura "3 C": *Client, Competence, Competiveness* (Cliente, Competenza, Competitività).
Il messaggio che si è voluto dare in tale azienda, è che per vivere e prosperare bisogna soddisfare il cliente a prezzi competitivi e con competenza. In ogni azione si deve poter percepire la volontà di comportarsi in modo tale che il cliente apprezzi la competenza e la competitività dell'azienda.

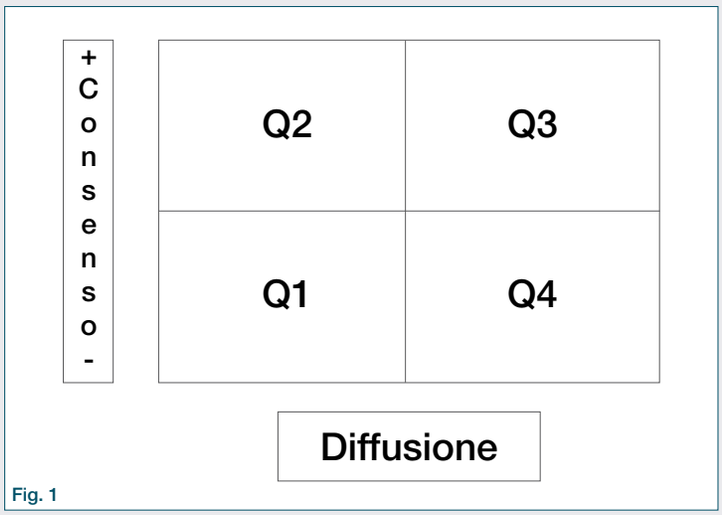


Fig. 1

Altri esempi di marcata cultura aziendale sono la cura del cliente da parte della IBM, o la politica dell'innovazione da parte della 3M.
La cultura è importante e vitale in quanto implica comportamenti che mille procedure non sarebbero in grado di garantire. Il dipendente ha la propria bussola di orientamento che gli suggerisce il giusto modo di agire. La cultura è determinante per la crescita delle aziende a lungo termine. Un dipendente che adotta la visione e la cultura aziendale recepisce la necessità di essere empowered ed allineato alle strategie. È una risorsa di eccezionale rendimento che si realizza nel proprio lavoro. È animato dallo "spirito della cattedrale".

Valori

Avendo fissato la visione e la cultura, dobbiamo stabilire *come vogliamo muoverci*. Per raggiungere la nostra visione aziendale, il nostro cammino deve essere vincolato all'osservanza di un certo "insieme" (set) di valori. Tale set di valori sono i principi etici dell'azienda. Il fine non giustifica i mezzi. I nostri valori sono i vincoli del cammino e la base dei principi etici dell'azienda.
È bene precisare che l'etica aziendale rimane un fatto specifico di "quella" specifica azienda: ha un suo significato in tutto ciò che coinvolge "in primis" l'azienda e poi le singole persone.
L'etica del business richiede un certo tipo di comportamento che sia congruente con i valori che l'azienda si è data, e che, in generale, sono quelli che nel modulo 1 (vedi numero di maggio di questa rivista), abbiamo chiamato, valori universali, in quanto recepiti e valutati come valori universali comuni alle varie culture e religioni.
Responsabilità, rispetto, integrità, correttezza, compassione (vedi modulo 1) sono i valori etici positivi che con priorità diverse sono presenti nelle varie culture.
L'importanza di tali valori etici per il business, ci porta a ricordare l'affermazione del filosofo polacco Z. Bauman, che sostiene che la "bancarotta etica" è preludio certo della "bancarotta finanziaria".
La determinazione dei valori (management by values) è la parte più delicata di tutto il processo di pianificazione manageriale. Ciò avviene per lo più con un approccio top down perché se il top management non è convinto personalmente della superiorità dell'azienda basata sui valori, raramente si assiste alla sua conversione al business etico con valori condivisi. Il pesce puzza dalla testa e se il leader è disposto ad essere ondivago sui valori, a lungo termine l'azienda va in crisi qualunque possano essere i successi tattici del momento.
Nella Fig. 1 vengono riportate le relazioni fra diffusione e consenso che caratterizzano il comportamento manageriale/aziendale.
Nel quadrante 1 (bassa diffusione, basso consenso) il manager non sa diffondere il messaggio etico e il processo di determinazione dei valori è stato condotto senza convinzione.
Nel quadrante 2 (bassa diffusione, alto consenso) il gruppo del top management non è stato in grado di comunicare al personale l'opportunità per tutti di lavorare con una cultura valoriale di indirizzo.
Il quadrante 3 (alta diffusione, alto consenso) è quello della vera leadership. Il personale ha ricevuto il messaggio, lo accetta e lo appli-

ca. Quando tale quadrante raggiunge una percentuale di personale del 26% circa si ha un effetto di polarizzazione del resto della forza aziendale verso Q3 e si raggiungono gli obiettivi di allineamento e di empowerment.
Il quadrante 4 (alta diffusione, basso consenso) indica che il manager non è in sintonia con il suo staff e quindi si è in una situazione critica.
Avendo stabilito la visione, la cultura, i valori, si è ottenuta un'identità aziendale globale, con una "carta costituzionale" e una "carta valoriale" che costituiscono la bussola di orientamento dell'azienda.
Si è determinato così un sentire comune aziendale, che va diffuso, percepito, interiorizzato.
Il top management deve occuparsi come attività primaria della diffusione di visione, cultura, valori (VCV). In alcune aziende i dipendenti sono dotati di un badge, sul quale sono riportati i valori dell'azienda. Quei top manager che riescono a realizzare un tale modello, sono sempre molto orgogliosi del lavoro svolto, e sono molto apprezzati dai dipendenti.

Un caso concreto

Citiamo il caso di un'azienda che ha dotato tutti i dipendenti di un badge, "scheda personale", che contiene le 10 caratteristiche del dipendente della suddetta azienda:

1. Noi siamo impegnati alla cultura dei 3C: *C*liente, *C*ompetenza, *C*ompetitività;
2. "We can do" è il nostro approccio mentale;
3. Noi rispettiamo i nostri clienti e siamo rispettati dai nostri clienti;
4. Quando facciamo errori, siamo determinati ad imparare dagli stessi;
5. Ci piace lavorare in squadra: siamo convinti che il successo o l'insuccesso non è mai attribuibile alla singola persona;
6. Le difficoltà non ci spaventano, ma consideriamo una sfida il doverle superare;
7. Siamo orgogliosi di servire i nostri clienti con soluzioni innovative che creano valore per il cliente;
8. I nostri dipendenti usano creatività e innovazione nel loro lavoro pur rimanendo disciplinati nel rispetto delle regole aziendali;
9. Siamo orgogliosi del successo della nostra azienda e siamo consapevoli che la qualità del nostro lavoro individuale contribuisce a questo successo;
10. La natura multinazionale del nostro gruppo incoraggia la collaborazione tra gli uffici e tra i dipendenti. Siamo impegnati a costruire un ambiente di lavoro che superi le barriere nazionali.

Come ulteriore esempio riportiamo i risultati di un programma di determinazione del VCV aziendale in una grossa azienda internazionale (Fig. 2).
L'aver determinato la visione, la cultura e i valori ci consente un orientamento delle politiche e delle strategie.
Si è dimostrato che le aziende con una convinta VCV (visione, cultura, valori) sono migliori dal punto di vista delle prestazioni economiche rispetto ad aziende che non l'hanno.
Infatti la VCV, con l'empowerment e l'allineamento, consente la massima motivazione ed efficienza dei dipendenti.

VISIONE

Noi vogliamo contribuire al successo del nostro gruppo internazionale rafforzando la nostra identità di contrattore diversificato, innovativo, internazionale.

CULTURA

Noi rispettiamo i nostri clienti e lavoriamo per e con i nostri clienti. I nostri dipendenti sono il nostro miglior asset. Essi eccellono nella loro professione.

VALORI

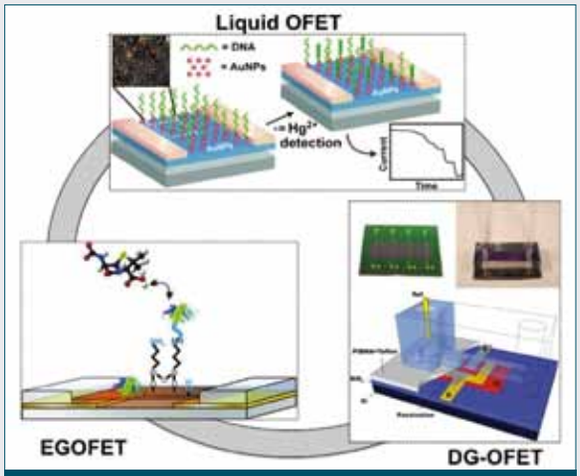
Noi abbiamo la massima considerazione per i nostri clienti e perseguiamo una politica flessibile e dedicata. Noi siamo orgogliosi della lunga lista di ordini ripetuti dai medesimi clienti e del nostro record immacolato di dispute formali.
Noi pratichiamo internazionalmente la nostra imprenditorialità e ci impegniamo sempre a formulare soluzioni innovative di alto valore aggiunto ai nostri clienti.
Noi pratichiamo il lavoro di squadra ed incoraggiamo un clima di mutua comprensione, rispetto e delega in tutta la nostra organizzazione. Noi addestriamo i nostri dipendenti per l'eccellenza professionale e manageriale.
Noi rispettiamo ed apprezziamo i nostri fornitori e subcontrattori: essi sono i nostri business partners.
Noi perseguiamo la più alta integrità personale e societaria
Ci piacciono le sfide. Non ci piace rimanere nel nostro tugurio. Noi siamo cittadini del mondo capaci di contribuire con il nostro lavoro al benessere dell'umanità.

Fig. 2

L'implementazione del VCV in azienda consente di rivedere tutte le politiche e le strategie aziendali per recepirne i riorientamenti necessari. In particolare vanno ripensate le strategie relative a innovazione, valutazione dipendenti, formazione, clienti.
La strategia VCV è il passaggio iniziale più importante per condurre l'azienda in modo efficiente e sostenibile. L'introduzione successiva delle politiche di sostenibilità, di responsabilità sociale, di trasparenza sono sinergiche all'introduzione della VCV.

Conclusioni

Nel contesto attuale di confusione delle filosofie manageriali (nel decadimento del trionfante capitalismo utilitaristico del ventesimo secolo), l'approccio indicato di dedicarsi primariamente alla scoperta del VCV aziendale è un solido passaggio primario indispensabile per ulteriori formulazioni strategiche (responsabilità sociale d'impresa, codice etico, bilancio sostenibile, lotta alla corruzione).
Non risulta che il processo del VCV sia diffuso come dovrebbe. La superiorità di questo approccio manageriale etico nobilita l'azienda e garantisce l'eccellenza del la leadership aziendale.



Reprinted with permission from [9]. Copyrights @ 2012 American Chemical Society, reprinted with permission from [13], copyrights @ 2010 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim and reprinted with permission from [18], copyrights @ 2012 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

S. Casalini[1], F. Leonardi[1,2], T. Cramer[1], A. Campana[1,2], F. Biscarini[1,3]
[1]CNR-ISMN, Bologna
[2]Dipartimento di Chimica "G. Ciamician"
Alma Mater Studiorum - Università degli Studi di Bologna
[3]Dipartimento di Scienze della Vita
Università di Modena e Reggio Emilia
s.casalini@bo.ismn.cnr.it

BIO-SENSING BASED ON ELECTROCHEMICALLY-GATED ORGANIC FIELD-EFFECT TRANSISTORS

Organic field-effect transistors gated by an electrolyte in direct contact with the organic semiconductor have been recently reported as ultra-sensitive potentiometric devices. The operations and perspectives of these device architectures are discussed.

Organic bioelectronics is a promising platform for the next generation of biosensors, because of low-cost processing, high-throughput, integration on flexible/stretchable substrates, and biocompatibility. Different device architectures are being developed, with the aim to provide ultra-sensitive biosensors, cell signal transducers, implantable devices. Envisioned applications include "*real-time*" monitoring during a transient state (like an immune/inflammatory response), triggering and stimulating the regeneration of an injured site (as spinal cord injury) and the logic control of drug-eluting devices [1].

OFET sensors operate as interfacial devices. Relevant interfaces are involved during OFET operation: i) charge injection interface between electrodes and the organic semiconductor (OSC), ii) bottom gate dielectric/OSC, where the analyte modifies the charge carrier density, iii) OSC/environment which is capacitively coupled by a second (top) dielectric layer. As an example, DNA can be detected because of its negative charge that effectively couples to the OFET, when covalently tethered to electrodes [2] or physically adsorbed on the OSC surface [3]. Specific bio-recognition can be integrated by means of chemical tailoring of materials and/or interfaces. A clear example was the discrimination of the enantiomers of β-citronellol by endowing OSC with chiral pending group [4]. A biotin sensor has been demonstrated by embedding a phospholipid layer buried underneath the OSC film [5]. In all these cases, OFET is exposed to aqueous environment, but is operated in a "dry" state.

OFET operations in liquid have been demonstrated by developing architectures suited for water immersion or exposure such as single and dual gate Organic Field-Effect Transistor (OFET), Electrolyte-Gated Organic Field-Effect Transistor (EGOFET) [6] and Organic Electrochemical Transistor (OECT) [7], as shown in Fig. 1. Both OFETs and EGOFETs respond to small changes of electrostatic potential at the interface between the OSC and the aqueous solution. Differently from OFETs, OECT responds to doping/de-doping by ions diffusing into the bulk of a conductive polymer from the environment. Our contribution aims to highlight only the role of interfaces in OFETs.

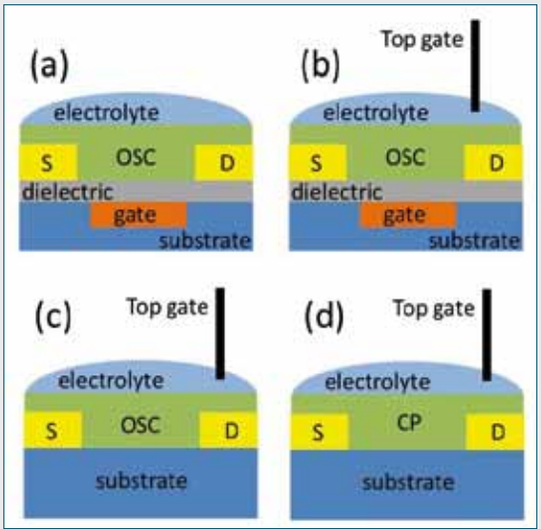


Fig. 1 - a) Liquid Organic Field-Effect Transistor; b) Dual-Gate Organic Field-Effect Transistor; c) Electrolyte-Gated Organic Field-Effect Transistor; d) Organic Electrochemical Transistor. S, D and CP stand for source, drain and conductive polymer

In OFET in contact with an aqueous solution, the change of the OSC/environment interfacial potential, Ψ_0, is amplified by the threshold voltage shift according to $\Delta V = -C_{top}/C_{bottom} \cdot \Psi_0$, where C_{top} and C_{bottom} are top and bottom gate dielectrics respectively. With a water-stable OSC, a bottom gate device can be directly exposed to the aqueous environment. Ultra-sensitive response

Questo articolo è stato presentato nel corso di "Avogadro Colloquia", Bologna, 29 ottobre 2012. L'evento è stato promosso dalla SCI ed organizzato in collaborazione con l'Alma Mater Studiorum Università di Bologna, l'Università di Bari "A. Moro" e il CNR.

is ascribed to the capacitive coupling mediated by the Debye-Helmholtz layer. Specific recognition was achieved by adsorbing/grafting the recognition probe on the channel surface. Successful examples include immunoassays with adsorbed antibodies [8], and gold nanoparticles coated with DNA aptamers designed for binding Hg ions [9]. The device works better at low ionic strength, since the probe-target size exceeds the typical screening length scale that is dependent on the ionic strength.

To extend the operating voltage range and impart further stability, a high-k dielectric can be placed between the OSC and the environment. Examples include cross-linked thin polymer layers [10], ferroelectric polymers [11], ultra-thin oligo-alkane films [12]. The interfacial potential Ψ_0 is controlled by an electrode immersed in the medium, and modulated by adsorption, change of electrochemical potential, cell bioelectricity etc. Dual gate OFETs have been used as pH-meters, similarly to ISFET, but with the clear advantage of a sensitivity exceeding the Nernst limit [13]. The capacitance of the OSC/electrolyte interface can be measured with a dual gate OFET [14], and shown to yield a capacitive coupling more than 500 times larger than a traditional silica layer. The bottom gate modulates the response. Moving from bi-distilled water to 0.1 M NaCl solution, the double layer capacitance rises from 7.8(±0.8) $\mu F/cm^2$ to 14.6(±2.0) $\mu F/cm^2$ according to the ionic strength increase. The characteristic time constant of the electrical charging/discharging is 4.6 ms, and the detection limit of potential changes in the electrolyte is 50 μV, thus enabling the extracellular detection of cell signals. EGOFET is like dual gate OFETs but operates only with a top gate immersed in the aqueous solution. Stability can be improved by blending P3HT and PMMA [15], or by the use of a phospholipidic membranes cast on OSC film [16]. The control of the Debye-Helmholtz layer through the gate electrode/electrolyte interface is prompting EGOFET as promising ultra-sensitive biosensors and transducers. Detection of DNA [17] and penicillin [18] has been achieved by the direct interaction between the target and the functionalized OSCs. Central to the sensitivity are the electrical dipoles and the local pH changes in proximity to the conductive channel. A further example is an EGOFET supported by a biotinylated phospholipidic bilayer that confers a high-grade of sensitivity and selectivity towards streptadivin [19]. In this respect, our group has recently presented two further examples: i) a dopamine biosensor [20] and ii) an extracellular transducer for neuronal signals [21]. The former is an EGOFET, whose sensing core resides at the gate electrode/electrolyte interface (Fig. 2a). This gives an unprecedented opportunity to decouple the recognition system from the electrical transducer allowing a more flexible engineering. In terms of sensitivity, the threshold voltage senses dopamine down to pM scale (Fig. 2b). The latter proves the EGOFET capability to stimulate and record the collective bioelectric signals of neurons grown on top of it (Fig. 2c and Fig. 2d). This again proves the concrete possibility to fabricate EGOFETs as interfacing and implantable supports.

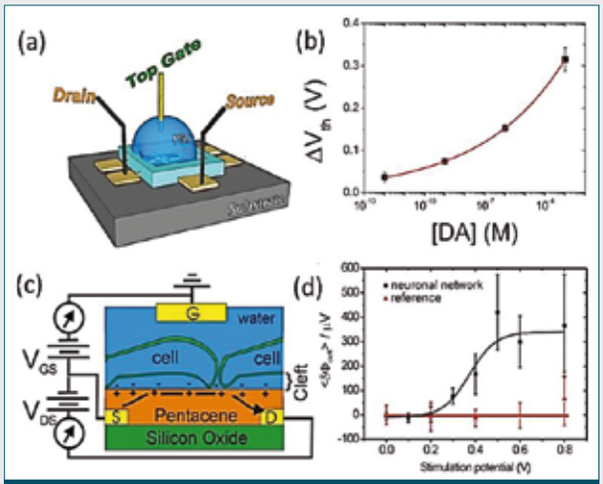
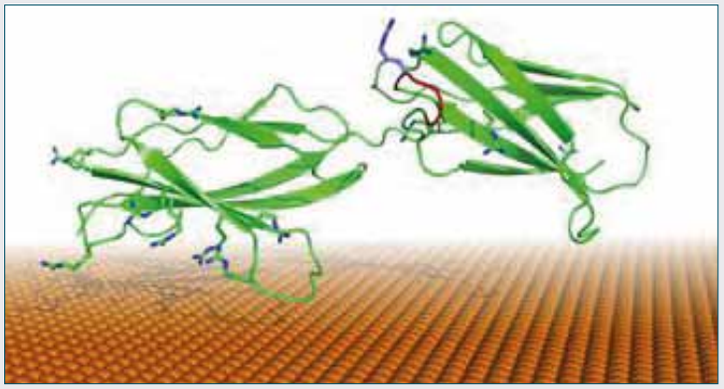


Fig. 2 - a) EGOFET biosensor architecture; b) threshold voltage sensitivity for dopamine (reprinted with permission from [19], copyrights @ 2013 Elsevier); c) extracellular transducer for neurons; d) change of the potential cleft after stimulation (reprinted with permission from [20], copyrights @ 2013 Royal Society Chemistry)

In conclusion, this brief perspective deals with the main OFET configurations capable to operate as biosensors. The great potential of these devices is their ultra-sensitivity together with the possibility to make them biocompatible, aiming at point of care tests that are appealing to several areas such as healthcare, medical diagnostics, food monitoring, e-textile etc.

References

[1] M. Berggren, A. Richter-Dahlfors, *Advanced Materials*, 2007, **19**, 3201.
[2] F. Yan *et al., Biosensors and Bioelectronics*, 2009, **24**, 1241.
[3] P. Stoliar *et al., Biosensors & Bioelectronics*, 2009, **24**, 2935.
[4] L. Torsi *et al., Nature Materials*, 2008, **7**, 412.
[5] M.D. Angione *et al.*, Proc. of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2012, **109**, 6429.
[6] L. Kergoat *et al., Advanced Materials*, 2010, **22**, 2565.
[7] D.A. Bernards, G.G. Malliaras, *Advanced Functional Materials*, 2007, **17**, 3538.
[8] H.U. Khan *et al., Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 2170.
[9] M.L. Hammock *et al., ACS Nano*, 2012, **6**, 3100.
[10] M.E. Roberts *et al.*, Proc. of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2008, **105**, 12134.
[11] J.J. Brondijk *et al., Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2012, **50**, 47.
[12] M. Göllner *et al., Advanced Materials*, 2010, **22**, 4350.
[13] M.J. Spijkman *et al., Advanced Functional Materials*, 2010, **20**, 898.
[14] T. Cramer *et al., Applied Physics Letters*, 2012, **100**, 143302.
[15] L. Kergoat *et al., Organic Electronics*, 2011, **12**, 1253.
[16] S. Cotrone *et al., ibid.*, 2012, **13**, 638.
[17] L. Kergoat *et al., ibid.*, 2012, **13**, 1.
[18] F. Buth *et al., Advanced Materials*, 2012, **24**, 4511.
[19] M. Magliulo *et al., ibid.*, 2012, **24**, 1.
[20] S. Casalini *et al., Organic Electronics*, 2013, **14**, 156.
[21] T. Cramer *et al., Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**, 3897.



S. Corni
Centro S3, CNR-Istituto Nanoscienze
Modena
stefano.corni@nano.cnr.it

PROTEIN-SURFACE INTERACTIONS

The relevance of the interaction between proteins and solid surfaces in organic bio-electronics is remarked, and the related open issues are discussed. In particular, the potentialities and the current limitations of molecular modelling applied to this field are critically discussed.

The interaction between proteins and solid surfaces (organic or inorganic) is a central issue in organic bio-electronics. On the one hand, specific proteins may be part of an organic bio-electronics device themselves: properly chosen proteins (e.g., enzymes, antibodies, DNA-binding proteins) are ideal to provide specificity toward organics molecules or other biomolecules, or to work as redox couples able to respond to applied potentials (electron transfer proteins). For these applications, the proteins need to be supported on a surface, and depending on the setup, may also need to exchange electrons with the surface. On the other hand, in case organics bioelectronics are used to investigate cells, the latter sense their environment also by the proteins in the extracellular matrix. Again, the interaction of such proteins with the surface, e.g., of a organic device, concurs to determine how the cell behaves, and in turn may provide information on the biological activity of the cell itself.

Concerning the first aspect, a fundamental point to be understood is how the protein functionality to be exploited is affected by the immobilization on the surface. This translates to specific questions, such as: what are the stable orientations of the adsorbed protein on the surface? Does the adsorption induce changes in the protein structure and internal dynamics and how would these changes affect functionality? How is the peculiar environment of the interface (e.g., water at interfaces, presence of charges) directly modifying the relevant protein properties?

Concerning instead the interaction of cells with surfaces, a fundamental question from the molecular point of view is: given a certain protein composition of extracellular matrix, which proteins adsorb on a given surface, as a function of time? This requires to consider not just the kinetics of the initial protein-surface encounter complex but also the subsequent processes that involve proteins orientational and structural reorganization and possibly displacement from the surface by the other proteins. To this a second question follows: how does the adsorbed proteins interact with the cell, i.e., which biological reactions do they trigger? Again, clarifying these issues requires to answer other specific questions besides those already mentioned above, such as: what is the relative diffusion rates of the proteins toward the surface, and then the probability of being adsorbed? What proteins can be displaced from the surface, and by what other proteins? Which "cryptic epitopes" [1] can be made accessible by structural reorganization upon adsorption? And which normal epitopes become instead inaccessible [2]?

As in other physical-chemistry research fields, molecular modeling (e.g., ab initio calculations, molecular mechanics, coarse grained approaches, multiscale models involving combination of them) has the potential of providing a complete microscopic picture (a chemical understanding) of protein-surface interactions. Joint with experimental work, it can be exploited to enhance the information accessible by the measurements [3], see Fig. 1, as already done in other contexts such as spectroscopies of organic molecules in gas phase and in solution. Moreover, when the modeling becomes accurate enough, it can also acts directly as a technological tool to assist the design of devices with better performance.

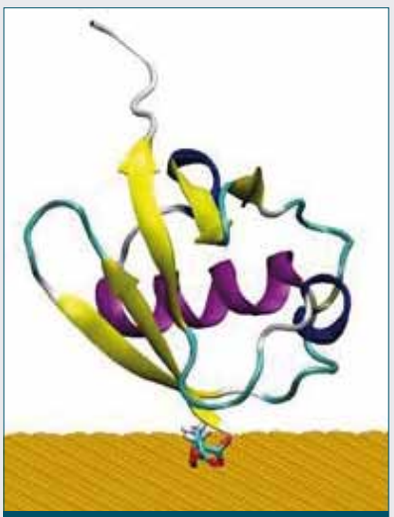


Fig. 1 - Most likely orientation of ubiquitin on Au in the presence of citrate ions as jointly determined by NMR and protein-surface docking [3]

Several issues need to be addressed for enabling accurate molecular modeling of protein-surface interactions. Some of them are common to the simulation of proteins in solution. The trade-off be-

Questo articolo è stato presentato nel corso di "Avogadro Colloquia", Bologna, 29 ottobre 2012. L'evento è stato promosso dalla SCI ed organizzato in collaborazione con l'Alma Mater Studiorum Università di Bologna, l'Università di Bari "A. Moro" e il CNR.

tween accuracy and computational feasibility makes at present classical molecular dynamics simulations the main tool to study proteins. Well-known limitations of classical MD are:

i) the accuracy of the underlying force fields (not just for the protein, but also for water and ions);
ii) the limited time scale accessible (100 ns-1 μs, ms only with a dedicated machine [4]);
iii) the incapability of directly simulating electronic phenomena (electronic spectroscopy, electron transfer rates). All these issues define areas of intense current research, such as the development of better (e.g., polarizable) force field, of effective enhanced sampling techniques, and of hybrid multiscale approaches (e.g., QM/MM/Continuum), respectively.

Then, there are issues specific of protein-surface systems [5]. To mention the most pressing:

i) we need to properly interface computational approaches developed separately for surfaces and for biomolecules. The task is less difficult for ab initio methods (smaller number of system specific assumptions) which however have limited applicability "as is" due to the prohibitive computational cost. More work is required for empirical approaches (e.g., functional forms of the force fields is often different for solids and proteins); parameterization of protein-surface force fields (either empirically or using ab initio calculations) is a very active field of research [6];
ii) liquid water on a surface is different from bulk water (from the structural, dynamical, dielectric and chemical point of view); the use of bulk models (e.g., implicit solvents) at interface requires re-validation, and often adjustments or new developments [6, 7];
iii) comparison with experiments, needed first to validate the models and then to exploit them as interpretative tools, is best done when it is possible to directly evaluate *in silico* the same quantities experimentally measurable. This requires developing models for the probing techniques used at the surfaces (either specific for them such as scanning probe approaches, or adapted from bulk techniques), as well as for the measurable outcomes in organic bio-electronics;
iv) relevant surfaces are far from being ideal. Often we do not have enough experimental information to build a reliable model, and molecular modeling should also consider strategies to tackle this uncertainty (e.g., use modeling itself to build the defected surface, consider many realizations and see which one better agrees with experiments).

All these issues represent stimulating challenges for the computational scientist community; solving them, that requires continuous interaction with experimentalists, will provide new tools useful to understand and then to improve organic bio-electronics devices.

Acknowledgements: The author thanks IIT under Seed project MOPROSURF and MIUR under FIRB project Italnanonet for funding.

References

[1] I. Lynch, K.A. Dawson, S. Linse, *Science's STKE*, 2006, **2006**, pe14.
[2] M. Hoefling *et al., PLoS One*, 2011, **6**, e20925
[3] G. Brancolini *et al., ACS Nano*, 2012, **6**, 9863.
[4] D.E. Shaw *et al., Science*, 2010, **330**, 341.
[5] O. Cohavi *et al., J. Mol. Rec.*, 2009, **23**, 259.
[6] R. A. Latour, *Biointerphases*, 2008, **3**, FC2.
[7] D. Kokh *et al., J. Chem. Theory Comp.*, 2010, **6**, 1753.

B. Ventura, I. Manet, A. Barbieri, A. Venturini, E. Bandini, N. Armaroli
CNR-ISOF
Bologna
barbara.ventura@isof.cnr.it

OPTICAL SENSING IN DIAGNOSTICS

Optical sensing devices are important tools for diagnostics in the biomedical field. We briefly discuss the concepts of optical techniques as well as the minimum requirements needed for optical sensing devices in order to afford systems for low-cost and easy-to-use real-life applications.

Nowadays there is an emerging need for reliable, fast, low-cost and easy-to-use sensing systems in many fields, such as security [1], environmental sciences, pharmacology, diagnostics and therapeutics. The last two areas, in particular, are at the forefront of medical research due to the great impact on welfare and society [2-4].
A sensing system consists of a probe able to identify a target through a recognition process that has to be transduced in a measurable signal. The requirements needed for applicable and marketable sensing systems are i) target specificity, ii) high sensitivity, iii) repeatability and reproducibility of the output signals, iv) fast response, v) stability of the probe, vi) easy and cost-effective detection. Optical sensors have the potential to address all these requirements, as discussed below.
The term optical sensor generally defines a probe whose interaction with a specific target is transduced in a change of optical properties. Optical sensing can be pursued via spectroscopic (colorimetric and fluorimetric) detection or by means of evanescent-field or plasmon resonance based methods.
The latter detection techniques mainly use label-free sensors and are based on variations of physical properties (refractive index or dielectric constant) of the local surface environment of the sensor upon binding with the target [5]. In this overview we will focus on label-based spectroscopic optical sensing that exhibits several peculiar advantages. The transduction signal reflects variations of the electronic properties of the probe upon target binding [6] in either the ground state (colorimetric sensor) or the excited state (luminescent sensor), as depicted in Fig. 1. Recognition can be based on the formation of a non covalent complex between the probe and the target, on a chemical modification of the probe/target molecular structure, *i.e.* with the formation of a strongly absorbing or intensely emitting unit, or on conformational changes induced by the binding event.
The majority of optical sensors developed so far for biomedical applications are based on fluorescence detection [7-9]. The chosen fluorophores are typically stable organic molecules exhibiting well defined fluorescence signatures (*i.e.* spectrum, quantum yield and lifetime) so that any variations of these features can be easily detected. The transduction mechanisms are essentially fluorescence quenching or fluorescence enhancement upon target binding, and change in emission colour or lifetime.
Examples based on fluorescence quenching are present in the literature [10], however, for optical sensing in biological systems, such strategy is not reliable due to the complexity of the local environment that molecular probes experience in living matter, which can strongly interfere with the detection.
Fluorescence enhancement detection, or "off-on switching" is considerably more reliable. Several examples have been reported, mainly for the selective sensing of ions, where the switching from "dark" to "light" is unambiguously shown [11-14].
Signalling based on fluorescence spectral variations is also promising, particularly in optical microscopy techniques; it can be achieved via monomer-excimer switched emission [15, 16] or *via* Förster resonance energy transfer (FRET) phenomena involving a donor-acceptor based sensor system [17].
Colorimetric sensors are less common but recently have gained attention in the biomedical field [18, 19]. The variation of the absorption spectrum of a chromophore upon binding with a specific analyte can be quite remarkable and specific.
Marked colour changes can be detected with very simple detection techniques or even by naked eye, making this approach one of the most technically and economically affordable. However, some highly specific dyes can exhibit low absorption cross sections and this requires further progress in signal amplification strategies to reach acceptable sensitivities [20].
In biomedical diagnosis, sensing mechanisms often exploit natural biochemical processes, *e.g.* the antibody-antigen specific binding. The design of sensory systems able to interact with target biomolecules can follow two main strategies: i) optically silent but biologically active molecules covalently labelled with optical probes (small chromophores or fluorophores can be also genetically targeted in proteins) [21] or ii) individual units containing both the biological and the signalling functionality.
The transition from fundamental studies in solution (which are needed to know the key photophysical properties of both targets and probes and the recognition mechanisms) to the construction of sensors devices that can be implemented in diagnostic tools, needs several converging competences, ranging from material chemistry to organic synthesis and from spectroscopy to biochemistry. The goal is the immobilization of the probe on a properly functionalized surface while trying to maintain both its optical and biological activity. Several parameters influencing these functions need to be carefully evaluated, such as surface composition, free volume of the functional group, probe density, and distance between the probe and the surface [22, 23].
Innovative techniques are emerging to control surface functionalization

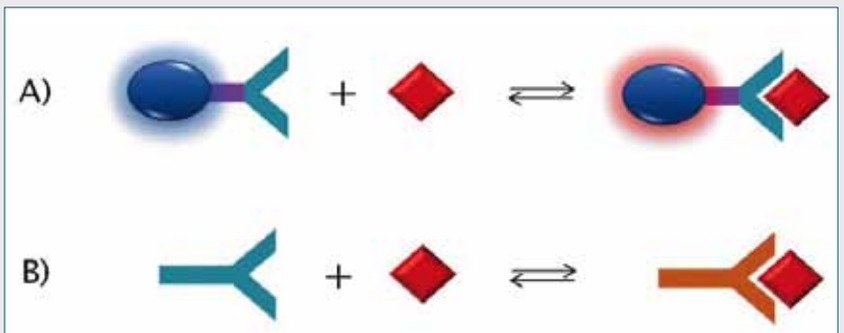


Fig. 1 - Schematic representation of A) a luminescent sensor and B) a colorimetric sensor

Questo articolo è stato presentato nel corso di "Avogadro Colloquia", Bologna, 29 ottobre 2012. L'evento è stato promosso dalla SCI ed organizzato in collaborazione con l'Alma Mater Studiorum Università di Bologna, l'Università di Bari "A. Moro" e il CNR

Fig. 2 - Comparison of confocal fluorescence intensity image (left) and confocal fluorescence lifetime image (right); authors' unpublished data

such as platform approach, co-attachment of spacers, non-covalent piercing of probes into SAMs [24-26], with substantial room for further progress.

Detection techniques range from bulk spectroscopy (steady-state and time-resolved) to more sophisticated optical approaches for the investigation of materials deposited on solid surfaces. During the last decade, targeting detection at the single molecule level has prompted remarkable advances in temporal and spatial resolution of optical microscopies. Confocal fluorescence microscopy is now the most widely utilized technique for imaging luminescent probes in living systems. In particular, one of its applications, Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy (FLIM), can ultimately exploit the potential of label-based sensing relative to label-free techniques [27-29].

Imaging based on the spatial distribution of the fluorescence lifetime of the probe in place of - or complementary to - fluorescence intensity can be much more informative and quantitative on the specific binding event (Fig. 2). Recently developed "super-resolution" microscopy techniques have become one of the most powerful microscopic tools available [30]. Among these, with the acronym RESOLFT (REversible Saturable OpticaL Fluorescence Transitions) are usually generalized different techniques, such as STED- (STimulated Emission Depletion) and GSD- (Ground State Depletion) microscopy, that take advantage of saturation of an optical transition to create a "dark" region around the bright fluorescent spot used for the analysis [31, 32]. Spatial resolutions of the order of tens of nanometers can be achieved, making these techniques crucial to study recognition events in constrained environments such as device surfaces. However, these super-resolution techniques, though very powerful, are far from being cost-effective and easy-to-use and often require the use of sophisticated hardly affordable fluorescent labels. A truly groundbreaking progress for optical sensing applications will entail the development of sensors devices where the detection can be achieved with user-friendly, portable and cheap techniques. The so called "point-of-care detection" is an essential requirement in resource-limited settings and recent literature shows how medical research in diagnostics is now focused on this issue, due to the great social impact that may arise [33]. In this context, optical sensors devices represent a real challenge for fast, sensitive and selective sensing.

Acknowledgments: The authors thank the MIUR-CNR project Nanomax N-CHEM for financial support.

References

[1] M.S. Meaney, V.L. McGuffin, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2008, **391**, 2557.
[2] C.I.L. Justino *et al., TrAC Trends in Anal. Chem.*, 2010, **29**, 1172.
[3] M. Swierczewska *et al., Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 2641.
[4] C.L. Zhu *et al., Chem. Rev.*, 2012, **112**, 4687.
[5] H.K. Hunt, A.M. Armani, *Nanoscale*, 2010, **2**, 1544.
[6] R.M. Duke *et al., Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 3936.
[7] L. Basabe-Desmonts *et al., Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 993.
[8] O.S. Wolfbeis, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 2657.
[9] A.P. de Silva, S. Uchiyama, *Topics Curr. Chem.*, 2011, **300**, 1.
[10] K.E. Achyuthan *et al., J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 2648.
[11] X.R. Wang *et al., J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 8622.
[12] T. Hirayama *et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2012, **109**, 2228.
[13] S. Yoon *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16030.
[14] A. Nadler, C. Schultz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, DOI: 10.1002/anie.201209733.
[15] C.J. Yang *et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2005, **102**, 17278.
[16] N. Ahmed *et al., Chem. Commun.*, 2012, **48**, 2662.
[17] H.J. Carlson, R.E. Campbell, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2009, **20**, 19.
[18] Y.K. Jung *et al., Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 3092.
[19] H.D.P. Ali *et al., New J. Chem.*, 2008, **32**, 1153.
[20] M.S. Baker, S.T. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 5170.
[21] B.N.G. Giepmans *et al., Science*, 2006, **312**, 217.
[22] R. Chhabra *et al., Nanotechnology*, 2009, **20**, 485201.
[23] M. Crego-Calama, D.N. Reinhoudt, *Advanced Materials*, 2001, **13**, 1171.
[24] M. Kwiat *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 280.
[25] B. Baisch *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 442.
[26] T. Cao *et al., Colloid Surf. B - Biointerfaces*, 2008, **63**, 176.
[27] K. Okabe *et al., Nat. Commun.*, 2012, **3**, 705, DOI: 10.1038/ncomms1714.
[28] X.J. Peng *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 6626.
[29] M.C. Skala *et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2007, **104**, 19494.
[30] P. Dedecker *et al., Mater. Today*, 2008, **11**, 12.
[31] T.A. Klar *et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2000, **97**, 8206.
[32] S.W. Hell, *Science, 2007*, **316**, 1153.
[33] H.X. Xie *et al., Nat. Chem.*, 2012, **4**, 802.

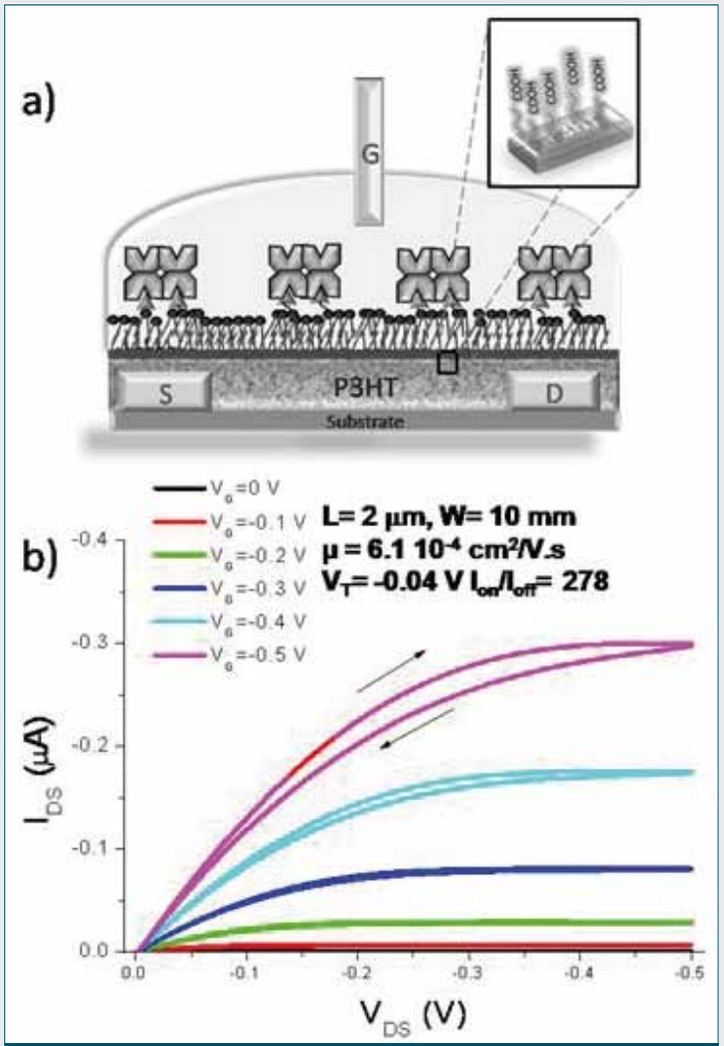


Fig. 1 - a) Structure and b) I_{DS} vs. V_{DS} curves of the biotinylated PL-EGOFET

K. Manoli[1], L.M. Dumitru[1], M.Y. Mulla[1], D. De Tullio[1], M. Magliulo[1], F. Intranuovo[1], A. Mallardi[2], G. Palazzo[1], P. Favia[1], L. Torsi[1]
[1]Dipartimento di Chimica
Università di Bari "A. Moro"
[2]CNR-IPCF
Istituto per i Processi Chimico-Fisici
Bari
kyriaki.manoli@uniba.it

INTEGRATION OF BIOMOLECULES IN EGOFET DEVICES. ORGANICSEMICONDUCTOR SURFACE MODIFICATION

Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PE-CVD) process was employed to functionalize the poly(3-hexylthiophene) (P3HT) surface of an Electrolyte Gated Organic Field Effect Transistor (EGOFET). The modified surface served for oriented immobilization of biotinylatedphospholipid (PL) layer. Both the functionality of the bio-layer and the electrical proprieties of the organic semiconductor were retained. The EGOFET device was successfully used as biosensor for the detection of streptavidin.

Introduction

Organic field effect transistors (OFET) have attracted much attention the past few years for their promising applications in chemical and biological sensors [1, 2]. A transistor-based sensor combines a multi-parametric sensor and an amplifier, thus enabling the development of sensing devices with high sensitivity and low detection limit [3, 4]. Among OFET configurations, Electrolyte Gated Organic Field Effect Transistors (EGOFETs) are considered very promising for sensing applications due to their ability to operate in liquid media at low voltage (less than 1 V) [5], easy fabrication and compatibility with biological molecules [6]. These devices can be fabricated with solution processed techniques and integrated on various substrates, including flexible ones. Moreover, molecular recognition can be realized by proper surface tailoring of the structural layers of the transistor (e.g. OS and gate electrode). Therefore, EGOFETs have been successfully used for sensing DNA [7], dopamine [8], proteins [9] etc.

In previous reported configurations of EGOFET biosensors, the bio-recognition element is immobilized either on the metal (usually gold) surface of the gate electrode using self assembled monolayers or on the surface of the semiconductor. In the former case, the recognition event takes place at the interface between the electrolyte and the gate electrode and indirectly affects the charge distribution in the semiconductor channel. On the other hand, for the immobilization of biomolecules on the organic semiconductor surface, functional groups such as -OH, -COOH, $-NH_2$ able to anchor the desired biospecies are essential. Synthesis of properly tailored conjugated polymers is most commonly utilized. Main bottleneck of this approach is that the presence of functional groups located either on the backbone or on the side chains can disrupt or even destroy the electrical properties of the pristine polymers [10]. Alternative methods to immobilize bioprobes to the semiconductor's active layer surface without affecting the bulk properties of the polymer are required. Herein, an alternative method for surface functionalization of P3HT organic semiconductor (OS) and immobilization of bioprobes that ensures good semiconductive functionality is discussed.

Questo articolo è stato presentato nel corso di "Avogadro Colloquia", Bologna, 29 ottobre 2012. L'evento è stato promosso dalla SCI ed organizzato in collaborazione con l'Alma Mater Studiorum Università di Bologna, l'Università di Bari "A. Moro" e il CNR.

EGOFET configuration OS surface functionalization

In the most common architecture, the EGOFET consists of a semiconducting polymer film in contact with an electrolyte in top gate bottom contact configuration. A gate electrode is immersed in the electrolyte and source and drain electrodes provide electrical contact to the channel. Considering that biological sensing applications take place in aqueous media, water-gated organic field effect transistor can be utilized. In this case, water can act both as the electrolyte and the media responsible for carrying the analyte sample. However, the EGOFET structure suffers by two main issues:

a) the biological recognition elements must be placed on the hydrophobic surface of the OS;

b) the contact with an electrolyte solution often results in doping of the semiconductor.

In order to tune the hydrophobic surface of the P3HT layer, plasma deposited ethylene/acrylic acid (pdEthAA) nanometric coatings were deposited on the surface of OS. PE-CVD process has the advantage of lower deposition temperatures, which is crucial in many semiconductor thin film deposition processes [11].

Carboxylic -COOH groups were formed at the surface of plasma processed P3HT without affecting the bulk properties of the material and served as excellent anchor groups for binding biomolecules. A phospholipid bilayer was deposited afterwards so as to prevent the doping of the semiconductor.

The supported PL bilayer was linked to biotin thus allowing the electronic biosensing of streptavidin in solution. Fig. 1a shows the structure of water-gated OFET along with the modified P3HT and the bitotinylated phospholipids layer.

Electrical and sensing performance of the EGOFET device

The electrical performance of the EGOFET based sensor with biotinylated phosholipids is depicted in Fig. 1b. The EGOFET electrical measurements were carried out by using a 2 μL droplet of water (HPLC grade) or PBS (phosphate buffered saline 10 mM, pH=7.4) as gate dielectric. The thickness of the pdEthAA coating was optimized in order to minimize any effect on the electrical performances of the EGOFETs. A coating time of 3 seconds found to have negligible impact on the figures of merit of the device compared to pristine P3HT [11]. The EGOFET device was employed for sensing streptavidin.

The calibration curve for different concentrations of streptavidin is shown in Fig. 2 as the relative response versus the analyte's concentration. The drain current increased upon exposure of biotinylated PL-EGOFET biosensor to streptavidin. This increase has been attributed to the accumulation of more holes in the semiconductor/PL interface due to binding of streptavidin on the surface of biotinylated PL bearing a negative charge in the aforementioned pH that the sensing measurement is realized [9].

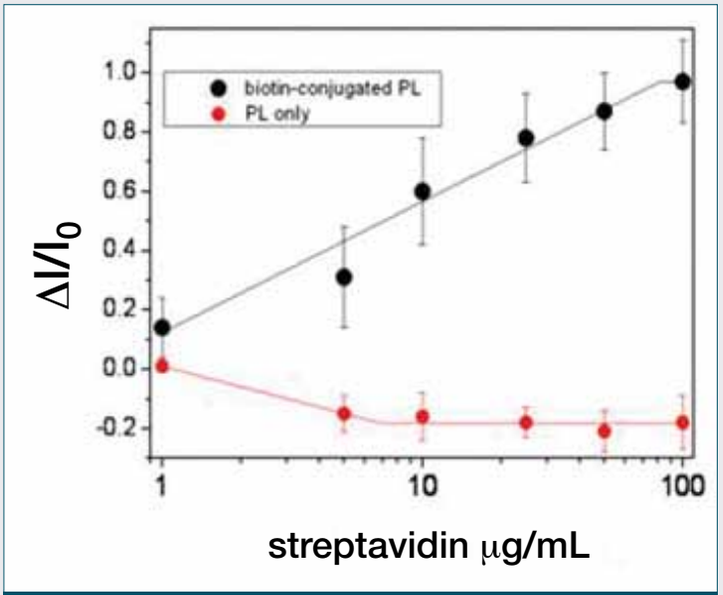


Fig. 2 - Relative response of the biotin-PL and bare PL-EGOFET transducers exposed to different concentrations of streptavidin

Conclusions

The results showed that PE-CVD is a valid approach to functionalize P3HT surfaces with carboxyl groups, leaving unaffected the EGOFET performances. Moreover, the presence of -COOH groups on the surface of the semiconductor allowed oriented deposition of the PLs layer. The PL layer served as a barrier layer holding the ions from immigrating from the electrolyte to the organic semiconductor layer. In addition, biomolecules denaturation is prevented and high sensitivity and selectivity is obtained.

Acknowledgment: B.R. Pistillo (formerly Univ. Bari) is acknowledged for useful discussion.

References

[1] M.D. Angione *et al., PNAS*, 2012, **109**, 6429.
[2] L. Torsi, L.A. Dodabalapur, *Anal. Chem.*, 2005, **77**, 380.
[3] L. Torsi *et al., Nature Mat.*, 2008, **7**, 412.
[4] M. Magliulo *et al., Anal. Chem.*, 2013, DOI: 10.1021/ac302702n.
[5] L. Herlogsson *et al., Adv. Mater.*, 2007, **19**, 97.
[6] S. Cotrone *et al., Org. electron.*, 2012, **13**, 638.
[7] L. Kergoat *et al., ibid.*, 2011, **12**, 1.
[8] S. Casalini *et al., ibid.*, 2012, **14**, 156.
[9] M. Magliulo *et al., Adv. Mater.*, 2013, DOI: 10.1002/adma.201203587.
[10] S.C. Lim *et al., ETRI Journal*, 2009, **31**, 647.
[11] M. Magliulo *et al., Plasma Proc. Pol.*, 2012 ,**10**, 102.

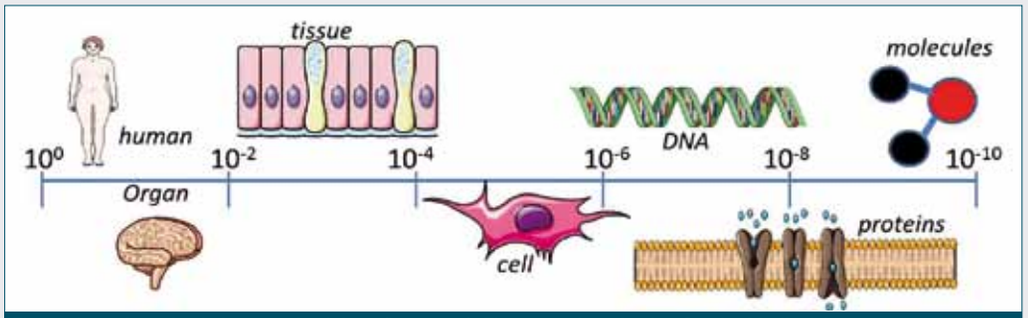


Fig. 1 - Length scales in human physiology (in meters). Figure produced using Servier Medical Art

R.M. Owens
Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne
CMP-EMSE, MOC
Gardanne (F)
owens@emse.fr

ORGANIC ELECTRONICS AT THE INTERFACE WITH BIOLOGY: A BIOLOGIST'S PERSPECTIVE

In this article I will set the stage for the use of organic electronics in biological applications by considering three basic questions: 1. Why do we want to interface with biological systems? 2. What are the levels of complexity in biological systems? 3. Why use organic electronics for interfacing with biological systems. I will outline the key advantages of organic materials and show examples from literature where key properties of organic electronic materials have been used to great effect to probe biological systems, or develop tools that will be beneficial to human health. I will conclude by attempting to outline future applications for organic electronics at the interface with biology.

Why do we want to interface with biological systems?

Biologists seek to understand the basic processes involved in biological systems. This is both for fundamental research, to understand the complex mechanisms involved in life but also for applications including but not limited to human health, the environment and also biotechnology. For the purpose of this article I will limit myself to the consideration of human health only, an already vast application area. Our interface with biology can be classified into three categories. The first category is a fundamental understanding of biological processes in human physiology; the second is the development of diagnostics to be able to detect disease or infection in humans; and the third is to develop treatments and preventative measures for human disease. These three categories are obviously interrelated and it is clear that knowledge of fundamental processes and systems is required to achieve both effective diagnostics and treatment. It is also clear that there are many unanswered questions which will rely on the development of new technologies to achieve answers.

What are the levels of complexity in biological systems?

A frequent difficulty encountered by physical scientists and engineers when attempting to interface with the world of biology, is finding a suitable application that will best utilize their technology. Unfortunately there is a communication gap between the two worlds, exacerbated by different vocabularies and differences in background which make exchange difficult. Fortunately efforts are afoot to improve education, journals which were hitherto the domain of engineers are becoming multidisciplinary, e.g. *Advanced Healthcare Materials* and *Journal of Materials Chemistry B.* Increasingly, faculties at universities are reaching out to start collaborations colleagues in other colleges. Also encouraging is the number of cross-disciplinary labs, departments and centers being created.

Engineers and physical scientists like to consider machines as a whole, to understand how the component parts are interconnected and to have an overall view of the working system, a so called top down view. Biology is often conversely considered from a bottom up view, starting from individual molecules moving to cells and sometimes continuing on to the whole organism, although in many cases biologists restrict themselves to a single length scale, classifying themselves as either molecular biologists, cell biologists or physiologists, rarely taking an engineer's whole system view. In this article, I will briefly describe human physiology from a top down view to paint a more appealing picture to the engineer or physical scientist.

If we consider animal physiology from a top down view we should view the organism as the product of assembly of a multilevel process. Important length scales in this multilevel process are shown in Fig. 1. The first sub level of the human organism is the organ system, examples including the nervous system, the digestive system, the reproductive system etc. These organs systems are in turn made up of a variety of different tissue types. By simplifying somewhat we can consider 4 main types - epithelial tissue that is exposed to the outside and covers all surfaces of organs in the body, connective tissue which underlies

Questo articolo è stato presentato nel corso di "Avogadro Colloquia", Bologna, 29 ottobre 2012. L'evento è stato promosso dalla SCI ed organizzato in collaborazione con l'Alma Mater Studiorum Università di Bologna, l'Università di Bari "A. Moro" e il CNR.

and surrounds other tissue types, muscle tissue which generates the force to move, and finally nervous tissue which controls the processes involved in movement and communication. Tissues are in turn made up mainly of cells, of which there are over 200 types known in animal physiology. Well known cell types include neurons, blood cells, muscle cells and epithelial cells. Continuing downwards, cells are made up of and contain a series of macromolecules including protein complexes that carry out all of the cellular functions, synthesize DNA etc., nucleotide macromolecules such as the DNA double helix that carries our genetic inheritance, lipids which form important structures and compartments surrounding and inside cells, and finally polysaccharides that have such diverse roles as components of connective tissue and markers on proteins to signal to cells. The final level of organization is at the molecular level. The building blocks of biological processes (conserved in all phyla) are the following molecules: amino acids, nucleotides, sugars and lipids. All of the macromolecules cited above are ultimately made up of these building blocks. With the help of metals ions such as calcium, sodium and potassium and a couple of other factors, such as vitamins and cofactors, nature carries out all of the billions of reactions and processes involved in life. This grossly oversimplified description of human physiology is the result of a couple of centuries of research, research that has been greatly aided by advances in technology, particularly in the last 50 years or so.

Historically, progress in both fundamental and applied areas of biological sciences has relied on new developments in technology. If we take the example of microscopy, consistent advances in optics have allowed higher and higher resolution allowing researchers to view whole animals, organs, cells and subcellular complexes. Super resolution methods have become available break through the theoretical diffraction limit (outlined by Ernst Abbe in 1873) making it possible to visualize objects of less than 250 nm. These new methods include PALM (photoactivated localization microscopy) or STORM (stochastic optical reconstruction microscopy) [1] and two photon excitation microscopy a technique that allows depth imaging in tissues even up to 1 mm [2]. Biologists (in particular clinicians) are often relatively reluctant to embrace novel technologies. This is understandable given the length of time and workload required for validation of new technologies, a burden which rests almost entirely with the end-user. However, occasionally a breakthrough occurs which undeniably benefits the community of life scientists and ultimately the human race due to improvements in medicine and healthcare such as the example cited above for microscopy. Some key examples of technology advances which have advanced medicine include PCR (polymerase chain reaction) [3], rapid DNA sequencing [4], peptide fingerprinting (MALDI-enabled peptide identification) [5], cell counting and flow cytometry [6], surface plasmon resonance (protein-protein interactions)[7] and many, many more.

At the last annual general meeting of the American Society of Cell Biology in San Francisco, an inspiring keynote address was given by US secretary for energy and Nobel laureate Steven Chu, who underlined the necessity for biologists and physical scientists and engineers to collaborate to push forward the frontiers of biology. Dr. Chu himself won the Nobel prize for his work on cooling and trapping of atoms with laser light [8, 9], in 1997, with Claude Cohen-Tannoudji and William Daniel Phillips. Long a proponent of using physical methods to understand biology, Chu has studied biofilm formation [10], protein modification in live cells [11] and RNA folding [12] using techniques such as fluorescence resonance energy transfer, atomic force microscopy, and optical tweezers. Chu is just one example of a pioneer who realized the benefits that could arise from applying fundamental knowledge in physics to applications, notably in biological sciences.

Why use organic electronics for interfacing with biological systems?

Traditionally, electronics have been an important component of technology applied to biology. Either involved in the transducer mechanism to allow an electrical readout, or simply downstream for signal processing or amplification. The field of *bioelectronics* has involved a more intimate coupling of electronics with biology, for example in electrodes for probing brain function, development of “active“ prosthetics, or biosensors for use in diagnostics. In most cases electronics have relied on inorganic conductors or semiconductors such as silicon. However, an emerging trend is the use of organic electronics, using ‘carbon based’ semiconducting polymers or small molecules [13]. Organic electronics originated in the 1960s from research on organic crystals [14] and the Nobel prize was awarded to Heeger, Mac Diarmid and Shirakawa in the late 1970s for their discovery that the semiconducting polymer polyacetylene could become highly conducting when doped [15]. The field of organic electronics saw a large growth during the 1990s and early 2000s with devices such as organic light emitting diodes (OLEDs), organic photovoltaics (OPV) and organic thin film transistors (OTFTs), but this development has since leveled off for OPVs and OTFTs [16]. Applications of organic electronics in biology, commonly termed organic bioelectronics [17] had a later start and are still showing a high level of growth in terms of publications per year. There are a variety of reasons which make organic electronic materials well suited for interfacing with biological systems. These advantages are discussed below.

Mixed conduction and ideal interfaces

The ability of organic electronic materials to conduct ions, in addition to electrons and holes, facilitates their communication with biological systems, which have tightly regulated ionic fluxes, and where ions act to transduce signals. Organic electronic materials can also form ideal interfaces with biological media, translating into extremely useful properties in devices that can increase sensitivity. In many cases the electrolyte can be considered as part of the device, the ions of the electrolyte continuously exchanged with the conducting polymer. This intimate connection between the device and the electrolyte, and by extension the biomoiety used for sensing or probing, ultimately results in a cleaner, more direct, interaction. This is in contrast to traditional silicon electronics, where oxide layers can buffer the connection

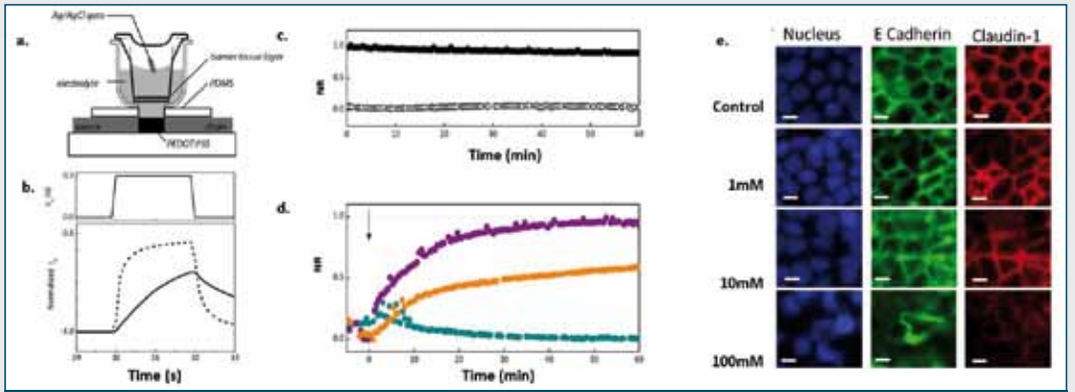


Fig. 2 - Operation of the OECT for toxin detection: a) illustration of OECT barrier tissue sensor. S, D, and G refer to the source, drain and gate electrodes; b) example of a typical OECT response with and without cells (right): the drain current (ID) response to a gate voltage pulse (top), the presence of cells is shown in black and the insert alone with a dashed line (bottom); c) control normalized response of OECT with cells (white) and without cells (black), with no exposure to ethylene glycol-bis(beta-aminoethyl ether)-*N,N,N',N'*-tetra acetic acid (EGTA); d) *in situ* monitoring of NR on addition of 1 mM (dark cyan), 10 mM (orange) and 100 mM (violet) EGTA. EGTA is added at time = 0, as indicated by the arrow; e) immunofluorescence of proteins in the apical junction upon exposure to EGTA. Monolayers were exposed to various concentrations of EGTA for 2 h and then stained with antibodies against apical junction proteins. In panel a: DAPI (blue), E-cadherin (green) and occludin (red); in panel b: DAPI (blue), E-cadherin (green) and claudin-1 (red). Cells were exposed to 0, 1, 10 and 100 mM EGTA from top to bottom. The scale bar is 10 μm

between the device and the biomoiety. This 'cleaner' interface leads to low interface impedance, which, for neural probe applications has proved invaluable as devices with lower impedance can record neural signaling with higher fidelity [18, 19]. The mixed conductivity of organic materials has been used to great effect in interfacing with biological systems. For example, the Berggren group used an organic electrochemical ion pump (OEIP) to deliver an ionic species (a neurotransmitter) to cochlear neurons in a guinea pig (*in vivo*) resulting in electrical depolarization of neurons [20]. An organic electrochemical transistor (OECT) has been used by my own lab to detect ion flow through barrier tissue *in vitro* as a means of detecting damage to these cell layers caused by pathogens and toxins resulting in an electrical readout [21-23], illustrated in Fig. 2. The OECT is uniquely sensitive to ions as the conducting polymer channel can be considered in a sense as having a 3-dimensional capacity for ion uptake due to ion penetration in the volume of the film [24]. The OECT has further been used to detect ion flow through ion channels embedded in lipid bilayers (again resulting in an electrical readout) [25a] and also to measure neuronal activity *in vivo* with unparalleled sensitivity [25b].

Freedom in chemical modification and ease of processing

The nature of polymer synthesis allows for a level of chemical modification not possible with inorganic materials. Various moieties can be covalently added to a polymer chain for the purpose of increased biological functionality. *In situ* polymerization has been explored extensively over the last two decades as a means of physical entrapment of various molecules, including large polyanions and bulky proteins [26]. This has mostly been from a tissue engineering perspective with a view to using conducting polymers as scaffold coatings for either drug [27] or cofactor [28, 29] release. Tuning chemistries is an extremely useful tool in optimizing materials for surface functionalization via vapor phase polymerization [30] and monomers have been produced that allow easy chemical linking of biological moieties to the polymer background using electropolymerisation [31]. An elegant example of the use of a modified CP was again by the Berggren group, who showed an example of a polymer system that could be used to detach cell layers in a 'smart petri dish' configuration [32]. Electrochemical oxidation was used to release the top layer of the polymer system, and thus release cells adhering to this layer. Cell detachment is normally done with an enzymatic treatment which cleaves adhesive surface proteins on the cells, rendering a significant population of the cells non-viable. This new method allows detachment of the cells without damaging the surface proteins. Although new conducting polymers and variants are coming through the pipeline, commercially available conducting polymers still constitute the majority of use in biomedical applications due to the ease of use and preparation of devices. Ink formulations are also available, opening the door to large scale printing of devices. Easily scaled-up processing techniques, such as spray coating and other roll-to-roll compatible techniques, also translate to low cost devices and it has been formally demonstrated that all-conducting polymer (PEDOT:PSS) devices are possible and have been demonstrated for use in glucose sensing [33]. In developing single use devices for point-of-care diagnostics, this remains extremely important.

Soft mechanical properties

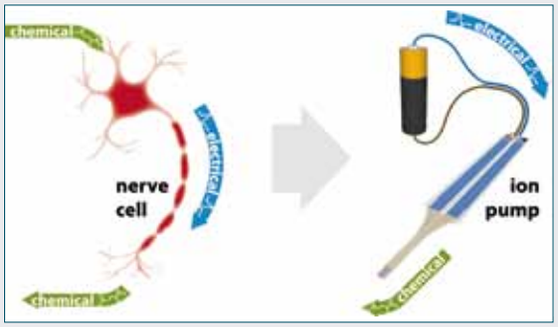
One of the major application areas for bioelectronics has been for interfacing with the brain to either record signals or stimulate neuronal activity. Traditionally, silicon/metal electrodes or implants are used, however there is a significant mechanical mismatch that generates problems when the probes are implanted into the soft tissue of the brain, since metal and silicon probes have very high modulus of elasticities [34]. Martin and co-workers have shown how conducting polymers can be used to coat electrodes to improve biocompatibility and even result in an increased signal due to improved impedance of the CP coated electrodes [35, 36]. An added advantage of CPs are their conformability, which can allow better signal transduction, for example in neural applications [37]. Flexibility was often cited as an advantage for applications such as OLEDs that were envisioned coating surfaces of buildings and integrated in textiles, and is no less the case for development of novel sensing technology, either for wearable sensors [38], or indeed for direct incorporation into textiles [39].

Outlook

The idea behind this brief overview is not to try to trivialize the complexity of biological systems, but simply to show the community of physical scientists and engineers that biology is accessible from many different angles. Organic electronics provide a novel tool kit for interfacing with biology that is not meant to replace existing electronics, but rather to complement it. As the examples cited above show, in certain cases, the unique properties of organic electronics provide a solution to an otherwise unmet problem. The future appears to be bright for organic bioelectronics. To date organic electronics have been used to interface with a multitude of different biorecognition elements including DNA [40], bacteria [41], lipids [42], cells (neurons [43], epithelial cells [44], fibroblasts [45]…), tissue, organs (brains [36], ear [20]), and many more. Nonetheless, this is only the tip of the iceberg. Up until now a large focus of organic bioelectronics has been on neuroscience, an obvious target due to the electrical activity of neural cells and networks. However, other electrically active cells exist include cardiac cells and muscle cells. In addition to concentrating on the central nervous system, light could be shed on the peripheral nervous system or even the neuromuscular junction. As mentioned above, many different biological processes involve ion transfer or flow, including ion channels, signal transduction, and oxidative phosphorylation. This article has principally focused on human physiology, however, there are of course many other targets including microorganisms, plants etc. Perhaps biotechnology combined with organic electronics could result in new ways to harvest energy. One important aspect that should not be forgotten, and is particularly relevant to the chemistry community, is that materials development needs to keep abreast with the applications. In the future one could envision materials designed for specific applications, with functionalities including bioerodibility, biodegradability but remaining highly conducting [46]. In conclusion, this is an extremely exciting time to be involved in this area of research and it is clear that many novel and useful applications for biology will result from this interdisciplinary field.

References

[1] E. Betzig *et al., Science*, 2006, **313**, 1642.
[2] W. Denk *et al., Science*, 1990, **248**, 73.
[3] N. Kresge *et al., Journal of Biological Chemistry*, 2005, **280**, e46.
[4] F. Sanger *et al.*, Proc. of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1977, **74**, 5463.
[5] D.J.C. Pappin *et al., Current Biology*, 1993, **3**, 327.
[6] W.H. Coulter, *US Pat.* n. 2,656,508, USA, 1953.
[7] B. Liedberg *et al., Sensors and Actuators*, 1983, **4**, 299.
[8] S. Chu *et al., Physical Review Letters*, 1986, **57**, 314.
[9] S. Chu *et al., Physical Review Letters*, 1985, **55**, 48.
[10] V. Berk *et al., Science*, 2012, **337**, 236.
[11] L. Chen *et al., Analytical Chemistry*, 2012, **84**, 4118.
[12] X. Zhuang *et al., Science*, 2000, **288**, 2048.
[13] G. Malliaras, R. Friend, *Physics Today*, 2005, **58**, 53.
[14] M. Pope, C.E. Swenberg, Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers, Oxford University Press, Inc., New York, NY, 1999.
[15] H. Shirakawa *et al., Journal of the Chemical Society, Chem. Comm.*, 1977, 578.
[16] R.M. Owens, G.G. Malliaras, *Mrs Bulletin*, 2010, **35**, 449.
[17] M. Berggren, A. Richter-Dahlfors, *Advanced Materials*, 2007, **19**, 3201.
[18] X.Y. Cui *et al., Sensors and Actuators A: Physical*, 2001, **93**, 8.
[19] X.Y. Cui *et al., Biomaterials*, 2003, **24**, 777.
[20] D.T. Simon *et al., Nature Materials*, 2009, **8**, 742.
[21] L.H. Jimison *et al.*, *Advanced Materials*, 2012, **24**, 5919.
[22] S.A. Tria *et al., Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 2013, **1830**(9), 4381.
[23] S.A. Tria *et al., Biosensors*, 2013, **3**, 44.
[24] S.H. Kim *et al., Advanced Materials*, 2012, **25**(13), 1822.
[25] a) D.A. Bernards *et al., Applied Physics Letters*, 2006, **89**(5); b) D. Khodagholy *et al., Nat. Comm.*, 2013, **4**, 1575.
[26] N.K. Guimard *et al., Progress in Polymer Science*, 2007, **32**, 876.
[27] M.R. Abidian *et al., Advanced Materials*, 2006, **18**, 405.
[28] N. Gomez, C.E. Schmidt, *Journal of Biomedical Materials Research, Part A*, 2007, **81A**, 135.
[29] J.Y. Lee *et al., Journal of the Royal Society Interface*, 2009, **6**, 801.
[30] L.H. Jimison *et al., Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 19498.
[31] L.K. Povlich *et al., Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 2013, **1830**(9), 4288.
[32] K.M. Persson *et al., Advanced Materials*, 2011, **23**, 4403.
[33] N.Y. Shim *et al., Sensors*, 2009, **9**, 9896.
[34] D.-H. Kim *et al.*, in Indwelling Neural Implants, W.M. Reichert (Ed.), Duke University, North Carolina, CRC Press, 2008, vol. IV.
[35] K.A. Ludwig *et al., Journal of Neural Engineering*, 2006, **3**, 59.
[36] S.M. Richardson-Burns *et al., Biomaterials*, 2007, **28**, 1539.
[37] D. Khodagholy *et al., Advanced Materials*, 2011, **23**(36), H268.
[38] D. Khodagholy *et al., J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 4440.
[39] G. Mattana *et al., Organic Electronics*, 2011, **12**, 2033.
[40] S. Lai *et al., Advanced Materials*, 2012, **25**(1), 103.
[41] R.X. He *et al., Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 22072.
[42] M.D. Angione *et al.*, Proc. of the National Academy of Sciences, 2012.
[43] A.J. Evans *et al., Journal of Biomedical Materials Research, Part A*, 2009, **91A**, 241.
[44] M.H. Bolin *et al., Advanced Materials*, 2009, **21**, 4379.
[45] A.M.D. Wan *et al., Chemical Communications*, 2009, 5278.
[46] T.J. Rivers *et al., Advanced Functional Materials*, 2002, **12**, 33.



D.T. Simon[1], K. Tybrandt[1], K.C. Larsson[2], A. Richter-Dahlfors[2], M. Berggren[1]
[1]Dept of Science and Technology, Organic Electronics
Linköping University, Norrköping (Sweden)
[2]Dept of Neuroscience, Swedish Medical Nanoscience Center
Karolinska Institutet, Stockholm (Sweden)
daniel.simon@liu.se

MIMICKING NEURAL SIGNALLING

The neuron remains the most efficient interface to other neurons. To develop new brain-machine interfaces, we propose to mimic the neuron's functionality using organic bioelectronics. We detail the organic electronic ion pump and its potential to form the basis for an artificial neuron.

Nerve cells exemplify one of nature's solutions for electrochemical transducers. They take chemical and electrical inputs, process them biochemically, and deliver the appropriate signalling substances. Furthermore, neurons are highly selective to which signals they sense, can effectively transduce chemical and electrical signals, and can influence their environment by diffusive delivery of individual molecules (without requiring liquid flow). A human-made device that could operate in such a manner would provide a new, powerful method of interfacing with, modulating, and providing therapies for biological systems. Today, the predominant methods of modulating or otherwise interfacing with biological systems fall under two broad categories: pharmaceutical and electrical. Pharmaceutical techniques are appealing in their chemical selectivity. However, the basic method of systemic dosage suffers from drawbacks such as non-localized delivery, potential for significant side-effects, or toxicity in unintended regions [1, 2]. By exploiting advances in microfabrication, fluidic devices with channel dimensions on the order of microns have been developed for delivery of pharmaceuticals and bio-active substances [3]. Such devices have been demonstrated in a wide range of *in vitro* applications [4] and have been proposed for incorporation into established therapeutic implants [5]. As with more traditional methods, such as osmotic pumps, fluidic delivery has the advantage of administering any soluble compound to a well-defined region. The primary disadvantages are the dynamics - it is difficult to stop and start the flow precisely - and the fact that the flow can disrupt the fragile biochemical environment of the target [6]. Electrical methods such as deep brain stimulation (DBS) [7] show promise in their high spatial localization, but suffer from a poorly-understood mechanisms and the inability to discriminate among various cell types; all tissue in the region of the electric field is stimulated, leading to potential side effects. In addition, the majority of therapies do not take advantage of the body's own signalling system to regulate their function. An ideal system for therapeutically modulating biochemical signalling would combine the advantages of pharmaceuticals (chemical selectivity) and electrical stimulation (spatial localization), while at the same time utilizing the body's own signalling substances. Such a system appears to be functionally identical to a neuron itself; a neuron can be considered a chemical-to-electrical-to-chemical signal transduction unit. Chemical signals in the form of neurotransmitters are detected at the synapse, are then converted into an action potential and conveyed electrically down the axon, and finally are translated back into chemical release at the downstream synapse. It is important to note that the synaptic release of chemical substances via exocytosis is diffusive, avoiding both chemical and pressure-related disruption of otherwise stable biochemical gradients [6]. Recently, our group has demonstrated the conducting polymer-based organic electronic ion pump (OEIP) (Fig. 1) [8-10]. In OEIPs, electronic input is converted into the highly spatially and temporally resolved release of neurotransmitters and other biosubstances. In this way, the technology mimics the electronic-to-chemical signal transduction of a biological

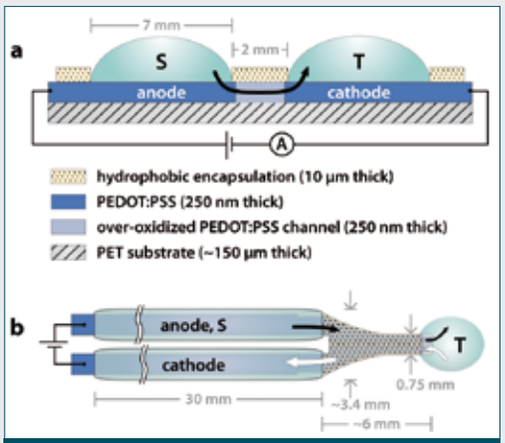


Fig. 1 - The organic electronic ion pump (OEIP): a) schematic side view showing one variation of the geometry. S and T indicate the source and target electrolytes, where cells would be cultured in the target system for *in vitro* experiments; b) schematic of the implantable encapsulated device utilized for *in vivo* applications. In this case, the target system is an arbitrary physiological electrolyte. In both figures, the black arrows indicate the flow of cations toward the target system, and the white arrow indicates the flow of (arbitrary) cations to complete the electrochemical circuit. Figure adapted from [9]

Questo articolo è stato presentato nel corso di "Avogadro Colloquia", Bologna, 29 ottobre 2012. L'evento è stato promosso dalla SCI ed organizzato in collaborazione con l'Alma Mater Studiorum Università di Bologna, l'Università di Bari "A. Moro" e il CNR

neuron. Substances are "pumped" electrophoretically based on the molecule's ionic charge, rather than delivered by liquid flow. Delivery is thus diffusive and avoids convective disruption, and thereby further mimics biological neurons in their diffusive exocytotic delivery. Due to the precise electrochemical relationships governing the OEIP, the administered dosage can be easily controlled by adjusting the electronic current. Finally, since the mechanism is electrophoretic rather than liquid flow-based, it can be stopped and restarted rapidly. OEIPs can precisely deliver positively or negatively [11] charged ions and molecules, including certain neurotransmitters. The technology has been used *in vitro* to establish pH gradients [12] and control neural cell signaling [8, 10], and *in vivo* (Fig. 1b) to modulate hearing function in a living animal by targeting a specific pathway in the cochlea [9]. OEIP technology have been used to develop chemical - rather than electronic - diodes [13] and transistors [11, 14, 15] (Fig. 2). These so-called "active" circuit elements behave in a non-linear fashion, that is, the output signal is not directly proportional to the input signal. This sort of non-linear behavior is a hallmark of neural signaling, which is threshold-based: a threshold concentration of neurotransmitters is required to trigger an action potential. With these biochemical "iontronic" active components, large-area matrix release could be realized, as in large area displays. Also, the ability to amplify biochemical "input" signals could pave the way for ionic computing and its eventual incorporation into existing biological networks. Indeed, we have already demonstrated basic logic functionality. Ionic diodes have been used to develop AND gates [13], and NOT and NAND gates have been demonstrated using ionic transistors [15]. It is important to note that since OEIP technology is based on thin films of conducting polymers and polyelectrolytes, devices can be manufactured in a variety of ways, using techniques including photolithography, *in situ* electrosynthesis, spin coating, screen printing, inkjet printing, and even high-throughput roll-to-roll printing [16, 17]. Furthermore, the organic electronic materials employed exhibit flexibility and rheological compatibility with tissue [18], making them ideal materials with which to develop devices for biological applications. Systems for micro-scale, electronically controlled substance delivery have been largely limited. Either delivery is flow-based, or it is difficult to control rapidly and dynamically, as in controlled release surfaces. Developing systems, which could translate dynamic, potentially automatic, electronic signals into accordingly dynamic (flow-free) delivery, could thus pave the way for new therapies for a variety of cell signalling disorders. Additionally, some applications would benefit from wide-area, or multiple-site functionality, whereby macroscopic settings such as wound healing, spinal cord injury, or even anti-fouling, could be addressed. Mimicking the electronic-to-chemical transduction of biological neurons with OEIPs and iontronic technology thus represents an ideal foundation for a new generation of treatments: (i) malfunctioning signaling pathways could be manipulated via the same regulating chemicals naturally used in the healthy state; (ii) automatic electronic regulation could provide therapy without requiring interaction of the patient or practitioner; and (iii) adverse effects arising from disturbance of the biological microenvironment would be minimized by diffusive, synapse-like delivery. Furthermore, the organic nature of the OEIPs and other iontronic components makes them ideal for interfacing biological systems and traditional electronics. We foresee a range tools leveraging these organic bioelectronic technologies either as a complement to existing therapies, or as the fundamental element in entirely new therapeutic systems.

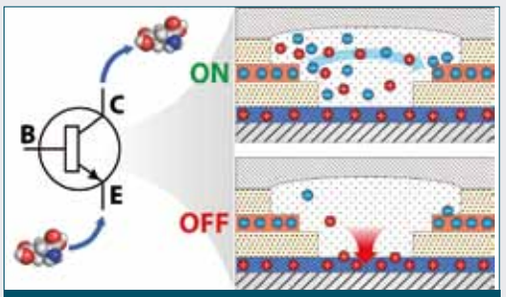


Fig. 2 - An organic electronic ion bipolar junction transistor (IBJT). A control voltage on the base, B, regulates the flow of anions from the emitter, E, to the collector, C, in the same manner as in OEIPs. In the ON state, cations in the (charge neutral) channel provide charge compensation for the transported anions. In the OFF state, the channel is depleted of cations, and anionic charge cannot be compensated. Figure adapted from [11]

Acknowledgements: This research was carried out within the OBOE Center (www.oboecenter.se) funded by the Swedish Foundation for Strategic Research (SSF) and the Swedish Innovation Office (VINNOVA). Additional funding was provided by the Swedish Research Council, the Knut and Alice Wallenberg Foundation, the Royal Swedish Academy of Sciences, the Önnesjö Foundation, and the EU project FP7-NMP-2011-280772 *Implantable Organic Nano-Electronics* (iONE-FP7).

References

[1] N. Singh, V. Pillay, Y.E. Choonara, *Progress in Neurobiology*, 2007, **81**, 29.
[2] G.A. Baker *et al., Epilepsia*, 1997, **38**, 353.
[3] G.M. Whitesides, *Nature*, 2006, **442**, 368.
[4] C. Yi *et al., Analytica Chimica Acta*, 2006, **560**, 1.
[5] J. Hendricks *et al., Hearing Research*, 2008, **242**, 117.
[6] V.V. Abhyankar *et al., Lab on a Chip*, 2006, **6**, 389.
[7] M.L. Kringelbach *et al., Nature Reviews Neuroscience*, 2007, **8**, 623.
[8] J. Isaksson *et al., Nature Materials*, 2007, **6**, 673.
[9] D.T. Simon *et al., Nature Materials*, 2009, **8**, 742.
[10] K. Tybrandt *et al., Advanced Materials*, 2009, **21**, 4442.
[11] K. Tybrandt, E.O. Gabrielsson, M. Berggren, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 10141.
[12] J. Isaksson *et al., Organic Electronics*, 2008, **9**, 303.
[13] E.O. Gabrielsson, K. Tybrandt, M. Berggren, *Lab on a Chip*, 2012, **12**, 2507.
[14] K. Tybrandt *et al.*, Proc. of the National Academy of Sciences, 2010, **107**, 9929.
[15] K. Tybrandt, R. Forchheimer, M. Berggren, *Nature Communications*, 2012, **3**, 871.
[16] S. Holdcroft, *Advanced Materials*, 2001, **13**, 1753.
[17] M. Berggren, D. Nilsson, N.D. Robinson, *Nature Materials*, 2007, **6**, 3.
[18] D. Martin *et al., Polymer Reviews*, 2010, **50**, 340.

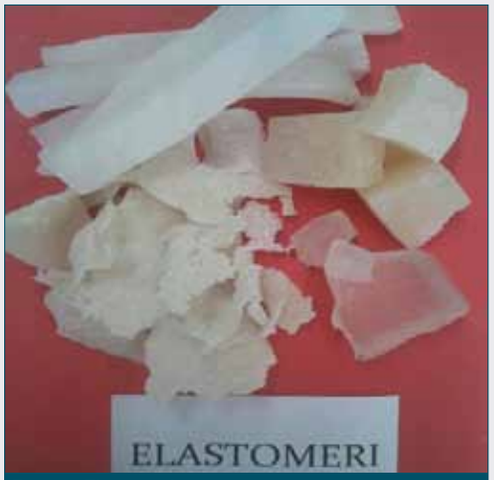


Foto 1 - Elastomeri

Fabio Abbà, Maria Ripamonti, Salvatore Paffuni
R&S Vinavil SpA
Ivan Fuso Nerini
Progetti Speciali Vinavil SpA
Fabio Curto, Francesco Pignataro
R&S Mapei SpA
vinavil@vinavil.it

UN POLIMERO DI NUOVA GENERAZIONE PER IL CHEWING GUM

L'articolo descrive l'attività di Vinavil per semplificare la composizione della gomma base rendendo il chewing gum meno aderente alle superfici mediante inserimento nella formulazione di un nuovo polimero contenente una funzione idrofila. Viene descritta l'attività di ricerca, la caratterizzazione e lo sviluppo industriale del nuovo polimero.

La situazione

I prodotti costituenti la gomma da masticare non sono "amici dell'ambiente". Il chewing-gum durante e dopo la masticazione conserva rilevanti caratteristiche di adesività che, in caso di improprio uso dopo la masticazione, provocano un forte legame al terreno ed a qualsiasi altro substrato possa venire a contatto. Il problema di questo inquinamento ("littering" in inglese) è estremamente rilevante in considerazione dell'elevato consumo mondiale di gomma da masticare (ca. 1,5 milioni di tonnellate nel mondo di cui 25/30.000 in Italia). Si stima che ca. il 30% del chewing gum consumato venga disperso su superfici prevalentemente stradali. Molte municipalità hanno cominciato ad esaminare la possibilità di addebitare ai produttori di chewing-gum i costi delle pulizie di strade e marciapiedi mediante applicazione di una tassa sul prodotto. Una tipica formulazione del chewing gum comprende la gomma base (35%), zuccheri, sciroppi zuccherini e dolcificanti (35%), acidificanti (6%), aromi (3%), plastificanti (0,5%) ed eccipienti (20,5%). La gomma base rappresenta il supporto inerte, insolubile, non nutriente al quale viene legata la porzione edibile e solubile del chewing gum. È noto che l'aderenza del chewing gum ai vari substrati è essenzialmente conferita dai leganti e dalle resine contenute nella gomma base. Stirene-butadiene, la gomma butilica, il polisobutilene, il polivinil acetato ed il copolimero di vinil acetato-vinil laurato sono i leganti attualmente utilizzati e consentiti dalle diverse legislazioni (foto 1).

Ciascuno dei componenti polimerici esercita una funzione specifica sulla masticabilità: lo stirene-butadiene, la gomma butilica ed il polisobutilene sono elastomeri che influenzano l'elasticità mentre il copolimero vinil acetato-vinil laurato e il polivinil acetato (PVA) determinano la plasticità.

Questi polimeri sono identificati dalla Food and Drug Administration (FDA) come "Masticatory Substances".

Oltre ai polimeri citati, che devono rispondere a severi requisiti di purezza e di atossicità, vi sono anche altre sostanze addizionali, quali resine terpeniche, esteri di resine di colofonie idrogenate, emulsionanti e vari ausiliari tecnologici classificati da FDA come plasticizing materials (softeners) che hanno la funzione di plastificare gli elastomeri al fine di migliorare la masticabilità (foto 2).

Altri ingredienti possono essere aggiunti alla gomma base per modificarne le caratteristiche, quali monogliceridi, lecitina, oli vegetali, cariche minerali etc.: è la combinazione di tutti questi costituenti che conferisce alla gomma base e quindi al chewing gum le desiderate proprietà di masticabilità e plasticità senza incidere sul sapore e sul gusto che vengono introdotti nella formulazione successiva.

Questa miscela di ingredienti ha il difetto di non assorbire acqua che permetterebbe un più facile distacco da tutti i supporti per cui, una volta asciutta, presenta elevate caratteristiche di adesività su tutte le superfici.

Per evitare che la gomma aderisca al cavo orale durante la masticazione vengono aggiunte in formulazione cere polietileniche e/o microcristalline che fungono da agenti distaccanti, sostanze comunque lipofile che non prevengono l'adesione del prodotto secco alle superfici.
La letteratura brevettuale descrive varie soluzioni per ottenere un chewing gum che una volta masticato e impropriamente gettato risulti facilmente rimovibile.
Le soluzioni proposte sono generalmente basate sull'inclusione di un componente biodegradabile sia a livello formulativo che di sintesi che permetta una rapida digestione del chewing gum ad opera degli agenti atmosferici [1].
Un'altra soluzione prevede l'inserimento di catene laterali idrofile su un polimero lipofilo di tipo tradizionale [2].
Al momento sembra che nessuna di queste soluzioni sia stata messa in pratica industrialmente anche perché gli ingredienti con caratteristiche tossicologiche equivalenti a quelle in uso e che permetterebbero una migliore rimovibilità sono limitati dal punto di vista legislativo: le liste positive di polimeri e resine non sono recenti e sono difficilmente aggiornabili.
L'iter legislativo per poter inserire nelle liste nuovi polimeri è estremamente lungo e laborioso e prevede test specifici estremamente costosi oltre ad autorizzazioni delle varie Autorità competenti.

La ricerca Vinavil

La sintesi del nuovo polimero

Vinavil, utilizzando un copolimero viscoelastico parzialmente idrolizzato simile al vinil acetato-vinil laurato, estere vinilico dell'acido dodecanoico, che è incluso nella lista positiva del DM 151 del 1988, ha ottenuto l'effetto combinato di coniugare le caratteristiche ottimali della gomma base con la perdita di adesività in presenza di liquidi polari, (per esempio acqua, saliva, etc.) senza che però il prodotto possa essere comunque solubile e modifichi la masticazione.
Di fatto è stato sviluppato un terpolimero che contiene una parte elastomerica lipofila ed una parte idrofila con una proporzionalità fra le due regolabile a seconda della formulazione finale desiderata.
Il comonomero lipofilo è l'estere vinilico dell'acido decanoico che reagisce bene con l'acetato di vinile ed è completamente insolubile in acqua.
La selezione della parte idrofila è partita dalla considerazione che l'alcool polivinilico è inserito fra gli additivi alimentari [3], si scioglie in acqua e può essere facilmente ottenuto dal poliacetato di vinile prodotto da Vinavil per applicazione nella gomma base. In effetti l'alcool vinilico non esiste come monomero, ma il suo polimero viene ottenuto per idrolisi del polivinilacetato: quindi agendo direttamente sulla parte acetovinilica del copolimero vengono inseriti nella struttura i gruppi ossidrilici che conferiscono la necessaria idrofilia al sistema [4, 5].
La presenza di gruppi ossidrilici riferibili all'alcool vinilico presenta l'ulteriore vantaggio di aumentare le biodegradabilità della gomma da masticare che tende a frammentarsi lentamente in presenza di acqua al variare delle condizioni climatiche.

Il terpolimero viene prodotto in quattro stadi principali:
a) sintesi di un copolimero "capostipite" acetato di vinile/estere vinilico dell'acido decanoico;
b) purificazione di questo copolimero;
c) idrolisi parziale del copolimero ad ottenere un terpolimero nel quale il terzo componente sia di fatto l'alcool vinilico;
d) purificazione del terpolimero acetato di vinile/estere vinilico dell'acido dodecanoico/alcool vinilico fino ad ottenimento dei requisiti di purezza richiesti.

Il processo è stato messo a punto in scala di laboratorio in un reattore incamiciato da 3 litri dotato di pompe peristaltiche e bilance per le alimentazioni, agitatore, bagno termostatico, raccordo per distillazione tipo Claisen per estrazione del monomero finale e pompa da vuoto (foto 3).

Foto 2 - Resine

Foto 3 - Apparecchiature di laboratorio

Foto 4 - Particolare del reattore di laboratorio

La polimerizzazione è una poliaddizione radicalica che viene effettuata in un reattore agitato (foto 4) secondo modalità ampiamente descritte in letteratura [6] e decorre attraverso una fase di *inizio*, nella quale si ha la formazione dei radicali liberi primari, ottenuti per rottura di un legame covalente per azione della temperatura. Il radicale primario formatosi reagisce rapidamente con un monomero insaturo formando un radicale secondario più stabile, che costituisce il centro d'inizio della catena di polimerizzazione. Si ha poi una seconda fase di *propagazione*, nella quale il polimero aumenta progressivamente il suo peso molecolare aggregando nuove molecole di monomero alla prima molecola attivata. La propagazione procede rapidamente fino alla fase di *terminazione*, nella quale il processo di accrescimento del polimero si arresta per accoppiamento, formando una sola molecola polimerica inattiva, o per disproporzionamento, formando due molecole polimeriche non più attive con doppio legame terminale.

Le catene polimeriche possono cessare di crescere anche per aggiunta di un trasferitore di catena (solvente, monomero, polimero etc.), il quale trasferendo su di sé il centro attivo interrompe l'accrescimento della catena polimerica stessa.

Il trasferimento di catena permette di regolare il peso molecolare del polimero senza bloccare la polimerizzazione.

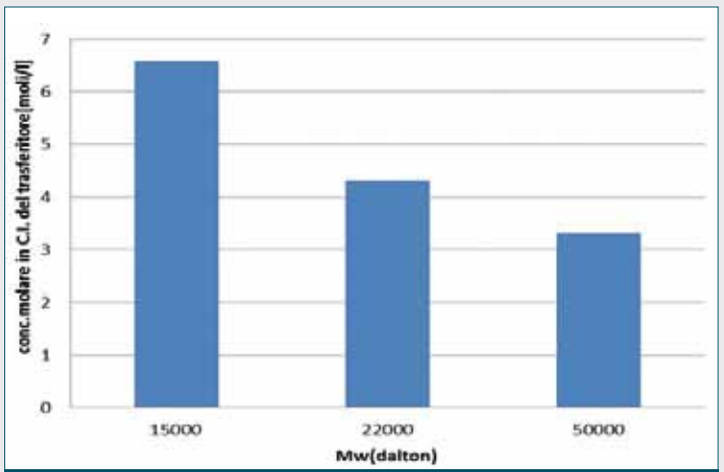


Fig. 1 - Andamento del Mw vs conc. molare del trasferitore

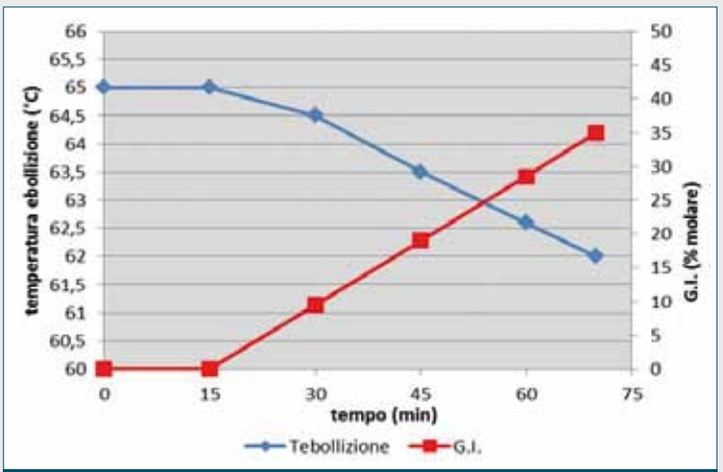


Fig. 3 - Andamento della T ebollizione del mezzo vs. G.I. molare

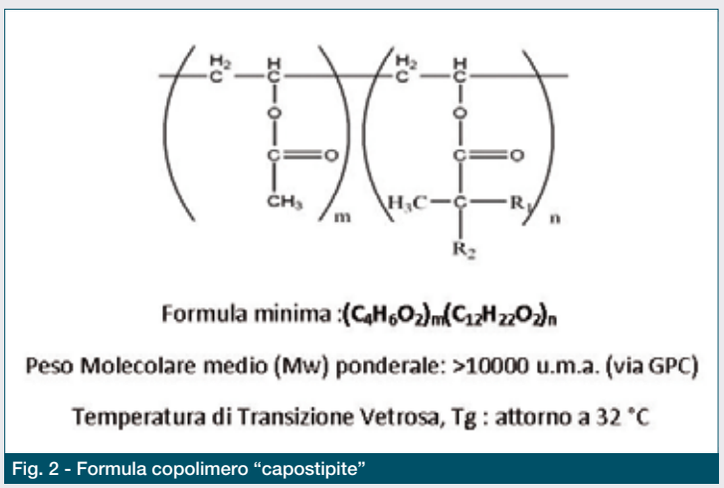


Fig. 2 - Formula copolimero "capostipite"

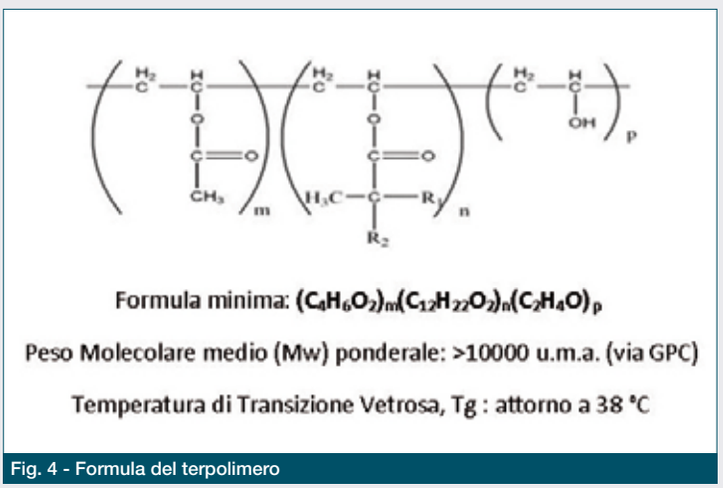


Fig. 4 - Formula del terpolimero

Foto 5 - Reattore industriale

Foto 6 - Terpolimero in massa

Foto 7 - Il Rotoform

Foto 8 - Particolare delle pastiglie

La sintesi del polimero "capostipite" viene eseguita in discontinuo in presenza di un iniziatore di tipo perossidico solubile nel monomero e di un trasferitore di catena, presente nella carica iniziale (C.I.), che serve a regolare il peso molecolare medio ponderale (Mw) del polimero (Fig. 1). Questo tipo di polimerizzazione, che avviene in presenza di un solvente (per esempio alcooli, quali etanolo, isopropanolo, butanolo etc.) in cui entrambi i monomeri sono solubili, evita i surriscaldamenti locali e consente un controllo ottimale della temperatura di reazione. Il polimero formatosi (Fig. 2) è in soluzione e viene recuperato per evaporazione del solvent. Il processo, che richiede l'eliminazione del solvente mediante lavaggi e distillazione sotto vuoto in corrente di vapore, è proprietario e consente di ottenere un polimero di purezza elevata.

Il copolimero "capostipite" puro così ottenuto viene disciolto in metanolo e parzialmente idrolizzato: una parte di gruppi acetato vengono trasformati in alcool vinilico mediante l'aggiunta di un catalizzatore acido/basico. La reazione avviene alla temperatura di ebollizione del mezzo: con la reazione di alcolisi si ha la formazione di acetato di metile ed il consumo di metanolo in quantitativi equimolari al grado di idrolisi raggiunto.

Il sistema metil-acetato/metanolo che si forma comporta una diminuzione del punto di ebollizione del mezzo in funzione dell'incremento molare dell'acetato di metile fino alla formazione dell'azeotropo di minimo.

La reazione viene interrotta quando l'abbassamento del punto di ebollizione del sistema corrisponde al grado di idrolisi desiderato (G.I.) (Fig. 3). Il prodotto viene recuperato per evaporazione del solvente e purificato fino a raggiungere un grado di purezza elevatissimo rispettando ampiamente tutte le normative di legge specifiche per questo utilizzo.

Il nuovo polimero (Fig. 4) presenta proprietà elasto-plastiche ed idrofile che sono regolabili a seconda delle diverse condizioni di processo e che consentono la formulazione di un chewing gum avente caratteristiche ottimali ed innovative. L'esperienza pluridecennale in questo tipo di operazione e la corrispondenza dei dati di laboratorio con quelli di impianto hanno consentito il trasferimento della sintesi su scala industriale mediante semplice "fattore moltiplicativo". In effetti il nuovo polimero è stato sviluppato mediante alcune produzioni sperimentali effettuate in un reattore da 6 m^3 (foto 5). Il polimero è stato prodotto in massa (foto 6) e in pastiglie mediante raffreddamento con apparecchiatura Rotoform (foto 7 e 8).

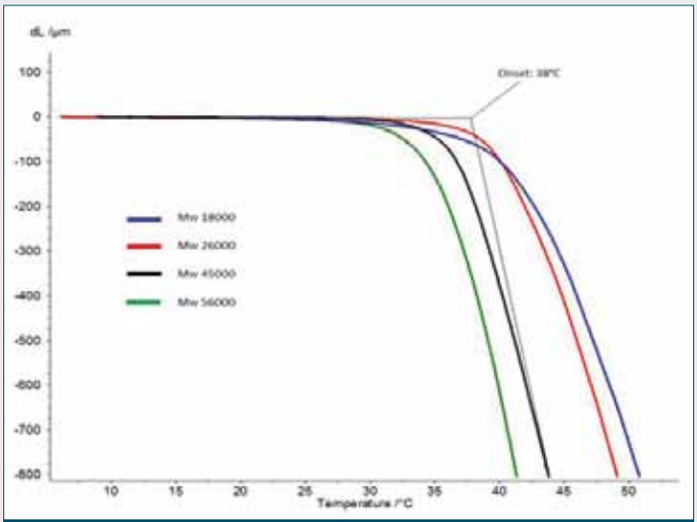


Fig. 5 - Valutazione della Tg sullo spettro della deformazione dinamica

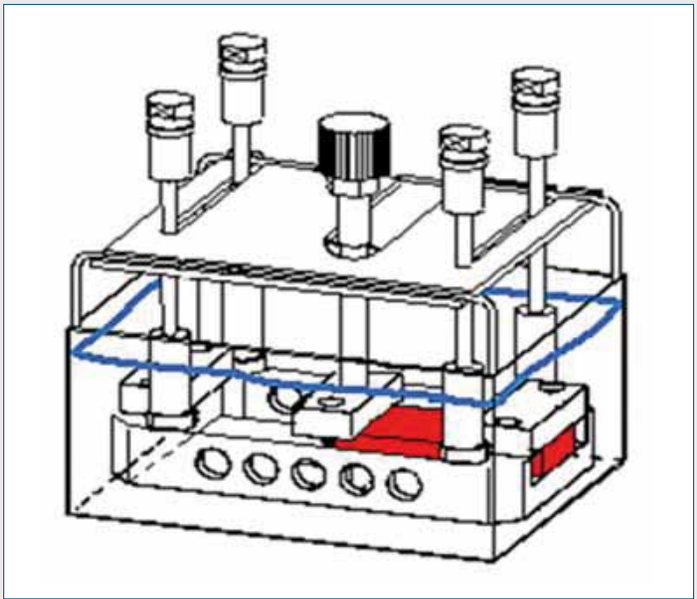


Fig. 6 - Schema della submersible clamp, il provino (in rosso) è immerso in acqua durante la prova

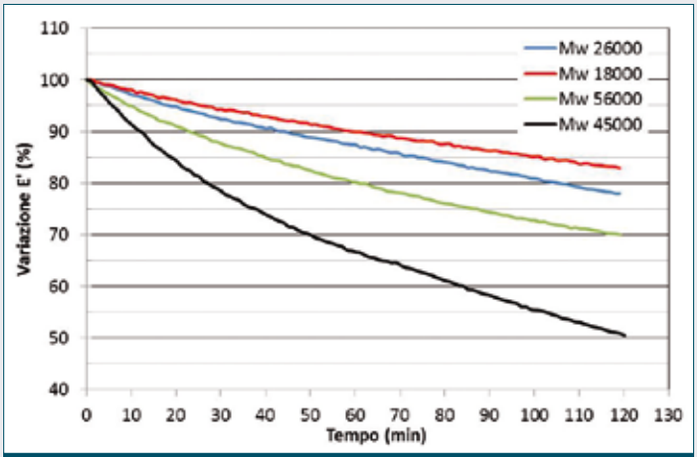


Fig. 7 - Spettro dei moduli elastici con i provini immersi in acqua

La caratterizzazione delle proprietà meccaniche

Analisi dinamico meccanica

Questi polimeri appartengono alla classe di materiali viscoelastici [7], termine che enfatizza la loro posizione intermedia tra solidi elastici e fluidi viscosi. Un polimero può presentare tutte le caratteristiche di un solido vetroso, di una gomma elastica o di un fluido viscoso a seconda della temperatura e del tempo di misura. A basse temperature o ad alte frequenze di misura, il polimero può presentare un carattere vetroso, con un elevato modulo di Young (10^9 Nm^{-2}). Ad alte temperature o basse frequenze, il polimero può invece presentare un carattere gommoso e riuscire a sopportare elevate estensioni senza deformazione permanente. In un intervallo di temperatura intermedio, chiamato comunemente range di transizione vetrosa, il polimero non si comporta né come gomma né come vetro, mostra un modulo intermedio e può dissipare una considerevole quantità di energia di deformazione.

L'analisi dinamico-meccanica [8] consente di misurare queste proprietà dei materiali polimerici, che possono essere riassunte in termini di rigidità e che dipendono sia dalle proprietà chimico-fisiche, che dalle dimensioni del provino in esame. La caratterizzazione dinamico meccanica prevede l'applicazione al campione di una sollecitazione isocrona (generalmente sinusoidale) con una data pulsazione 'ω', consentendo di misurare la deformazione in termini di modulo complesso E*(ω) definito dalla relazione:

$$\sigma(\omega)/\varepsilon(\omega) = E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega)$$

E'(ω) è la componente in fase con l'espressione precedente ed è chiamata Storage Modulus, mentre E''(ω) è chiamata Loss Modulus. La nomenclatura sottolinea il fatto che E'(ω) descrive la capacità del campione di dissipare energia, mentre E''(ω) di immagazzinarla.

Misura, preparazione campioni e risultati

La caratterizzazione del terpolimero è stata eseguita impiegando un analizzatore dinamico meccanico (DMA) della Netzsch, mod. 242C, nel laboratorio di reologia del Centro Ricerche Corporate Mapei di Milano. Tale analisi ha avuto il duplice scopo di misurare la Tg (in condizioni dinamiche) come descritto in letteratura [9] ed il rammollimento in acqua. Questo è stato possibile mettendo a punto due protocolli di misura:

1. il primo prevede di valutare la temperatura di transizione vetrosa in corrispondenza dell'onset calcolato sul profilo di deformazione (Fig. 5) subita dal provino (dL/µm), misurato imponendo una sollecitazione monoassiale isocrona, mentre la temperatura varia in un range da 15 °C a 50 °C secondo un gradiente di 0,5 °C/min;
2. il secondo prevede di valutare la variazione del modulo elastico (E') in un intervallo di 2 ore in acqua, in condizioni isoterme (T pari a 23 °C). Si misura la variazione di rigidità del provino imponendo una piccola sollecitazione (questa condizione di prova è detta 'quasi-statica' ed è necessaria perché serve a garantire il contatto tra il provino ed il 'probe'), mentre la deformazione è procurata dall'assorbimento d'acqua. Tale analisi viene effettuata con l'ausilio della *submersible clamp* (Fig. 6), in cui il campione in forma di barretta e poggiato su due supporti, viene sollecitato nella parte centrale per il tempo in cui è completamente immerso in acqua.

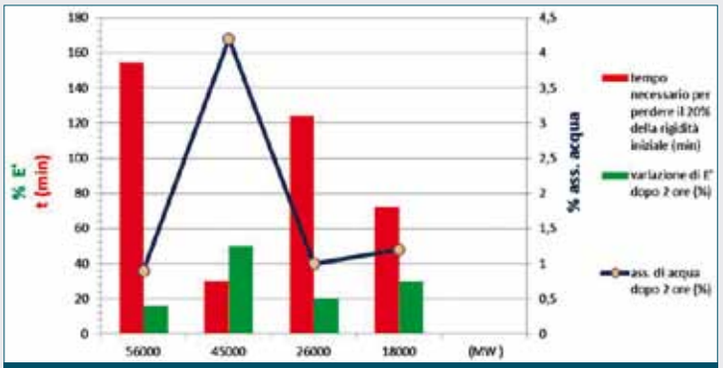


Fig. 8 - Rammollimento: confronto fra variazione di modulo elastico vs. test gravimetrici dopo immersione

Tab. 1 - Caratteristiche chimico fisiche e comportamentali dei diversi polimeri (in rosso il terpolimero)

Id. MW	Tg (°C)	Variazione di E' dopo 2 ore in acqua (%)	Tempo per perdere il 20% della rigidità iniziale (min)	Ass. di acqua dopo 2 ore (%)
56.000	36	16	154	0,9
45.000	38	50	30	4,2
26.000	41	20	124	1
18.000	42	30	72	1,2

Al fine di comprendere meglio le proprietà del terpolimero, le prove dinamico-meccaniche sono state eseguite anche su omopolimeri di poliacetato di vinile con differente peso molecolare, sintetizzati da Vinavil. Tutte le tipologie di polimero sono state ridotte in scaglie di ca. 1 cm, riscaldate in una stufa ventilata per 1 ora a 100 °C e di seguito raffreddate per un'ora in essiccatore.

Sono stati preparati provini di larghezza 11 mm, lunghezza 30 mm e spessore 2 mm e di seguito sottoposti ad analisi dinamico meccanica. La variazione in rigidità ΔE' valutata (Fig. 7), è stata associata anche a prove di laboratorio mirate a determinare l'assorbimento d'acqua Δp (dopo 2 ore a 23 °C) misurato come variazione in peso Δw che il campione ha subito venendo a contatto con l'acqua (Fig. 8).

Sulla base dei test eseguiti, risulta che il polimero sperimentale con peso molecolare intermedio e pari a 45.000 Dalton perde circa il 50% della sua rigidità iniziale ed assorbe il 4,2% di acqua contro una perdita del 20% ed un assorbimento di acqua di ca. 1% di un omopolimero, come si evince dalla Tab. 1.

Conclusioni

La ricerca di Vinavil ha sviluppato un nuovo terpolimero che trova applicazione nella gomma base per chewing gum consentendo vantaggi di formulazione, di prestazione e di rimovibilità del prodotto dalle superfici cui può venire a contatto a fine uso.

La caratterizzazione dinamico-meccanica mette in evidenza i vantaggi nei termini delle caratteristiche elasto-plastiche e di idrofilia che questi polimeri possono conferire alla gomma base e quindi al chewing gum.

In effetti l'utilizzo di questi polimeri contenenti alcool vinilico consente di ottimizzare le proprietà adesive ed elastiche della gomma base, permette di non utilizzare o ridurre sensibilmente il contenuto di alcuni ingredienti e di veicolare più facilmente gli aromi contenuti nel chewing gum prolungandone il gusto. Inoltre, grazie alla sua idrofilia, se utilizzato nella gomma base in quantità idonee, può ridurre l'impatto ambientale in quanto il chewing gum usato risulterebbe più rimovibile mediante lavaggio con acqua.

Il polimero è oggetto di brevetto in fase di estensione nei principali Paesi [10] e la sua introduzione a livello legislativo è disciplinata in Italia da specifico decreto ministeriale [11] che modifica il DM 151/88 riguardante gli ingredienti della gomma base. Il polimero, che è già stato prodotto industrialmente in via sperimentale, ha ricevuto da AIRI il Premio Oscar Masi 2011 relativamente al tema: "Innovazione di prodotto e di processo nella chimica". Lo sviluppo tecnologico deve ora proseguire soprattutto a carico dei produttori della gomma da masticare per adeguare le diverse formulazioni di chewing gum al nuovo polimero componente della gomma base. Vinavil è in grado di assecondare questo sviluppo adattando le caratterisiche chimico-fisiche ed idrofile del terpolimero alle esigenze di ciascuna formulazione.

Bibliografia

[1] Brevetto *US* 2008/0107770.
[2] Brevetto *WO* 2006/016179.
[3] Regolamento EU 1129/2011.
[4] Relazione Interna Dr. Paffumi, 16 maggio 2008.
[5] Relazione Interna Dr. Paffumi, 22 gennaio 2009.
[6] M. Guaita *et al.*, Fondamenti di scienza dei polimeri, Pacini Ed.,1998.
[7] S. Matsuoka, Relaxation Phenomena in Polymers, Hanser Publisher, 1992.
[8] K.P. Menard, Dynamic Mechanical Analysis, CRC Press, 1999.
[9] Assignment of the glass transition, ASTM (PCN): 04-012490-50.
[10] PCT n. *WO* 2010/149334 A1, priorità 25 giugno 2009.
[11] DM n. 31 del 17 febbraio 2012.

ABSTRACT

A New Polymer for Chewing Gum

Stuck chewing gum removal is difficult and expensive due to its high adhesive gum base polymers and resins. The literature is full of different solutions, none really put into practice. Vinavil has studied a special terpolymer with low adhesive impact containing elastomeric, hydrophilic and plastic components as vinyl acetate, vinyl alcohol and an elastic monomer which is manufactured partially hydrolyzing a parent copolymer. The mechanical properties have been investigated by dynamic mechanical analysis. The new polymer gives formulation advantages and can improve the chewing gum removability if used in suitable amounts.

Fig. 1 - Blocco di polipropilene atattico

Carlo Giavarini, Giovanni Zanchetta
SITEB, Associazione Italiana Bitume Asfalto Strade
giavarini2@interfree.it

UN'INDUSTRIA ITALIANA NEL MONDO: LE MEMBRANE BITUME-POLIMERO

Le membrane bitume-polimero sono un'invenzione tutta italiana nata utilizzando ii residuo (PP atattico) dei primi processi Natta-Montecatini. Oggi si impiegano prevalentemente polimeri poliolefinici di varia provenienza, anche di riciclo. L'industria delle membrane è all'avanguardia ed esporta in tutto il mondo. La vasta gamma di prodotti, in continua evoluzione, copre svariati usi e funzioni, dall'impermeabilizzazione e isolamento di tetti, fondazioni, viadotti a barriere contro gas e vapori, a varie applicazioni stradali.

Premessa storica

Le membrane plastomeriche bitume-polimero sono nate in Italia nella seconda metà degli anni 1960 e si sono diffuse rapidamente in Europa e negli altri Paesi; costituiscono quindi una gloria tutta italiana, accettata dall'edilizia di tutto il mondo.

Nel corso degli anni i produttori italiani si sono affermati all'estero, prima con il loro prodotto e poi con le macchine e le licenze di produzione. L'invenzione delle membrane, volgarmente dette guaine, ha permesso al bitume di mantenere il suo ruolo di impermeabilizzante preferito, dopo l'asfalto naturale, i cartoni bitumati, il bitume ossidato e le emulsioni.

I primi impianti di polipropilene (PP) isotattico (anche questa un'invenzione italiana), diffusi alla fine degli anni Cinquanta, producevano discrete quantità di un sottoprodotto ceroso, le cosiddette cere polipropileniche, costituito da polimero atattico a basso peso molecolare e non conforme alle specifiche commerciali.

L'idea geniale fu di utilizzare questo prodotto, che fra l'altro costituiva un grave problema di smaltimento, per migliorare le caratteristiche reologiche del bitume; in altre parole, per migliorare il suo punto di rammollimento e la flessibilità a freddo.

Il PP atattico è un solido gommoso e biancastro (Fig. 1) che presenta un comportamento elasto-plastico e fonde a circa 160 °C; tale temperatura di fusione è adatta alla miscelazione con il bitume, con cui si amalgama bene dopo trattamento a circa 180 °C. Basandosi su mescole bitume-cere PP, alcuni imprenditori ricavarono un nuovo sorprendente prodotto commerciale, creando anche le macchine per la sua produzione. Il costo finale di questo prodotto e le sue superiori caratteristiche, nonché la facilità di applicazione, lo resero fin dall'inizio competitivo con gli altri sistemi impermeabilizzanti. I tradizionali cartoni bitumati furono presto soppiantati.

Già da vari anni il PP atattico non è più reperibile a causa del perfezionamento dei processi di produzione del PP, che non hanno più scarti; esso è stato sostituito da materiali poliolefinici analoghi e migliorati, prodotti appositamente. Oggi vengono anche impiegati materiali plastici di riciclo, sapientemente selezionati e dosati, cosa che costituisce una prerogativa del tutto italiana Contrariamente a quanto fatto negli Stati Uniti, e anche in altri Paesi, non viene assolutamente usato bitume ossidato. Il tipo e la qualità del bitume (che rappresenta quasi il 50% del peso di una membrana) hanno molta importanza nella formulazione; questa si è continuamente evoluta e perfezionata nel corso degli anni.

Fig. 2 - Aziende produttrici di membrane

Fig. 3 - I silos dei polimeri in uno stabilimento per la fabbricazione delle membrane

I produttori di membrane

Le aziende produttrici di membrane bitume-polimero associate SITEB sono prevalentemente (ma non solo) localizzate nel nord-est dell'Italia (Fig. 2) e rappresentano circa il 90% dei produttori italiani. Alcune aziende hanno anche stabilimenti di produzione all'estero. In Italia, i dipendenti sono circa mille, con una produzione normalmente oltre i 200 milioni di m^2 di membrane, pari a circa 800 mila t/anno. Tale quantità rappresenta il 25% della produzione europea, con un fatturato che sfiora i 500 milioni di euro l'anno. Gli stabilimenti e le moderne attrezzature hanno spesso dimensioni ragguardevoli (Fig. 3).

Come è fatta e fabbricata una membrana bitume-polimero

Le membrane per impermeabilizzazione, prodotte in rotoli, sono costituite da una successione di strati (Fig. 4); tipicamente, dall'alto verso il basso:

- strato di finitura, antiadesivo (sabbietta, talco o film poliolefinico) o/e protettivo (scaglie di ardesia o basalto, lamina metallica);
- compound bitume-polimero fillerizzato;
- armatura (tessuto non-tessuto di poliestere, fibra di vetro);
- compound bitume-polimero fillerizzato;
- strato di finitura inferiore.

Il *compound*, ovvero la mescola bituminosa, rappresenta la parte impermeabile delle membrane; composizione e proprietà sono il risultato di una intensa attività di ricerca e controllo.

I polimeri utilizzati prevalentemente (80% della produzione) sono plastomeri di natura olefinica. Vengono prodotte anche membrane con elastomeri tipo SBS. La percentuale di polimero dipende dal tipo di applicazione (e di polimero).

L'armatura forma l'ossatura interna e contribuisce a migliorare le caratteristiche meccanico-strutturali del prodotto finito.

La finitura della faccia superiore determina le caratteristiche superficiali del prodotto finito ed è quindi diversa a seconda dell'utilizzo della membrana. La faccia inferiore che va a contatto con il piano di posa, può essere costituita da un film di polietilene, che viene fuso durante la posa, fungendo da collante. Le membrane autoadesive sono invece dotate di film siliconici asportabili.

La produzione delle membrane avviene con un processo continuo, tipicamente rappresentato in Fig. 5. Varianti allo schema consentono di produrre membrane per usi speciali e/o decorativi. Molto accurati sono i controlli, sia chimici e al microscopio per le mescole (onde verificare la dispersione del polimero nel bitume), sia di tipo fisico e meccanico sul prodotto finito. La corretta posa in opera è condizione indispensabile per la buona impermeabilizzazione, la cui durata efficace è comprovata per almeno 25-30 anni. Le aziende produttrici sono dotate di centri di adde-

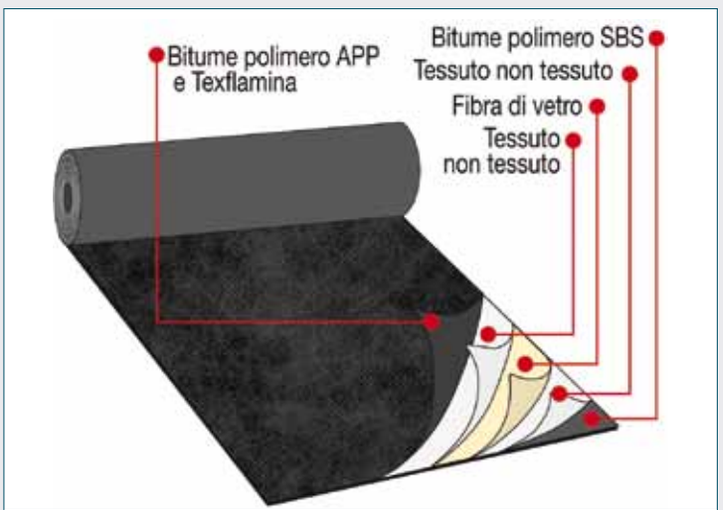


Fig. 4 - Strati costituenti una tipica membrana bitume-polimero

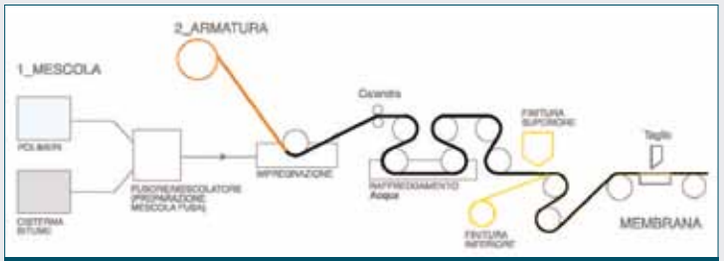


Fig. 5 - Schema semplificato del processo di produzione delle membrane

Tab. 1 - Principali settori di impiego delle membrane bitume-polimero

	Descrizione	Funzione
Coperture	Tetti piani e inclinati, lamiere grecate, tetti verdi, parcheggi	Protezione da agenti atmosferici
Opere idrauliche	Bacini, canali, dighe, piscine	Impermeabilizzazione e rinforzo meccanico
Ingegneria civile	Ponti, viadotti, impalcati viari-ferroviari, tunnel, gallerie	Protezione da agenti atmosferici, meccanici e chimici (es. sali antigelo)
Opere edili	Fondazioni e locali interrati	Protezione da umidità, antiradice
Applicazioni stradali	Diaframmi stradali tra strati di conglomerato, *rubblizing*	Ripristino strati ammalorati, ripartizione carichi, isolamento

stramento per gli applicatori esterni, spesso degni di istituti universitari.
Le membrane possono essere fissate al piano di posa in vario modo:
- per semplice srotolamento se la membrana è autoadesiva;
- per riscaldamento mediante aria calda o fiamma;
- a freddo mediante appositi collanti;
- meno frequentemente mediante sistemi meccanici (chiodature speciali).

Campi di applicazione

Per tradizione, le membrane bituminose sono destinate soprattutto al rivestimento di coperture piane, a falde con ogni inclinazione o di forma complessa, ma molte varianti sono realizzate anche per l'impiego su murature contro terra, per gallerie, su ponti o viadotti e nei rivestimenti a tenuta di bacini, condotte o depuratori nelle condizioni più diverse; vengono sfruttate appieno le doti di versatilità, di flessibilità e di aderenza a ogni genere di supporto.
La Tab. 1 schematizza i principali campi di impiego delle membrane bitume-polimero. L'impermeabilizzazione del sistema tetto assorbe ancora la maggior quantità (oltre 80%), ma stanno prendendo piede sempre più anche altre applicazioni. Molto importanti gli usi per le grandi opere dell'ingegneria idraulica (dighe, bacini e canali) e civile (impalcati, ponti e viadotti).
Si sta diffondendo anche l'impiego nelle pavimentazioni stradali per isolare e collegare i vari strati di conglomerato (Fig. 6), ripartendo meglio i carichi e fermando la propagazione delle fessure (cracking). Ciò è particolarmente importante per il ripristino degli strati ammalorati. Molto spesso le vecchie pavimentazioni cementizie vengono ricoperte con uno strato di conglomerato bituminoso, anziché smantellarle; il processo, noto con il nome di rubblizing, è soprattutto applicato in America, ma anche in Francia e Germania. In questo caso, viene spesso interposta una membrana e/o geo-griglia onde evitare la risalita delle fessure (formatisi o esistenti come giunti originari di dilatazione).
Le membrane vengono anche impiegate come efficaci barriere al vapori e al gas radon, o come strati funzionali impermeabili in sistemi termo-acustici. Le varietà per "il sistema tetto" sono molte, con funzioni diverse e diverso aspetto; la creazione di membrane non più nere, ma di diversi colori (o decorate) è ormai pratica consolidata, così come le rifiniture ad alto potere riflettente, che favoriscono il raffrescamento passivo degli edifici aumentando il comfort e facilitando il risparmio energetico (Fig. 7). La creazione di "tetti verdi" (vegetali) è possibile grazie alla perfetta impermeabilizzazione e all'isolamento creati dallo strato di membrane su cui poggia il terreno e la vegetazione.

Evoluzione e innovazione

Il comparto delle membrane bitume-polimero è stato protagonista, nell'ultimo decennio, di una vivace e ininterrotta evoluzione in materia di tecnologie produttive. Gli investimenti delle aziende si sono indirizzati verso una sempre maggiore flessibilità degli impianti produttivi e verso una diversificazione dei prodotti che consentisse di ampliare i campi di utilizzo delle membrane, impiegate non più solo per coperture impermeabilizzanti ma anche, come detto, come efficaci barriere al vapore e ai gas, per strati funzionali impermeabili in sistemi prefabbricati termo-acustici o come componenti dei manti stradali. Tale evoluzione ha portato anche alla realizzazione di membrane ad alto potere riflettente e diversamente colorate o decorate.
Si è inoltre puntato a sviluppare prodotti che rendano la posa in opera sempre più facile e sicura: membrane più leggere, con ridotta massa areica, che assicurino sia una migliore movimentazione in cantiere, sia un'applicazione meno gravosa, sia un'elevata capacità adesiva su differenti supporti. L'aspetto adesione e posa in opera è stato particolarmente curato per eliminare il più possibile emissioni di qualsiasi tipo.
Molto curata ed estesa è diventata, in tutti gli stabilimenti, la sezione che si occupa della formazione degli applicatori, organizzata per la didattica e per prove dimostrative.
In alcuni casi le membrane vengono considerate in senso *dinamico* e cioè capaci di formarsi *in situ*, a partire da componenti fluidi, per trattamenti di ripristino di pavimentazioni di vario tipo.

Fig. 6 - Asfaltatura dopo la posa della membrana come diaframma

Fig. 7 - Tetto bianco riflettente realizzato con membrana bitume-polimero

Nonostante le difficoltà del momento, dovute alla generale e pesante crisi dell'edilizia, il comparto continua nell'attività di ricerca e sviluppo di nuove soluzioni, al fine di migliorare prestazioni, durata e varietà dei prodotti, cercando di incrementare sempre più la già importante presenza nei mercati esteri. A tal fine è necessario restare competitivi, oltre che a livello qualitativo, anche, e soprattutto, a livello economico.

Il continuo aumento del costo della componente bitume va compensato con nuove idee per diminuirne l'incidenza; anche la componente polimerica deve essere oggetto di continui studi e ricerche per adeguarla (in termini qualitativi e di costo) al sistema bitume-polimero.

Sostenibilità

Il settore produttivo delle membrane bitume polimero, come tutto il comparto edilizio, è impegnato anche nella riduzione dell'impatto delle costruzioni sull'ambiente, nella riduzione dei gas serra e nella limitazione del consumo delle materie prime non rinnovabili. La ricerca delle migliori tecnologie per il recupero degli scarti di produzione e il riciclaggio dei vecchi manti impermeabili, diverse dal recupero energetico nei termovalorizzatori, si è conclusa positivamente individuando due principali sbocchi: la reintroduzione nello stesso ciclo produttivo e l'impiego come legante negli asfalti stradali.

La tendenza del mercato estero, cui fa seguito più lentamente quella del mercato nazionale, si sta spostando sulla richiesta di membrane con prestazioni superiori ma più sottili, che consentano di limitare il consumo di risorse non rinnovabili. Sono stati sviluppati nuovi materiali che hanno consentito di fabbricare nuovi prodotti, come ad esempio le membrane autoadesive che si posano a freddo, evitando sia l'emissione di gas serra sia il consumo energetico, con positive ricadute sulla riduzione del rischio di incendio e dei rischi professionali degli operatori.

Il mercato

Come detto, la principale destinazione d'uso delle membrane bituminose rimane comunque nell'impermeabilizzazione del sistema tetto. L'ultimo triennio è stato caratterizzato da un difficile contesto economico-finanziario globale nel quale si sono ulteriormente aggravati i problemi relativi alla generale crisi di liquidità che interessa il settore delle costruzioni, sia nel comparto residenziale sia in quello industriale. A peggiorare questo contesto operativo, si è assistito nuovamente ad un aumento del costo delle materie prime di origine petrolifera, in particolare del bitume.

Il settore ha subìto una costante e continua contrazione delle quantità vendute in Italia, solo in parte compensate dall'incremento delle vendite all'estero, che fortunatamente continuano a mantenere un trend positivo. Nel 2005 la produzione era di 260 milioni di m^2. La produzione totale del 2012 è stata di 180 milioni di m^2, con un calo del 12% rispetto al 2011. Ad una diminuzione drammatica del mercato nazionale del 25% sul 2011 ha fatto riscontro un aumento del +20% (sul 2010) sul mercato estero.

Nel periodo pre-crisi le vendite di membrane bituminose erano concentrate per il 70% in Italia ed il 30% all'estero. Oggi, per l'effetto combinato della minor quantità venduta a livello nazionale e la crescente quota destinata ai mercati esteri, le vendite in Italia rappresentano mediamente circa il 60% della produzione totale; singole aziende riescono comunque ad avere quote-estero molto più elevate. I principali Paesi di esportazione (a parte le produzioni delocalizzate) sono stati Regno Unito, Paesi Bassi, Francia, Belgio, Germania, Sud Africa, Israele e Cuba, che hanno rappresentato circa la metà dell'esportazione totale. La presenza nei mercati esteri diventa sempre più importante e quindi tutte le aziende si sono organizzate per consolidare la propria presenza attraverso joint-venture, contratti di sub-fornitura, o addirittura delocalizzando la produzione all'estero per una più efficace penetrazione commerciale nei mercati ritenuti più importanti.

Relativamente agli acquisti di bitume, la quantità complessiva del 2012 ha di poco superato le 350 mila t, contro le circa 500 mila t del 2005.

Burocrazia, pesanti normative nazionali legate ad ambiente e a sicurezza, oltre ai continui incrementi dei costi energetici, non aiutano certo il settore, che si confronta a livello europeo e mondiale con Paesi che hanno sicuramente meno vincoli normativi e burocratici e minori costi energetici. Nel difficile contesto economico generale, l'obiettivo delle aziende resta comunque quello di continuare a investire in ricerca e sviluppo di prodotti innovativi, elevando il contenuto tecnologico con l'emissione di certificazioni internazionali di prodotto.

ABSTRACT

Waterproofing Bituminous Membranes: an Italian Excellence

The bitumen-polymer membranes have been invented in Italy in the 1960s by using the waste atactic polypropylene from the first Natta-Montecatini processes. Still today polyolefinic polymers are mostly used and come from many sources, including recycled plastics. The wide range of products cover many uses, from waterproofing of roofs, viaducts and dams to road applications; from vapour and gas barriers to soundproofing. To keep the international leadership, the industry spends a lot of energy and money in research and innovation.

Ferruccio Trifirò

IL TRENO DI SINTESI DEI FERTILIZZANTI AZOTATI: LE REAZIONI PIÙ IMPORTANTI PER L'UMANITÀ

Le reazioni che portano alla formazione di fertilizzanti azotati sono considerate le più importanti per l'umanità per i prossimi anni. Queste reazioni, nonostante abbiano più di cento anni, sono soggette ad innovazioni continue sotto la spinta delle grandi dimensioni degli impianti, praticamente i più grandi nell'industria chimica, delle recenti legislazioni ambientali e dall'esigenza di una lunga vita dei catalizzatori per evitare fermate, che costituirebbero una forte penalizzazione economica.

L'aumento previsto della popolazione mondiale nei prossimi anni, il maggiore consumo di carne e l'utilizzo del terreno per produrre carburanti rinnovabili fanno diventare le reazioni coinvolte nella produzione di fertilizzanti azotati le reazioni più importanti dell'umanità. La produzione di fertilizzanti azotati parte nella maggioranza dei casi dalla trasformazione del gas naturale a gas di sintesi, dalla successiva trasformazione a idrogeno per arrivare alla sintesi dell'ammoniaca e alla sua ossidazione successiva ad acido nitrico. I fertilizzanti azotati sono a base di ammoniaca, che può essere usata direttamente o trasformata in granuli di urea, o in soluzioni di urea con ammonio nitrato o con ammonio solfato, o in ammonio nitrato, o in fosfati ammoniacali [1-3]. Attualmente il 66% della produzione di gas di sintesi va in ammoniaca, di questa l'80% viene trasformato in fertilizzanti, così come l'80% della produzione di acido nitrico. Il prossimo settembre ricorreranno i cento anni della messa in marcia del primo impianto di sintesi di ammoniaca in Germania e quindi dell'inizio del treno di produzione dei fertilizzanti azotati. Nonostante l'anzianità dei processi coinvolti, numerose innovazioni sono avvenute proprio in questi ultimi vent'anni. Le forze trainanti dell'innovazione sono state le elevate dimensioni degli impianti, la necessità di rispettare le nuove legislazioni ambientali sempre più stringenti e l'esigenza di aumentare la sicurezza degli impianti. L'elevata capacità degli impianti, che va da 1.000 a 5.000 t/d, spinge ad abbassare fortemente i consumi energetici e le emissioni inquinanti, a ridurre i tempi di fermata degli impianti durante le manutenzioni ed ad allungare la vita dei catalizzatori e quella degli impianti stessi (la perdita di solo qualche giorno di produzione corrisponde ad una forte riduzione dei guadagni) e a realizzare *revamping* degli impianti esistenti per aumentarne la capacità a basso costo, senza consistenti modifiche. Le reazioni coinvolte, nel treno di sintesi più utilizzato nell'ottenimento di ammoniaca da gas naturale, sono molteplici e sono le seguenti: desolforazione, prereforming, reforming primario, reforming secondario, water gas shift ad alta temperatura e a bassa temperatura, absorbimento di CO_2, metanazione, sintesi di ammoniaca e recupero di idrogeno dallo spurgo nella linea del riciclo di quest'ultimo impianto [4].

Gli stadi più coinvolti nell'innovazione, dei quali si parlerà in questa nota, sono il reforming primario, la water gas shift, la sintesi di ammoniaca e l'ossidazione di ammoniaca ad acido nitrico. Molte delle innovazioni sfuggono alla letteratura scientifica ed alla ricerca accademica perché sono mosse da problemi che è possibile evidenziare solo in ambito industriale e per questo le informazioni più rilevanti si trovano nei siti web delle aziende, nelle loro brochure o sono presentate in congressi specifici, come quello del recente "Nitrogen & Syngas 2013", dal quale sono stati presi i dati riportati in questa nota [5-7], che sono frequentati praticamente solo da ricercatori industriali.

Reforming primario

Il reforming primario è rappresentato dalla reazione

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

ed è l'impianto più grande e quello che incide maggiormente nei costi del treno di sintesi di idrogeno. I problemi di questa reazione sono la disattivazione del catalizzatore causata dalla formazione di carbone dovuta alla presenza di un difetto di vapore lungo il reattore, di una più elevata temperatura, dalla presenza di idrocarburi pesanti e dall'avvelenamento da parte dello zolfo. Quindi, l'obiettivo della ricerca in questi ultimi anni è stato cercare di aumentare la vita del catalizzatore, ma anche aumentare la resistenza alla corrosione dei tubi del reattore. Il reforming primario viene condotto fra 450-900 °C, fra 20-40 bar ed il catalizzatore ottimale a forma di "quadrulobe" è a base di nichel supportato su diversi supporti (allumina o calcio alluminato o magnesio alluminato), drogato da potassio per facilitare l'eliminazione del carbonio per sua gassificazione [8].

Water gas shift ad alta temperatura

Questa reazione (HTWGS), rappresentata dalla reazione

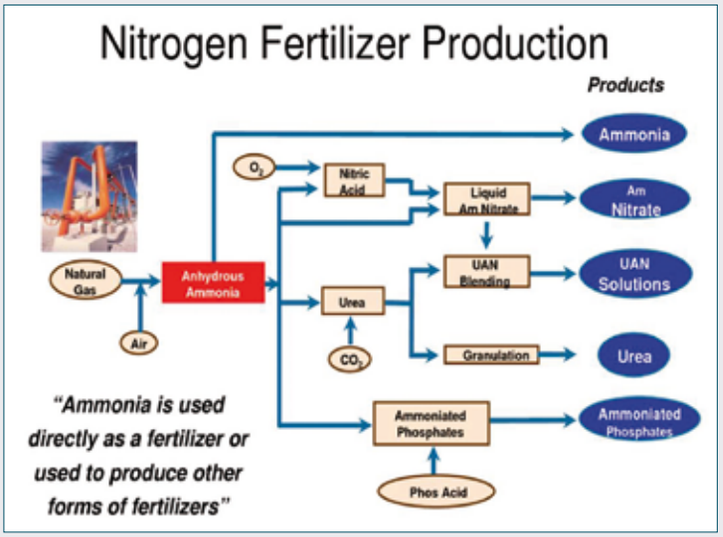
$$CO_2 + 2H_2O \rightarrow CO + H_2$$

è stata scoperta nel 1888 da Mond e Lange e il processo viene condotto in due stadi ad alta ed a bassa temperatura per motivi termodinamici, dato che la reazione è favorita a bassa temperatura. In particolare la water gas shift ad alta temperatura (HTWGS) ha l'obiettivo di abbassare la concentrazione di CO dal 10-15% al 3-4% ad una temperatura di 310-450 °C.

Il catalizzatore tradizionale è a base di Fe_3O_4 drogato da Cr_2O_3 che ne stabilizza l'area superficiale. Gli unici problemi di questa reazione sono state le elevate perdite di carico nel reattore, risolte utilizzando pellet di catalizzatore di dimensione di 9 e 5 mm, e la possibilità che si formino paraffine come sottoprodotti minimizzate con la presenza del 2% di CuO come drogante [9].

Water gas shift a bassa temperatura

Questa reazione (LTWGS) è stata fino a pochi anni fa una delle reazioni più problematiche nel treno delle reazioni di produzioni di fertilizzanti azotati per la bassa vita del catalizzatore e per le recenti leggi ambientali che imponevano la forte riduzione delle emissioni di sostanze organiche volatili sottoprodotte della reazione principale (metanolo ed ammoniaca). L'obiettivo della reazione LTWGS è di ridurre la quantità di CO da 3-4% a 0,2-0,4%; la reazione è favorita a bassa temperatura ed alta concentrazione di vapore e per questo si opera fra 190-220 °C. Ridurre le quantità di CO all'uscita è necessario per diminuire la quantità di idrogeno utilizzata nella successiva reazione di metanazione e la quantità di spurgo di metano nel riciclo del gas nel reattore di sintesi di ammoniaca, quindi la reazione ha una grossa ricaduta economica sul



treno di reazioni. I sottoprodotti della reazione sono il metanolo e l'ammoniaca, che forma con il metanolo metilammina che vanno all'aria dopo l'abbattimento di CO_2.

L'azienda Johnson Matthey ha messo a punto il catalizzatore Katalco 83-3x a base di CuO e ZnO supportato su allumina e promosso con metalli alcalini come Cs o K che diminuiscono la sintesi di metanolo del 80%. Il catalizzatore ha una composizione di 32-33% CuO, 34-53% ZnO, 15-33% Al_2O_3.

La presenza di metalli alcalini aumenta anche la vita del catalizzatore da 3 a 7 anni perché questi bloccano le impurezze di S e Cl, che altrimenti reagirebbero con il rame il componente attivo del catalizzatore [10].

Sintesi di ammoniaca

I catalizzatori utilizzati per la sintesi di ammoniaca sono il ferro, ottenuto dalla magnetite o dalla wustite ed il rutenio. Il catalizzatore più utilizzato si ottiene per riduzione delle magnetite Fe_3O_4 (con struttura spinello) drogata con diversi elementi, come K, Al e Ca.

È stata proposta dall'azienda svizzera Clariant come materiale di partenza la wustite che è $Fe_{1-x}O$ (con x da 00,3 a 0,15) che riduce a ferro la specie attiva usando gli stessi promotori della magnetite. I vantaggi della wustite sono la più veloce riduzione, il ferro formato ha una maggiore area superficiale (migliore struttura porosa), una più elevata resistenza termica ed una più elevata attività. Invece, secondo l'inglese Johnson Matthey il catalizzatore preparato dalla wustite perde la sua attività velocemente [11].

Sintesi di acido nitrico

La sintesi di acido nitrico consiste nei seguenti tre stadi:

1) ossidazione catalitica ad alta temperatura
   $2NH_3 + 5/2O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O$
2) ossidazione a bassa temperatura di NO
   $NO + 1/2\ O_2 \rightarrow NO_2$
3) absorbimento di NO_2
   $3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$

Le unicità della produzione di acido nitrico nel campo della chimica industriale sono le seguenti: 1) è stato il primo processo catalitico eterogeneo; 2) è il processo che opera con il più basso tempo di contatto (10^{-3}-10^{-4} s); 3) è tra i pochi processi chimici che operano ad alta temperatura (>800 °C); 4) è l'attività umana che emette le maggiori quantità di N_2O (non sono ancora normate) ed emetteva nel passato elevate quantità di NOx che sono state già ridotte.

I fattori che hanno determinato le maggiori innovazioni in questi ultimi anni sono state la necessità di abbassare il costo del catalizzatore, che si perdeva a causa della sua volatilizzazione e che contribuisce per un terzo al prezzo dell'acido nitrico, gli aspetti ambientali (emissioni di N_2O gas ad effetto serra, NOx gas responsabili di piogge acide e di formazione di O_3) e le elevate dimensioni degli impianti.

Le elevate dimensioni degli impianti, che sono aumentate da 150 a 1500 t/d, hanno reso i due problemi precedenti molto penalizzanti.

Gli impianti attuali si differenziano fra loro per le condizioni operative utilizzate, ossia le pressioni del reattore e dell'assorbitore (da 1-13 bar), il tempo di contatto (10^{-3}-10^{-4} s) e la temperatura (1.073-1.223 K) del reattore catalitico.

La conversione dell'ammoniaca è sempre del 100%, mentre la selettività in NO va dal 92 al 98%, con formazione di N_2O e N_2 come sottoprodotti.

Nel 1838 C. Kuhlmann scoprì l'ossidazione di NH_3 a NO con spugna di Pt a 300 °C, che a quel tempo non era ancora chiamato catalizzatore; successivamente questi studi furono ripresi ed ottimizzati da Ostwald (premio Nobel per la Chimica nel 1909), che migliorò il processo nel 1902, data del deposito del primo brevetto, dove venne rivendicata l'ossidazione dell'ammoniaca con eccesso di aria e con fili di Pt ad alta temperatura (800 °C), come catalizzatore. Ostwald insieme a Uhde (il creatore dell'attuale società Uhde) realizzò il primo pilota nel 1906, mentre l'utilizzo di reti di Pt è stato menzionato in un brevetto di Kaiser nel 1909.

Il catalizzatore attuale a base di Pt-Rh (da 2-25% di Rh) è stato introdotto nel 1928 dalla Dupont per aumentare la stabilità del Pt, operare a più alta temperatura ed aumentare anche l'efficienza.

Nel 1960 è stato inserito a valle del reattore il Pd per bloccare il Pt e il Rh volatilizzati dal reattore.

Dal 1970 si è cominciato ad abbattere le emissioni di NOx a valle della produzione di acido nitrico, migliorando l'efficienza dell'assorbimento ed introducendo catalizzatori di riduzione di NOx presente nel gas di scarico ($2NO + 2NH_3 + 1/2O_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$) e questo è praticamente il solo aspetto che non coinvolge il catalizzatore nella storia dell'acido nitrico.

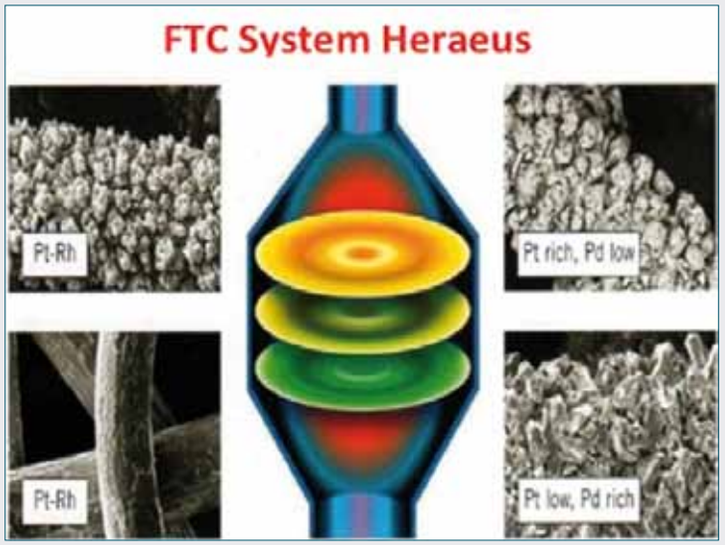
Dal 1993 sono stati introdotti tessuti di fili di Pt da parte dell'Heraeus, non più reti come era in precedenza. L'utilizzo di tessuti di fili di platino rispetto alle reti presenta i seguenti diversi vantaggi: diminuzione della quantità di Pt e Rh utilizzate, una più elevata resistenza, minori perdite di carico, maggiore area superficiale, minore ossidabilità del Rh e quindi minore sublimazione, più elevate conversione e selettività ed una maggiore lunga vita. È quindi possibile evidenziare che la storia dello sviluppo del processo fin dall'inizio è incentrata praticamente sulle modifiche delle proprietà fisiche del platino, il catalizzatore utilizzato ancora ai nostri giorni.

L'abbattimento di N2O (gas serra 310 volte più potente della CO_2) è stato realizzato dalle diverse aziende con tre metodi alternativi:

1) primario, ossia modificando il catalizzatore di ossidazione dell'ammoniaca, diminuendone la formazione;
2) secondario, introducendo un catalizzatore di decomposizione selettivo di N_2O subito dopo il primo catalizzatore ad alta temperatura;
3) terziario, introducendo un catalizzatore di riduzione di N_2O sul gas di scarico a valle della produzione di acido nitrico.

Le più recenti innovazioni delle aziende, di seguito riportate, sono state la diminuzione delle quantità di Pt utilizzate e la riduzione delle emissioni di N_2O.

Heraeus, azienda tedesca con sede ad Hanau, produce catalizzatori per ossidazione dell'ammoniaca dal 1916 e ha introdotto in questi ultimi anni innovazioni nella zona di reazione e nell'abbattimento di N_2O. Heraeus [13] ha messo a punto il nuovo sistema catalitico FTC



(Functional Total Control) che utilizza il 40% in meno di Pt, riduce del 35% i costi di produzione dell'acido nitrico ed è costituito da tre strati diversi di catalizzatore. Nel primo strato, costituito da Pt/Rh, viene convertita la maggiore parte dell'ammoniaca; nel secondo, che contiene Pt e piccole quantità di Pd, viene ancora spinta la conversione dell'ammoniaca e vengono bloccati il Pt ed l'Rh che evaporano dalla prima zona; nel terzo strato, costituito da Pd e piccole quantità di Pt, vengono eliminate le ultime tracce dell'ammoniaca, viene adsorbito il Pt e l'Rh sublimato dalle prime zone (il terzo stadio può essere anche a base di Pd-Ni).

Con il catalizzatore FTC si ha un'emissione di N_2O di 1.500-2.100 ppm, invece con il sistema FTC plus, messo a punto recentemente con leghe di metalli preziosi diverse si è raggiunta un'emissione di N_2O di 700-1.600 ppm (riduzione del 30%) e con il sistema FTC HR, ancora più recente, si sono ridotte le emissioni a 400-700 ppm. Nei sistemi FTC plus e FTC HR sono realizzate due riduzioni primarie delle emissioni di N_2O, diminuendone la formazione nel reattore.

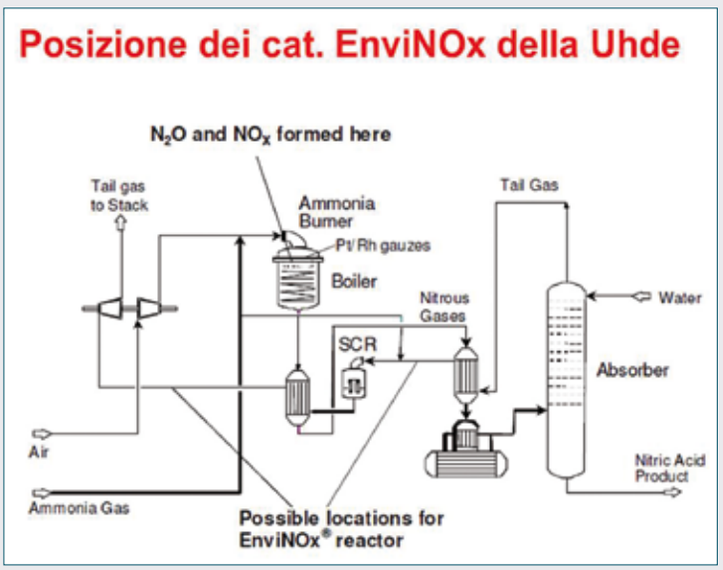
Heraeus ha messo a punto anche dei catalizzatori secondari, introdotti subito sotto le reti di platino, a base di anelli raschig con supporto di α-alluminio ossido e di leghe di metalli preziosi (Pt, Rh, Pd) o Fe_2O_3.

Con l'introduzione del catalizzatore secondario, le emissioni di N_2O possono essere ridotte a 30-60 ppm, ossia del 90%.

Anche Johnson Matthey ha messo a punto sistemi di abbattimento secondario di N_2O [14].

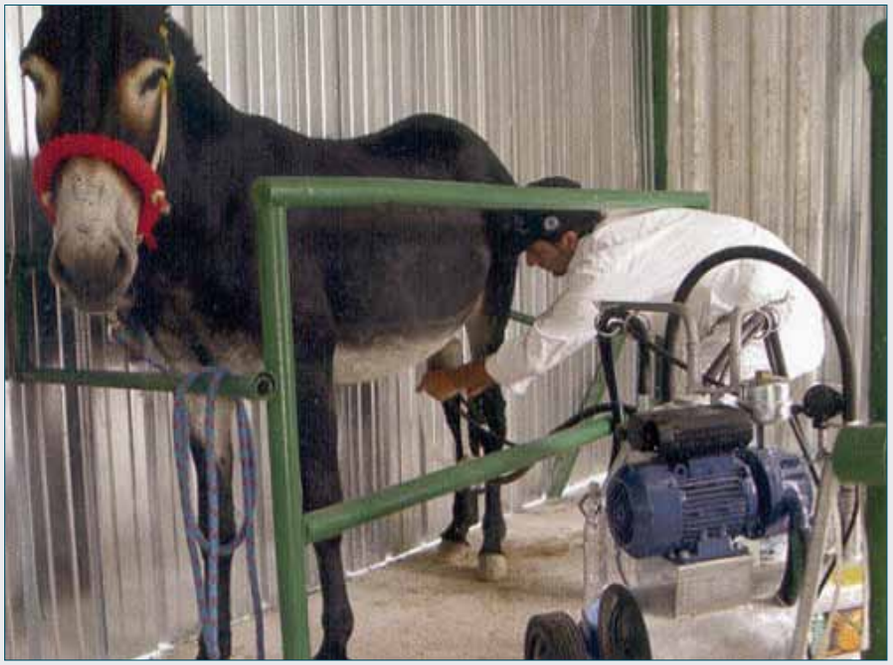
La tedesca Uhde, con sede a Dortmund, è stata la prima al mondo a realizzare impianti di HNO_3, ha messo a punto dei catalizzatori di abbattimento terziario contemporaneo di N_2O ed NOx, nei gas all'uscita della colonna di absorbimento che produce HNO_3 [15]. Nel primo strato catalitico è inserito un catalizzatore a base di Fe zeolite che a 425-500 °C decompone N_2O ($N_2O \rightarrow N_2 + 1/2O_2$) con efficienza del 98%. La presenza di NOx è importante perché facilita la decomposizione del N_2O. Nel secondo stadio è presente un catalizzatore a base di TiO_2-V_2O_5, che riduce NOx ad azoto ($2NO + 2NH_3 + 1/2O_2 \rightarrow 2N_2 + 3H_2O$).

La seconda soluzione è efficace quando la temperatura è più bassa, fra 325-450 °C: viene prima ridotto NO, sempre con catalizzatore a base di TiO_2-V_2O_5, e dopo viene ridotto N_2O come CH_4, sempre con catalizzatori a base di ferro zeoliti. In questo caso per ridurre N_2O a bassa temperatura è necessario eliminare prima NOx.



Bibliografia

[1] F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2009, **91**(10), 104.
[2] L. Forni, *Chimica e Industria*, 2009, **91**(8), 108.
[3] U. Zardi, F. Zardi, *Chimica e Industria*, 2009, **91**(8), 113.
[4] F. Trifirò, *Chimica e Industria*, 2008, **90**(8), 104.
[5] S. Singh, A. Nahar (from KBR), preprints Nitrogen+Syngas 2013, 91.
[6] M. Anderson, S. Osbourne (from Clariant), preprints Nitrogen+Syngas 2013, 199.
[7] L. Redaelli (from Casale), preprint Nitrogen+Syngas 2013, 71.
[8] N.U. Andersen *et al.* (from Topsoe), preprints Nitrogen+Syngas 2013, 41.
[9] N. Zecevic *et al.* (from Petrokemiya e Johnson Matthey), preprints Nitrogen+Syngas 2013, 247.
[10] M.A. Ahmed (from MPCO), Nitrogen+Syngas 2013, 213.
[11] www.catalysts.clariant.com/bu/Catalysis/internet.nsf/023cfbb98594ad5bc12564e400555162/17afd1e08b1a0b93c1257ad0002d2c05?OpenDocument
[12] www.heraeus-catalysts.com/media/webmedia_local/downloads/Heraeus_NitroTechnologies_brochure.pdf
[13] T. Keller (from Heraeus), Nitrogen+Syngas 2013, 131.
[14] W. Buennagel (from Johnson Matthey), preprints Nitrogen+Syngas 2013, 125.
[15] K. Ruthard (from Uhde), preprints Nitrogen+Syngas 2013, 297.



Vincenzo Cunsolo, Salvatore Foti,
Vera Muccilli, Rosaria Saletti
Dipartimento di Scienze Chimiche
Università di Catania
sfoti@unict.it

PROTEOMICA DEL LATTE EQUINO

Un'indagine sistematica del latte di asina, condotta mediante spettrometria di massa ESI e MALDI combinata con tecniche di separazione HPLC ed elettroforetiche, ha permesso di estendere la caratterizzazione del contenuto proteico di questo latte, di particolare interesse quale sostituto del latte vaccino nella dieta degli individui allergici.

Gli equini non sono tradizionalmente considerati produttori di latte per l'alimentazione umana. Tuttavia è noto fin dall'antichità che il latte equino possiede speciali proprietà cosmetiche e terapeutiche [1, 2], tanto che nella tradizione popolare è utilizzato nell'alimentazione dei neonati che soffrono di allergia al latte vaccino. Infatti, il latte vaccino, usato come sostituto del latte materno quando quest'ultimo non è disponibile o raccomandabile, rappresenta la principale causa di allergia nella popolazione infantile, interessando circa il 4% dei neonati nel primo anno di vita. Nella maggior parte dei casi l'allergia scompare gradualmente durante la crescita, ma nel 15% circa dei casi perdura per tutta la vita. La tradizione popolare che considera il latte equino un valido sostituto per l'alimentazione dei neonati allergici al latte vaccino negli anni recenti è stata confermata da studi clinici [3-9], i quali hanno mostrato che più dell'80% dei neonati allergici al latte vaccino non mostra allergia al latte di asina. Rimane tuttavia una percentuale di soggetti che è allergico sia al latte vaccino che a quello equino.

Le basi molecolari della ridotta allergia del latte di asina non sono note e, poiché la risposta allergenica è certamente correlata alla composizione proteica, per poter comprendere questa relazione è necessaria una maggiore conoscenza delle proteine del latte di asina. Il latte è un sistema complesso nel quale sono presenti proteine, grassi, carboidrati e composti inorganici. Le proteine contenute nel latte vengono suddivise in proteine legate alle membrane dei globuli di grasso, proteine del siero, caseine e peptoni. Le proteine legate alle membrane dei globuli di grasso costituiscono circa l'1% del totale.
I costituenti maggiori delle proteine del siero sono le β-lattoglobuline, l'α-lattoalbumina, il lisozima, la siero albumina e la lattoferrina.
Nel siero sono anche contenuti i peptoni originati dalle caseine per azione di proteasi endogene. La frazione caseinica comprende le α_{S1}-, α_{S2}-, β- e κ-caseine.

Siero proteine

Fino agli anni recenti le conoscenze sul contenuto proteico del latte equino erano frammentarie. Le informazioni maggiori riguardavano

Il contributo è stato presentato al Convegno Massa 2012 della Divisione di Spettrometria di Massa della SCI; Palermo, 1-5 luglio 2012.

le proteine del siero per le quali erano state riportate le sequenze di una β-lattoglobulina I [10] e una β-lattoglobulina II [11, 12] nel latte di giumenta. Per il latte di asina erano state riportare due varianti genetiche di β-lattoglobulina I, denominate A e B [13, 14], e tre varianti genetiche di β-lattoglobulina II, denominate A, B e C [15, 16]. Nella variante A è presente una Cys addizionale in sostituzione della Pro in posizione 110, che invece è presente nelle varianti B e C. Per l'α-lattoalbumina erano note tre varianti, denominate A, B e C, nel latte di giumenta [11, 17] ed una variante nel latte di asina [18]. Una sequenza di lattoferrina di giumenta era stata dedotta dal cDNA [19], ma non si conosceva nulla sulla lattoferrina del latte di asina. Erano state dedotte, sempre dal cDNA, le sequenze della siero albumina di giumenta [20] e di asina [21] ed infine erano state riportate una sequenza per il lisozima di giumenta [22] e le sequenze di due varianti genetiche di lisozima nel latte di asina [13, 16].

Allo scopo di estendere le conoscenze sulle proteine del siero nel latte di asina è stata studiata la frazione delle siero proteine di un campione di latte di asina di un singolo individuo appartenente alla razza Ragusana, raccolto a metà del periodo di allattamento. Dopo eliminazione per centrifugazione del grasso, la frazione caseinica è stata separata per precipitazione a pH 4,2 dalle siero proteine e le sue componenti proteiche sono state isolate mediante HPLC [23].

Le analisi delle frazioni HPLC effettuate mediante digestione enzimatica e HPLC/nESI-MSMS (Fig. 1) hanno permesso di individuare la presenza del lisozima variante B e della stessa proteina ossidata selettivamente alla Met 79, dell'α-lattoalbumina e dell'α-lattoalbumina ossidata selettivamente alla Met 90, nonché la presenza della variante B della β-lattoglobulina di tipo I e della variante B della β-lattoglobulina di tipo II.

Una proteina corrispondente ad una frazione cromatografica che dal digerito triptico mostrava essere una β-lattoglobulina di tipo II non presentava una massa molecolare corrispondente a nessuna delle varianti riportate. Questa proteina è stata sequenziata mediante metodi convenzionali di mass mapping e spettrometria di massa tandem e si è potuto determinare che differisce dalla variante A per la sostituzione di una Pro al posto della Cys 110 e di un Asp al posto delle Gly162 [23]. Questa variante è stata denominata variante D.

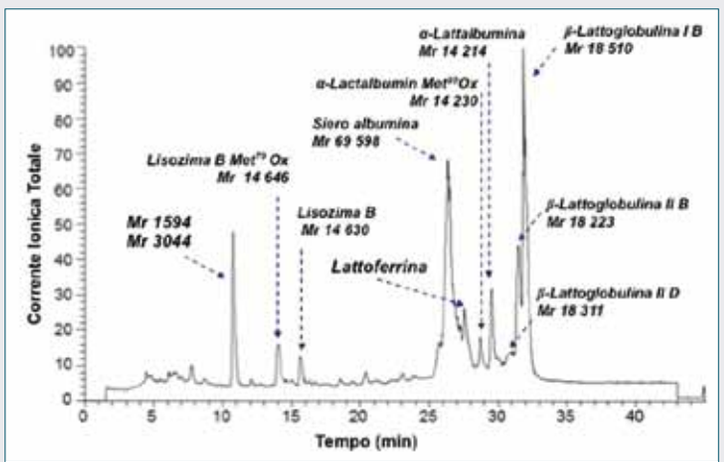


Fig. 1 - RP-HPLC/nESI-MS della frazione delle siero proteine di un campione di latte di asina di un singolo individuo di razza "Ragusana". Cromatogramma ricostruito mediante la corrente ionica totale (TIC)

La sequenza dedotta dal cDNA della siero albumina è stata verificata mediante idrolisi con tripsina e Glu-C della proteina isolata mediante HPLC ed analisi HPLC/nESI-MSMS dei digeriti. La sequenza è stata coperta interamente, ad eccezione di tre tripeptidi e del peptide N-terminale, ed è risultata coincidente con la sequenza dedotta dal cDNA, eccetto la sostituzione del residuo di Ile 497 con Val. La presenza della Val in posizione 497 è comune in quasi tutte le albumine del siero dei mammiferi. La differenza con la sequenza dedotta dal cDNA può essere dovuta ad una mutazione puntiforme nella sequenza del DNA o a un errore introdotto durante il processo di traduzione della sequenza del cDNA.

Una frazione cromatografica parzialmente separata dalla sieroalbumina era dovuta alla lattoferrina, per la quale non è nota la sequenza dedotta dal genoma.

Nella prima frazione cromatografica co-eluiscono due peptidi con M_r 1594 e 3044 Da. La sequenza del peptide con M_r 1594 Da, ottenuta mediante spettrometria di massa tandem, fu trovata corrispondente alla regione V^{176}APFPQPVVPYPQR^{189} della β-caseina di asina, mentre la sequenza del peptide con M_r 3043 Da, determinata allo stesso modo, risultava corrispondente alla sequenza C-terminale della β-caseina variante A di asina, Y^{199}QDPQLGLTGEFDPATQPIV PVHNPVIV^{226}.

La presenza di questi peptidi nel siero può essere attribuita alla digestione della β-caseina da parte di proteasi endogene. È interessante notare che il peptide N-terminale identificato è omologo a un peptide con attività antimicrobica derivante dalla β-caseina umana. La sequenza dei primi sette amminoacidi di questo peptide presenta similarità di sequenza con il frammento 193-198 della β-caseina bovina, che presenta attività antiipertensiva.

Per quanto riguarda il frammento V^{176}APFPQPVVPYPQR^{189}, in un recente lavoro è stato riportato che un peptide avente la stessa sequenza ma con due amminoacidi in meno (V^{176}APFPQPVVPYP^{185}), che costituisce il peptide più abbondante nella miscela ottenuta dal latte di asina per digestione gastrointestinale simulata *in vitro* mediante pepsina e una miscela di enzimi pancreatici, presenta una potente attività antiipertensiva [24].

Frazione caseinica

La frazione caseinica, fino agli anni recenti, è stata ancor meno caratterizzata della frazione delle siero proteine. In particolare, sono state riportate le sequenze dedotte dal cDNA per le α_{s1}-, β- e κ-caseine di giumenta [25]. La successiva verifica diretta della sequenza dedotta dal cDNA per la β-caseina di giumenta ha evidenziato l'inserzione di un ottapeptide codificato dall'esone 5, che non era presente nella sequenza dedotta dal cDNA [26]. Riguardo le caseine di asina, sono state riportate le sequenza dedotte dal cDNA dell'α_{s2}-caseina [27] e della κ-caseina [28].

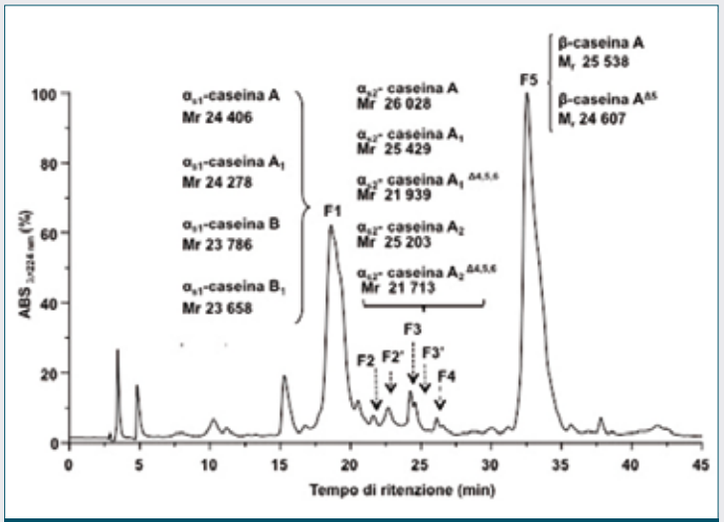


Fig. 2 - Profilo UV (λ=224 nm) del cromatogramma RP-HPLC della frazione caseinica defosforilata di un latte di asina di un singolo individuo di razza "Ragusana"

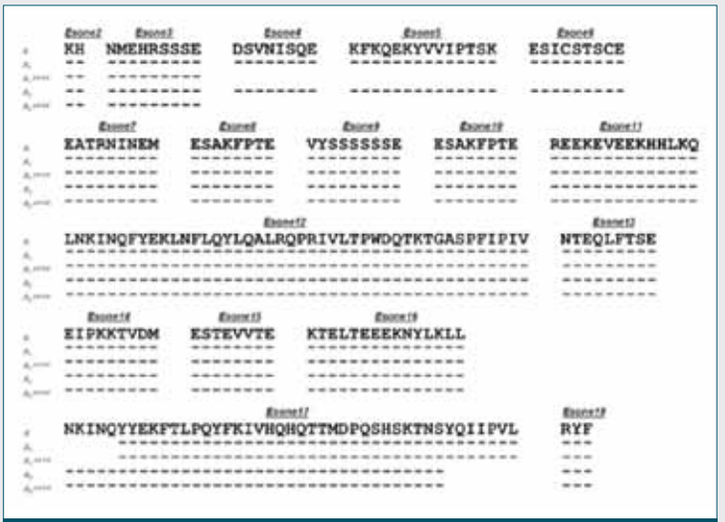


Fig. 3 - Sequenze delle caseine α_{s1} identificate nel latte di asina di un singolo individuo di razza "Ragusana"

Sono state pertanto esaminate le componenti proteiche della frazione caseinica del campione di latte di un singolo individuo di razza Ragusana, separata per precipitazione a pH 4,2. In Fig. 2 è riportata la separazione mediante HPLC delle proteine della frazione caseinica dopo defosforilazione [29]. Lo spettro MALDI del picco HPLC più abbondante, corrispondente alla β-caseina (frazione 5), mostrava la co-eluizione di due componenti con massa molecolare di 24.607 e 25.538 Da. La determinazione della sequenza delle due proteine, effettuata mediante digestione enzimatica con tripsina e Glu-C delle proteine in miscela e analisi dei digeriti mediante HPLC/nESI-MSMS, ha mostrato che le due proteine differivano tra di loro per l'assenza di un ottapeptide nella sequenza più corta, analogamente alle corrispondenti β-caseine di giumenta. Entrambe le sequenze presentano inoltre nove sostituzioni puntiformi rispetto alle corrispondenti sequenze nella giumenta.

Il livello di fosforilazione delle β-caseine è stato determinato mediante HPLC-ESI MS della frazione caseinica non defosforilata. Lo spettro ESI deconvoluto della frazione nelle quale eluiscono le β-caseine mostrava la presenza di tre componenti corrispondenti alla catena più lunga con 5, 6 e 7 gruppi fosfato. Il segnale più intenso era dovuto alla forma con 7 gruppi fosfato. Poiché la sequenza della proteina presenta sette possibili siti di fosforilazione, si può concludere che nella isoforma predominante tutti i sette siti potenziali sono fosforilati. Questo risultato inoltre dimostra che le β-caseine di asina sono più fosforilate di quelle di giumenta, nelle quali l'isoforma predominante presenta cinque gruppi fosforici [26].

Nella frazione F1 del cromatogramma riportato in Fig. 2 coeluiscono le α_{s1}-caseine. Lo spettro MALDI mostrava che la frazione era costituita complessivamente da quattro proteine con M_r attorno a 24.000 Da [30]. Allo scopo di separare i componenti, la frazione è stata ulteriormente risolta mediante elettroforesi bidimensionale, che ha permesso di separare i quattro componenti in due spot contenenti ciascuna due proteine. La determinazione della sequenza mediante digestione in-gel e analisi dei digeriti mediante HPLC/nESI-MSMS mostrava che le quattro isoforme differivano tra loro per l'assenza, in una, di un residuo di glutammina in posizione 88, corrispondente al primo amminoacido codificato dall'esone 11, e di tutto il pentapeptide codificato dall'esone 5. Nella seconda era presente il residuo di Gln 88 ma era assente il pentapeptide, nella terza era assente la Gln 88 ma era presente il pentapeptide, e nella quarta erano presenti sia la Gln88 che il pentapeptide. Inoltre, tutte le sequenze differivano da quella di giumenta per due sostituzioni puntiformi [29].

Una serie di frazioni, comprese tra quella delle α_{s1}-caseine e quella delle β-caseine, era dovuta alle α_{s2}-caseine, per le quali era nota una sequenza dedotta dal cDNA [26]. Questa proteina fu identificata nella frazione F4 in base alla massa molecolare, che coincideva esattamente con quella calcolata in base alla sequenza riportata, e ulteriormente confermata mediante Peptide Mass Fingerprint (PMF) [31]. I componenti presenti nelle frazioni F2, F2', F3 e F4', erano isoforme delle quali sono state determinate le sequenze. Rispetto alla α_{s2}-caseina nota, queste isoforme presentavano l'assenza di tratti di sequenza (Fig. 3). In particolare in una delle isoforme era assente il pentapeptide corrispondente alla parte iniziale dell'esone 17, nella seconda isoforma era assente tutta la sequenza codificata dagli esoni 4, 5 e 6 e il pentapeptide corrispondente alla parte iniziale dell'esone 17. In una delle altre due isoforme era assente un eptapeptide corrispondente alla parte terminale dell'esone 17 e nell'altra tutta la sequenza codificata dagli esoni 4, 5 e 6 e l'eptapeptide corrispondente alla parte terminale dell'esone 17 [30]. Questi risultati mostrano comunque che le caseine α_{s2} sono presenti nel latte di asina anche se in quantità molto basse.

Nel complesso, in tutte le classi di caseine del latte di asina esaminate si osserva la presenza di diverse isoforme, originata da eventi di splicing differenziali di interi esoni o splicing criptico di parte di un esone. Questa caratteristica, riscontrata anche nel latte di giumenta, sembra tipica del latte equino e riflette la complessa struttura di eso-

ni e introni del genoma che codifica le caseine, caratterizzato dalla presenza di numerosi esoni corti che favorisce lo splicing alternativo di tali esoni dal pre-mDNA.

Le componenti minoritarie

Le caseine e le circa 7 più abbondanti proteine del siero non rappresentano l'intero contenuto proteico presente nel latte. Assieme alle proteine più abbondanti sono presenti altre componenti in quantità minori o perfino in tracce. Un'analisi proteomica convenzionale permette di rivelare solo le proteine presenti in quantità superiori al limite di sensibilità delle tecniche d'analisi adottate, mentre quelle minori o in tracce possono non essere rilevate. Per poter rivelare il proteoma "nascosto" è necessario eliminare del tutto o parzialmente le componenti maggiori al fine di aumentare la concentrazione relativa delle proteine minoritarie.

Una tecnologia che si è rivelata particolarmente utile per lo studio del proteoma nascosto è quella basata sull'uso di esche esapeptidiche (librerie di leganti peptidici combinatoriali, CPLL) per catturare i componenti proteici e normalizzare la loro concentrazione. Il principale vantaggio di questa tecnologia è che non solo viene diminuita la concentrazione dei componenti più abbondanti, ma vengono anche concentrati i componenti minori con il risultato finale che le concentrazioni risultano "egualizzate".

Le esche esapeptidiche sono state utilizzate per identificare le proteine minoritarie presenti nel siero del latte di asina dopo precipitazione delle caseine, mediante cattura delle proteine a pH 4,0, 7,2 e 9,3 [32]. L'identificazione dei componenti, effettuata mediante separazione elettroforetica monodimensionale, digestione in-gel e analisi HPLC/nESI-MSMS, ha portato all'identificazione di 106 proteine, delle quali 18 corrispondevano alle proteine maggiori già note, mentre 88 sono state identificate per la prima volta nel latte di asina. A causa del basso numero di sequenze presenti nelle banche dati per l'asino, solo il 10% delle proteine identificate appartenevano al genoma di *Equus asinus*, mentre tutte le altre sono state identificate per omologia con proteine di specie correlate (71% *Equus caballus*, 7% *Homo sapiens*, 3% *Bos taurus*, 9% altri mammiferi). La lista delle proteine identificate è sicuramente incompleta a causa di vari fattori, quali la cattura non totale delle proteine minoritarie da parte delle esche esapeptidiche, l'identificazione non esaustiva delle proteine catturate, dovuta al basso numero di sequenze di *Equus asinus* presenti nelle banche dati e la mancata identificazione delle proteine a basso M_r. Tuttavia, essa rappresenta la lista più completa attualmente disponibile del contenuto proteico del latte di asina.

Variabilità della composizione del contenuto proteico

Poiché i profili delle caseine e delle siero proteine erano stati ottenuti a partire dal latte di un singolo individuo, la composizione determinata riflette il contenuto proteico del particolare latte studiato e non può essere considerata esaustiva della composizione tipica di questo tipo di latte. Per avere informazioni su quanto fosse costante il profilo determinato è stata condotta un'indagine su 56 campioni di latte individuali, raccolti in Sicilia in allevamenti a Milo, Palermo e Catania, a metà del periodo di allattamento [33]. Le proteine presenti nei 56 campioni sono state separate mediante isoelettrofocalizzazione e le proteine corrispondenti a ciascuna banda elettroforetica individuate mediante digestione in-gel e spettrometria di massa MALDI. Il confronto dei profili elettroforetici mostrava che i campioni potevano essere raggruppati in quattro differenti gruppi. Il gruppo più abbondante era costituito da 36 campioni (corrispondenti al 63%). Il pattern di questi 36 campioni fu quindi preso come riferimento (pattern A). Un unico campione (2%) era caratterizzato dall'assenza di due bande nella frazione caseinica (pattern B), corrispondenti alla caseina α_{s1}, mentre 12 campioni (pari al 21%) presentavano l'assenza di bande sia nella frazione caseinica che in quella delle siero proteine (pattern C). Le bande assenti nella frazione caseinica erano corrispondenti alla caseina α_{s1}, mentre quelle assenti nella frazione delle siero proteine corrispondevano alle varianti B e C della β-lattoglobulina di tipo II. Questi campioni furono classificati come campioni difettivi. Un altro gruppo costituito da 5 campioni presentava invece una banda nella frazione caseinica che non era presente nel pattern di riferimento (pattern D).

L'identificazione della proteina corrispondente a questa banda ha permesso di evidenziare che in tali campioni è presente la β-lattoglobulina di tipo II variante D assieme alla variante C, mentre è assente la variante B. Nel complesso questi risultati, che allo stato attuale costituiscono gli unici dati sul polimorfismo del latte di asina, mostrano che tale latte presenta una rimarchevole eterogeneità. Infatti, una percentuale significativa di individui produce latte in cui è assente la β-lattoglobulina di tipo II mentre in un caso viene prodotto un latte in cui è assente la caseina α_{s1}. Questo polimorfismo meriterebbe di essere indagato dal punto di vista genetico perché, se confermato a livello di DNA, costituirebbe un indice di biodiversità di indubbio interesse, utilizzabile per le strategie di conservazione e di selezione, e permetterebbe di esplorare le possibilità di utilizzo del latte di asina di diversa composizione nella dietoterapia di soggetti allergici. Inoltre questi risultati mostrano che in tutti i campioni esaminati le caseine α_{s2} sono presenti in bassa quantità, tanto da non essere rivelabili nella separazione elettroforetica.

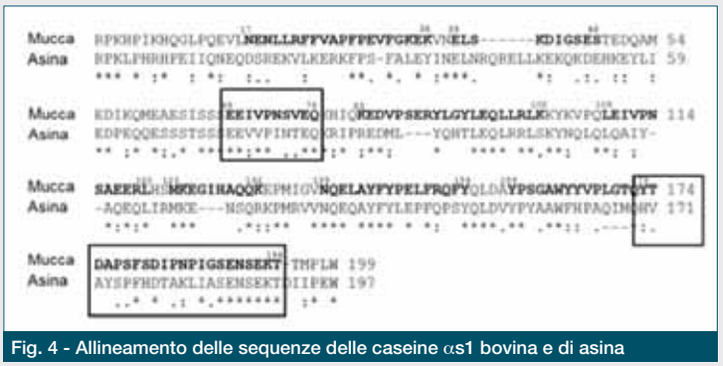


Fig. 4 - Allineamento delle sequenze delle caseine αs1 bovina e di asina

Struttura e allergenicità

Le caseine mostrano una marcata assenza di struttura secondaria e terziaria. Esse vengono infatti classificate come proteine reomorfiche, in quanto possono adattare la loro conformazione ai cambiamenti delle condizioni dell'ambiente circostante, una caratteristica che può essere attribuita, almeno parzialmente, al contenuto relativamente alto di residui di prolina. Ciò le rende particolarmente suscettibili alla proteolisi e stabili al calore. A causa di questa assenza di rigidità, gli epitopi allergenici di queste proteine sono lineari piuttosto che conformazionali.

La caseina α_{s1} è considerata la proteina maggiormente allergenica tra le caseine di origine vaccina. A seguito di diversi studi, sono stati individuati in questa proteina sei epitopi allergenici maggiori e tre minori. Tra questi, due sono considerati quelli che più contribuiscono all'instaurarsi di un'allergia permanente.

La conoscenza della sequenza delle caseine α_{s1} di asina permette il confronto con quelle bovine. L'allineamento delle due proteine omologhe mostra che esse hanno un basso grado di identità (41%) e similarità (57%) (Fig. 4). In particolare, si può osservare che le sequenze corrispondenti agli epitopi lineari della caseina α_{s1} vaccina e di asina presentano notevoli differenze. Si deve anche considerare che le caseine α_{s1} di capra e vaccina presentano l'87% di identità e il 93% di similarità e che è stato riscontrato che bambini che soffrono di allergia al latte vaccino sono anche allergici al latte di capra. Pertanto, la considerevole differenza nella struttura primaria delle caseine α_{s1} vaccina e di asina può spiegare la mancata allergenicità di questo latte rispetto al latte di capra per alcuni individui che sono allergici al latte vaccino.

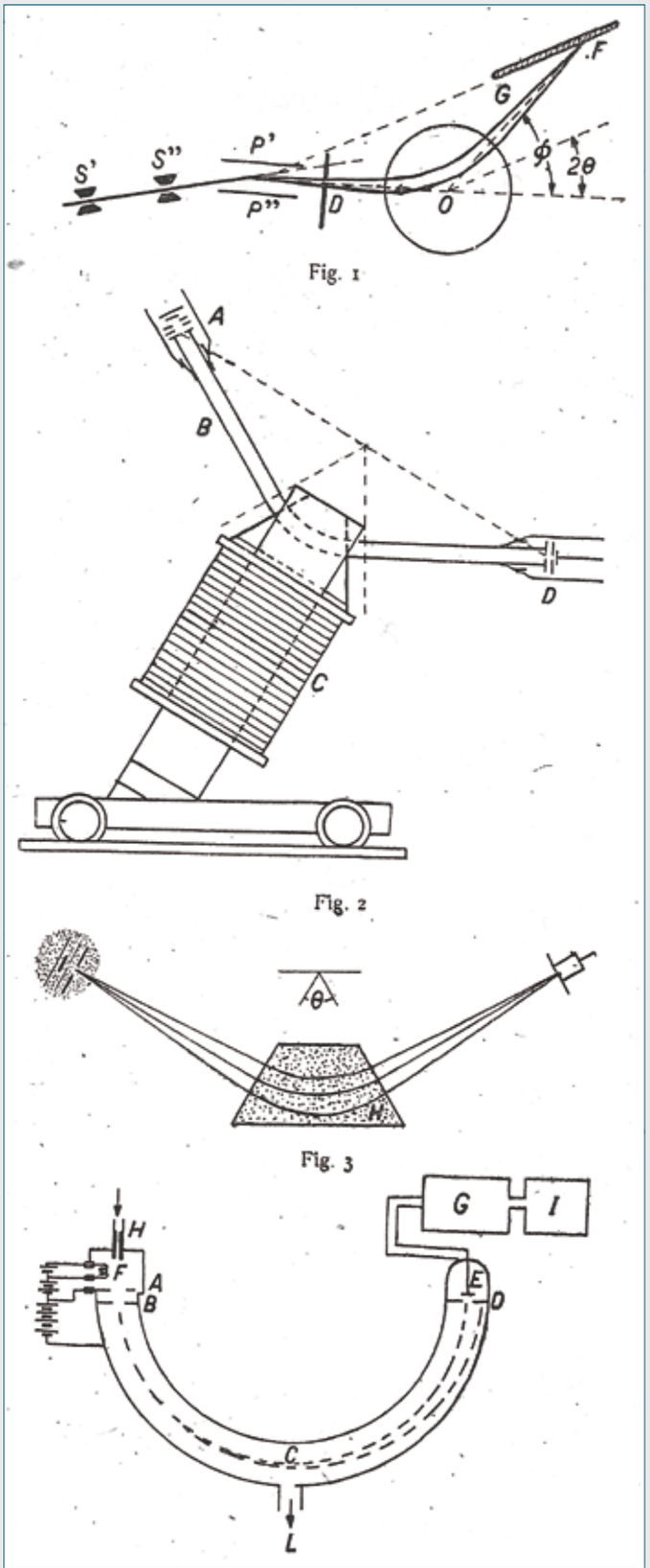
Bibliografia

[1] F. Adams (translator), The Genuine Work of Hippocrates, Vol. 1. Sydenham Society, 1843.
[2] Pliny the Elder, Naturalis Historia. Vol. II, libro XXVIII, J. Bostock, H.T. Riley (translators), Ed. H.G. Bohn, 1893.
[3] M.C. Curadi *et al.*, Proc. of the Associazione Scientifica Prodizioni Animali, XIV congress, Firenze, Italy.
[4] G. Iacono *et al., Journal of Pediatric Gastroenterology and Nutrition*, 1992, **14**, 177.
[5] L. Businco *et al., J. Allergy Clin. Immunol.*, 2000, **105**, 1031.
[6] A. Carroccio *et al., Clin. Exp. Allergy*, 2000, **30**, 1597.
[7] G. Monti *et al., Ped. Allergy Immunol.*, 2007, **18**, 258.
[8] D. Vita *et al., Ped. Allergy and Immunology*, 2007, **18**, 594.
[9] R. Tesse *et al., Italian Journal of Pediatrics*, 2009, **35**, 19.
[10] A. Conti *et al., Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.*, 1984, **365**, 1393.
[11] S. Kaminogawa *et al., Biochemistry International*, 1984, **9**, 539.
[12] J. Godovac-Zimmermann *et al., Biol. Chem. Hoppe-Seyler*, 1985, **366**, 601.
[13] J. Godovac-Zimmermann *et al., Biol. Chem. Hoppe-Seyler*, 1988, **369**, 171.
[14] A.K. Sharma *et al., J. Mol. Biology*, 1998, **289**, 303.
[15] J. Godovac-Zimmermann *et al., Biol. Chem. Hoppe-Seyler*, 1990, **371**, 871.
[16] M. Herrouin *et al., J. Protein Chem.*, 2000, **19**, 105.
[17] A. Conti *et al., Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.*, 1985, **366**, 601.
[18] M.G. Giuffrida *et al., Biomol. Chem. Hoppe-Seyler*, 1992, **373**, 931.
[19] A.K. Sharma *et al., J. Mol. Biology*, 1998, **289**, 303.
[20] J.X. Ho *et al., Eur. J. Biochem.*, 1993, **215**, 205.
[21] H. Li, Y. Tang, R. Pingfan, Direct submission in EBML/genebank/DDBJ databases (September 2004).
[22] H.A. McKenzie, D.C. Shaw, *Biochem. Int.*, 1985, **10**, 23.
[23] V. Cunsolo *et al., Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 2007, **2**, 1438.
[24] I.B. Bidasolo *et al., International Dairy Journal*, 2012, **24**, 146.
[25] T. Lenasi *et al., J. Dairy Res.*, 2003, **70**, 29.
[26] J-M. Girardet *et al., Proteomics*, 2006, **6**, 3707.
[27] L. Ramunno, Direct submission in EBMLgenebank/DDBJ databases (December 2008).
[28] S. Hobor *et al.*, Direct submission in EBML/genebank/DDBJ databases (February 2008).
[29] V. Cunsolo *et al., Rapid Comm. Mass Spectrom.*, 2009, **23**, 1907.
[30] V. Cunsolo *et al., J. Mass Spectrom.*, 2009, **44**, 1742.
[31] R. Saletti *et al., J. Mass Spectrom.*, 2012, **47**, 1150.
[32] V. Cunsolo *et al., J. Proteomics*, 2011, **74**, 2083.
[33] A. Criscione *et al., Int. Dairy J.*, 2009, **19**(4), 190.

ABSTRACT

Equidae Milk Proteomics

A systematic investigation of donkey's milk, performed by ESI and MALDI mass spectrometry combined with HPLC and electrophoretic separation techniques, has resulted in an extended characterization of the protein profile of this milk, which is attracting increasing interest as substitute of bovine milk in the diet of allergic individual. Determination of the sequence of the most abundant caseins and whey proteins in donkey's milk opens the possibility to better elucidate its hypoallergenic proprieties at molecular level.



Schemi di spettrometri di massa riportati nell'articolo di G. Parravano pubblicato su questa rivista nel 1948

Giorgio Giacomo Mellerio
Dipartimento di Chimica
Università di Pavia
giorgio@cgs.unipv.it

SPETTROMETRIA DI MASSA IN ITALIA

Partendo dalle origini della spettrometria di massa nel nostro Paese viene evidenziato il contributo dato alla diffusione della tecnica attraverso l'organizzazione di scuole e congressi da parte della Divisione di Spettrometria di Massa della SCI, a partire dalla fondazione avvenuta nel 1972.

In Italia, come in altri Paesi [1-3], la spettrometria di massa trasse le sue origini dalla fisica [4, 5]. La prima testimonianza attualmente reperita è dell'anno 1928 quando l'Università di Pavia acquistò dalla ditta Adam Hilger Ltd. di Londra uno spettrografo di massa costruito secondo il modello di Francis William Aston. Lo strumento fu acquistato dal direttore dell'Istituto di Fisica Alessandro Amerio (1876-1965) per le esigenze di Adolfo Campetti (1866-1947), dal 1929 al 1936 titolare della cattedra di Fisica sperimentale che fu di Alessandro Volta. Campetti fu professore attento agli sviluppi della fisica tanto da farne argomento del suo discorso inaugurale per la solenne apertura dell'anno accademico 1932-1933, tenuto il 28 novembre 1932. La spettrometria di massa "analitica" fu introdotta in Italia da Giuseppe Parravano con un articolo che ne descrisse i principi. Esso fu pubblicato su questa rivista nel 1948 [6]. La situazione dell'interpretazione dei dati a quel tempo è ben illustrata da una frase [7] di Giorgio Renato Levi (1895-1965), professore di Chimica generale nell'Ateneo pavese: *nello spettrografo gli idrocarburi formano ioni diversi per rottura delle molecole e, in uguali condizioni fi-*

Il contributo è stato presentato al Convegno Massa 2012 della Divisione di Spettrometria di Massa della SCI; Palermo, 1-5 luglio 2012.

SPETTROMETRIA DI MASSA

Fig. 1 - Il ritrovamento dello spettrografo di massa di tipo Aston all'Università di Pavia (cortesia del Museo di Fisica, Sistema Museale d'Ateneo, Università di Pavia)

siche, gli ioni formati dipendono dalla natura degli idrocarburi: per esempio butano normale e isobutano danno prodotti ionici di demolizione in proporzioni differenti. Con composti ossigenati organici i risultati ottenuti finora furono meno soddisfacenti.

Attorno al 1949, a Roma, presso l'Istituto di Fisica dell'Università "La Sapienza" e il Centro di Fisica Nucleare del CNR, il fisico Giorgio Careri (1922-2008) costruì il primo spettrometro di massa in Italia [8]. Pochi anni dopo un nuovo modello di spettrometro di massa fu costruito da Boato e collaboratori all'Istituto di Fisica dell'Università di Genova [9]. Sempre su questa rivista [10], nel 1960, fra le tre ditte europee che fornivano spettrometri di massa per le analisi di idrocarburi Luigi Fusari riconobbe la presenza della produzione in Italia di strumenti a settore magnetico da parte della ditta Italelettronica. Le altre due aziende segnalate furono l'inglese Metropolitan Vickers e la tedesca Atlas Werke. Esse ebbero maggior fortuna commerciale dell'italiana e loro tradizioni tecnologiche tuttora proseguono in seno a multinazionali americane, ad esse pervenute con vicende più o meno tortuose.

Benché non avesse avuto a quel tempo un particolare impiego nel campo dell'industria petrolifera, veniva pure citato uno strumento relativamente di nuova concezione prodotto dall'azienda americana Bendix: uno spettrometro di massa a tempo di volo (TOF). L'articolo derivava da una comunicazione presentata il 15 aprile 1960 alle Giornate della Chimica alla 38ª Fiera di Milano e riportò anche il primo spettro di massa (dell'etano) registrato su uno strumento commerciale costruito in Italia. Uno strumento Italelettronica modello SP21F venne utilizzato a Roma per studi di reazioni ione-molecola nel 1964 [11]. Si trattava di uno spettrometro a settore magnetico a 60° di tipo Nier con raggio di curvatura di 15 cm.

Negli anni Sessanta la spettrometria di massa mosse dalla fisica alla chimica organica, principalmente per l'analisi degli idrocarburi presso i laboratori dell'Agip. I laboratori coinvolti nell'analisi dei combustibili di lì a poco acquistarono spettrometri di massa, come ad esempio lo strumento Atlas Werke CH4 dei Laboratori Riuniti Studi Ricerche Snam, San Donato Milanese. Gli stessi strumenti furono anche utilizzati in ricerche comuni con le università. Uno dei primi spettri di massa pubblicati [12] nel 1963 da ricercatori italiani, con schema di frammentazione sostenuto da misure di metastabili, fu registrato con lo strumento CH4: si trattava del benzoato del nitrile mandelico isolato dalla secrezione odorosa di un miriapode catturato dall'entomologo pavese Mario Pavan (1918-2003).

Negli anni Cinquanta e Sessanta del secolo scorso uno dei maggiori sforzi compiuti dalla ricerca in chimica organica riguardò lo studio della struttura e della chimica dei prodotti naturali. Gruppi di ricerca in chimica delle sostanze organiche naturali profittarono delle attrezzature dei laboratori di spettrometria di massa e subito dopo acquistarono i loro propri strumenti. Il laboratorio di spettrometria di massa del Politecnico di Milano, diretto da Antonio Selva (1936-2007), fu dotato di uno dei primi strumenti a doppio settore arrivato in Italia, il modello Hitachi-Perkin Elmer RMU 6-D.

Nel novembre 1967 uno strumento basato su geometria di Nier-Johnson, il modello AEI MS9, fu installato nell'Istituto di Chimica Organica e Biologica dell'Università di Napoli, in via Mezzocannone 16. Questo spettrometro di massa a doppio fuoco fu il primo apparecchio completamente dedicato alle scienze biologiche in una struttura di ricerca italiana. L'acquisto fu reso possibile grazie al contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

Le applicazioni ambientali, biomediche e forensi vennero in un tempo successivo, con la diffusione di strumenti accoppiati gascromatografo-spettrometro di massa (GC-MS).

L'applicazione della "frammentografia" (Mass Fragmentography), uno dei vari nomi utilizzati per indicare la rivelazione selettiva degli ioni (SIM), iniziò in Italia con uno strumento magnetico LKB 9000 funzionante per applicazioni biomediche presso l'Istituto di Ricerche Farmacologiche "Mario Negri" di Milano. Alberto Frigerio era il responsabile del laboratorio.

Il Centro Comune di Ricerca (*Joint Research Centre*) Euratom di Ispra (VA), i Laboratori Riuniti Studi Ricerche Snam (San Donato Milanese) e l'Istituto Superiore di Sanità (Roma) furono tra i primi centri di diffusione della spettrometria di massa in Italia.

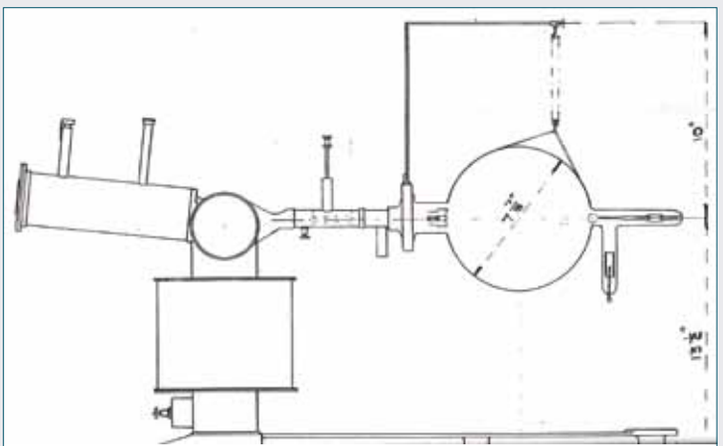


Fig. 2 - Schema di montaggio dello spettrografo di massa prodotto dalla ditta Hilger, tratto dalle cianografie originali del febbraio 1928

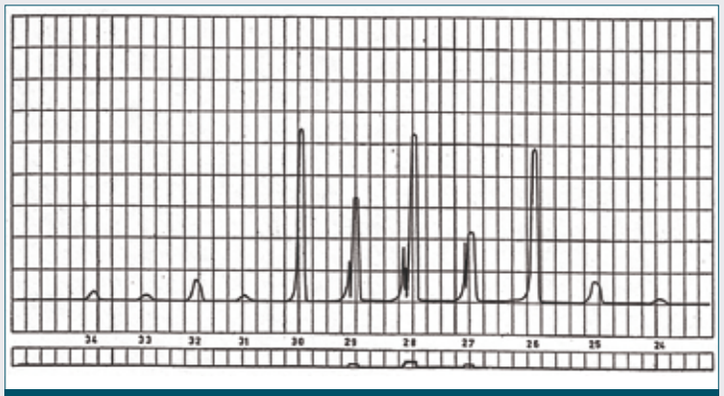


Fig. 3 - Esempio di spettro di massa registrato su strumento italiano e pubblicato su questa rivista da L. Fusari nel 1960

Il primo "Convegno degli spettrometristi di massa italiani" fu organizzato nei giorni 29-30 aprile del 1968 al CCR Euratom di Ispra (VA), grazie agli sforzi di Sergio Facchetti [13].

Tre anni dopo, nuovamente al CCR Euratom di Ispra, si tenne la seconda edizione del congresso (1-3 settembre 1971) [14]. Subito dopo si riunì in Milano un comitato promotore costituito da Pompeo Capella (Università di Bologna), Sergio Facchetti (CCR Euratom, Ispra), Alberto Frigerio (Istituto Mario Negri, Milano), Giovanni Galli (Università di Milano), Gian Gualberto Gallo (Laboratori Ricerche Lepetit, Milano), Salvatore Pignataro (Università di Bologna), Antonio Selva (CNR, Politecnico di Milano), Luigi Zerilli (Laboratori Ricerche Lepetit, Milano). I promotori decisero di costituirsi in associazione chiedendo al presidente della Società Chimica Italiana la costituzione della Divisione di Spettrometria di Massa (lettera con data 22 settembre 1971).

È l'inizio della storia di un gruppo a carattere interdisciplinare costituito tra quanti operano nel campo della spettrometria di massa con lo scopo: *di favorire gli studi sulla spettrometria di massa, sia nei suoi aspetti di pura ricerca come nelle sue applicazioni; di divulgare la potenzialità di questa tecnica; di mantenere relazioni con analoghe organizzazioni di altri Paesi; di promuovere l'interessamento delle industrie nazionali allo sviluppo della strumentazione* (dall'articolo 2 del regolamento del Gruppo di Spettrometria di Massa della Società Chimica Italiana approvato dal Consiglio Centrale in data 26 gennaio 1974). Il 13 maggio 1972 si ebbe l'approvazione definitiva da parte del Consiglio Centrale della SCI presieduto da Lamberto Malatesta (1912-2007) e venne costituito il Gruppo di Spettrometria di massa (GSM); esso diverrà Divisione (DSM) più tardi, nel 1985.

Il primo comitato esecutivo del Gruppo fu costituito dal presidente e tesoriere Sergio Facchetti e dai componenti Luigi Boniforti (Istituto Superiore di Sanità, Roma), Pompeo Capella, Gennaro Marino (Università di Napoli), Salvatore Pignataro (Università di Catania), Antonio Selva, Luigi Zerilli.

La terza edizione del Congresso di spettrometria di massa, indicato per la prima volta come nazionale, si spostò nell'Italia Centrale e si tenne a Roma presso l'Istituto Superiore di Sanità il 22-24 aprile 1974 [15]. Nel 1974 il gruppo contava cinquantotto iscritti provenienti da università, centri di ricerca e industrie [16]. Secondo l'elenco successivo [17], del 30 giugno 1977, i soci regolari appartenenti al gruppo erano sessantasette, dei quali quattordici soci *juniores*. L'inchiesta effettuata dal Gruppo sugli spettrometri di massa presenti in Italia nel decennio 1965-1975 portò ad un numero di centouno strumenti.

Alla diffusione della tecnica contribuirono anche i "centri di spettrometria di massa" fondati in alcune università per gestire le allora complesse strumentazioni; essi divennero strutture di servizio interdisciplinare a disposizione di diverse Facoltà e sono tuttora presenti: Firenze dal 1974, Modena dal 1974, Parma deliberato nel 1970 e funzionante dal 1975, Pavia dal 1974, seguiti da Siena dal 1989.

Il Gruppo ebbe riconoscimento e fama internazionale nel 1976 con l'organizzazione, da parte di Sergio Facchetti, primo presidente, della 7th International Conference on Mass Spectrometry tenutasi a Firenze dal 30 agosto al 3 settembre 1976. Per la prima volta il più importante evento mondiale in spettrometria di massa ebbe luogo in Italia.

L'anno 1976 purtroppo vide un altro evento importante per la conoscenza della spettrometria di massa in Italia, anche a livello di cronaca: l'incidente di Seveso avvenuto il 10 luglio 1976. Moltissimi spettrometristi italiani contribuirono alla rivelazione della 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-diossina in campioni ambientali mediante applicazioni di tecniche di rivelazione selettiva degli ioni. L'articolo conclusivo [18] elencò diciannove autori provenienti dall'Istituto Superiore di Sanità, dal Laboratorio Provinciale di Igiene e Profilassi di Milano, dall'Istituto di Farmacologia e Farmacognosia dell'Università di Milano, dall'Istituto di Ricerche Mario Negri di Milano.

La serie dei congressi di spettrometria di massa continuò nel 1977 con la quarta edizione tenutasi a Catania il 12-14 settembre [19], nel 1980 quinta edizione a Rende (CS) il 14-18 settembre [20], nel 1983 sesta edizione a Sorrento (NA) dal 28 agosto al 2 settembre [21], nel 1986 settima edizione a Torino dal 2 al 5 settembre.

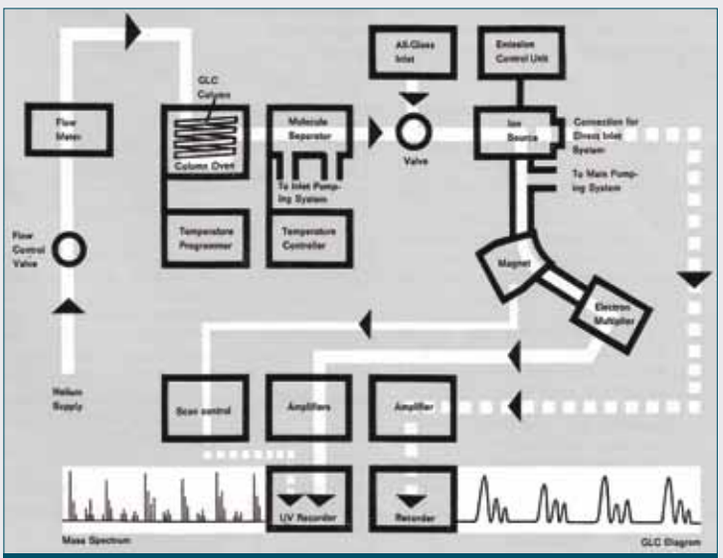


Fig. 4 - Schema a blocchi di una GC-MS, tratto da Science Tools, rivista della ditta LKB, vol. 12, n. 2, agosto 1965

SPETTROMETRIA DI MASSA

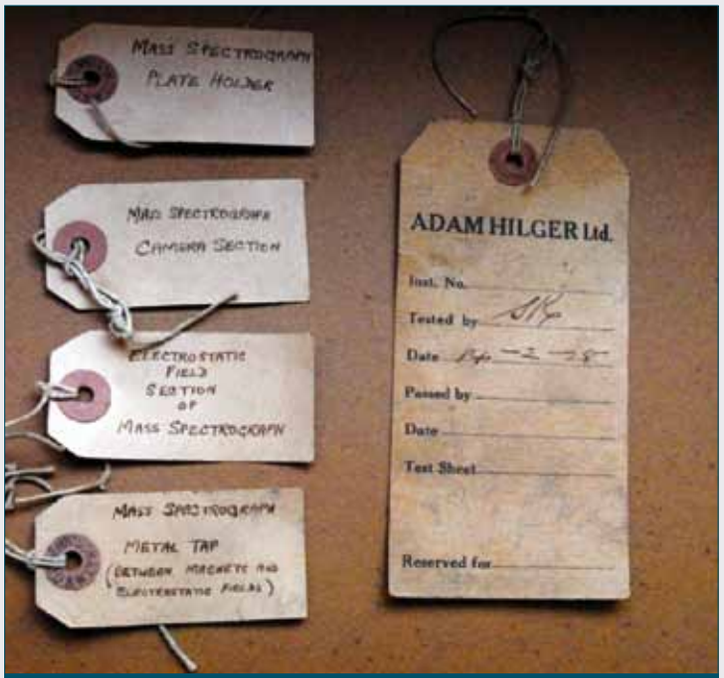


Fig. 5 - Cartellini originali dei pezzi costitutivi dello spettrografo di massa acquistato dall'Università di Pavia nel 1928 (cortesia del Sistema Museale d'Ateneo, Museo di Fisica, dell'Università di Pavia)

Il Congresso di Spettrometria di massa cambiò il suo nome dal 1991 e divenne "MASSA" seguito dall'anno. Il primo MASSA '91 si tenne a L'Aquila dal 2 al 5 giugno, con ovvio simbolo del carbocatione tropilio. Il convegno MASSA '92 si tenne a Milano dal 7 al 11 luglio 1992, organizzato da Giovanni Galli (1939-2003), uno dei promotori del Gruppo e presidente della DSM nel triennio 1993-95. In quella occasione fu celebrato il ventennale della fondazione del Gruppo. Il decennale del Gruppo era stato invece celebrato a Firenze con un Simposio Internazionale su "Spettrometria di massa e chimica di ioni gassosi" il 27-30 giugno 1982, organizzato dal comitato scientifico costituito da Sergio Facchetti, Giuseppe Innorta (Università di Bologna), Antonio Malorni (CNR Napoli), Antonio Selva, Nicola Uccella (Università della Calabria). In occasione del Congresso annuale MASSA 2002, tenutosi a Marina di Cetraro (CS) dal 27 giugno al 1 luglio 2002, il trentennale della fondazione fu ricordato dal presidente Lorenza Operti e dalla sua collaboratrice Francesca Turco, storica della scienza.

La pubblicazione di testi in italiano sulla spettrometria di massa iniziò nel 1969 con la traduzione del libro di H.C. Hill "Introduction to Mass Spectrometry", 1966, da parte di Sandro Maroni (Perkin-Elmer Italia SpA) [22]. Nel 1972 la prima edizione del testo "Interpretation of mass spectra" di F.W. McLafferty fu tradotta in italiano da Antonio Scala con una presentazione di Alberto Fiecchi [23]. Altri testi furono scritti negli anni seguenti da B. Danieli, A. Frigerio, E. Pella e P. Traldi, G.A. Vaglio, B. Gioia [24]. Lo stesso Gruppo si fece curatore di testi introduttivi [25].

Nello sviluppo della spettrometria di massa in Italia infatti un ruolo importante è stato rappresentato dalla diffusione e dal sostegno della cultura in spettrometria di massa originati da scuole e corsi organizzati dalla DSM. Nel 1980, al quinto congresso nazionale, furono presentati [26] da Leopoldo Ceraulo i risultati di un'indagine conoscitiva sull'insegnamento della spettrometria di massa nelle università italiane, esempio della costante attenzione al problema esercitata da parte della DSM.

Il primo corso di spettrometria di massa documentato [27] in Italia fu il "1° Corso Teorico-Pratico di Spettrometria di Massa" che si tenne presso l'Istituto di Ricerche Farmacologiche "Mario Negri", Milano, dal 10 al 14 maggio 1971, quindi prima della costituzione del Gruppo. Le lezioni vennero immediatamente pubblicate a cura di Alberto Frigerio a Milano, presso Tamburini, nello stesso anno 1971. Si ebbero poi, a partire dalla seconda metà degli anni Settanta, diversi corsi introduttivi, principalmente alla gascromatografia-spettrometria di massa, anche organizzati da società produttrici di strumenti, come ad esempio la LKB (Roma, dal 4 al 8 marzo 1974).

Tra i protagonisti della didattica è da ricordare l'appassionato contributo di Angelo G. Giumanini (1935-2002) (Università di Bologna e poi di Udine) allora reduce da una lunga esperienza come ricercatore negli Stati Uniti.

La prima scuola organizzata dal neonato Gruppo si tenne in Roma dal 16 al 19 aprile 1973 [28]. La scuola trovò ospitalità presso gli istituti chimici dell'Università di Roma, il CNEN della Casaccia, l'Istituto Superiore di Sanità e il Centro Sperimentale Metallurgico di Roma.

La seconda scuola organizzata dal Gruppo di Spettrometria di Massa della SCI e dall'Istituto di Chimica del Politecnico di Milano, quale corso di aggiornamento del programma di istruzione permanente del Politecnico, si tenne a Milano dal 9 al 12 giugno 1975. L'anima della scuola fu Antonio Selva. La scuola ebbe una moderna struttura con corso introduttivo basato su lezioni teoriche al mattino, esercitazioni al pomeriggio nei primi due giorni e corsi specialistici presso vari laboratori nei secondi due giorni.

Importante per le ricadute culturali fu la Scuola residenziale di Spettrometria di Massa organica organizzata dal Gruppo di Spettrometria di Massa con la Divisione di Chimica organica presso il Centro Residenziale dell'Università della Calabria, Convento dei Maestri Artigiani in Rende (Cosenza), dal 8 al 12 settembre 1980. Nicola Uccella congegnò il calendario.

Molti altri corsi furono (e sono tuttora) organizzati dalla DSM come: scuole di interpretazione spettri (18 edizioni dal 1987 al 2006), corsi avanzati di GC-MS (10 edizioni dal 1989 al 2004) e di LC-MS (10 edizioni dal 1994 al 2012). Ideatore del primo corso di GC-MS avanzata "Erbaweek", organizzato assieme alla ditta italiana Carlo Erba Strumentazione, già però nell'orbita Fisons, fu Fabrizio Bruner (1935-1996) dell'Università di Urbino.

Ancora oggi, a partire dal 1997, il Corso di Spettrometria di massa per dottorandi di ricerca, un corso residenziale tenuto presso la Certosa di Pontignano in Siena, di anno in anno fornisce un'introduzione generale alla spettrometria di massa, coprendo praticamente tutti i suoi aspetti.

Bibliografia

[1] J. Griffiths, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 5678.
[2] G. Audi, *Int. J. Mass Spectrom.*, 2006, **251**, 85.
[3] M.A. Grayson, Measuring Mass: From Positive Rays to Proteins, Chemical Heritage Press, Philadelphia, 2002.
[4] F. Turco, Archi e tracce. La spettrometria di massa tra fisica e chimica, La Goliardica Pavese, Pavia, 2005.
[5] F. Turco, *Quaderni di Storia della Fisica*, 2011, **17**, 3.
[6] G. Parravano, *Chimica e Industria*, 1948, **30**, 46.
[7] G.R. Levi, *Chimica e Industria*, 1950, **32**, 440.
[8] G. Careri, G. Nencini, *Nuovo Cimento*, 1950, **7**, 64.
[9] G. Boato *et al., Nuovo Cimento*, 1960, **16** (Suppl.), 215.
[10] L. Fusari, *Chimica e Industria*, 1960, **42**, 345.
[11] G.A.W. Derwish *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 1159.
[12] G. Casnati *et al., Experientia*, 1963, **19**, 411.
[13] *Chimica e Industria*, 1968, **50**, 707.
[14] *Chimica e Industria*, 1971, **53**, 309.
[15] *Chimica e Industria*, 1974, **57**, 149.
[16] *Bollettino del Gruppo di Spettrometria di Massa della Società Chimica Italiana*, Numero I, 1974, s.l.
[17] *Bollettino del Gruppo di Spettrometria di Massa della Società Chimica Italiana*, Numero II, 1977, s.l.
[18] A. di Domenico *et al., Anal. Chem.*, 1979, **51**, 735.
[19] *Chimica e Industria*, 1977, **59**, 726.
[20] *Chimica e Industria*, 1980, **63**, 378.
[21] *Chimica e Industria*, 1983, **66**, 290.
[22] H.C. Hill, Introduzione alla Spettrometria di massa, Heyden & Son and Perkin-Elmer Italia SpA, London, 1969.
[23] Tamburini, Milano,1972.
[24] B. Danieli, A. Frigerio, Appunti di Spettrometria di massa, Tamburini, Milano, 1973; A. Frigerio, Aspetti Fondamentali della Spettrometria di Massa, Tamburini, Milano, 1973; E. Pella, P. Traldi, Nozioni di Spettrometria di Massa Organica, Istituto di Ricerche Carlo Erba, Milano, 1976; G.A. Vaglio, Spettrometria e Gascromatografia-Spettrometria di Massa. Principi e Applicazioni, Piccin, Padova, 1981; B. Gioia, R. Stradi, E. Rossi, Guida al Corso di Metodi Fisici in Chimica Organica. Vol. II Massa, CUSL, Milano, 1987.
[25] Gruppo di Spettrometria di Massa, N. Uccella (Ed.), Introduzione alla Spettrometria di Massa Organica, CNR, Padova, 1981.
[26] L. Ceraulo, *Chimica e Industria*, 1981, **63**, 448.
[27] *Chimica e Industria*, 1971, **53**, 423.
[28] *Chimica e Industria*, 1974, **56**, 458.

ABSTRACT

Mass Spectrometry in Italy

As in other countries mass spectrometry in Italy is rooted in physics. A construction “in series” of magnetic instruments produced in Italy is recognized in 1960. Mass spectrometry moved from physics and approached organic chemistry. The first “Italian Mass Spectrometrists’ Congress” was organized in 1968. In the development of mass spectrometry in Italy, an important role has been played by the diffusion and enforcing of culture in mass spectrometry produced by Divisione di Spettrometria di Massa.

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.

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 16.000 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

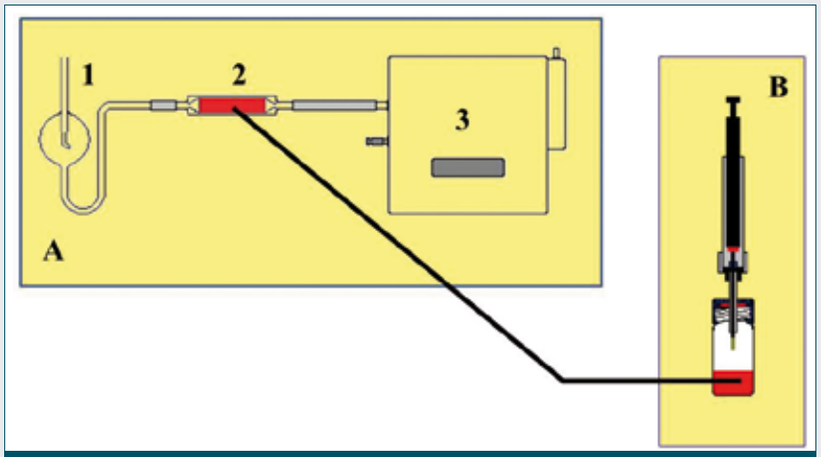


Fig. 1 - Schema del campionamento di VOCs nell'atmosfera. A) Campionamento: 1. Tubo con bolla per l'eventuale aggiunta di standard interni, 2. Cartuccia contenente Tenax A, 3. Pompa aspirante; B) SPME dello spazio di testa sopra il Tenax A

Andrea Raffaelli[1], Angela Cuzzola[2], Alessandro Saba[3]
[1]Istituto di Fisiologia Clinica CNR - Pisa
[2]Dipartimento di Scienze Agrarie, Alimentari e Agro-ambientali Università di Pisa
[3]Dipartimento di Patologia Chirurgica, Medica, Molecolare e dell'Area Critica Università di Pisa
andrea.raffaelli@cnr.it

SPETTROMETRIA DI MASSA E SOSTANZE ORGANICHE INQUINANTI PER L'AMBIENTE: UNA COMBINAZIONE MOLTO BRILLANTE

L'articolo illustra alcuni esempi di applicazioni della spettrometria di massa nell'analisi di inquinanti organici volatili nell'atmosfera, nello studio della reazione di ossidazione di Fenton e del suo effetto sulla degradazione di tensioattivi, e nella determinazione di sbiancanti ottici in carta ottenuta da materiale di riciclo.

La determinazione, sia a livello qualitativo che a livello quantitativo, delle sostanze inquinanti presenti nelle varie matrici ambientali è sicuramente un problema di largo interesse per tutta la comunità. Fra tutte le matrici, aria e acqua sono sicuramente le più importanti nonché quelle maggiormente studiate e monitorate. L'aria è in effetti una matrice ambientale fondamentale e tutti gli organismi, piante e animali, sono in continuo contatto con essa [1]. Un essere umano, ad esempio, inspira circa 5 kg di aria al giorno. Al contempo, aria e acqua sono anche i principali vettori per il trasporto degli inquinanti. Conseguentemente la disponibilità di metodi analitici a elevata sensibilità e affidabilità è di estrema importanza.

La spettrometria di massa, normalmente accoppiata con adeguate tecniche separative, è sicuramente la tecnica più sensibile, e in molti casi l'unica, per l'identificazione dei singoli componenti responsabili dell'inquinamento, grazie alle note caratteristiche di sensibilità e selettività. Le matrici ambientali sono relativamente complesse, e contengono un numero molto elevato di componenti di varia natura, presenti a livelli di concentrazione considerevolmente variabili. Le sostanze inquinanti stesse sono presenti in numero elevato, hanno proprietà chimiche molto varie (sostanze inorganiche, metalli, sostanze organiche, composti volatili, non volatili, polari, apolari e così via). Anch'esse sono presenti a livelli di concentrazione altamente variabili, in questo caso, comunque, molto bassi (si va in genere da frazioni di parti per trilione, ppt, alle parti per milione, ppm).

Le concentrazioni così basse costituiscono sicuramente un aspetto positivo per noi e per la nostra salute, ma tendono a complicare la vita al chimico analitico che deve determinarli. Risulta chiaro che in queste situazioni la disponibilità di tecniche altamente sensibili è di

Il contributo è stato presentato al Convegno Massa 2012 della Divisione di Spettrometria di Massa della SCI; Palermo, 1-5 luglio 2012.

fondamentale importanza, ma anche la fase di preparazione del campione è estremamente critica: i processi di estrazione e manipolazione dovrebbero essere ridotti al minimo, per evitare il pericolo di introdurre nel campione sostanze non originariamente presenti (ad esempio le impurezze dei solventi utilizzati).

Questo articolo presenta alcuni esempi di applicazione della spettrometria di massa nell'analisi di inquinanti organici volatili (*Volatile Organic Compounds*, VOCs) nell'atmosfera e nell'analisi di alcune sostanze polari presenti in matrici acquose. I VOCs vengono analizzati mediante tecniche di gascromatografia accoppiate alla spettrometria di massa (GC-MS), mentre i composti polari vengono analizzati mediante tecniche LC-MS basate sulle principali tecniche di ionizzazione a pressione atmosferica: ionizzazione per elettronebulizzazione (*Electrospray Ionization*, ESI) e ionizzazione chimica a pressione atmosferica (*Atmospheric Pressure Chemical Ionization*, APCI).

Analisi di VOCs nell'atmosfera

L'analisi qualitativa e quantitativa di VOCs presenti nell'atmosfera viene comunemente effettuata con una procedura standard che comprende tre fasi:

1. campionamento mediante assorbimento su opportune cartucce adsorbenti;
2. desorbimento delle sostanze depositate dall'adsorbente presente nella cartuccia (in genere mediante l'uso di solventi oppure termicamente);
3. identificazione, caratterizzazione e determinazione degli inquinanti presenti mediante tecniche di gascromatografia, in particolare GC-MS.

L'approccio da noi proposto introduce una variazione a livello del punto 2, in cui il desorbimento verrà effettuato mediante l'impiego della microestrazione in fase solida (*Solid Phase MicroExtractio*n, SPME) [2].

Campionamento

Il campionamento viene comunemente effettuato aspirando l'aria attraverso un tubo, in genere in vetro, contenente una sostanza assorbente capace di trattenere i VOCs.

L'assorbimento è dovuto a fenomeni sia fisici che chimici, dipendenti dal tipo di adsorbente, dalla natura dei composti organici, dalla temperatura, dal flusso di aspirazione e dal grado di umidità.

Sono disponibili in commercio numerose varietà di cartucce di questo tipo, contenenti adsorbenti di varia natura, sia naturali che sintetici (polimeri).

Desorbimento

I VOCs presenti sull'adsorbente possono essere recuperati in due modi: utilizzando un opportuno solvente, oppure termicamente facendo passare un flusso gassoso a elevata temperatura.

Desorbimento con solvente - La sostanza assorbente contenente i VOCs viene trasferita in una fiala dove si aggiunge un opportuno solvente. Quest'ultimo deve essere caratterizzato da un forte potere solvente per i VOCs. In genere si impiega solfuro di carbonio. La miscela viene poi posta in bagno a ultrasuoni per facilitare il desorbimento dei VOCs e la soluzione limpida viene iniettata nel sistema GC-MS. Questa tecnica offre come vantaggi principali un buon recupero dei VOCs, la possibilità di effettuare numerose analisi sullo stesso campione e la possibilità di conservare il campione stesso per eventuali futuri controlli. Per contro, l'impiego del solvente presenta anche alcuni svantaggi. Innanzitutto, in questo modo si ha una diluizione dei VOCs originariamente adsorbiti sulla cartuccia: considerando che di norma si aggiunge 1 ml di solvente e che il normale volume di iniezione in GC-MS è 1 μl, si inietta un millesimo di quanto raccolto, perdendo almeno in parte il vantaggio di aver concentrato con l'adsorbimento su cartuccia. Inoltre, la presenza del picco del solvente sul cromatogramma "maschera" una zona con la perdita potenziale di informazioni su alcuni dei VOCs presenti nel campione. Inoltre, le impurezze del solvente possono essere scambiate per inquinanti, anche se non erano presenti nel campione originale.

Desorbimento termico - La cartuccia viene inserita in un dispositivo per il desorbimento termico accoppiato con il sistema GC-MS, dove viene riscaldata in presenza di un flusso di un gas di trasporto (si usa in genere il carrier gas del gascromatografo). In questo modo tutti i VOCs vengono rilasciati nel flusso gassoso per effetto termico. Il principale vantaggio di questo metodo è la sensibilità piuttosto elevata: tutto quello che è stato raccolto sulla cartuccia viene inviato "one-shot" nel sistema GC-MS. L'altro aspetto positivo è la mancanza di solvente, e quindi degli svantaggi descritti sopra.

Anche questo approccio presenta i suoi svantaggi: è possibile eseguire una singola analisi per ogni campione. Questo può costituire un problema se dobbiamo ripetere più volte, per qualche motivo, l'analisi. Tanto per fare un esempio, nell'analisi GC-MS per l'identificazione di composti organici in campioni di varia natura, è buona norma utilizzare entrambe le tecniche di ionizzazione disponibili per questo settore della spettrometria di massa.

La ionizzazione mediante elettroni (*Electron Ionization*, EI), caratterizzata da estesa frammentazione, fornisce informazioni strutturali e consente la ricerca degli spettri in banche dati, ma può far perdere l'informazione sul peso molecolare. Tale informazione può essere ottenuta utilizzando la ionizzazione chimica (*Chemical Ionization*, CI), con la quale, grazie alla minore energia interna trasferita sullo ione, la frammentazione è molto più contenuta e lo ione molecolare in genere rimane sullo spettro [3]. In conseguenza di questo fatto, si dovrebbero effettuare almeno due analisi per ogni campione: una con ionizzazione EI per avere informazioni strutturali e per la ricerca di libreria e una mediante CI per la conferma del peso molecolare.

Altri svantaggi di questo metodo sono la necessità di disporre di un apparecchio per il desorbimento termico e che, dato il riscaldamento a elevate temperature si possa avere degradazione termica dei composti più termolabili.

Un nuovo approccio: *SPME* [4, 5] - La sostanza assorbente contenente i VOCs viene trasferita in una fiala, che viene chiusa ermeticamente mediante un setto perforabile. Tale operazione può essere effettuata immediatamente sul sito di campionamento, evitando al massimo possibili perdite (o aggiunte) di analiti. La fiala viene quindi campionata nello spazio di testa mediante una fibra SPME, che viene poi inserita nel sistema GC-MS dove i VOCs vengono desorbiti termicamente nell'iniettore. La Fig. 1 riporta schematicamente il concetto decritto.
Questo approccio consente indubbi vantaggi: innanzitutto, il campione non subisce in pratica nessun trattamento e le possibilità di inquinarlo o di perdere alcuni componenti sono realmente tendenti a zero. L'assenza di qualsiasi solvente o reagente impedisce da una parte la sopra descritta possibilità di "oscuramento" di una zona del cromatogramma (la zona in cui esce il solvente stesso e la relativa "coda"), dall'altra impedisce l'introduzione delle impurezze del solvente nel campione. Infine, è possibile effettuare numerose analisi (almeno alcune decine) senza perdita apprezzabile nell'intensità del segnale.

Risultati e discussione

I parametri che devono essere studiati e messi a punto sono diversi: tipo di sorbente nella cartuccia di campionamento, tempo e flusso di campionamento, tipo di fibra SPME, temperatura tempo di esposizione della fibra allo spazio di testa, tempo di permanenza della fibra nell'iniettore del sistema GC-MS, programma cromatografico e parametri di acquisizione degli spettri di massa. L'ottimizzazione di questi parametri viene fatta in maniera più agevole impiegando un autocampionatore adatto alla gestione in automatico di tutto il processo SPME.
La scelta del sorbente e del tipo di fibra SPME è anche legata al tipo di sostanze che dobbiamo analizzare, ma nel primo caso la scelta deve orientarsi necessariamente su una fase capace di trattenere adeguatamente gli analiti per permettere tempi di campionamento relativamente lunghi, con un conseguente maggiore arricchimento, senza perdere parte degli analiti per problemi di breakthrough volume. Allo stesso tempo però il legame fra gli analiti deve essere sufficientemente labile perché ne venga liberata una quantità sufficiente nello spazio di testa per l'assorbimento SPME. Abbiamo testato vari tipi di sorbente, ma quello che meglio si presta a questo approccio è il Tenax A. Tale sostanza offre anche il vantaggio di essere abbastanza idrofoba, così che il campionamento non risulta eccessivamente disturbato anche in presenza di forte umidità.
La scelta fra le varie fibre SPME è legata ancora alla natura degli analiti di interesse, ma le più idonee si sono rivelate essere la 100 μm PDMS e la 65 μm PDMS/DVB, almeno per gli analiti su cui era stato messo a punto il metodo: toluene [4] e benzene [5]. Entrambe le fibre, poi, sono abbastanza "universali", adatte quindi a un lavoro di screening qualitativo che è sicuramente il settore in cui questo approccio può fornire i migliori risultati.
Le prove sono state condotte su un sistema GC-MS Varian composto da un gascromatografo mod. 3800, equipaggiato con un autocampionatore CTC Combipal, e uno spettrometro di massa a trappola ionica

Tab. 1 - Campionamento aria in un'area industriale: confronto fra desorbimento con solvente e SPME

Desorbimento con solvente	Campionamento SPME
Sorbente: Carbone attivo	Sorbente: Tenax A
Solvente: Carbonio Solfuro	Fibra SPME: PDMS 100 μm
Flusso campionamento: 200 ml/min.	Flusso campionamento: 160 ml/min.
Tempo campionamento: 30 minuti	Tempo campionamento: 30 minuti
Aria filtrata: 6 l	Aria filtrata: 4,8
Volume di desorbimento: 1 ml	Tempo di esposizione fibra SPME: 3 minuti
Volume di iniezione: 1 μl	

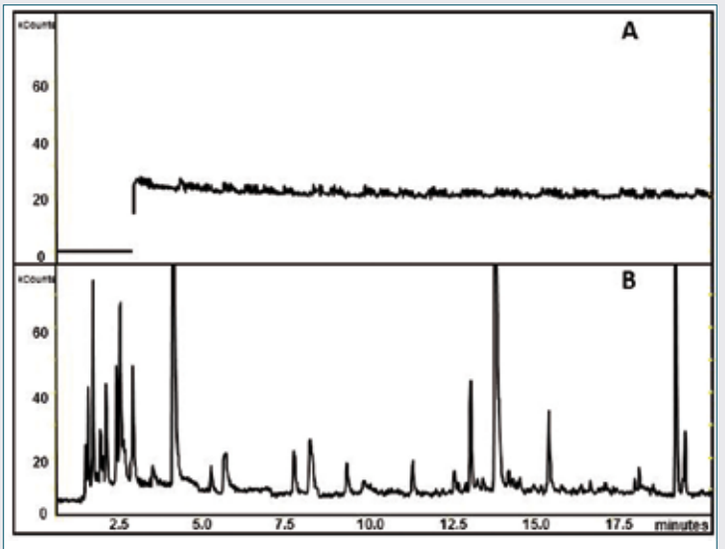


Fig. 2 - Confronto fra l'analisi di VOCs mediante desorbimento con solvente (A) e mediante SPME (B)

Saturn 2000. Gli altri parametri sopra menzionati sono stati ottimizzati e prevedono l'esposizione della fibra SPME per 3 minuti a 80 °C e l'analisi GC-MS nelle seguenti condizioni: colonna poli-(5%-difenil-95%-dimetilsilossano), lunghezza 30 m, diametro interno 0,25 mm, spessore film 0,25 μm; programma GC: 60 °C (0 min.), fino a 240 °C (3 °C/min., 0 min.), fino a 280 °C (30 °C/min., 2 min.); MS: EI full scan (m/z 28÷650), CI con isobutano full scan (m/z 60÷650).
Scontato il fatto che il desorbimento termico tradizionale è quello che offre la maggiore sensibilità (ma una sola corsa analitica), abbiamo effettuato un confronto con il classico desorbimento con solventi. Sono stati prelevati in parallelo due campioni, uno analizzato secondo il metodo del desorbimento con solvente e uno analizzato mediante il nostro approccio SPME. La Tab. 1 riporta i parametri di campionamento. La soluzione in solfuro di carbonio è stata analizzata mediante GC-MS iniettandone 1 μl, mentre la fibra SPME è stata introdotta nel liner apposito dell'iniettore dopo 3 minuti di esposizione allo spazio di testa sopra la fase sorbente a una temperatura di 80 °C. La Fig. 2 riporta i cromatogrammi di corrente ionica totale a confronto.
Come si può osservare, il cromatogramma relativo all'approccio SPME presenta un elevato numero di picchi, mentre quello relativo al desorbimento con solvente risulta praticamente piatto. Andando a estrarre selettivamente alcuni valori di m/z, si possono evidenziare segnali anche

nel cromatogramma 1, ma la differenza di sensibilità non ha bisogno di ulteriori commenti.

Il metodo è stato applicato per la valutazione della presenza di VOCs in aree a diverso tasso di inquinamento [6]. In particolare, sono stati prelevati campioni nelle seguenti zone:

1. strada cittadina a elevato tenore di traffico in un'ora di punta (Pisa, Via Contessa Matilde, ore 8);
2. area pedonale all'interno del centro storico della stessa città (Pisa, Piazza dei Cavalieri);
3. riserva naturale in riva al mare (Marina di Vecchiano, PI; bosco di pini);
4. foresta boschiva nell'entroterra (Staffoli, PI, bosco di pini di Poggio Adorno);
5. area in aperta campagna 1 (Orciano Pisano, PI, area agricola);
6. area in aperta campagna 2 (Montepulciano, SI, area aperta all'interno di una fattoria vinicola).

I campioni sono stati raccolti filtrando 18 litri di aria a un flusso di 200 ml/min. per 90 minuti. Le cartucce sono state aperte sul posto e il materiale sorbente posto in una fiala che è stata sigillata ermeticamente. L'analisi è stata effettuata utilizzando il metodo e le condizioni riportate precedentemente, effettuando una corsa cromatografica con la EI e una con la CI.

I files acquisiti sono stati elaborati mediante il software Varian Workstation 6.6 Data Analysis, confrontando gli spettri ottenuti con quelli presenti nella libreria NIST 2002, con l'ausilio di eventuali procedure di deconvoluzione mediante software AMDIS, in caso di composti parzialmente coeluenti. Gli spettri acquisiti in modalità CI hanno permesso la conferma del peso molecolare, aumentando così l'affidabilità dell'identificazione. Sono stati considerati solo quei composti la cui identificazione fosse praticamente certa.

I risultati ottenuti sono in qualche modo coerenti e in linea con le aspettative. I campioni urbani sono quelli in cui è stato identificato il maggior numero di VOCs (circa 50), con una prevalenza di idrocarburi aromatici (benzene, toluene, xileni, alchilbenzeni vari). A livello qualitativo non si osserva una grossa differenza fra il sito a elevato tenore di traffico e la zona pedonale, anche se la prima presenta livelli di concentrazione più elevati. Le zone boschive (circa 25 composti identificati), anche se in zone diverse, sono relativamente simili e si caratterizzano per una presenza di terpenoidi (soprattutto eucaliptolo), aldeidi (benzaldeide) e chetoni (acetofenone), mentre le zone rurali (circa 30 composti identificati), a loro volta simili fra loro, presentano soprattutto aldeidi (in prevalenza esanale) e terpenoidi (soprattutto α-pinene).

Il metodo risulta particolarmente indicato per l'analisi dell'atmosfera in corrispondenza o nelle vicinanze di particolari industrie o impianti, quali ad esempio le discariche di rifiuti solidi urbani. In questo caso è possibile anche un monitoraggio regolare delle maleodoranze tipiche di queste strutture, campionando in vari punti scelti opportunamente. Il campionamento e l'analisi vengono effettuati secondo la stessa procedura precedentemente descritta. La Fig. 3 riporta un tipico cromatogramma EI (3-1) e CI (3-2).

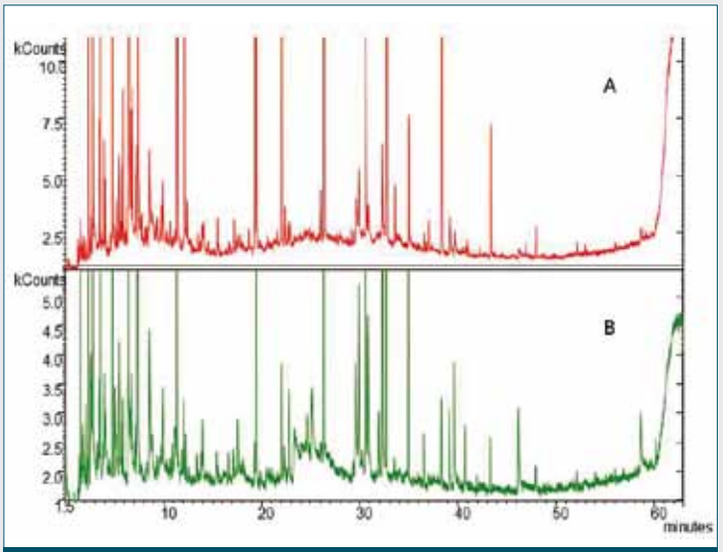


Fig. 3 - Cromatogrammi GC-EI-MS (A) e GC-CI-MS (B) relativi a un campione di aria prelevato presso una discarica

Anche l'elaborazione dati viene fatta con la medesima procedura. Sono stati esaminati diversi siti di discariche e riportiamo qui un esempio relativo a un impianto posto in provincia di Firenze. Sono stati identificati circa 35 composti, appartenenti a 9 classi chimiche, che possono essere considerati in certa misura come rappresentativi della composizione delle emissioni di una discarica di RSU. Di seguito sono elencate le 9 classi (fra parentesi il componenti più abbondante): idrocarburi aromatici (toluene), idrocarburi alifatici (ottano), chetoni alifatici (isobutilmetilchetone), chetoni aromatici (acetofenone), aldeidi alifatiche (nonanale), acidi carbossilici alifatici (acido butanoico), esteri alifatici (etil acetato), comporti clorurati (cloroformio), composti aromatici azotati (3-metilpiridina).

Studio della reazione di ossidazione di Fenton di tensioattivi

Le potenzialità della spettrometria di massa nell'identificazione, caratterizzazione ed eventuale quantificazione di tensioattivi in varie matrici ambientali sono molto interessanti. La spettrometria di massa, infatti, può essere considerata una sorta di "rivelatore universale": tutte le molecole hanno una massa.

Previa ionizzazione, quindi, la spettrometria di massa può essere in grado di determinare anche molecole che risultano "trasparenti" per altre tecniche di rivelazione. Molti tensioattivi, come ad esempio gli alchil solfati e gli alcoli grassi polietossilati, sono privi di cromofori e, quindi, completamente invisibili a rivelatori UV. Lo stesso discorso vale anche per eventuali metaboliti e prodotti di degradazione dei tensioattivi stessi.

Nei nostri laboratori abbiamo affrontato il problema dell'analisi delle varie classi di tensioattivi mediante spettrometria di massa con ionizzazione ESI [7], con ottimi risultati. Vogliamo però riportare qui il caso dell'ossidazione di Fenton, con l'identificazione dei prodotti di ossidazione intermedia.

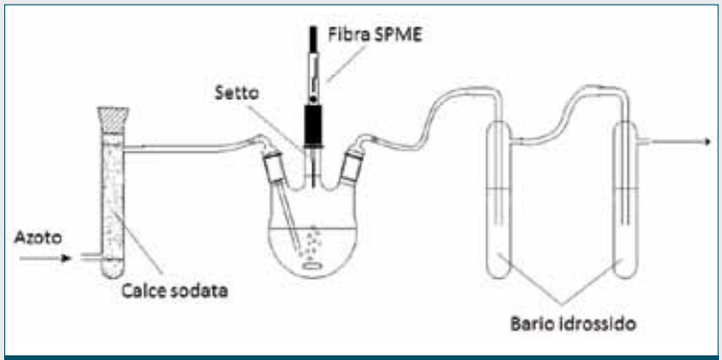


Fig. 4 - Schema dell'apparecchiatura utilizzata per lo studio della reazione di ossidazione di Fenton di tensioattivi

Come noto, l'ossidazione di Fenton [8], basata su una combinazione di acqua ossigenata e di sali ferrosi, è uno dei possibili trattamenti chimici cui possono essere sottoposti i reflui, civili o industriali, negli impianti di depurazione. Nei confronti dei tensioattivi si riteneva, fino a non molto tempo fa, che il processo portasse alla completa mineralizzazione degli stessi [9]. Questo sulla base dell'osservazione che, dopo un trattamento Fenton, si perdeva la proprietà tensioattiva, si osservava una netta diminuzione del COD (*Chemical Oxygen Demand*) e una netta diminuzione del TOC (*Total Organic Carbon*). Nessuno studio era stato effettuato sui prodotti di ossidazione, ritenendo che essi consistessero solo in acqua e anidride carbonica. Lo studio è stato condotto prendendo inizialmente in considerazione come composto "modello" il sodio laurilsolfato (sodio dodecilsolfato, SDS), in quanto è uno dei pochissimi esempi di tensioattivi "monocomponente", condizione che rendeva sicuramente più agevole l'interpretazione degli spettri e l'elaborazione dei risultati. Successivamente, comunque, lo studio è stato esteso ad altre classi di tensioattivi, alcoli grassi polietossilati [10], alcoli grassi polietossilati, alchilfenoli polietossilati [11] e alchilbenzensolfonati lineari (LAS) [12].

Lo studio si è sviluppato in tre fasi:

1. valutazione della quantità di anidride carbonica sviluppata mediante la formazione di un precipitato di carbonato di bario;
2. identificazione e caratterizzazione dei prodotti di ossidazione intermedia non volatili mediante analisi in spettrometria di massa ESI;
3. identificazione e caratterizzazione di ossidazione intermedia volatili mediante analisi GC-MS dello spazio di testa della miscela di reazione.

La reazione è stata condotta utilizzando l'apparecchiatura illustrata nella Fig. 4.

Il substrato e i reagenti vengono posti nel pallone di reazione, l'anidride carbonica che si sviluppa viene strippata dalla soluzione mediante gorgogliamento di azoto (purificato da eventuali tracce di anidride carbonica per passaggio attraverso una trappola contenente calce sodata) e raccolta in una serie di due trappole contenenti bario idrossido. Il carbonato di bario che precipita nelle suddette trappole viene essiccato e pesato per stabilire il grado di mineralizzazione, calcolato rapportando la quantità di anidride carbonica raccolta con la quantità che si dovrebbe formare per la stechiometria della completa mineralizzazione. Una fibra SPME viene esposta allo spazio di testa per il campionamento di eventuali prodotti volatili.

Risultati e discussione

Grado di mineralizzazione - Il grado di mineralizzazione dipende da numerosi fattori, quali il tipo di sale ferroso utilizzato, i rapporti molari fra acqua ossigenata, sali ferrosi e tensioattivo, la temperatura ecc., mantenendosi comunque estremamente basso, al di sotto del 5%.

Tale grado di mineralizzazione può essere migliorato impiegando altri tipi di catalizzatori, quali complessi di titanio, o anche mediante fotocatalisi, ma anche nelle migliori condizioni non siamo mai riusciti a ottenere gradi di mineralizzazione al di sopra del 30-35%. Risulta quindi importante identificare e caratterizzare il prodotti di ossidazione intermedia.

Prodotti di ossidazione intermedia non volatili - La miscela di reazione viene filtrata e diluita 1:100 con acqua/metanolo contenente ammonio acetato a una concentrazione di 5 mM.

La soluzione diluita viene iniettata con la tecnica dell'iniezione in flusso (*Flow Injection Analysis*, FIA) in una sistema HPLC-MS-MS composto da uno spettrometro di massa PE Sciex API III*plus* equipaggiato con una sorgente Ionspray articolata accoppiato con una pompa quaternaria Perkin Elmer Serie 200.

Le condizioni dell'analisi sono le seguenti: fase mobile: acqua/metanolo 1:1 a 50 μl/min. Gli spettri ESI sono stati acquisiti in modalità ioni negativi nelle seguenti condizioni sperimentali: potenziale nebulizzatore (IS): -4 kV; potenziale all'orifizio (OR): -40 V; intervallo di scansione: 100-1000 Th in 4,7 secondi; risoluzione unitaria. La Fig. 5 riporta lo spettro ESI del campione di SDS prima (A) e dopo (B) la reazione di ossidazione Fenton nell'intervallo 250-340 Th.

Lo spettro del campione di SDS mostra solo uno ione a 265 Th attribuibile all'anione molecolare, $[C_{12}H_{25}OSO_3]^-$. La reazione porta alla formazione sia di specie a valori di m/z più basse che a valori di m/z più elevati rispetto al prodotto di partenza.

Osservando lo spettro in Fig. 5b si può ipotizzare una serie di inserimenti di ossigeno e di eliminazioni di acqua: l'anione dodecilsolfato (265 Th) acquisisce un atomo di ossigeno formando lo ione a 281 Th. Questo a sua volta può acquisire un altro atomo di ossigeno, formando lo ione a 297 Th, o eliminare acqua formando lo ione a 263 Th, che a

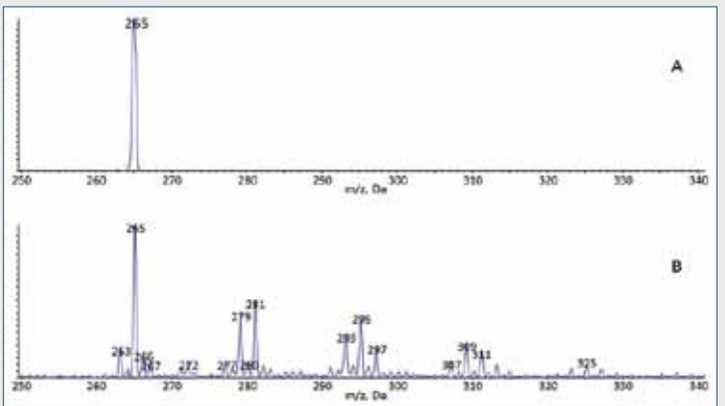


Fig. 5 - Spettro ESI-MS del sodio laurilsolfato prima (A) e dopo (B) essere sottoposto a un trattamento Fenton

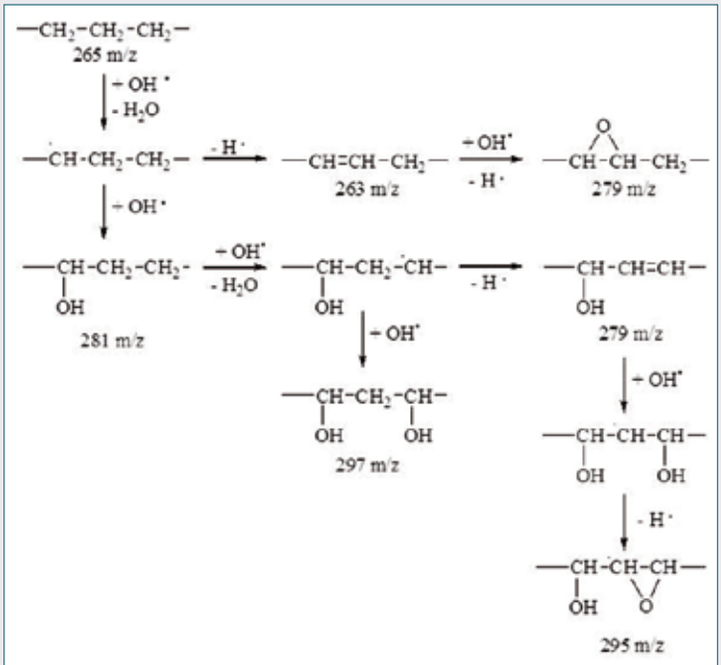


Fig. 6 - Ipotesi di meccanismo di ossidazione della catena alchilica del sodio laurilsolfato durante il trattamento Fenton

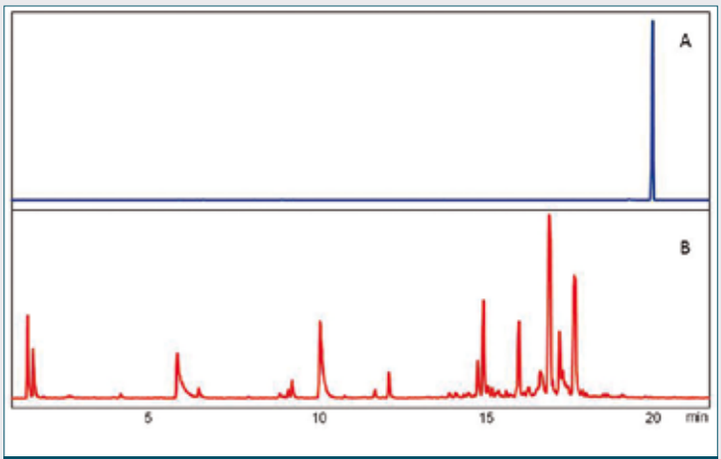


Fig. 7 - Cromatogrammi SPME-GC-MS dello spazio di testa sopra una soluzione di sodio laurilsolfato prima (A) e dopo (B) il trattamento Fenton

sua volta può acquisire un ossigeno formando lo ione a 279 Th che a sua volta può dare lo ione a 295 Th e così via.

In pratica la reazione procede attraverso una serie di inserzioni di ossigeno e di eliminazioni di acqua, con un meccanismo ipotizzabile rappresentato nella Fig. 6.

L'ipotesi trova conferma sia in misure in spettrometria di massa tandem, che confermano le strutture proposte, sia da misure fatte in HPLC, dove i prodotti di reazione, molto polari, non vengono praticamente trattenuti ed eluiscono col fronte del solvente.

Prodotti di ossidazione intermedia volatili - Durante gli esperimenti preliminari, condotti in recipienti aperti, al momento della reazione si poteva avvertire un odore pungente. Questo effetto è attribuibile allo sviluppo di sostanze organiche volatili. Per questo motivo abbiamo collocato una fibra SPME per campionare lo spazio di testa sulla miscela di reazione. L'analisi dei prodotti volatili è stata condotta mediante GC-MS, utilizzando la strumentazione descritta precedentemente per l'analisi di VOCs.

La Fig. 7 riporta i cromatogrammi GC-MS (con ionizzazione EI) dello spazio di testa della miscela di reazione prima (solo SDS, A) e dopo (B) l'ossidazione di Fenton.

È possibile osservare la formazione di serie omologhe di composti organici volatili, come meglio evidenziato nella Fig. 8, che riporta i cromatogrammi estratti di corrente ionica (*eXtracted Ion Current*) degli ioni molecolari protonati.

L'identificazione di questi composti è stata effettuata mediante ricerca in libreria degli spettri EI-MS, che ha permesso di identificare questi composti come aldeidi alifatiche con catene di atomi di carbonio nell'intervallo 6-12. A titolo di esempio la Fig. 9 riporta a confronto gli spettri EI-MS del composto con tempo di ritenzione di 12,34 minuti (spettro B), con lo spettro presente nella libreria NIST proposto dall'algoritmo di ricerca (spettro C) e con quello di uno standard autentico di decanale (spettro A), il quale, analizzato in GC-MS, ha un tempo di ritenzione di 12,34 minuti.

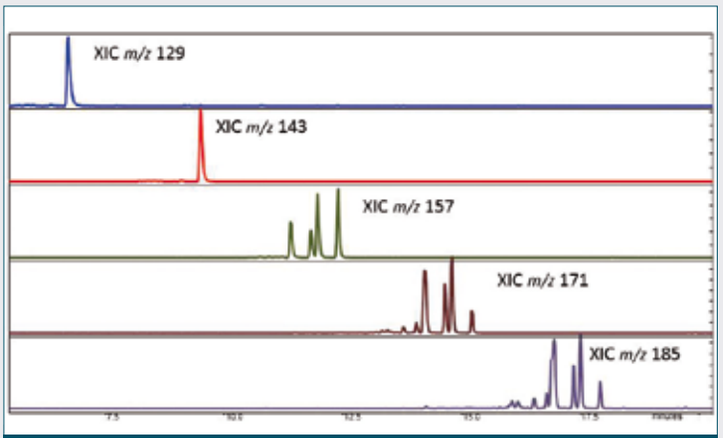


Fig. 8 - Cromatogrammi SPME-GC-CI-MS di corrente ionica estratta relativa agli ioni molecolari protonati delle specie volatili omologhe che si producono durante l'ossidazione Fenton

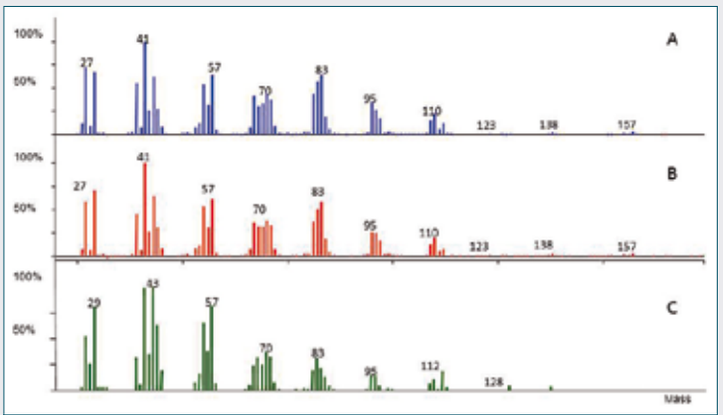


Fig. 9 - Identificazione del componente con tempo di ritenzione di 12,34 minuti (B), confrontato con lo spettro dalla libreria NIST 2002 del decanale (C) e con quello di uno standard autentico di decanale (A, tempo di ritenzione 12,34 minuti)

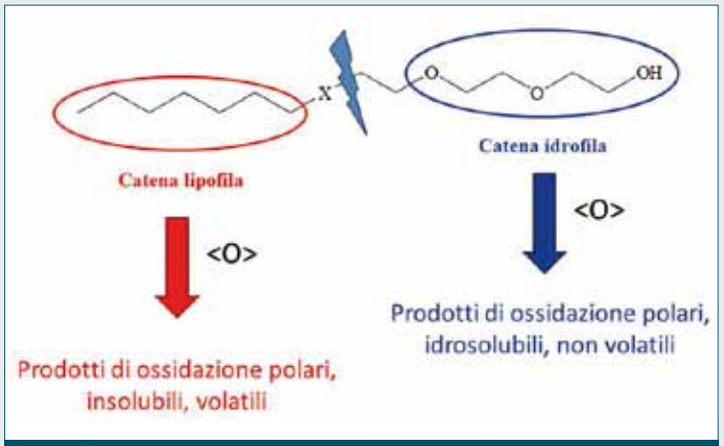


Fig. 10 - Rappresentazione schematica dei fenomeni che avvengono durante la reazione di ossidazione di Fenton di tensioattivi

Conclusioni

I risultati ottenuti nell'ossidazione di Fenton del sodio laurilsolfato sono stati confermati anche con le altre classi di tensioattivi prese in esame [10-12]. Anche per questi composti si osserva la formazione di catene ossidate per successive inserzioni di ossigeno ed eliminazioni di acqua, nonché l'emissione di aldeidi alifatiche volatili ed insolubili in acqua. In presenza di catene polietossilate, inoltre, si osservano ioni attribuibili a oligomeri di polietilenglicol.

Sulla base di queste osservazioni sperimentali possiamo ipotizzare il destino dei tensioattivi sottoposti a processi ossidativi di tipo Fenton come schematizzato nella Fig. 10.

All'inizio della reazione il reagente ossidante spezza la molecola del tensioattivo, separando la catena lipofila dalla catena idrofila. Successivamente la catena idrofila viene ossidata con formazione di composti di ossidazione polari, non volatili e solubili in acqua, mentre la catena lipofila forma prodotti di ossidazione polari, volatili e insolubili in acqua. Questo comportamento spiega molto bene le osservazioni riportate in letteratura [9]: il trattamento Fenton provoca la scomparsa della proprietà tensioattiva (in effetti la molecola viene spezzata all'altezza della congiunzione fra parte lipofila e parte idrofila).

Inoltre, si osserva un abbassamento del COD (in effetti i prodotti di ossidazione hanno un grado di ossigenazione più elevato e, di conseguenza, assorbiranno una quantità inferiore di ossigeno). Infine, si ha anche un abbassamento del TOC (in effetti l'emissione di prodotti volatili abbassa il contenuto di carbonio organico). Quest'ultimo punto, però, è un'arma a doppio taglio: l'inquinamento della fase acquosa diminuisce grazie alla diminuzione del TOC, ma in compenso si ha l'emissione di VOCs nell'atmosfera!

Determinazione di sbiancanti ottici nella carta

Gli sbiancanti ottici (*Optical Brightening Agents*, OBAs) sono coloranti che assorbono la luce nella regione del violetto e ultravioletto (intorno a 340-370 nm) e riemettono nella regione del blu (tipicamente 420-470 nm). Questo causa un effetto sbiancante: il materiale appare meno "giallo" grazie alla maggiore componente di luce blu riflessa.

Tali sostanze non sono dei veri sbiancanti, dato che il loro effetto è solo apparente, a differenza dei veri sbiancanti "chimici" (come ad esempio la candeggina), che inducono reazioni di ossidazione.

Gli sbiancanti ottici sono utilizzati ampiamente in diversi settori, nei detergenti, in additivi per tessuti e anche nel settore della carta, con particolare riferimento alla carta di riciclo. Il loro effetto sulla salute dell'uomo e sull'ambiente non è completamente noto: le schede di sicurezza contengono informazioni sulle molecole che compongono gli additivi, ma non riportano niente sui possibili metaboliti e prodotti di degradazione. Quello che è certo è che l'uso quotidiano di carta contenente sbiancanti ottici può avere conseguenze dirette derivanti dall'uso e anche indirette dovute all'immissione di tali sostanze nel comparto ambientale. Risulta quindi interessante poter valutare la quantità di sbiancanti ottici contenuti in una carta di riciclo e, in seguito, anche nelle varie matrici ambientali.

Risultati e discussione

Viene qui riportato, come esempio, la determinazione di leucofor AL in campioni di carta riciclata (Fig. 11) [13].

Il leucofor AL, la cui struttura è riportata nella figura è un derivato stilbenico utilizzato nell'industria della carta come additivo con la funzione di sbiancante ottico, soprattutto nella produzione di carta da materiale di riciclo. La presenza di ben 12 atomi di azoto basici impartisce alla molecola una buona risposta in spettrometria di massa con ionizzazione ESI in modalità ioni positivi. Una risposta altrettanto buona in modalità ioni negativi viene assicurata dalla presenza di due gruppi solfonato salificati con sodio.

Le misure sono state effettuate su uno spettrometro di massa a triplo quadrupolo PE Sciex Mod. API 365 equipaggiato con una sorgente Turbo-Ionspray, accoppiato con una pompa HPLC quaternaria Perkin Elmer Serie 200. Gli spettri di massa ESI di uno standard di leucofor AL presentano tutte le forme ioniche possibili in entrambe le modalità: nello spettro di ioni positivi possiamo osservare ioni a 961 Th ($[M+H]^+$), 983 Th ($[M+Na]^+$), 939 Th ($[M-Na+2H]^+$) e 917 ($[M-2Na+3H]^+$), oltre agli ioni doppiamente caricati con tutte le combinazioni protone/sodio, fra i

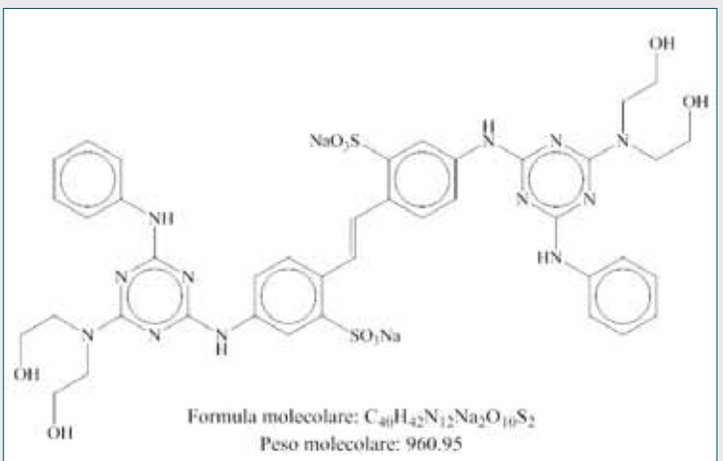


Fig. 11 - Struttura del leucofor AL

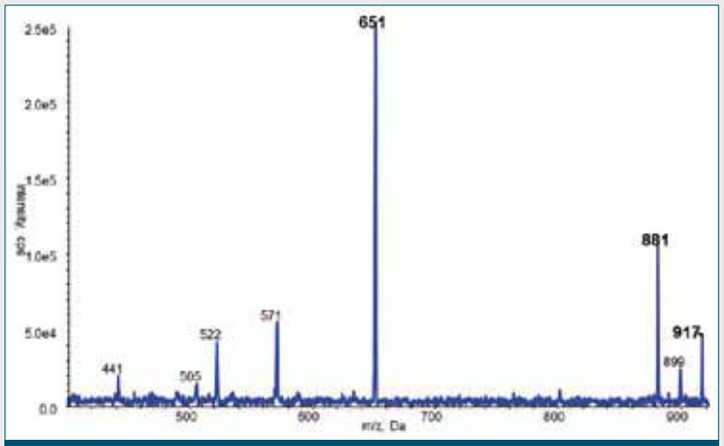


Fig. 12 - Spettro MS-MS di ioni prodotto dello ione [M-2Na+3H]+ ottenuto dalla ionizzazione ESI di uno standard di leucofor AL

quali prevale nettamente lo ione a 459 Th ($[M-2Na+4H]^{2+}$). In modalità ioni negativi abbiamo ioni a 959 Th ($[M-H]^-$), 937 Th ($[M-Na]^-$) e 915 Th ($[M-2Na+H]^-$), oltre allo ione doppiamente caricato a 457 Th ($[M-2Na]^{2-}$). L'ottimizzazione dei parametri strumentali indica la scelta dello ione ($[M-2Na+3H]^+$) a 917 Th come quello che consente di ottenere la migliore sensibilità. Lo spettro MS-MS di ioni prodotto di tale precursore è riportato nella Fig. 12.

Successivamente sono state individuate le frammentazioni per il monitoraggio di frammentazioni selezionate (*Selected Reaction Monitoring*, SRM). Per avere una rivelazione affidabile occorre seguire almeno due frammentazioni. Quelle che permettono di ottenere la massima sensibilità sono quelle che dallo ione a 917 portano allo ione a 881 Th (917→881) e 651 Th (917→651). Per la cromatografia HPLC si è utilizzato una colonna Phenomenex Gemini 4,6x150 mm C18 110 Å 5 μm. Come fase mobile è stata utilizzata una miscela acqua/metanolo 25/75 contenente tampone ammonio acetato 5 mM a un flusso di 600 μl/min. In queste condizioni si ottiene un cromatogramma come quello riportato nella Fig. 13.

Il cromatogramma di Fig. 13 si riferisce a una soluzione standard di leucofor AL a una concentrazione di 300 ng/ml. Prima del picco principale a 4,35 minuti si può osservare un picco di intensità inferiore a 3,95 minuti. Data la selettività del metodo SRM, tale picco può essere attribuibile solo a un isomero del leucofor AL.

I campioni di carta sono stati estratti con un protocollo messo a punto utilizzando campioni di carta trattata con leucofor AL e campioni di carta esenti, appositamente preparati. Durante le fasi di messa a punto è stato possibile evidenziare un effetto interessante: il leucofor AL estratto dai campioni di carta trattati ha un rapporto invertito tra i picchi cromatografici, spiegabile con un'isomerizzazione del leucofor AL durante il processo produttivo (Fig. 14).

Osservando la struttura del leucofor (Fig. 11) si può ipotizzare un'isomerizzazione da *trans*-stilbene a *cis*-stilbene. La giustificazione per tale comportamento potrebbe essere la possibilità di stabilizzare la forma *cis* grazie alla formazione di legami a idrogeno intramolecolari. Abbiamo investigato questo aspetto sottoponendo una soluzione standard di leucofor AL a condizioni potenzialmente isomerizzanti. In particolare è stata provata senza successo un'isomerizzazione termica, scaldando a riflusso una soluzione acquosa dello standard a nostra disposizione. Dopo aver tenuto la soluzione a riflusso per oltre 72 ore non si osservava alcun cambiamento nelle intensità relative dei due picchi sul cromatogramma.

Abbiamo quindi provato a ottenere una fotoisomerizzazione, irradiando la stessa soluzione con una lampada ultravioletta. Dopo 12 ore di trattamento si aveva l'inversione dei picchi, che passavano da un rapporto 3/97% a un rapporto 47/53%. La conferma dell'ipotesi di isomerizzazione *trans*→*cis* è stata ottenuta mediante misure di risonanza magnetica nucleare.

Le Fig. 15 e 16 riportano lo spettro ^{1}H-NMR dello standard di leucofor AL, nella zona dei protoni insaturi, rispettivamente prima e dopo la fotoisomerizzazione.

Nello spettro di Fig. 16 compare un segnale attribuibile a protoni del doppio legame dello stilbene in configurazione *cis*, accanto a quello attribuibile ai protoni del doppio legame in configurazione *trans*.

Per la determinazione quantitativa i due picchi cromatografici sono stati sommati in modo da avere il contenuto totale di leucofor AL nelle due forme isomeriche.

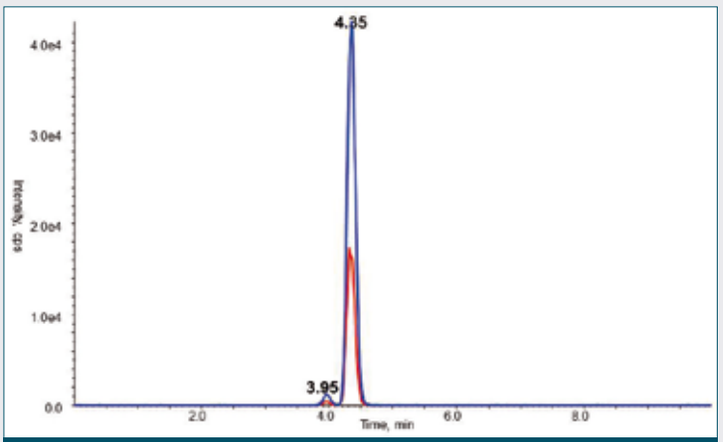


Fig. 13 - Cromatogramma SRM relativo alle due transizioni 917→651 (in blu) e 917→881 (in rosso) di una soluzione standard di leucofor AL

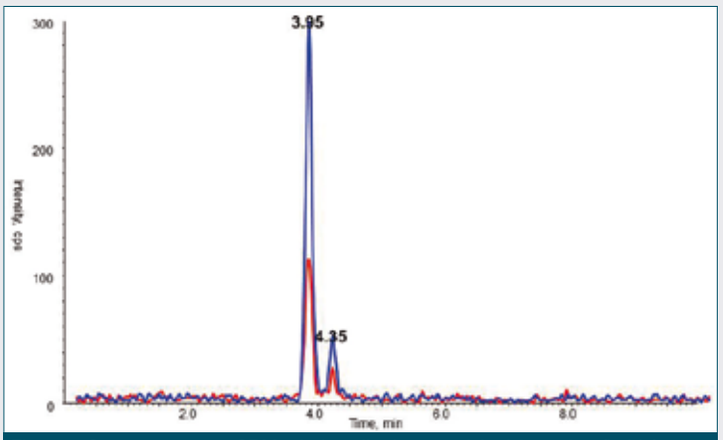


Fig. 14 - Cromatogramma SRM relativo alle due transizioni 917→651 (in blu) e 917→881 (in rosso) di un estratto di carta prodotta da riciclo

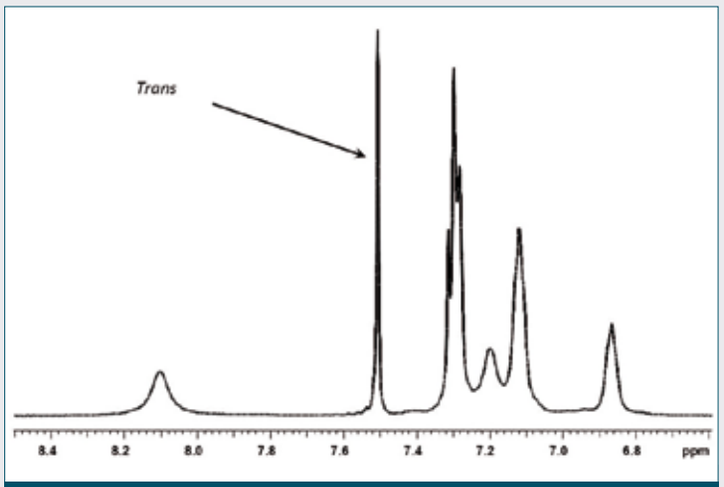


Fig. 15 - Spettro NMR dello standard di leucofor AL nella regione dei protoni insaturi

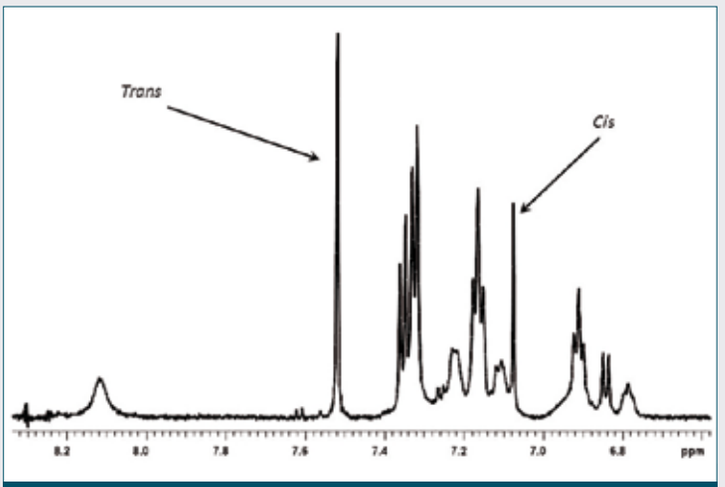


Fig. 16 - Spettro NMR dello standard di leucofor AL dopo fotoisomerizzazione nella regione dei protoni insaturi

Il protocollo di estrazione utilizzato è molto semplice:

1. prelievo di circa 50 mg di carta. Il prelievo viene effettuato dalla zona centrale di un foglio interno del lotto in esame;
2. il campione prelevato viene sminuzzato e posto in una fiala Eppendorf da 2 ml aggiungendo 1,2 ml di acqua;
3. la fiala viene chiusa e agitata mediante miscelatore Vortex per 5 minuti;
4. la fiala viene posta in bagno a ultrasuoni per 20 minuti;
5. il campione di carta viene compattato sul fondo della fiala con l'aiuto di una bacchetta di vetro;
6. si centrifuga per 10 minuti a 20.000 G;
7. prelievo del surnatante (0,8-1 ml) posto in una fiala per l'analisi;
8. iniezione di 50 μl nel sistema HPLC-MS.

La procedura di estrazione consente un recupero medio, valutato utilizzando campioni di carta dello stesso tipo di quella da analizzare ma ottenuta da una produzione che non impiegava lo sbiancante, ai quali si aggiungevano quantità note di standard di leucofor AL, del 46%. Nonostante sia piuttosto basso, risulta comunque ben riproducibile, e comunque non è stato possibile migliorarlo nemmeno con procedure più complesse.

Utilizzando il leucofor AL standard sono state preparate delle soluzioni con una concentrazione di 50, 100, 200, 400, 800 e 1600 ng/ml. L'analisi delle soluzioni standard è stata effettuata in triplicato, ottenendo la retta di calibrazione descritta dalla seguente equazione:

$y = 24{,}5x + 517$ (coefficiente di correlazione R=0,9923)

Il coefficiente di correlazione R, pari a 0,9923, è molto buono, con una buona accuratezza, compresa tra il 92 e il 102%. Anche la riproducibilità risulta ottima, con un coefficiente di variazione del 7% a 100 ng/ml e del 2% a 1600 ng/ml.

Sono stati analizzati quindi numerosi lotti di carta, ancora effettuando le analisi in triplicato, con coefficienti di variazione tra il 5 e il 9%. Il contenuto di leucofor AL è risultato compreso tra 0,4 e 15 μg/g di carta, con un contenuto medio di 6,7±4,4 μg/g di carta.

Conclusioni

Nel corso di questa applicazione è stato messo a punto un metodo rapido, robusto e affidabile per la determinazione quantitativa di leucofor AL in campioni di carta. Nei campioni esaminati sono state riscontrate quantità variabili di leucofor AL, con un valore medio di circa 7 μg/g. Il prodotto presente nella carta, comunque, non risulta essere lo stesso che viene aggiunto durante il processo di lavorazione, ma un suo isomero, che si forma evidentemente nelle condizioni del processo di produzione della carta stessa. Tale isomero è stato identificato, grazie a misure di risonanza magnetica nucleare, come lo stereoisomero *cis*. A questo proposito vale la pena di notare come il prodotto finito contenga un componente del quale non è disponibile la scheda di sicurezza, che è disponibile solo per l'isomero *trans*.

Conclusioni generali

Gli esempi descritti in questo articolo dimostrano ampiamente l'enorme utilità di tecniche basate sulla spettrometria di massa accoppiata con tecniche di separazione cromatografica per l'analisi di sostanze inquinanti organiche in varie matrici ambientali. In particolare, inquinanti volatili possono essere analizzati con tecniche GC-MS, sia utilizzando la ionizzazione EI, che ci permette di effettuare ricerche il librerie elettroniche per l'identificazione dei componenti, sia la ionizzazione CI, che ci fornisce la conferma del peso molecolare degli stessi componenti, nonché informazioni complementari sulla loro struttura.

Composti organici non volatili invece possono essere analizzati mediante tecniche HPLC-MS con tecniche di ionizzazione adatte, quali la ESI e la APCI, con l'ausilio anche di tecniche di spettrometria di massa tandem per avere informazioni strutturali e per aumentare sensibilità e selettività nelle analisi quantitative. Tutto questo può essere realizzato, grazie all'elevata sensibilità della spettrometria di massa in generale, con un trattamento del campione ridotto all'essenziale e quindi con una manipolazione ridotta, diminuendo al contempo la possibilità di contaminare il campione con impurezze provenienti dai solventi e dai materiali utilizzati in fase di trattamento stesso.

Ringraziamenti: Gli autori desiderano ringraziare per il contributo fornito nello sviluppo delle applicazioni qui presentate le seguenti persone: il Dott. Marco Tumbiolo, per il contributo fornito all'applicazione sui VOCs, oggetto delle proprie tesi di laurea triennale e, quindi, specialistica, in Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e il Territorio; le Dott.sse Laura Campolmi e Carla Falaschi, che hanno contribuito allo sviluppo dello studio sull'ossidazione di Fenton di tensioattivi come parte del loro lavoro di tesi di laurea in Chimica Industriale; il Sig. Marco Ventavoli, della Cartiera Lucchese di Diecimo (LU), del gruppo Lucart, per averci fornito i campioni di carta di riciclo e aver preparato dei campioni di carta esenti da sbiancante; la Prof.ssa Gloria Uccello Barretta e la Dott.ssa Federica Balzano, del Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, per le misure di risonanza magnetica nucleare.

Bibliografia

[1] H. Knöppel, *Annali di Chimica*, 1977, **67**, 649 e riferimenti ivi citati.
[2] C.L. Arthur, J. Pawliszyn, *Analytical Chemistry*, 1990, **62**, 2145.
[3] M.S.B. Munson, F.H. Field, *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, **88**, 2621.
[4] A. Saba *et al., Rapid. Commun. Mass Spectrom.*, 1999, **13**, 1899.
[5] A. Saba *et al., Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2001, **15**, 2404.
[6] M. Tumbiolo, Tesi di laurea in "Scienze e Tecnologie per l'Ambiente", 2006.
[7] L. Campolmi, Tesi di laurea in "Chimica Industriale", 1995.
[8] H.J.H. Fenton, *J. Chem. Soc.*, 1894, **65**, 899.
[9] A. Cuzzola *et al., Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1999, **13**, 2140 e riferimenti ivi citati.
[10] A. Cuzzola *et al., Rapid. Commun. Mass Spectrom.*, 2000, **14**, 834.
[11] A. Cuzzola *et al., Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2001, **15**, 1198.
[12] A. Cuzzola *et al., Appl. Catal. B Environ.*, 2005, **59**, 113.
[13] A. Raffaelli *et al.*, XIX Discussion Group on Mass Spectrometry - Applicazioni della spettrometria di massa e soluzioni strumentali nel settore ambientale, Pian degli Ontani (PT), 7-8 novembre 2011.

ABSTRACT

Mass Spectrometry and Organic Environmental Pollutants: a Very Brilliant Combination

This paper describes some examples of mass spectrometry applications in the analysis of volatile organic compounds in the atmosphere, in the study of the widely used Fenton oxidation and its impact on the degradation of surfactants and in the determination of optical brightening agents in paper produced from recycled material.

La Società Chimica Italiana su Internet

Sito web della Sci: www.soc.chim.it
È anche attiva una mailing list all'indirizzo: SCI-list@list.cineca.it

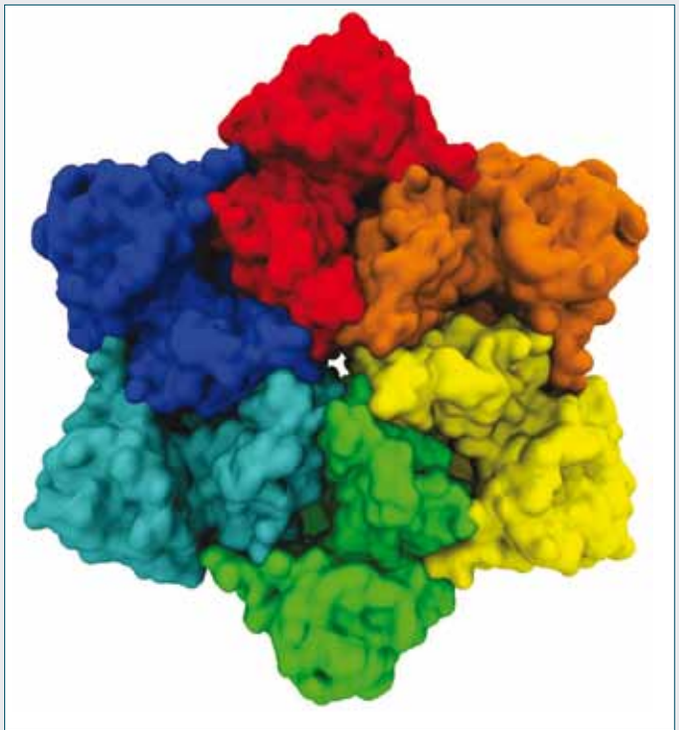
Blog della Sci: http://ilblogdellasci.wordpress.com

Gruppo Giovani: www.scigiovani.it

Sezioni
Abruzzo: www.sciab.unich.it/index.html
Basilicata: www.soc.chim.it/it/sezioni/basilicata/home
Calabria: www.soc.chim.it/it/sezioni/calabria/home
Campania: www.scicampania.unina.it/index.htm
Emilia Romagna: www.soc.chim.it/it/sezioni/emiliaromagna/home
Friuli Venezia Giulia: www.dsch.units.it/scifvg/
Lazio: www.soc.chim.it/it/sezioni/lazio/home
Liguria: www.chimica.unige.it/sci/
Lombardia: http://users.unimi.it/sci_lombardia
Marche: www.soc.chim.it/it/sezioni/marche/home
Piemonte Valle d'Aosta: www.sci.unito.it/
Puglia: www.scipuglia.uniba.it/
Sardegna: www.soc.chim.it/it/sezioni/sardegna/home
Sicilia: www.soc.chim.it/it/sezioni/sicilia/home
Toscana: www.soc.chim.it/it/sezioni/toscana/home
Umbria: www.chm.unipg.it/chimgen/sci_umbria.htm
Veneto: www.chimica.unipd.it/gdc/sciveneto.html

Divisioni
Chimica Ambientale e dei Beni Culturali: www.socchimdabc.it/
Chimica Analitica: www.soc.chim.it/it/divisioni/analitica/home
Chimica Farmaceutica: www.soc.chim.it/it/divisioni/farmaceutica/home
Chimica Fisica: www.soc.chim.it/it/divisioni/fisica/home
Chimica Industriale: www.chimind.it/
Chimica Inorganica: http://dci.mfn.unipmn.it/
Chimica Organica: www.soc.chim.it/it/divisioni/organica/home
Chimica dei Sistemi Biologici: www.soc.chim.it/it/divisioni/sisbio/home
Didattica Chimica: www.soc.chim.it/it/divisioni/didattica/home
Elettrochimica: www.soc.chim.it/it/divisioni/elettrochimica/home
Spettrometria di Massa: www.soc.chim.it/it/divisioni/sdmassa/home
Chimica Teorica e Computazionale: www.soc.chim.it/it/divisioni/teocomp/home

Gruppi interdivisionali
Catalisi: http://gic.istm.cnr.it/
Chimica dei Carboidrati: http://www.gicc.farm.unipi.it
Scienza e Tecnologia degli Aerosol: www.socchimdabc.it/
Spettroscopie Raman ed effetti ottici non lineari:
Fotochimica: http://ww2.unime.it/gif/GIF/Home.html
Radiochimica: http://wwwlasa.mi.infn.it
Sicurezza in Ambiente Chimico: www.gisac.it
Scienza delle Separazioni: www.scisep.it
Green Chemistry - Chimica Sostenibile: http://www-2.unipv.it/photochem/greenchemistry



Crystallographic structure of an hexameric proteic complex

Stefano Pieraccini
Dipartimento di Chimica
Università di Milano
CNR-ISTM, Milano.
INSTM - Unità di Ricerca di Milano
stefano.pieraccini@unimi.it

PROTEIN-PROTEIN INTERACTIONS AS A DRUG TARGET: A MOLECULAR MODELING APPROACH

This review is devoted to the computer aided design of drugs targeting protein-protein interactions (PPIs). General features of PPIs are discussed in the introduction, then the problems of protein interfaces druggability and design techniques application are addressed, and finally a case of active peptides design is described.

Introduction

Proteins are fundamentals elements of the cellular machinery, being responsible for diverse functions such as enzymatic catalysis, cell signaling and transport as well as immune response and processes concerning the integrations of cells into tissues. Most often this wealth of functions is not exerted by proteins acting as isolated units, but rather by multimeric complexes of proteins interacting with one another. It appears therefore evident that the study of structural and dynamical aspects of protein-protein interactions (PPIs) has a paramount importance in the understanding of many physiological and pathological processes at the molecular level, also in the perspective of the development of novel drug molecules. Protein-protein complexes may be classified into permanent, or obligatory, and transient [1, 2]. Permanent complexes are formed by proteins that can function only when associated in the complex. Transient complexes on the other hand are continuously forming and dissociating and the monomers are in equilibrium with the associated complex. The Gibbs free energy of complex formation, also referred to as binding energy, can be evaluated from the equilibrium constant of the reaction of complex formation (K_a) or dissociation (K_d).

A dissociation constant K_d in the micromolar range for example corresponds to a ΔG of the order of 6 kcal/mol, while a K_d in the picomolar range corresponds to a ΔG of roughly 19 kcal/mol.

Proteins interact with one another through their surfaces, thus a great attention has been devoted to the analysis of the geometrical, structural and dynamical aspects of protein surfaces mediating PPIs. The aminoacidic composition of protein surfaces involved in PPIs has been investigated, analyzing the structure of protein complexes which have been resolved with X-ray diffraction techniques, and it was found to be on average enriched in hydrophobic amino acids with respect to an ordinary external protein surface [3]. This is especially evident in obligatory interactions, where protein interfaces have a composition very similar to protein interiors [4, 5], while in transient complexes this feature is less evident [3, 6]. The contact surface between two proteins forming a complex has an average area in the range 1500-3000 Å^2 [3, 7]. This surface corresponds to the protein portion that is excluded from solvent upon binding, and it is also known as buried surface. It would be tempting to infer a strict relation between the area of the buried surface and the strength of the binding between the protein partners, but in general it has been shown that the correlation between these two quantities is very week [8].

One could wonder if all residues at the protein-protein interface contribute in a roughly equal measure to the binding energy or if some of them give a dominant contribution. Experimental mutagenesis data have strongly contributed to shed light on the detailed anatomy of PPIs and to answer this key question. A typical approach is the so called alanine scanning [9], where residues located at the protein-protein interfaces are mutated into alanine and the difference in binding free energy ($\Delta\Delta G_b$) is measured between the wild type and the mutated complex. These experiments showed that only a small fraction of the residues at the interface, around 10%, shows $\Delta\Delta G_b$ values greater than 2 kcal/mol, while most of them exhibit very low $\Delta\Delta G_b$ [10, 11]. Exhaustive experimental screening of PPIs through alanine scanning is unfortunately very time consuming and expensive, so only a limited amount of data is available, which are collected in public databases such as the BID database compiled by Bogan and Thorn [10]. Residues whose mutation leads to a significant $\Delta\Delta G_b$ reduction in a complex are called hot spots. Hot spots are usually conserved more than the average residues at the interface, due to their biological function [12, 13].

Moreover, structural investigations have shown that packing along the interfaces is not homogeneous, with hot spot residues being preferentially located in more tightly packed areas [14].

A strong correlation between packing density and $\Delta\Delta G_b$ of alanine scanned residues has been found [15].

This aspect further justifies their conservation, because mutating an amino acid in a closely packed region would lead to hollows or sterical clashes depending on the relative size of the original and the mutated amino acid.

The main driving force for the formation of PPIs is hydrophobic interaction, but also salt bridges and hydrogen bonds networks make a significant contribution [16-19].

Bogan and Thorn suggested that hot spots residues are preferentially located in the interface area excluded from solvent, defined as core region, and are surrounded by an “O-ring” like structure of hydrophobic residues shielding them from water, known as rim region [20]. The relative conservation of residues in these two zones of the interfaces have been evaluated, leading to the observation that residues entropy, i.e. propensity to mutate, is higher in rim than in core regions [21].

The simple O-ring model very well explains the fact that, albeit most hot spots are large hydrophobic residues like tryptophan, tyrosine and phenylalanine, also charged residues forming buried salt bridges are often recorded. We noted above that hot spots are located within tightly packed regions, where water molecules are easily removed in the binding process, allowing a strong electrostatic contribution of the charge-charge interaction. This suggests that interface charged and polar residues can strongly interact through water exclusion mechanism, which creates a dry environment around them [22]. It has been also proposed that charged residues actually increase the rate of protein-protein association without affecting the complex stability [23].

Hot spots are not randomly distributed on the protein-protein interface, rather they tend to occur into clusters [14, 24]. Within each cluster, hot spots are tightly packed and form a network of contacts with one another building up a “hot region”.

Keskin and coworkers developed an innovative view of PPIs starting from this concept, describing the binding interface as consisting of different regions comprising amino acids strongly contributing to the complex stability [22]. This picture implies that the contribution of hot spots within the same hot region to the complex stability is cooperative, while hot spots located in different hot region contribute additively to complex stability. In other words, hot regions are independent of one another.

In this review we shall see how these general features of protein interfaces influence the possibility of exploiting PPIs as drug targets and how this has been done so far, focusing on the use of computer aided approaches relying on structural information and aiming at the design of peptides and peptidomimetics as drug candidates.

PPIs as drug targets

Many physiological and pathological processes are mediated by PPIs, which therefore are a possible target of drug molecules. In principle a PPI can be exploited as a drug target either reducing its strength, thus impairing protein complex formation, or increasing its strength to stabilize the complex.

It depends on the nature of the process mediated by the PPI and on the therapeutic aim which is the suitable strategy to adopt in each case. While PPIs stabilizing agents has recently gained a great atten-

tion [25], most active molecules developed so far for targeting PPIs act as inhibitors of the targeted interactions [26-28], and we focus on this class of molecules.

We try here to outline the main aspects that differentiate PPIs targeting with respect to the exploitation of more traditional drug targets such as enzyme binding sites [29]. First of all the typical contact surface between interacting proteins is very large compared to the size of an enzyme active site, so at first glance it cannot be easily targeted by small, drug like molecules. Second, most protein contact surfaces appear to be flat, missing deep, well defined binding pockets which could host drug molecules.

These two points seem to impair the development of PPIs targeting drugs with enough potency and selectivity, but if we carry on an in depth analysis of the problem starting from what is known about the structure of protein-protein interfaces, it appears that the main obstacles can be overtaken. We have seen in the introductory remarks that, while protein contact surfaces are large, only a small fraction of residues, the hot spots, actively contributes to the binding energy of the complex. Moreover, these residues are clustered together into independent hot regions, comprising strongly interacting residues located on both binding partners.

Considering that only few hot regions are found in the interface between two proteins, in general from one to three, it is sufficient to target one of them to greatly affect the complex stability. It is not necessary then to target the whole surface to obtain a relevant effect, but only a small subsection of it, whose size is not critically larger than a standard drug interaction site [30].

Regarding the flatness of proteins interaction surfaces, detailed structural analysis revealed a more complex picture, where surfaces are not at all fully flat, but rather studded with grooves, crevices and indentations [31], albeit less evident at first sight than enzyme active site pockets targeted by conventional drugs.

Surface pockets, depending on their size and depth, can be filled with water in the unbound protein. Upon complex formation, water molecules in these pockets may be replaced by complementary shaped protruding segments of the partner protein or remain unfilled. Complemented pockets disappear upon binding, producing tightly packed sections of the interface, while unfilled pockets give rise to more flexible, soft regions.

It has been observed that hot spots are located in tightly packed interface regions, and they are actually more likely to occur in filled rather than in unfilled pockets. Interestingly, in a study by Li *et al.* most complemented pockets have been detected both in the complex and in the apo-protein, suggesting that these hot spots rich structures are pre-organized in the separated monomers, prior to complexation [32]. Complementary pockets structures therefore confer rigidity to unbound proteins segments and minimize the entropic cost of binding, while surrounding areas conserve flexibility. It's worth noting at this point that pockets not only are present on protein surfaces, but they are likely to be located in the hot regions, exactly those regions in which we are interested in targeting. Also non complemented pockets are worth to be considered in the drug design process. Upon complex formation they are associated with less densely packed interface areas, where a drug molecule could not only mimic the interactions between the two protein forming the complex but also more easily establish new ones with the residues building up the pocket, resulting in a tighter binding [33]. Moreover, as water molecules are present in such cavities, the potency of this kind of inhibitors could be enhanced designing them in such a way that upon binding they displace some key water molecules, leading to a net entropic gain.

Protein surfaces are inherently flexible. This leads to rearrangements upon complex formation which can result in significant differences between the structure of complexed proteins and of the apo-proteins. Sometimes protein segments making up the interface can be disordered in the isolated monomer or one of the binding partners can be intrinsically unstructured [34], which make the design of PPIs inhibitors very difficult, but in most cases a limited protein surface flexibility represents an opportunity for the drug designer.

For example, small molecule inhibitors of the IL2-IL2Rα interaction bind to cavities that are not detected neither in the complex nor in the IL2 apo-protein [35], but can be observed to transiently appear and are stabilized by the binding of the drug [36, 37]. The use of long molecular dynamics simulations to monitor transient pocket formation on protein surface has been suggested as a method for locating potential target sites not evident from crystallographic data [38], which can host drug molecules able to affect PPIs by altering the protein surface dynamics and impairing the complex formation. To this purpose recent efforts have been devoted to the development of software for the accurate detection and measurement of cavities on protein structures [39, 40].

Targeting PPIs is far from a trivial task, and cannot be tackled with routine tools, due to the great variability and peculiarity of protein surface character. However, as compared with the early days, where largeness and flatness of interfaces were considered as almost insurmountable difficulties, the current *not so large, not so flat* view of PPIs targets is rather encouraging.

A decision tree has been suggested by Chéne [33] which helps in the evaluation of the druggability of a PPI. It is focused on the development of PPIs inhibitors acting at the protein-protein interface and considers four criteria. The first one is the availability of 3D structural information on the complex to be targeted, in order to make easier the drug design process. The second criterion is the presence of cavities on the interface of interest. The third is the size and polarity of the cavities. Hydrophobic pockets are preferred because they allow the design of lipophilic inhibitors, and the size should be large enough to host molecules with a surface of the order of 150-500 Å^2, but not so large to have scattered interaction sites not targetable by a molecule of reasonable size at the same time. The last one is the shape complementarity of the interacting subunits within the cavity.

In this author's opinion the most favorable case is that in which both chains are not densely packed and make few direct interactions within the cavity. This would make it possible to design a molecule fitting the cavity and establishing new contacts in addition to the interactions mimicking those present in the protein-protein complex. This last point, while valid in principle, in our opinion should not lead to an underestimation of the possibility of developing potent and selective drugs binding in complemented pockets which are statistically rich of hot spots residues.

Different approaches are known to discover molecules able to target PPIs, the most widely used are high throughput screening (HTS) [41-44] and peptide based procedures [44-47]. HTS of synthetic and natural compounds libraries, a traditional drug discovery approach, revealed to be very efficient in finding PPIs targeting hit and leads compounds, and is the only viable approach when no structural data are available about the target of interest. For a successful HTS it is basilar to use compounds libraries with a high degree of chemical complexity and diversity, in order to maximize the chance of identifying suitably potent and selective ligands. In particular, chemical diversity has shown to be more critical than the mere size of the library in determining the success of the search of hit molecules [48]. Most chemical libraries currently in use were developed to tackle traditional targets and sample a chemical space not optimal for finding PPIs inhibitors, so the development of more specific libraries is necessary to overtake this limit [49]. Natural compounds, which have recently regained interest as a huge resource for drug discovery as they exhibit a great variety of 3D scaffolds, are becoming a valuable source of molecules targeting PPIs [50].

Peptide based approaches, on the other hand, rely on structural knowledge of the protein-protein complex whose formation should be modulated. Typically, an analysis of the protein-protein contact surface leads to the location of protein subsequences that are the basis for the synthesis of peptides with potential lead character. Despite the numerous drawbacks of peptides as drugs, especially their large mass, poor pharmacokinetic and pharmacodynamics properties, limited bioavailability and chemical instability, large efforts were made to chemically improve their properties and to develop drug-like peptidomimetic molecules. Peptides shorter than 10-12 amino acids naturally enter in the cells [29] but are often unstructured, lacking the features needed for target recognition. To overcome this problem Verdine and co-workers proposed the synthesis of hydrocarbon stapled peptides [51] which show well folded stable structures. The choice of the length of the stapling chain can be also useful to fine tune the desired structure of the peptide [52]. For larger peptides, whose major problem is not the lack of correct folding, different modifications have been proposed to improve their pharmacodynamics properties. For example, D-α-peptides and retro-inverso peptides showed enhanced cell permeability as well as metabolic stability [29]. The P53-hdm2 interaction was one of the PPI to be first considered as a drug target. It is mediated by an α-helical segment of P53 which is hosted by a pocket on the surface of hmd2 [53, 54]. A peptide corresponding to this aminoacidic sequence has been found to bind to hmd2 and to inhibit the interaction between the two proteins [55].

This peptide, due to its small size, is not stable in solution, but only when bound to the target protein [56, 57]. Due to the therapeutic interest of P53-hmd2 PPI inhibition [58, 59], large efforts have been done to stabilize the pharmacophoric structure comprised in this peptide and to develop α-helix mimetics which could be potent and selective inhibitors of this interaction. An interesting study reported the design and synthesis of a β hairpin cyclic peptide reproducing the active epitope geometry of the original α helical peptide [60]. Hydrocarbon stapled peptides have been also tested [61]. On the other hand, different classes of peptidomimetic compounds have been developed to this purpose [62], and among them an interesting group of triphenylic compounds emerged as a scaffold for α-helix mimetics. These scaffolds have been widely studied from the modellistic [63] as well as the experimental viewpoint and new chemical libraries have been developed [64].

In the next section we shall discuss how molecular modeling techniques can be used to screen protein-protein interaction surfaces and to locate protein subsequences that can be used to design PPIs inhibiting peptides. The application of these techniques to the design of antimitotic tubulin targeted peptides that we have recently studied in our labs will be then discussed as an example.

Computer aided localization of hot spots

We stated that residues located at a protein-protein interface are usually considered hot spots if the change in the binding free energy of the complex ($\Delta\Delta G_b$) upon mutation into alanine is higher than 2 kcal/mol [10]. The experimental estimation of the binding free energy may be a difficult task to achieve and an experimental mutagenesis study, that could in principle test the contribution of each residue to the stability of a protein-protein complex, is very time consuming and has a high cost.

A few computational approaches allowing the estimation of the $\Delta\Delta G_b$ associated to the mutation of the interfacial residues in alanine have been developed. They are very powerful tools for the study of PPIs and are referred to as Computational Alanine Scanning (CAS) methods. Different computational methods have been developed to estimate free energy differences. Free energy perturbation [65] and thermodynamic integration [66] allow to obtain accurate estimates, but are computationally time-consuming and are not suitable for the study of the effect of a large set of mutations in a protein complex. More computationally affordable yet reliable methods have been developed to tackle this difficult task.

These methods, referred to as MM-PBSA or MM-GBSA, combine the molecular mechanical energies in gas phase, the Poisson-Boltzmann or the Generalized Born approach to evaluate solvation energy, and an empirical function to take into account the contri-

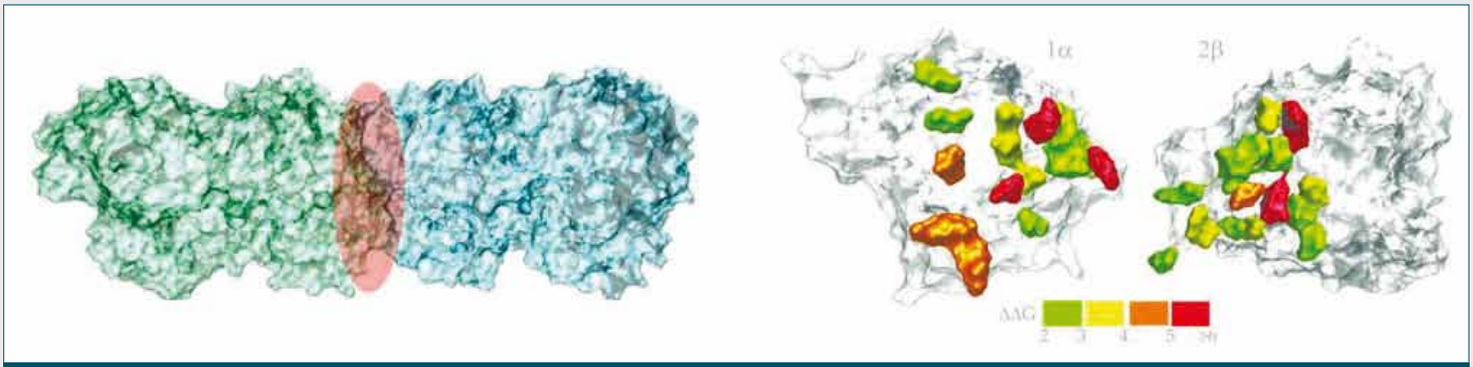


Fig. 1 - The interface between the α subunit of one dimer (green) and the β subunit of a second dimer (blue) is highlighted in red (left panel). The amino-acid residues critical for microtubule stability are distributed evenly between the α and β subunits and are complementary. Different colors, from green to red, refer to the variation in the binding energy of the complex on mutation of each of the hot spots identified

bution of protein surface exposure to solvent. They perform an *a posteriori* evaluation of binding free energy on snapshots extracted from a molecular dynamics trajectory to evaluate the total binding free energy between two proteins forming a complex. The MM-GB-SA approach uses a thermodynamic cycle to calculate the binding free energy between two protein subunits A and B in solution. Many reviews are available concerning the theory of MM-PBSA and MM-GBSA methods for evaluating free energy of binding and PPIs [67, 68], so we shall focus here on some key points of the protocols usually employed.

In principle three molecular dynamics simulations should be run to calculate binding free energy, one for the complex and one for each of the monomers in order to sample their conformations. Actually, if the conformations of the isolated monomers do not differ too much from their conformations in the complex, which is often the case, a single MD trajectory of the complex can be computed, and conformations of the monomers can be extracted from the same trajectory. This approach, when the structural modification upon binding are not extensive, is accurate and has the advantage to be less computationally expensive and to give results with a lower statistical uncertainty [69].

The calculation of the binding free energy allows to perform a CAS analysis of the protein-protein interface, in order to highlight the hot-spots. The calculation is performed by evaluating the binding free energy between the protein subunits making up the complex (ΔG_{wild}) and the binding energy upon mutation of each interfacial amino acid into an alanine ($\Delta G_{mut,X}$), so obtaining, for each residue, a $\Delta\Delta G$ value defined as:

$$\Delta\Delta G_X = \Delta G_{mut,X} - \Delta G_{wild}$$

In this way, it is possible to evaluate the contribution of each amino acid to the binding free energy, highlighting the hot spots, for which $\Delta\Delta G_X$ is higher than 2 kcal/mol [70, 71].

Also in this case in principle two MD trajectories should be computed, one for the wild type and one for the mutated complex. This would require to perform a different MD simulation for each of the point mutations to be sampled in the complex, leading to a substantial number of simulations for a large surface, which can easily contain one or two hundred residues, even if only a minor part are hot spots. It is possible to make the hypothesis that a single point mutation does not significantly affect the structure of a protein or of a protein-protein complex.

This is a strong approximation, because at least locally the protein structure may be modified by the substitution of an amino acid, but in general it is rather accurate. It is therefore possible to use the so-called single-trajectory approach to perform the computational alanine scanning.

According to this procedure, a single molecular dynamics simulation is performed on the protein complex, then a set of snapshots is extracted from the trajectory for the ΔG_{wild} evaluation.

Subsequently on the same snapshots point mutations are introduced one at a time and the $\Delta G_{mut,X}$ is calculated for each of the amino acids at the protein-protein interface, and $\Delta\Delta G_X$ is easily obtained [72]. The single trajectory approach proved to be rather accurate considering the strong approximations on which it relies, but sometimes it gives too high $\Delta\Delta G_X$ especially for hot spots involved in buried salt bridges. In this case a two trajectory protocol can be considered if quantitatively accurate results are needed [73]. Finally, it is worth mentioning the problem of calculating the entropic contribution to the binding ΔG.

While the molecular mechanics energy term can be easily obtained from the results of a molecular dynamics simulation, the entropic term is often difficult to achieve.

The entropic term can thus be approximated to ΔS_{vib}, i.e. the contribution due to the internal vibration, whose calculation is nonetheless usually time-consuming and can be performed only on part of the protein-protein complex [74]. The relative contribution of the change in conformational entropy to the $\Delta\Delta G$ is considered to be negligible for the mutational studies, since it is supposed to cancel up when calculating it in the native and in the mutated complex [69]. In the next section we discuss an example of the computational analysis of a protein-protein interface aiming at the development of peptides inhibiting the associated PPI.

Computer aided design of tubulin targeted peptides

As an example of the development of peptides targeting PPIs we consider here the *in silico* design of tubulin targeted peptides aimed at exerting antimitotic activity. Tubulin is a heterodimeric protein formed by two monomers with a high homology degree, which are defined as the α and the β subunits.

Tubulin (α,β) dimers self-assemble in a head-to-tail fashion to form protofilaments and microtubules [75]. Microtubules are the target of several anticancer drugs that exert their cytotoxic action during the cell division process [76]. In a recent study we focused on the structure of the protein-protein interface between tubulin dimers and mapped the interactions stabilising microtubules [77]. We used a model system formed of two dimeric units aligned longitudinally (Fig. 1), as in natural tubulin protofilaments.

The protein-protein interface between the α and the β subunits of the two different tubulin dimers in our model has been defined as the ensemble of residues with a non-zero difference in solvent accessible surface area in the tetrameric versus the dimeric unit and comprised 176 residues. Computational alanine scanning was performed on each of these residues with the previously described MM/GBSA approach using 200 snapshots extracted from a 2 ns long MD trajectory. Analysing the results, it appears that the binding energy is not evenly distributed on the protein-protein interface (Fig. 1), but is confined to some critical amino acids.

Moreover, these residues show a tendency to be grouped in small clusters, close to one another in the 3D structure and often in the amino acidic sequence, forming hot regions as those described in the introductory section.

Drawing on the observation of the energetic and structural aspects of the protein-protein interface, with a special focus on the hot regions, three peptides were identified containing at least five hot spots each. Two of them, named Plug-F and Plug-H, are located on the α subunit and are composed of residues ranging from Leu_{248} to Leu_{259} and from Trp_{346} to Val_{353}.

They correspond to the T7-H8 and S9 tubulin segments respectively. The third peptide, Plug-X, involving residues from Phe_{389} to Gly_{400}, corresponds to the H11' region and is located on the β subunit (Fig. 2).

We inferred that these peptides could interfere with tubulin polymerisation via competitive binding to the microtubule plus end and/or to the isolated dimers.

These peptides correspond to tubulin subsequences, where only minimal modifications were introduced due to synthetic convenience.

The binding capability of an isolated peptide is not guaranteed in principle, even if it contains several hot spots, because it may undergo major structural rearrangements when removed from the parent protein and because of the complexity of the interactions network leading to protein aggregation. To investigate if the identified peptides retained their ability to bind to tubulin even when extracted from their protein environment, three control molecular dynamics simulations were run for each tubulin-peptide complex.

We found that in two cases, namely Plug-H and Plug-X, the structure of the peptides underwent only minor structural modifications compared to the structure of the corresponding protein segments in full length tubulin.

Moreover, we observed that the hot and warm spots characterised in the tetramer were generally conserved in the peptides. We infer from these data that either Plug-H or Plug-X could retain tubulin binding ability and therefore affect tubulin polymerisation. On the other hand, when Plug-F was simulated in complex with tubulin, it showed major structural changes, losing the helical structure observed in full-length tubulin and separating from the protein. Consequently it lost four out of the five hot and warm spots initially present. Plug-F behaviour, opposite to that of the other two peptides under consideration, suggested that it cannot strongly interact with tubulin on its own and is likely unable to interfere with its polymerisation.

The reliability of the computational alanine scanning data was further confirmed by a phylogenetic analysis on the α and β tubulin subunits. It was performed on protein sequences from 150 different organisms, and the degree of conservation of the single residues among the different species was evaluated by a normalised score function. We focused our attention on residues at the protein-protein interface by inferring that residues crucial for protein function, in this case for tubulin assembly to form functional microtubules, should be more conserved than non-influent ones. The ΔΔG of interfacial residues correlated well with the conservation score. Notably, 28 out of 32 hot spots (residues with a ΔΔG≥ 2 kcal/mol), showed a degree of conservation greater than average, and the few exceptions could be explained in terms of conservative mutations.

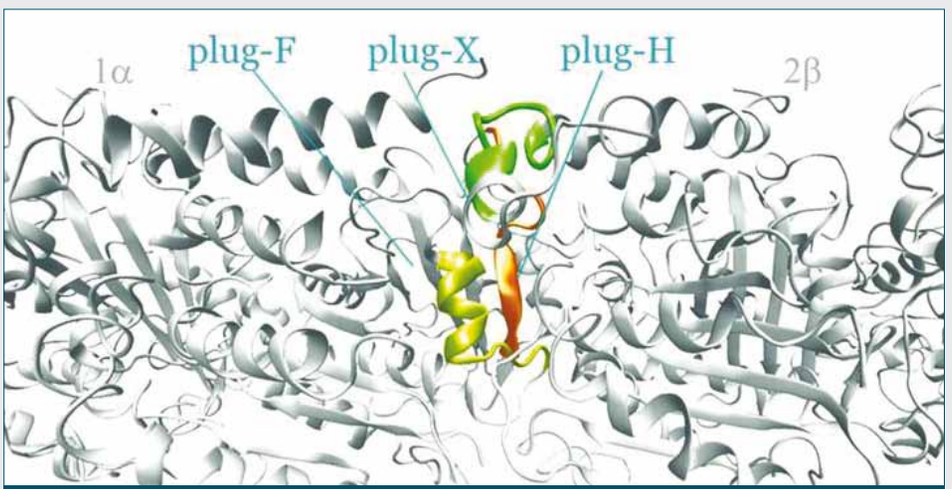


Fig. 2 - The three peptides corresponding to hot regions at the protein-protein interface are highlighted, plug-F in yellow, Plug-X in green and plug-H in orange respectively

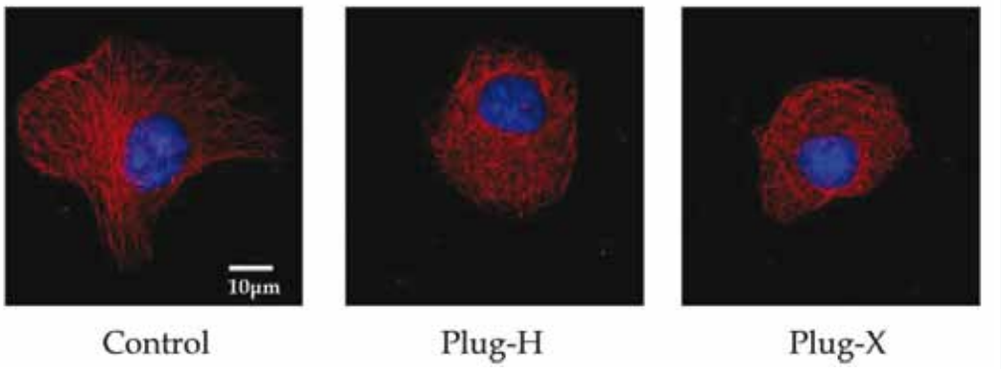


Fig. 3 - Microtubule organization in human lung carcinoma cell line A549 exposed for 24 h to different treatments. Microtubules are revealed by immunofluorescence localization of α-tubulin (red). Nuclei are stained by DAPI (blue). Control cells (left panel). Cells exposed to 50 μM Plug-H (central panel). Cells exposed to 50 μM Plug-X (right panel)

The biological activity of the designed peptides was assessed *in vitro* using purified tubulin and cultured cells. It was found that Plug-X and Plug-H, but not Plug-F, affect tubulin polymerisation. We calculated the apparent first-order rate constant of elongation and the steady-state extent of assembly.

Both the rate of elongation and the extent of assembly were heavily reduced by plug-H and plug-X, while plug-F did not modified tubulin polymerization kinetics with respect to the control.

Subsequently, two scrambled peptides derived from Plug-X and Plug-H, named Plug-Xs and Plug-Hs respectively, were tested as control, and did not affected neither the microtubules elongation rate nor the mass concentration of the tubulin polymer, as expected. Noticeably, the activity or inactivity of the peptides in inhibiting tubulin polymerisation parallels their tubulin binding ability as deduced from MD simulations. The two active peptides were further tested to evaluate their effect on tubulin critical polymerisation concentration. We determined the critical concentration of tubulin to be 9.52 μM with tubulin polymerised in the absence of peptides, but 14.54 μM and 13.67 μM with tubulin polymerised in the presence of Plug-X and Plug-H, respectively. Therefore, Plug-X and Plug-H competitively affect tubulin assembly *in vitro* by decreasing the elongation rate and increasing the tubulin critical concentration.

Finally, the ability of the selected peptides to interfere with tumour cells proliferation was tested employing lung adenocarcinoma A549 cell line as model system. IC_{50} values of 184.3±12.3 μM and 197±11 μM were derived for Plug X and Plug H, respectively. Plug-F and the two scrambled peptides Plug-Xs and Plug-Hs showed no significant cytotoxic activity at any of the tested concentrations. IC_{50} values of the order of 200 μM are obviously not enough to envisage the use of the selected peptides as drugs, but they are interesting if we consider that the plug-H and plug-X were simply "cut" from the tubulin sequence and tested, without any prior structure optimization. Due to their limited size, it is likely they can overcome the cell membrane. Indeed, confocal microscopy analysis of the treated cells showed evident microtubule network alteration, strongly supporting the peptide intake as well as the proposed mechanism of action (Fig. 3).

Plug-H and Plug-X are thus good candidates to be the basis of new optimized peptides and peptidomimetics with antimitotic activity.

Conclusions

Here we outlined a brief summary of the peculiarities of PPIs as drug targets and focused on a target centric approach to develop PPIs inhibitors. Describing the design of tubulin targeted peptides we showed that, starting from the structure of a protein-protein complex, it is possible to use molecular modeling techniques to study the network of interactions at the protein-protein interface that allow the formation of a protein complex.

Once the protein binding epitopes have been defined, if that region is a contiguous part of the protein, peptides can be synthesized to match the identified motifs.

These peptides will ideally conserve their structure and their binding ability, thus inhibiting the formation of the complex. This procedure has been defined "second nature drug design" [78].

If the structure of the peptide was not conserved, different strategies for its stabilization and restrain are available. Moreover, non peptidic molecules acting as peptidomimetics can be designed to overcome the drawbacks of molecules of peptide nature, which remain a good starting point for subsequent development.

Stefano Pieraccini was born in Genova on 10th July 1978. He got his degree and Ph.D. in chemistry at the Università degli Studi di Milano, where is currently assistant professor in the chemistry department.
His research field is related to the use of molecular modeling techniques to study biomolecules. His research activity is focused on protein-protein interactions modeling using molecular dynamics and free energy calculation techniques and on the design of peptides and small molecules able to modulate pharmacologically relevant protein-protein interactions. He is also presently involved in the computational study of protein and membrane stability in osmolyte solutions.

References

[1] I.M. Nooren, J.M. Thornton, *J. Mol. Biol.*, 2003, **325**, 991.
[2] P. Block *et al., Proteins*, 2006, **65**, 607.
[3] L. Lo Conte *et al., J. Mol. Biol.*, 1999, **285**, 2177.
[4] C.J. Tsai *et al., Protein Sci.*, 1997, **6**, 53.
[5] C.J. Tsai *et al., Protein Sci.*, 1997, **6**, 1793.
[6] A.J. Bordner, R. Abagyan, *Proteins* 2005, **60**, 353.
[7] R.P. Bahadur *et al., J. Protein Chem.*, 2003, **53**, 708.
[8] N. Brooijmans *et al., J. Protein Chem.*, 2002, **48**, 645.
[9] B.C. Cunningham, J.A. Wells, *Science*, 1989, **244**, 1081.
[10] K.S. Thorn, A.A. Bogan, *Bioinformatics*, 2001, **17**, 284.
[11] I.S. Moreira *et al., Proteins*, 2007, **68**, 803.
[12] Z. Hu *et al., Proteins*, 2000, **39**, 331.
[13] B. Ma *et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 2003, **100**, 5772.
[14] O. Keskin *et al., J. Mol. Biol.*, 2005, **345**, 1281.
[15] I. Halperin *et al., Structure*, 2004, **12**, 1027.
[16] L. Young *et al., Protein Sci.*, 1994, **3**, 717.
[17] R. Norel *et al., Protein Sci.*, 2001, **10**, 2147.
[18] F.B. Sheinerman, B. Honig, *J. Mol. Biol.*, 2002, **318**, 161.
[19] F.B. Sheinerman *et al., Curr. Opin. Struct. Biol.*, 2000, **10**, 153.
[20] A.A. Bogan, K.S. Thorn, *J. Mol. Biol.*, 1998, **280**, 1.
[21] M. Guharoy, P. Chakrabarti, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 2005, **102**, 15447.
[22] O. Keskin *et al., Chem. Rev.*, 2008, **108**, 1225.
[23] J.A. Wells, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1996, **93**, 7.
[24] O. Keskin *et al., Phys.Biol.*, 2005, **2**, S24.
[25] P. Thiel *et al., Angew. Chem. Int. Engl. Ed.*, 2012, **51**, 2012.
[26] M.R. Arkin, J.A. Wells, *Nat. Rev. Drug. Discovery*, 2004, **3**, 301.
[27] J. Wells, C.L. McClendon, *Nature*, 2007, **450**, 1001.
[28] L. Pagliaro, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2004, **8**, 442.
[29] G. Zinzalla, D.E. Thurston, *Future Med. Chem.*, 2009, **1**, 65.
[30] R.P. Bahadur *et al., J. Protein Chem.*, 2003, **53**, 708.
[31] J. Dundas *et al., Nucleic Acids Res.*, 2006, **34**, W116.
[32] X. Li *et al., J. Mol. Biol.*, 2004, **344**, 781.
[33] P. Chène, *Chem. Med. Chem.*, 2006, **1**, 400.
[34] K. Sugase *et al., Nature*, 2007, **447**, 1021.
[35] M.R. Arkin *et al., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 2003, **100**, 1603.
[36] A. Metz *et al., J. Chem. Inf. Model.*, 2012, **52**, 120.
[37] S. Pieraccini *et al., Chem. Phys. Lett.*, 2011, **517**, 217.
[38] S. Eyrisch, V. Helms, *J. Med. Chem.*, 2007, **50**, 3457.
[39] A.T.R. Laurie, R.M. Jackson, *Bioinformatics*, 2005, **21**, 1908.
[40] I.R. Craig *et al., J. Chem. Inf. Model.*, 2011, **51**, 2666.
[41] S. Fletcher, D.A. Hamilton, *Curr. Top. Med. Chem.*, 2007, **7**, 922.
[42] M.J. Vincent *et al., Curr. Top. Med. Chem.*, 2007, **7**, 83.
[43] H. Yin, A.D. Hamilton, *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.*, 2005, **44**, 4130.
[44] T. Berg, *Angew. Chem. Int. Engl. Ed.*, 2003, **42**, 2462.
[45] Y.L. Janin, *Amino Acids*, 2003, **25**, 1.
[46] L.O. Sillerud, R.S. Larson, *Curr. Protein Peptide Sci.*, 2005, **6**, 151.
[47] E. Nieddu, S. Pasa, *Curr. Top. Med. Chem.*, 2007, **7**, 21.
[48] P.A. Bartlett, M. Entzeroth, *Rsc Biomolecular Science*, 2006, 420.
[49] O. Sperandio *et al., Drug Discovery Today*, 2010, **15**, 220.
[50] D.J. Newman, *J. Med. Chem.*, 2008, **51**, 2589.
[51] C.E. Schafmeister *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 5891.
[52] P.S. Kutchukian *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 4622.
[53] J. Chen *et al., Mol. Cell. Biol.*, 1993, **13**, 4107.
[54] S.M. Picksley *et al., Oncogene*, 1994, **9**, 2523.
[55] P.H. Kussie *et al., Science*, 1996, **274**, 948.
[56] M.J.J. Blommers *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3425.
[57] M. Uesugi, G.L. Verdine, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1999, **96**, 14801.
[58] J. Momand *et al., Nucleic Acids Res.*, 1998, **26**, 3453.
[59] T. Soussi *et al., Hum. Mutat.*, 2000, **15**, 105.
[60] R. Fasan *et al., Angew. Chem. Int. Engl. Ed.*, 2004, **43**, 2109.
[61] F. Bernal *et al., J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 2456.
[62] P.M. Fischer, *Int. Jour. Peptide Res. Therap.*, 2006, **12**, 3.
[63] Y. Che *et al., Biopolymers*, 2007, **86**, 288.
[64] J.M. Davis *et al., Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 326.
[65] P.A. Kollman, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 2395.
[66] H. Gouda *et al., Biopolymers*, 2003, **68**, 16.
[67] F. Fogolari *et al., J. Mol. Recognit.*, 2002, **15**, 377.
[68] V. Zoete, O. Michielin, *Proteins*, 2007, **67**, 1026.
[69] S. Huo *et al., J. Comput. Chem.*, 2002, **23**, 15.
[70] I.S. Moreira *et al., J. Phys. Chem B*, 2006, 10962.
[71] I.S. Moreira *et al., Theor. Chemm. Acc.*, 2007, **117**, 99.
[72] I. Massova, P.A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 8133.
[73] I. Massova, P.A. Kollman, *Persp. Drug Disc. Des.*, 2000, **18**, 113.
[74] B. Kuhn, P.A. Kollman, *J. Med. Chem.*, 2000, **43**, 3786.
[75] E. Nogales, *Cell. Mol. Life Sci.*, 1999, **56**, 133.
[76] M.A. Jordan, L. Wilson, *Nature Rev. Cancer*, 2004, **4**, 253.
[77] S. Pieraccini *et al., Nature Chemistry*, 2009, **1**, 642.
[78] L.D. Sackett, D. Sept, *Nature Chemistry*, 2009, **1**, 596.

RIASSUNTO

Farmaci modulatori delle interazioni proteina-proteina: un approccio modellistico molecolare

Questo articolo è dedicato al progetto di farmaci modulatori delle interazioni proteina-proteina. Alcuni aspetti generali delle interazioni tra proteine sono discussi nell'introduzione, viene poi affrontato il problema dell'utilizzabilità delle interazioni proteina-proteina come bersaglio farmacologico ed infine è descritto un esempio di disegno di peptidi attivi.

SCI task force ESPERA:
Etica e Scienza per l'Ambiente
Salvatore Mazzullo
turi.mazzullo@libero.it

QUATTROCENTO ANNI DI OSSERVAZIONI DELLE MACCHIE SOLARI INTERPRETATI DA UN MODELLO MATEMATICO

Sin dall'iniziale scoperta delle macchie solari, nel 1600, l'interpretazione della variazione di ampiezza e di durata dei cicli delle macchie solari ha suscitato un vivace dibattito fra gli studiosi ed è, tuttora, un problema secolare aperto. In questo lavoro, presentiamo un modello fenomenologico capace di descrivere i 400 anni di osservazioni alla luce del fenomeno del "battimento musicale" di due grandezze periodiche sinusoidali. Il modello riproduce il minimo moderno di attività solare (1880-1910), il minimo di Dalton (1790-1820), il grande minimo di Maunder (1645-1715) e, per quanto attiene al passato, il minimo di Spoerer (1460-1550), il minimo di Wolf (1280-1350) e il minimo di Oort (1040-1080), oltre ad altri minimi non classificati.

Le macchie solari nei secoli

Lo studio del Sole rivela una quantità di fenomeni variabili e discontinui, classificati cumulativamente come attività solare, secondo la definizione dell'Enciclopedia Feltrinelli Fischer, [1], dalla quale vengono estratti gli elementi descrittivi di seguito esposti.

L'osservazione sistematica di tali fenomeni costituisce lo scopo principale di un'organizzazione mondiale di sorveglianza che copre l'intero globo terrestre, tale da consentire un'osservazione continua del Sole. Il fenomeno più appariscente è costituito dalle macchie solari, già note a Galileo sin dal 1610. Per indicare la frequenza di apparizione delle

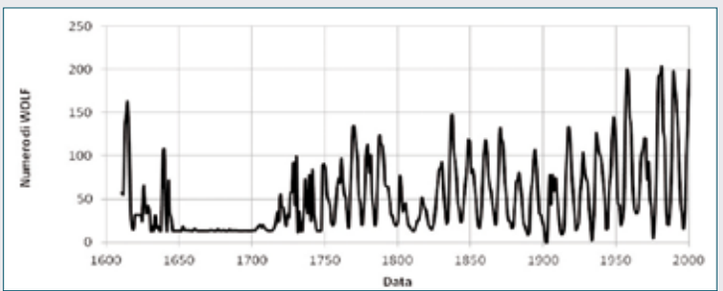


Fig. 1 - Ricostruzione dell'occorrenza mensile del numero di macchie solari (numero di Wolf) dal 1610. Rielaborazione dei dati di Lean [3]

Tab.1 Ricostruzione qualitativa dei minimi di attività solare a partire dall'anno 1000 d.C.

Denominazione	Min. di Oort	Min. di Wolf	Min. di Sporer	Min. Maunder	Min. di Dalton
Anni d.C.	1040 ÷ 1080	1280 ÷ 1350	1460 ÷ 1550	1645 ÷ 1715	1790 ÷ 1820

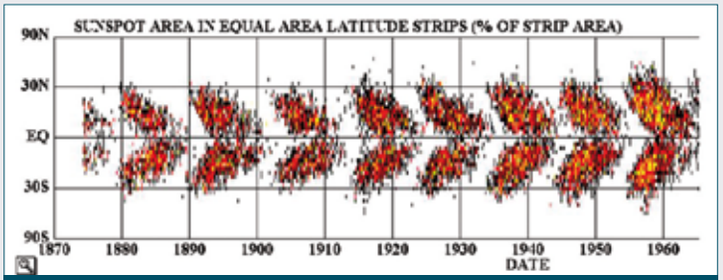


Fig. 2 - Diagramma latitudine/tempo di comparsa delle macchie solari, detto anche "diagramma a farfalla di Maunder"

macchie si usa il numero relativo di Wolf: $r = 10g + m$, dove g è il numero dei gruppi di macchie ed m è il numero complessivo delle macchie (Fig. 1). I dati forniti dai diversi osservatori vengono tradotti nei numeri relativi di Zurigo, la città che da molto tempo costituisce il centro per la sorveglianza delle macchie solari [2].

Il numero delle macchie oscilla da giorno a giorno, in maniera irregolare, *mentre la media mensile disponibile dal 1749* rivela chiaramente un periodo medio di 11 anni, con un intervallo di durata tra i singoli massimi che varia da 7 a 17 anni. Anche l'ampiezza dei massimi può assumere valori assai diversi, come si può notare dalla Fig. 1. È opinione condivisa da vari autori [3, 4] che ci sia una correlazione diretta fra periodi climaticamente freddi sulla Terra e minimi di attività solare. Sulla base dei dati quantitativi, dal 1760 a oggi e su estrapolazioni qualitative di carattere storico, per il periodo precedente, si può costruire la Tab. 1 relativamente ai minimi dell'attività solare.

Dal 1760 si è cominciato a numerare i periodi di massima attività, per cui oggi (2013) ci troviamo nel 24° ciclo. Le macchie solari compaiono esclusivamente in due zone del disco solare: all'inizio di ogni ciclo hanno alta latitudine eliografica, a circa 35° nord e sud. Nel corso del ciclo, il focolaio di origine delle macchie si sposta sempre più verso l'equatore; nel periodo di massima attività le macchie vengono a trovarsi a +/-15° di latitudine e verso la fine del ciclo a +/-8°. Contemporaneamente, alle alte latitudini compaiono già le prime macchie di un nuovo ciclo: i singoli cicli si sovrappongono, quindi, in media per un periodo di due anni. La durata media delle macchie è solo di alcuni giorni e la maggior parte di esse non superano i pochi secondi d'arco di diametro e scompaiono assai rapidamente. Mentre i focolai delle macchie si spostano verso l'equatore, le singole macchie si spostano verso i poli: per quelle di più lunga durata si osservano spostamenti di circa 5°. La Fig. 2 rappresenta il diagramma latitudine/tempo di comparsa delle macchie solari, detto anche "diagramma a farfalla di Maunder".

Di straordinario interesse sono i grandi gruppi di macchie, anche perché compaiono assai raramente. Essi possono essere osservati per più mesi. Alcune macchie, tra le più grandi, raggiungono un diametro di alcune centinaia di migliaia di chilometri, di molto superiori, quindi, al diametro della Terra e sono talvolta visibili a occhio nudo!

Tutte le macchie solari rivelano campi magnetici la cui intensità può raggiungere i 4000 Gauss: il punto di massima intensità si trova al centro della macchia e le linee di forza hanno un andamento verticale, verso l'alto. L'orientamento magnetico di polo nord o polo sud durante un intero ciclo rimane inalterato, Fig. 3, e tra la parte nord e la parte sud del Sole si ha un'esatta simmetria.

Nel ciclo successivo si ha un'inversione di tutte le polarità magnetiche presenti sulla superficie solare, cosicché un ciclo completo comprende propriamente 22 anni (*Ciclo di Hale*).

La temperatura al centro delle macchie è di circa 4600 °C quindi circa 1000 °C in meno delle regioni non perturbate della fotosfera.

A tutt'oggi non si possiedono teorie soddisfacenti del fenomeno delle macchie, per quanto attiene alla loro origine, al loro campo magnetico, alla causa del loro raffreddamento e alla durata del ciclo.

Modello fenomenologico delle macchie solari

Due distinti modelli matematici, oggetto del presente lavoro, sono stati utilizzati per schematizzare la complessa fenomenologia delle macchie solari: un modello di nucleazione, crescita ed estinzione delle macchie e un modello di perturbazione dei campi elettromagnetici della fotosfera. Il primo descrive ciascun singolo ciclo di macchie solari, mentre il secondo costituisce un'originale interpretazione matematica dei quattrocento anni di osservazioni delle macchie solari, disponibili a partire dal 1610. I due modelli sono auto consistenti, ma il primo, pur non essendo strettamente necessario alla comprensione del secondo, gli da luce e ne riceve luce.

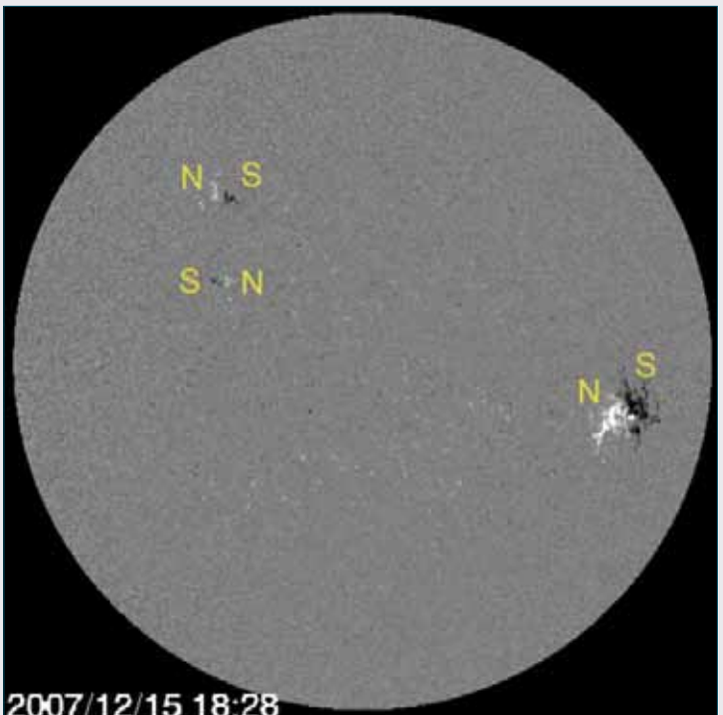


Fig. 3 - L'immagine ottenuta dalla sonda SOHO della Nasa evidenzia il magnetismo solare e la polarità delle macchie. Le zone bianche sono di polarità nord e quelle nere di polarità sud. Il cambio del ciclo è contrassegnato dal cambiamento della polarità magnetica delle macchie

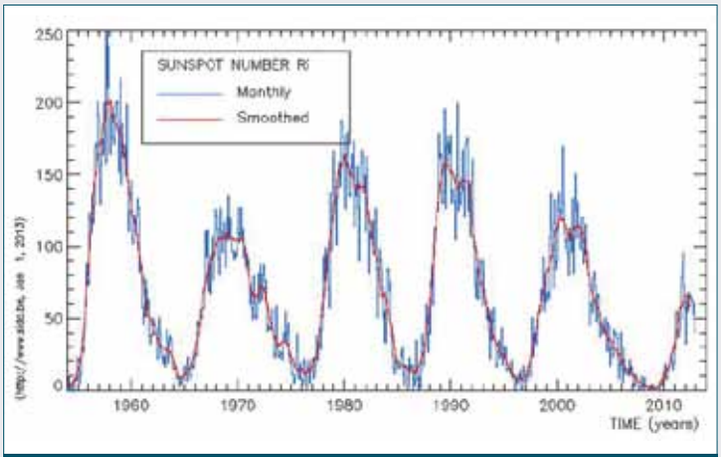


Fig. 4 - Occorrenza mensile del numero di macchie solari per i cicli 19, 1958; 20, 1969; 21, 1980; 22, 1989; 23, 2000 (fonte: www.sidc.be)

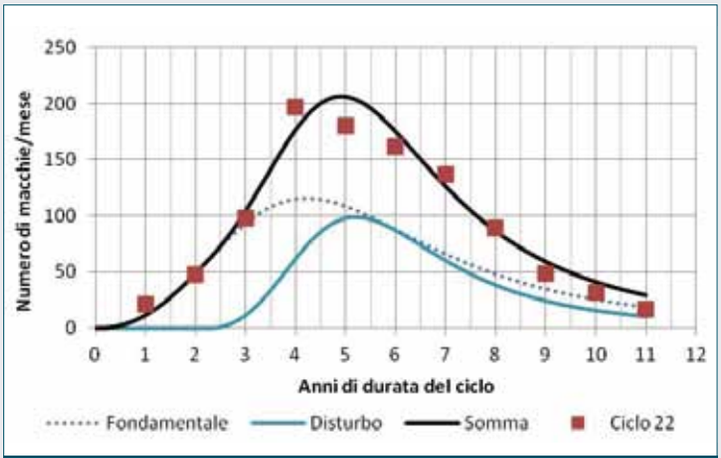


Fig. 5 - Ricostruzione del ciclo 22 (1986-1996) di macchie solari come somma di una cinetica di Tobin fondamentale e una di disturbo

Modello di nucleazione, crescita ed estinzione delle macchie solari

La fenomenologia della macchie solari può essere utilmente descritta con un linguaggio e un approccio analoghi ai ben noti processi di cristallizzazione dallo stato fuso dei materiali terrestri. Le macchie appaiono (nucleazione), si sviluppano (crescita) e successivamente scompaiono (estinzione). I fenomeni di nucleazione e crescita sono generalmente indotti da un sottoraffreddamento della massa coinvolta, producono un aumento di ordine nella porzione di spazio in cui avvengono e comportano il rilascio del calore latente del processo di ordinamento. È già stato osservato che alcune macchie, tra le più grandi, raggiungono il diametro di alcune centinaia di migliaia di chilometri, cioè un diametro di molto superiore a quello della Terra; si può intuire, quindi, l'imponenza del rilascio del calore latente associato alla formazione delle macchie! I fenomeni di estinzione sono invece legati al processo opposto di distruzione dell'ordine appena raggiunto, causati dalla penetrazione del fronte di alta temperatura circostante all'interno della macchia stessa.

In analogia con i consueti processi elettrodinamici osservati sulla Terra, riguardanti l'interazione fra campi magnetici, corrente elettrica e campi di forze meccaniche, il processo di nucleazione/crescita può essere indotto da un campo meccanico di sforzi cui sono sottoposte le isole di instabilità di moto dovute alla differente velocità di rotazione del Sole su sé stesso ai poli e all'equatore. Ambienti elettromagnetici confinati sottoposti a un campo meccanico di dilatazione si comportano come un sistema adiabatico e la dilatazione avviene a spese di un sottoraffreddamento. Quando la corrente elettrica inverte il suo verso anche il campo magnetico inverte la sua polarità. L'inversione della corrente è periodica con periodo di circa 22 anni. Il campo di forze non solo può indurre il processo di nucleazione/crescita ma anche causare lo spostamento delle macchie verso l'equatore della fotosfera solare, per effetto dell'accelerazione di Coriolis.

La fenomenologia appena descritta dà ragione dell'osservazione sperimentale che le macchie sono, generalmente, più fredde, di circa 1000 °C, rispetto alla circostante fotosfera. Non solo, ma anche del fatto che all'aumento del numero di macchie è associato un aumento della costante solare, presumibilmente dovuto al rilascio in atmosfera del calore latente di nucleazione/crescita. Questo fatto è altresì coerente con la congettura che in periodi di persistente minimo di attività solare ci sia sulla Terra un peggioramento climatico, causato dal valore minimo assunto dalla costante solare.

Il ciclo delle macchie e la periodicità dei fenomeni termici e magnetici ad essi associata viene così ricondotto, da questo schematico modello fenomenologico, alla sola corrente elettrica che percorre la fotosfera solare.

I tipici dati sperimentali disponibili attualmente sono rappresentati in Fig. 4. È appena il caso di sottolineare che l'affidabilità di questi dati decresce man mano che ci si sposta indietro nel tempo.

Tipicamente, l'occorrenza mensile di macchie solari cresce piuttosto lentamente a inizio ciclo, con derivata all'origine nulla, raggiunge il massimo in maniera bimodale o unimodale, quindi decresce per riportarsi a zero in maniera asimmetrica: il tempo necessario per ritornare a zero è circa doppio del tempo necessario per raggiungere il massimo. Questo andamento è caratteristico di tutti i processi di nucleazione/crescita e si presta a essere descritto, per esempio, mediante la classica equazione cinetica di cambiamento di fase di Tobin [4], come me-

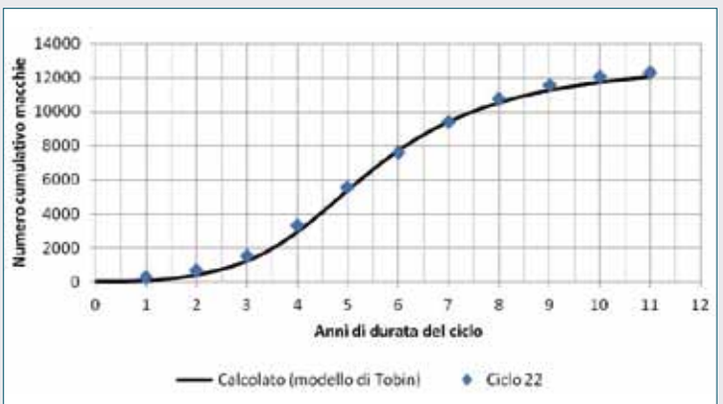


Fig. 6 - Ricostruzione del ciclo 22 (1986-1996) di macchie solari: curva cumulativa del numero di macchie dell'intero ciclo

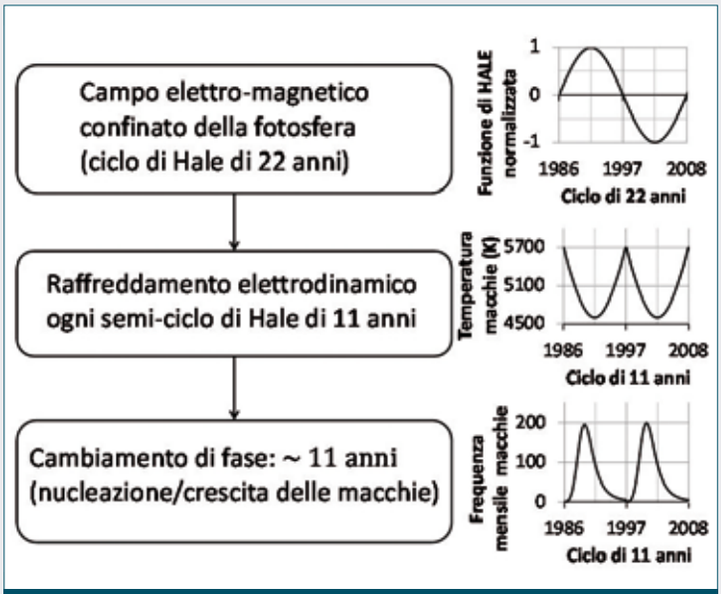


Fig. 7 - Sequenza schematica del modello di nucleazione/crescita delle macchie solari

glio precisato in appendice A1. A titolo di esempio, in Fig. 5 si mostra la ricostruzione del ciclo 22 come somma di due cinetiche di Tobin in successione temporale.

Il numero totale di macchie del ciclo si ottiene integrando l'equazione cinetica. Il suo andamento, in funzione del tempo di durata del ciclo è rappresentato dalla Fig. 6, mentre i relativi parametri cinetici sono raccolti in Appendice, Tab. A3.

Analogamente possono essere rappresentate le cinetiche degli altri cicli di macchie solari, tuttavia, prima di questo passo è necessario affrontare e risolvere il problema di assegnare un'adeguata e condivisa linea di base per i dati sperimentali. Ci basta sottolineare a questa fase dell'analisi, che le macchie solari costituiscono un fenomeno accessibile all'osservazione sperimentale del Sole.

Tale fenomeno è stato interpretato, attraverso un opportuno modello matematico, il quale, a sua volta, costituisce un mezzo per descrivere altri fenomeni della fotosfera non completamente accessibili alla sperimentazione diretta.

La sequenza logica interpretativa del fenomeno delle macchie solari è schematizzata nella Fig. 7 che evidenzia ciò che accade in alcune aree confinate della fotosfera poste entro la latitudine eliografica di circa 35° nord e sud.

In prima istanza, il ciclo elettromagnetico di Hale di 22 anni è responsabile della ciclicità delle macchie solari con un periodo medio di 11 anni. Tuttavia, in seconda istanza, la Fig. 7 evidenzia un legame più intrigante, mediato dal fenomeno del raffreddamento elettrodinamico delle aree in cui appaiono le macchie: l'intensità del sottoraffreddamento determina il valore della costante cinetica di cambiamento di fase *k(T)* e quest'ultima è realmente responsabile della forma e della durata di ogni ciclo di macchie.

Notiamo, infine, che ciascun ciclo può essere il risultato di due o più distinti processi cinetici, i quali appaiono in successione temporale e insieme concorrono a generare il ciclo in esame.

Modello di perturbazione dei campi elettromagnetici della fotosfera

La sintesi generata dal modello fenomenologico di cambiamento di fase, comporta una notevole economia di pensiero non solo ma permette di effettuare un secondo, cruciale, passo modellistico, il quale permette di interpretare gli aspetti quantitativi di durata e variazione di ampiezza dei cicli delle macchie solari alla luce del fenomeno del "battimento musicale" di due grandezze periodiche sinusoidali. Con questo termine si intende la sovrapposizione di due funzioni sinusoidali aventi frequenza di oscillazione lievemente differente fra loro; il fenomeno risultante ha ancora carattere oscillatorio con frequenza pari al valor medio delle due componenti ma modulato in ampiezza tanto più lentamente quanto più vicine sono le frequenze componenti.

Per fissare le idee, prendiamo in considerazione una coppia di correnti elettriche che attraversano la fotosfera e che differiscono lievemente nella frequenza, come schematizzato in Fig. 8. La piccola differenza fra le due frequenze fa sì che le due correnti non siano mai esattamente in fase o in opposizione di fase e che lo sfasamento vari continuamente nel tempo: in particolare, ci sarà un solo istante nel quale le due correnti sono in fase (in tal caso, l'effetto risultante è la somma delle singole intensità), e un solo istante nel quale si realizza l'opposizione di fase, nel qual caso c'è la sottrazione delle intensità,

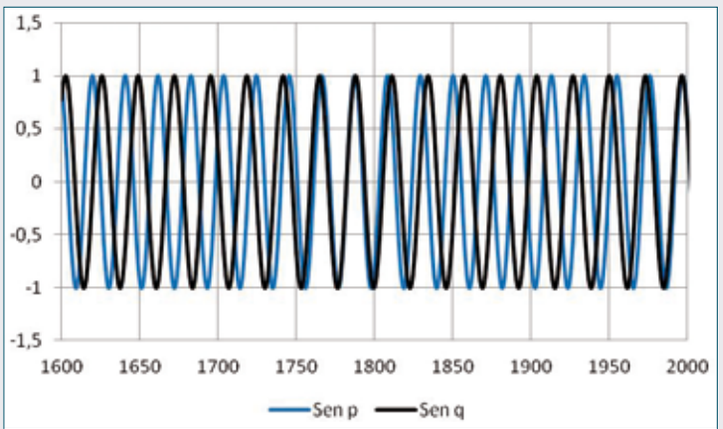


Fig. 8 - Due funzioni sinusoidali lievemente differenti nella pulsazione, rappresentate in funzione del tempo

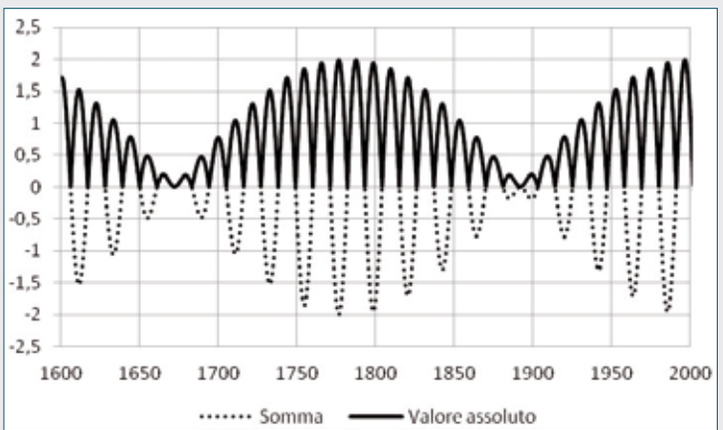


Fig. 9 - Somma delle due funzioni di Fig. 8 e valore assoluto della stessa

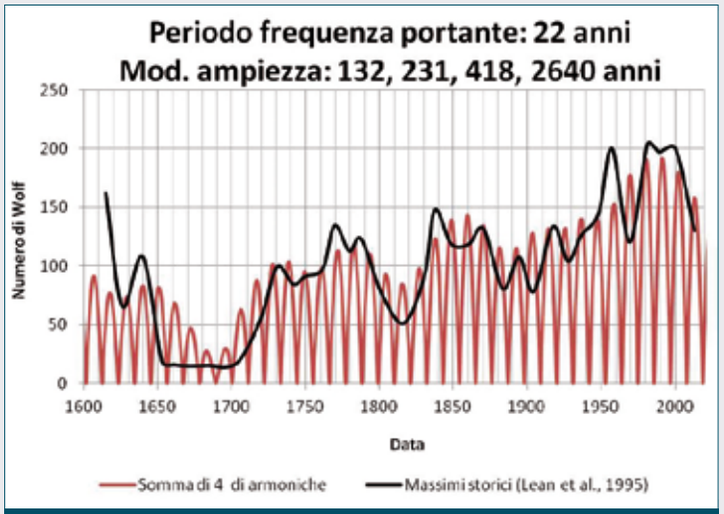


Fig. 10 - Ricostruzione di 400 anni di osservazioni delle macchie solari (linea rossa), a confronto con il profilo dei massimi storici (linea nera). Sono ben evidenti il minimo di Maunder (1690 d.C.), il minimo di Dalton (1804 d.C.) e il minimo moderno (1890 d.C.)

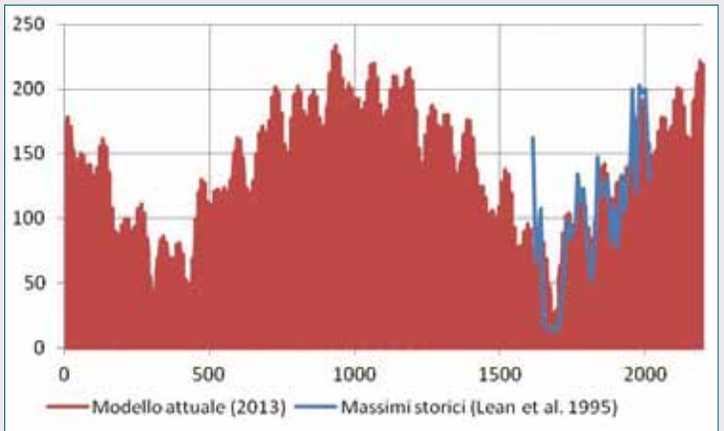


Fig. 11 - Occorrenza mensile del numero di macchie (numero di Wolf) simulata dal modello dall'inizio dell'era cristiana al 2200 d.C., a confronto con i valori massimi storici (Lean et al., 1995-2000)

sino all'annullamento, come si può notare dalla Fig. 9. Si noti che il valore assoluto della funzione somma si ottiene ribaltando la parte negativa della funzione sull'asse positivo delle ordinate (Fig. 9), ottenendosi così una funzione sempre positiva con periodo pari alla metà di quella originaria. Si intuisce come, con opportune combinazioni di simili funzioni, si possa ottenere una buona rappresentazione della complicata sequenza storica dei numeri di Wolf, che descrivono i cicli delle macchie solari.

Una preliminare identificazione di questa combinazione di funzioni approssimanti ha dato luogo alla rappresentazione della sequenza storica dei numeri di Wolf di Fig. 10, come somma di quattro funzioni approssimanti sinusoidali, tutte di periodo T_1 = 22 anni ma modulate in ampiezza con periodo T_2 = 132, 231, 418 e 2640 anni.

L'aspetto affascinante di questa ricostruzione sta nel fatto che mediante poche coppie di fenomeni periodici di intensità costante sia stato possibile riprodurre l'apparente caoticità di modulazione di ampiezza delle macchie solari, in quattrocento anni di osservazioni solari.

Uno sguardo al passato e al futuro

La bontà di un modello, non sta solo nella capacità di rappresentare adeguatamente i dati sperimentali disponibili ma anche e soprattutto nella capacità di previsione che esso possiede, o direttamente o come dato di ingresso di modelli paleoclimatici [10].

Nel nostro caso c'è una doppia possibilità di utilizzo diretto del modello: estrapolare all'indietro, nel tempo, per accertare la congruenza con i grandi eventi del passato di cui si ha memoria e l'altra, più ordinaria, di estrapolare in avanti nel tempo, verso il futuro, per congetturare quale potrebbe essere lo scenario che si prospetta davanti a noi. Entrambe le cose possono essere ottenute, molto semplicemente, estendendo la scala dei tempi, nel calcolo del modello matematico che approssima il numero di Wolf, come si può osservare dalla Fig. 11 calcolata per l'intervallo di tempo dall'inizio dell'era cristiana al 2200 d.C.

Sono ben evidenti, da sinistra a destra, il minimo moderno (1880-1910), il minimo di Dalton (1790-1820), il grande minimo di Maunder (1645-1715) e, per quanto attiene al passato, il minimo di Spoerer (1460-1550), il minimo di Wolf (1280-1350) e il minimo di Oort (1040-1080), oltre ad altri minimi non classificati. Fra tutti, attirano l'attenzione i due grandi minimi fra il 300 e il 400 d.C., paragonabili, per intensità, al grande minimo di Maunder. In quell'epoca, le avverse condizioni climatiche sono state causa dell'inizio repentino delle migrazioni degli Unni verso occidente, culminate con l'invasione dell'Europa nel 372 d.C. e il successivo saccheggio di Roma nel 410 d.C. da parte di Alarico, capo dei Visigoti, [5].

Questo riscontro storico supporta e conferma la congettura che ai minimi di attività solare siano associati peggioramenti climatici. Ma vale anche il viceversa: ai massimi di attività solare sono associati miglioramenti climatici.

L'analisi storiografica conferma l'assunto: durante l'epoca carolingia la popolazione europea era assai scarsa e rimase pressoché stazionaria sino all'inizio del secolo XI, quando la popolazione ricominciò a crescere. Le razzie degli scandinavi verso sud sono verosimilmente dovute a sovrappopolazione. Nel 911 il re di Francia, non riuscendo a contenerne l'impeto, cedette loro le terre che costituiranno da allora in poi il ducato di Normandia.

Con la battaglia di Hastings (1066) Guglielmo, duca di Normandia, conquista l'Inghilterra, passando alla storia con il nome di Guglielmo il Conquistatore. Le esplorazioni marittime a nord sono sicuramente favorite da condizioni climatiche favorevoli. L'Islanda è scoperta dai Vichinghi nel 874 d.C. e meno di un secolo dopo la Groenlandia, proprio in corrispondenza del massimo assoluto di attività solare (936 d.C.) [5, 9].

Relativamente al futuro, il modello prevede un imminente piccolo minimo nel prossimo 25° ciclo in corrispondenza dell'anno 2024, di intensità paragonabile a quella degli anni Cinquanta del secolo scorso. La tendenza generale, per tutto il secolo sarà quella di un generale aumento medio della frequenza mensile di macchie, sino a tutto il 2200, intramezzata da tre minimi di intensità crescente.

Bibliografia

[1] Enciclopedia Feltrinelli Fischer: Astronomia, Attività del sole, pag. 52, Feltrinelli Ed., Milano, 1971.

[2] M. Cagnotti, Lo studio del Sole fra passato e futuro. La Specola Solare Ticinese e il Numero di Wolf, Archivio Specola Solare Ticinese/SIDC/BBSO, 2011.

[3] J. Lean, Solar Irradiance Reconstruction. IGBP Pages/World Data Center for Paleoclimatology, Data Contribution Series # 2004-035, NOAA/NGDC Paleoclimatology Program, Boulder CO, USA, 2004.

[4] P. Foukal, Sunspots and changes in the global output of the sun; in The Physics of Sunspots: Sunspots and Changes in the Global Output of the Sun, L.E. Cram, J.H. Thomas (Eds.), Sacramento Peak Observatory Conference, 391, 1981.

[5] G. Kopp, D. Rabin, *Solar Physics*, 1992, **141**, 253.

[6] M.C. Tobin, *Polym. Sci. Polym. Phys. Edition*, 1974, **12**, 399.

[7] G.A. Korn, T.M. Korn, Mathematical handbook for scientists and engineers: Probability theory and random processes, Chp. 18.11-2, pag. 653, Mc Graw Hill, New York, 1968.

[8] H. Pirenne, Storia d'Europa dalle invasioni al secolo XVI; Libro 1°, cap. 1: I regni barbari nell'impero romano, pag. 31-35; Libro 3°, cap. 1: La dissoluzione dell'impero, pag. 91-104, Newton Compton Ed., 1991.

[9] M. McCormick *et al., Journal of Interdisciplinary History*, 2012, **XLIII**(2), 169.

[10] S. Mazzullo, *Chimica e Industria*, 2012, **94**(6), 94.

Appendice

Modello matematico di nucleazione/crescita di ogni singolo ciclo di macchie solari

Lo stimolo a sviluppare un modello del ciclo delle macchie solari mi è venuto da un'analisi di dettaglio dei dati storici relativi ai 400 anni di osservazioni solari, qui raccolti in Tab. A1 (cicli solari antichi) e Tab. A2 (cicli solari moderni).

Sulla scorta dell'esistenza di un campo magnetico in ogni macchia, la cui polarità rimane essenzialmente immutata durante un ciclo e dell'osservazione che nel ciclo successivo si ha una inversione di tutte le polarità magnetiche, nel modello descritto in questo lavoro, considereremo il ciclo completo che nasce dalla sequenza dei due, avente periodo medio di 22 anni, (ciclo di Hale). Il grafico di Fig. 1 andrà corredato del segno della polarità magnetica delle macchie, perciò, ordinatamente,

Tab. A1 - Cicli antichi di macchie solari (medie annuali del numero di Wolf), numerati a partire dal 1749 in corrispondenza del massimo di attività solare. Rielaborazione dei dati di Lean [3]

Ciclo		Anno	Nr. Wolf	Periodo τ	N_0/τ	Note
Nr.	Segno			(anni)	N_0 = 1000	
-7	-	1614,5	161,96			
-6	+	1625,5	65,60	11	90,91	
-5	-	1639,5	107,77	14	71,43	
-4	+	1652,5	18,52	66		Minimo di Maunder
		1660,5	16,06			
		1671,5	14,74			
		1684,5	15,35			
		1695,5	13,74			
		1705,5	20,37		15,15	
-3	-	1719,5	55,18	14	71,43	
-2	+	1730,5	99,07	11	90,91	
-1	-	1741,5	84,35	11	90,91	
0	+	1749,5	91,10	8	125,00	

Tab. A2 - Cicli moderni di macchie solari (medie mensili del numero di Wolf), numerati a partire dal 1749 in corrispondenza del massimo di attività solare. Rielaborazione dei dati di Lean [3]

Ciclo		Anno	Nr. Wolf	Periodo τ	N_0/τ	Note
Nr.	Segno			(anni)	N_0 = 1000	
0	+	1749,5	91,10			
1	-	1761,5	97,58	12	83,33	
2	+	1769,5	134,37	8	125,00	
3	-	1779,5	112,67	10	100,00	
4	+	1787,5	122,98	8	125,00	
5	-	1801,5	76,25	14	71,43	Minimo di Dalton
6	+	1816,5	51,36	15	66,67	
7	-	1830,5	92,44	14	71,43	
8	+	1837,5	147,73	7	142,86	
9	-	1848,5	118,79	11	90,91	
10	+	1860,5	118,57	12	83,33	
11	-	1870,5	131,56	10	100,00	
12	+	1883,5	80,68	13	76,92	
13	-	1894,5	107,56	11	90,91	
14	+	1904,5	78,24	10	100,00	
15	-	1917,5	133,53	13	76,92	
16	+	1927,5	104,12	10	100,00	
17	-	1936,5	125,72	9	111,11	
18	+	1948,5	144,94	12	83,33	
19	-	1957,5	200,00	9	111,11	
20	+	1969,5	120,42	12	83,33	
21	-	1981,5	203,44	12	83,33	
22	+	1989,5	196,74	8	125,00	
23	-	2000,5	199,79	11	90,91	
24	+	2013,5	130,00	13	76,92	
			Somma	264		
			Media	11		

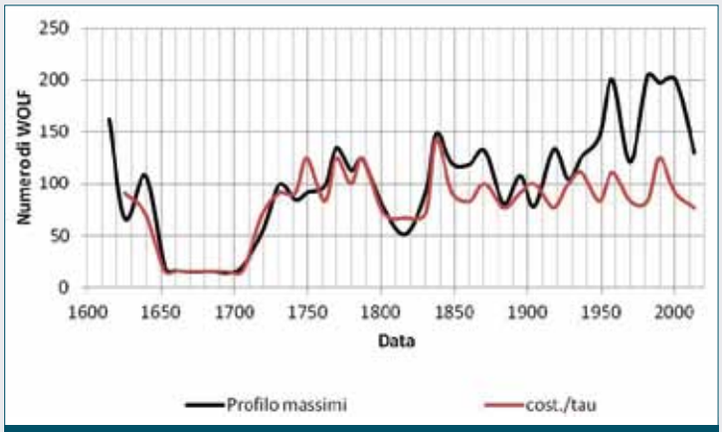


Fig. A1 - Sorprendente correlazione fra il profilo dei massimi del numero di Wolf e l'inverso del periodo del ciclo solare elencato nelle Tab. A1 e Tab. A2

a partire, per esempio dal 1749, al ciclo zero attribuiamo convenzionalmente il segno positivo e al successivo il segno negativo e così via per tutti gli altri cicli in avanti, sino al tempo presente e all'indietro, sino al primo dato storico del 1610, come indicato in Tab. A1 per i cicli antichi (1610-1649), per i quali si possiedono solo le medie annuali e in Tab. A2 per i cicli moderni, dal 1749 a oggi, per i quali si possiedono le medie mensili. Da quest'ultima si trae immediatamente la conferma che il valor medio dei cicli è 11 anni.

Da entrambe le tabelle si ricava invece una sorprendente correlazione fra l'inverso del periodo dei cicli e il valore massimo del numero di Wolf, come appare dalla Fig. A1. Un'ispezione visiva della figura suggerisce che l'inverso del periodo dei cicli solari costituisce la componente principale del fenomeno di variazione dell'intensità dei cicli: infatti c'è completa sovrapposizione di intensità e di fase dal 1610 sino al 1900 circa mentre da questa data in avanti c'è uno scostamento fra le due intensità, pur mantenendosi la fase.

La scoperta di questa correlazione di ordine, nell'apparente caoticità delle macchie solari, ha stimolato la mia curiosità investigativa a trovare, se esiste, un possibile significato fisico di questa novità.

Facciamo, allora, l'ipotesi che il processo di nucleazione/crescita si possa rappresentare mediante una equazione cinetica di cambiamento di fase, per esempio mediante la classica equazione cinetica di Tobin (eq. 1) [4].

$$\frac{dN}{dt} = k(T) \cdot f(N);\ N(0) = 0 \qquad \text{(eq. 1)}$$

$$f(N) = \frac{1}{N^{\infty}} \cdot \alpha \cdot N^{1-\frac{1}{\alpha}} \cdot (N^{\infty} - N)^{1+\frac{1}{\alpha}} \qquad \text{(eq. 2)}$$

$$N^{\infty}(T) = N_0 \cdot exp\left(-\frac{u^*/R}{T^* - T}\right) \qquad \text{(eq. 3)}$$

$$k(T) = k_0 \cdot exp\left(-\frac{\Delta H/R}{T^* - T}\right) \qquad \text{(eq. 4)}$$

$$N(t) = N^{\infty} \frac{(kt)^n}{1+(kt)^n} \qquad \text{(eq. 5)}$$

Questa equazione ci dice che la velocità di formazione delle macchie (cioè, il numero di Wolf) si scrive come prodotto di due funzioni, la costante cinetica di formazione delle macchie *k(T)* che dipende esclusivamente dalla temperatura *T* e il fattore di estinzione *f(N)* che, in condizioni isoterme, dipende esclusivamente dal numero di macchie *N* (eq. 2). Il numero positivo $\alpha = n + 1$ descrive il carattere geometrico di sviluppo delle macchie (*n=1*, sviluppo di linea; *n=2*, sviluppo di superficie; *n=3*, sviluppo di volume).

La quantità N^{∞} rappresenta la frequenza mensile di macchie all'equilibrio. Essa è funzione del sottoraffreddamento $\Delta T = T^* - T$, rispetto alla temperatura T^* della fotosfera indisturbata ed è probabile che si possa esprimere come la funzione di Arrhenius rappresentata dell'eq. 3, dove *u* (J/mol)* rappresenta l'energia di attivazione del fenomeno di formazione delle macchie ed *R*=8,314 *(J/mol K)* è la costante dei gas. Anche la costante cinetica *k(T)* si potrà esprimere come una funzione di Arrhenius del sottoraffreddamento $\Delta T = T^* - T$, rispetto alla temperatura T^* della fotosfera indisturbata (eq. 4).

Non sono disponibili dati storici della temperatura delle macchie, se non che parzialmente e per i cicli più recenti [4]. Di conseguenza, l'identificazione dei parametri termodinamici di *k(T), $N^{\infty}(T)$* non è stata effettuata. A titolo di esempio, in Fig. 5 si mostra la ricostruzione del ciclo 22, in condizioni isoterme, come somma di due cinetiche di Tobin in successione temporale. Il numero totale di macchie di ciascun ciclo si ottiene integrando l'equazione differenziale. In condizioni isoterme, l'integrale viene descritto dall'eq. 5. Il suo andamento, in funzione del tempo di durata del ciclo è rappresentato dalla Fig. 6, mentre i relativi parametri cinetici sono raccolti in Tab. A3.

Tab. A3 - Ricostruzione del ciclo 22 (1986-1996): Parametri cinetici

Tobin	Fondamentale		Disturbo	
Peso	1,00		0,60	
t_0	0,00	*anni*	2,25	*anni*
$\alpha = n + 1$	4	*anni*	4	*anni*
τ	5	*anni*	3,5	*anni*
N^{∞}	6500.		6500.	

Osserviamo, a conclusione di questo paragrafo che, un modello di cambiamento di fase, come quello di Tobin appena delineato, fornisce una spiegazione dell'osservazione sperimentale che il valore massimo di ogni ciclo di macchie mostra una buona correlazione con l'inverso del tempo di durata del ciclo stesso. Infatti, la costante cinetica *k(T)* ha le dimensioni dell'inverso di un tempo ϑ caratteristico del ciclo, cioè $k(T)=1/\vartheta$. Spetta poi al fattore di forma *f(N)* di dare un contributo correttivo per conseguire una ottimale rappresentazione dei dati sperimentali di ogni singolo ciclo solare.

Modello di perturbazione dei campi elettromagnetici della fotosfera

Per semplicità di analisi, assumiamo che una generica corrente elettrica della fotosfera possa essere espressa dalla funzione sinusoidale rappresentata dall'eq. 6.

$$I = I_0 \sin \omega_0 t \qquad \text{(eq. 6)}$$

$$I = I_1 + I_2 = \sin \omega_1 t + \sin \omega_2 t \qquad \text{(eq. 7)}$$

$$I = 2 \cdot sin \frac{\omega_1 + \omega_2}{2} t \cdot cos \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t \qquad \text{(eq. 8)}$$

Anzi, è più appropriato parlare di più correnti che attraversano, coerentemente, la superficie della fotosfera e che, in conseguenza del mezzo attraversato possano avere, con carattere casuale, intensità e pulsazioni (I_0, ω_0) lievemente diverse fra loro. Si noti, tuttavia, che un piccolo disturbo nella pulsazione ω_0 causa imponenti effetti di modulazione di ampiezza del fenomeno globalmente osservato.

Per fissare le idee, prendiamo in considerazione una coppia di correnti elettriche (I_1, I_2) che attraversano la fotosfera e che differiscono lievemente nella pulsazione. L'espressione della corrente somma viene descritta dall'eq. 7.

Applicando le ben note formule di addizione [6], questa espressione diventa l'eq. 8.

Questa formula può essere interpretata molto incisivamente come segue: la somma delle due correnti ha il carattere di una funzione sinusoidale, di pulsazione $\Omega_1=(\omega_1+\omega_2)/2$ pari al valor medio delle due quasi identiche pulsazioni, come descritto dal primo fattore ed è modulata in ampiezza da una funzione coseno di pulsazione $\Omega_1=(\omega_1-\omega_2)/2$. Quanto più piccola è la differenza fra le due pulsazioni, tanto più ampio è il periodo $T_2=1/2\pi\Omega_2$ della modulazione di ampiezza.

Stima dei parametri del modello fenomenologico

I dati di partenza sono le serie storiche temporali dei numeri di Wolf, per le quali è possibile attingere a diverse fonti. In questo lavoro facciamo riferimento ai dati di Lean *et al.* (1995), rielaborati e rappresentati graficamente in Fig. 1.

Si osservi che i valori dei numeri di Wolf non sono dati grezzi ma sono il risultato di medie mensili sottoposte a un processo di lisciatura. Per comodità di analisi, in Fig. A2 è stato riportato il profilo dei massimi storici di attività solare.

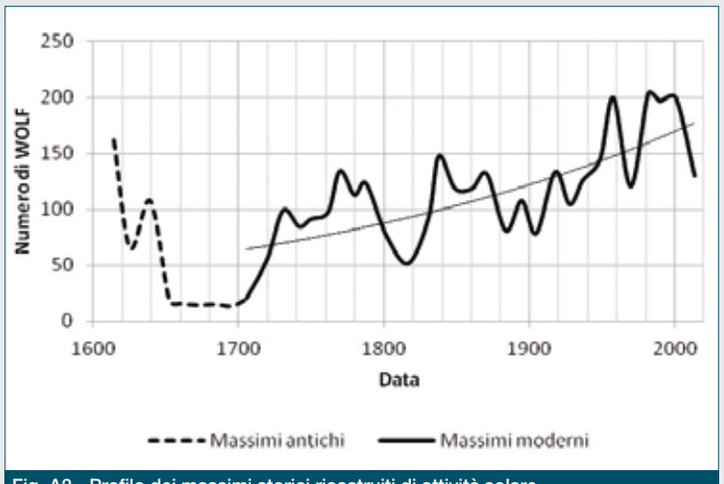


Fig. A2 - Profilo dei massimi storici ricostruiti di attività solare

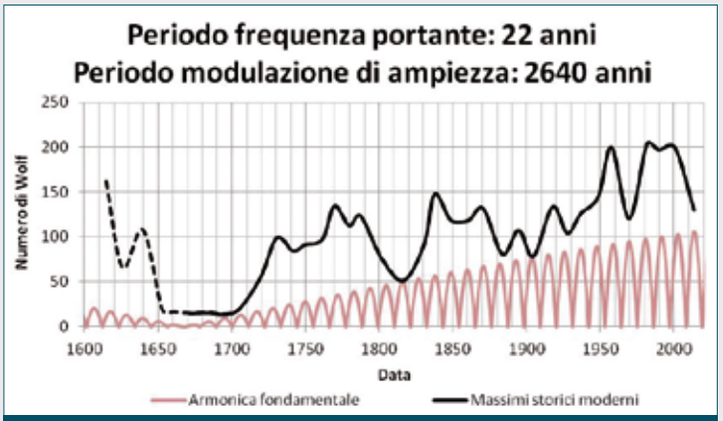


Fig. A3 - Diagramma di identificazione dell'armonica fondamentale

Nella figura è chiaramente evidente il minimo di Maunder (1645-1715), il minimo di Dalton (1790-1820) e il massimo contemporaneo (1960-2010). Nella stessa figura è stata sovrapposta un'approssimazione esponenziale dei massimi moderni allo scopo di evidenziare il significativo aumento medio secolare dell'attività solare, espressa in termini di numero di Wolf. Su questa linea media di tendenza, si sovrappongono fenomeni di più breve periodo e di minore intensità.

La speciale analisi armonica cui sottoporremo la serie storica dei numeri di Wolf è in grado di catturare, ragionevolmente, questi fenomeni macroscopici, appena delineati. Un possibile procedimento per identificare l'armonica fondamentale della modulazione di ampiezza può essere il seguente. Poiché i numeri di Wolf e le funzioni approssimanti sono grandezze positive, nell'analisi armonica si potrà utilmente procedere per sottrazione dal profilo storico dei massimi del numeri di Wolf, delle funzioni approssimanti a partire dall'armonica modulante fondamentale, cioè a più bassa frequenza, ovvero a più lungo periodo. In Fig. A3 è rappresentato il primo passo del processo di identificazione dei parametri. La funzione approssimante è una funzione sinusoidale di periodo T_1 = 22 *anni* modulata in ampiezza con periodo T_2 = 2640 *anni*, identificato per tentativi in modo tale che il suo inviluppo sia tangente alla linea ideale congiungente il valore minimo della curva inviluppo dei massimi storici del numero di Wolf.

Da una semplice ispezione visiva della Fig. A3, si nota che restano da identificare fenomeni di più breve periodo e di minore intensità da sommare all'armonica fondamentale. Una guida naturale per identificare il periodo di queste altre armoniche, per approssimazioni successive, viene fornito dall'intervallo di tempo che intercorre fra il minimo di Maunder (~1672) e il minimo di Dalton (~1816) e il minimo moderno (~1892). L'effetto combinato di queste armoniche produce una accettabile ricostruzione dei massimi storici delle macchie solari, come si può visivamente apprezzare dalla Fig. 10. La ricostruzione è stata effettuata mediante quattro coppie di funzioni di battimento musicale (eq. 9):

$$W = \sum_{i=1}^{4} \Phi_i \left(sin\ \frac{2\pi(t-t_i)}{\tau_{1i}} + sin\ \frac{2\pi(t-t_i)}{\tau_{2i}} \right) =$$

$$2 \cdot \sum_{i=1}^{4} \Phi_i \cdot sin\ \frac{2\pi(t-t_i)}{T_1} \cdot cos\ \frac{2\pi(t-t_i)}{T_{2i}} \qquad \text{(eq. 9)}$$

I parametri identificativi sono raccolti in Tab. A4.

Ogni colonna della tabella descrive compiutamente una coppia di componenti sinusoidali dello spettro di ricostruzione delle macchie. La prima colonna, cui compete il periodo T_2 = 2640 *anni* descrive la componente principale dello spettro, come si può dedurre dal valore del peso ϕ = 72,5.

Possiamo fare alcune osservazioni critiche conclusive:

1. è noto che il ciclo di Hale è un fenomeno elettromagnetico della fotosfera solare di carattere periodico (frequenza portante di periodo T_1 = 22 *anni*) e *stazionario*, almeno con riferimento alla durata media della vita umana;
2. l'analisi appena effettuata ha messo in luce, per la prima volta, che il ciclo di Hale è anche modulato in ampiezza;
3. coesistono almeno 4 distinti cicli di Hale ciascuno dei quali *modulato in ampiezza* con periodo T_2 significativamente maggiore del periodo della frequenza portante T_1, come da Tab. A5.

Tab. A4 - Parametri identificativi della ricostruzione di 400 anni di osservazioni delle macchie solari

T_2 (anni)	2640	418	231	132
T_1 (anni)	22	22	22	22
τ_1 (anni)	21,82	20,90	20,09	18,86
τ_2 (anni)	22,18	23,22	24,32	26,40
Φ	72,5	10,0	20,0	17,5
t_i (anni)	1007	1568	1634	1656
$t_{min.} = t_i + T_2/4$	1667	1672,5	1691,75	1689

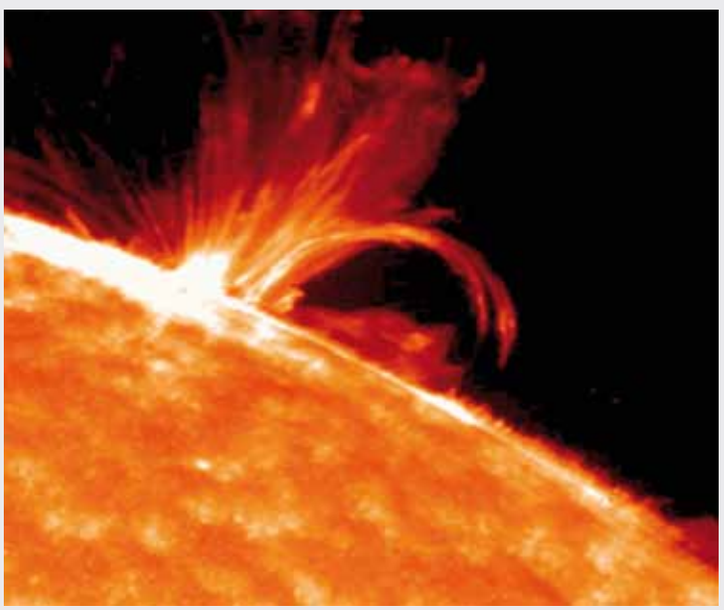
Tab. A5 - Denominazione dei cicli di Hale in base al periodo T2 della modulazione di ampiezza

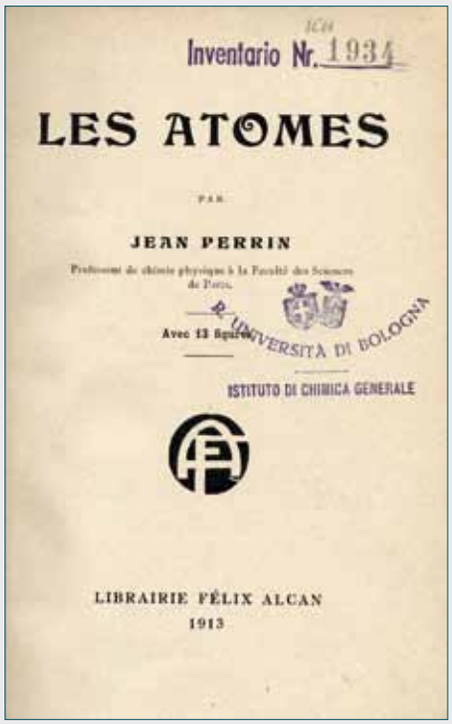
Ciclo di Hale	Periodo T_1	Periodo T_2
(sigla)	(anni)	(anni)
H_1	22	2640
H_2	22	418
H_3	22	231
H_4	22	132

Fig. A4 - Funzione di campionamento simmetrico sovrapposta gli eventi di campionamento identificati

L'introduzione di questi speciali cicli di Hale modulati in ampiezza da ragione dell'apparente caoticità di andamento dell'intensità dei cicli di macchie solari ma, soprattutto, riconduce anche questa fenomenologia a un quadro di periodicità, regolarità e stazionarietà dell'attività solare, se riferita alla durata della vita media umana;

4. Si può dire qualcosa in più sul peso ϕ_i delle quattro armoniche? I pesi delle funzioni approssimanti non hanno una distribuzione coerente con la curva di Gauss degli errori casuali, perché il peso che compete al ciclo di Hale H_2 (T_2 = 418 *anni*) ha un'intensità troppo bassa. Piuttosto, i pesi sono ragionevolmente approssimati dalla funzione di campionamento $y=C+A\sin\pi T_1 x/\pi T_1 x$, come si può apprezzare dalla Fig. A4. Il parametro C = 18 *macchie/mese* descrive il carattere random uniforme su tutto l'intervallo di valori $[-1 \le x \le +1]$ che possono assumere le coppie di pulsazioni normalizzate $[x=\pm T_1/T_2]$. Sopra questo zoccolo uniforme si sovrappone un fenomeno variabile di carattere simmetrico, a profilo iperbolico dato dalla funzione di campionamento $\sin\pi T_1 x/\pi T_1 x$. A giudicare dalla numerosità, gli eventi di campionamento sono rari e persistenti nel tempo, con riferimento alla durata media della vita umana.





Marco Taddia
Dipartimento di Chimica "Giacomo Ciamician"
Università di Bologna
marco.taddia@unibo.it

MA ALLORA GLI ATOMI ESISTONO DAVVERO!

Se l'idea di atomo ha una storia antica che risale a Leucippo e Demostene, il collegamento con i fenomeni chimici è più recente e si attribuisce a Dalton (1810). Tuttavia, fino agli inizi del secolo XX, in tanti (Mach, Ostwald) si dicevano scettici in merito alla reale esistenza degli atomi. Il libro che mise la parola fine alle polemiche fu "Les Atomes" di Perrin.

Curiosando fra le varie iniziative che si propongono qua e là per diffondere un'immagine positiva della chimica, talvolta si ha l'impressione che ci si impegni maggiormente per comunicare al pubblico quali sono le sue applicazioni, piuttosto che per valorizzarne l'edificio teorico e il contributo alla conoscenza della natura. È una reazione comprensibile ai danni del passato ma, purtroppo, un'immagine solo utilitaristica rischia di svilirne i contenuti culturali e il faticoso cammino che ha portato agli odierni sviluppi. Forse è anche questo uno dei motivi per cui il nome di Jean Baptiste Perrin (Lille, 1870 - New York City, 1942) e l'opera scientifica che lo portò al Nobel per la Fisica (1926) sembrano caduti nell'oblio, specialmente tra i chimici.

Se fosse davvero così, meglio riprendere in mano un libretto di Perrin pubblicato nel 1913 intitolato "*Les Atomes*" [1]. È trascorso un secolo dalla prima uscita di quello che, secondo Carlo Bernardini (www.scienzainrete.it) è ormai un classico della scienza. Al momento della sua uscita, "*Les Atomes*" ottenne un successo straordinario. Fu tradotto in diverse lingue e fino al 1936 vendette circa 30.000 copie. In Italia fu pubblicato solo nel 1981 dagli Editori Riuniti a cura dello stesso Carlo Bernardini. L'edizione italiana è ormai fuori catalogo e bisogna rivolgersi a quella francese di Flammarion (1993).

Ma chi era Perrin? Aveva conseguito il PhD in Fisica all'École Normale Supérieure con una tesi in cui aveva dimostrato che i raggi catodici avevano carica negativa poi, mentre insegnava nella stessa École, espose la sua fede nell'atomismo anche nel *Traité de chimie physique* del 1903. Pubblicò successivamente una serie di importanti articoli scientifici, frutto di ricerche sulla realtà molecolare. Tra questi s'imposero quelli sul moto browniano del biennio 1908-1909 [2, 3]. Con questi diede la dimostrazione della natura discontinua della materia. Dopo venne "*Les Atomes*", il libro in cui volle riassumere il suo pensiero, anche con accenti poetici, nonché i risultati e le conclusioni delle sue ricerche in maniera semi-divulgativa. Escludendo il primo capitolo, in cui si trova la storia della teoria atomica, non è, tuttavia, un libro "facile". I paragrafi 65, 66 e 67 dono quelli decisivi. Perrin collegò le sue evidenze sperimentali sia alla realtà molecolare che a quella atomica ma, più correttamente, il prof. C.W. Oseen, nel discorso di presentazione alla cerimonia per il Nobel, disse che le sue ricerche mettevano la parola fine alla lunga contesa sull'esistenza delle molecole. Ma quali erano queste evidenze sperimentali e su cosa erano basate? Innanzitutto Perrin sfruttò l'ultramicroscopio, 500 volte più potente del microscopio, che la Zeiss aveva messo in commercio proprio allora. Con esso Perrin studiò il moto browniano delle particelle sospese in soluzioni colloidali di gommagutta o mastice in acqua-glicerolo o acqua-urea, seguendone i coni di diffrazione della luce. Confermò la teoria di Einstein, calcolò con tre metodi diversi l'energia cinetica media delle molecole e determinò N (numero di Avogadro), giungendo a stabilire che: "L'estrema diversità dei fenomeni che portano allo stesso valore numerico fanno sì che divenga più difficile resistere all'ipotesi molecolare". Fu proprio così e i suoi avversari si arresero.

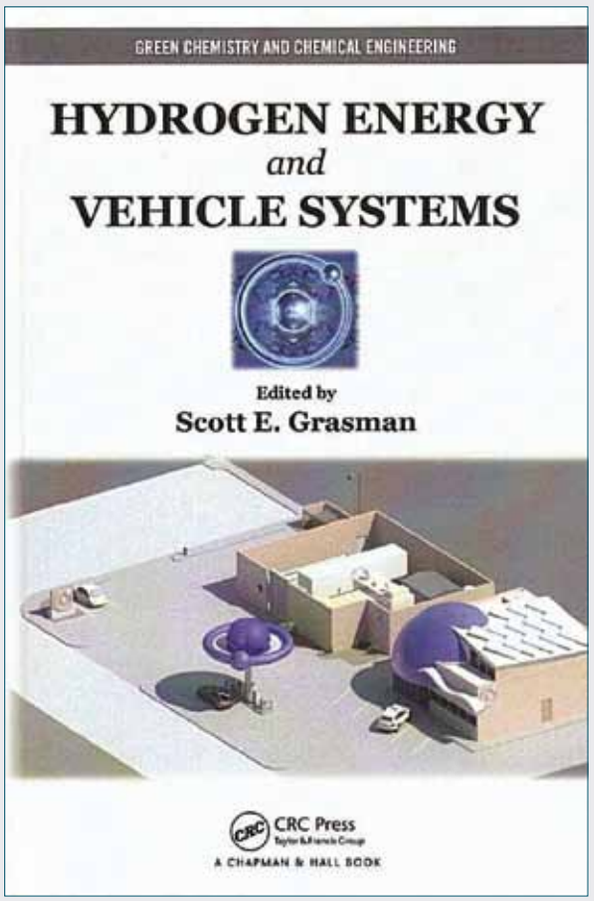
Oggi, per mezzo di un microscopio ad effetto tunnel (STM), si può addirittura "giocare" con atomi o molecole. Il video IBM *A boy and his atoms* (www.scienzainrete.it) con molecole di CO, è un simpatico esempio.

Bibliografia

[1] J. Perrin, Les Atomes, Paris, Alcan, 1913.
[2] J. Perrin, *C.R. Acad. Sci.*, 1908, **146**, 967.
[3] J. Perrin, *Ann. de Chim. et Phys.*, 1909, **8**(18), 1.

HYDROGEN ENERGY AND VEHICLE SYSTEMS

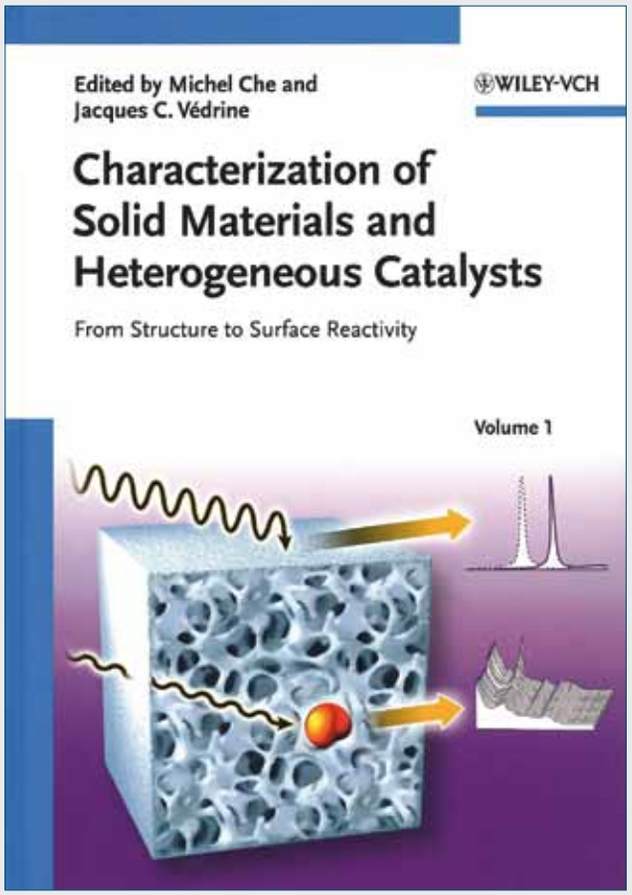
S.E. Grasman (Ed.)
Green Chemistry and Chemical Engineering Series
CRC Press
Pag. 366, rilegato, 95 sterline



Il dibattito sulla possibilità reale di utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico è sempre aperto e al momento, a seconda delle "condizioni al contorno", non sembra possibile trovare una risposta univoca o almeno condivisa dalla maggioranza della comunità scientifica e/o industriale.
Da un lato ci sono un buon numero di bandi e progetti europei attivi da molti anni (basti pensare alla FCH-JTU), diverse esperienze sul campo in molti Paesi (vedi la dorsale dell'idrogeno tra la Germania del nord, la Danimarca), dimostratori più o meno avanzati, un buon numero di aziende che investono, producono reddito e innovazione, anche a livello nazionale. Dall'altro ci si scontra con molti giudizi contrari, per non dire "pregiudizi", con politiche poco chiare, forti limitazioni ecc.
In questo contesto, il libro "Hydrogen Energy and Vehicle Systems" può rappresentare un prezioso contributo, fornendo un'analisi dell'esistente e delle previsioni per il futuro, basate su dati reali e sulle considerazioni di esperti di alto livello, facendo quindi luce e chiarezza sulla fattibilità e sostenibilità dell'uso dell'idrogeno come vettore energetico.
Il libro è articolato in tre sezioni principali: la prima, dedicata all'energia da idrogeno e celle a combustibile descrive le interazioni tra le tecnologie dell'idrogeno e il settore elettrico, le infrastrutture necessarie per l'espansione dell'idrogeno, i fondamenti delle celle "PEM" e la relativa modellazione.
La seconda sezione, dedicata alla trasformazione del mercato e all'applicazione dell'idrogeno, è divisa in sei capitoli: il primo fa un interessante parallelo tra la storia passata del gas artificiale (di città, d'acqua ecc.) e quella futura dell'idrogeno; nel secondo viene fatta una valutazione delle attuali tecnologie basate sulle celle a combustibile; si passa poi alla valutazione di cicli combinati (calore-idrogeno-elettricità), ai veicoli ibridi ed elettrici, al ruolo dell'idrogeno nell'immagazzinamento dell'energia eolica e alla sua connessione con la rete distributiva ed infine si fa un'analisi di casi reali di applicazione dell'idrogeno.
La terza sezione è dedicata interamente agli aspetti della sicurezza connessi all'uso dell'idrogeno, in particolare alla regolamentazione dei veicoli a celle a combustibile.
Il curatore, Scott E. Grasman, è un esperto di modellazione quantitativa applicata alle reti logistiche e alle "supply chains" e recentemente ha esteso le sue ricerche proprio nel campo delle energie alternative e della sostenibilità nelle filiere dei combustibili. I contributori (circa venti) provengono in gran parte dal CENER spagnolo, dall'NREL statunitense, da università ed industrie americane, e hanno una notevole esperienza proprio nel campo delle tecnologie dell'idrogeno e celle a combustibile.
Questo suo libro ha il pregio di fornire degli esempi ed un'analisi chiara, con un approccio rigoroso e multidisciplinare, dell'utilizzo dell'idrogeno come vettore energetico. L'unico limite consiste nell'analisi della situazione e delle prospettive solo nell'ambito degli Stati Uniti, una realtà molto distante, sotto diversi aspetti, da quella europea.
Vladimiro Dal Santo

CHARACTERIZATION OF SOLID MATERIALS AND HETEROGENEOUS CATALYSTS:
From Structure to Surface Reactivity

M. Che, J.C. Védrine (Eds.)
Wiley-VCH
2 volumi, Pag. 1182 totali, rilegato, 342 euro



Il libro, composto da due volumi, fornisce un'esauriente descrizione delle diverse tecniche fisiche utilizzate sia per la caratterizzazione della struttura dei materiali solidi sia per lo studio della reattività delle loro superfici.

L'intera opera è organizzata seguendo quattro temi principali. Il primo tema riguarda la "spettroscopia molecolare/locale" ed è affrontato nel primo volume.

Gli altri tre temi, "tecniche macroscopiche", "caratterizzazione della fase fluida (gas e/o liquida)" e "caratterizzazione avanzata", sono invece presenti nel secondo volume.

Ciascun capitolo è strutturato in modo da riportare una breve descrizione della tecnica, i principi fisici e le informazioni necessarie per l'interpretazione dei risultati sperimentali, le possibili applicazioni della tecnica (per esempio durante i processi chimici) ed i suoi principali vantaggi/svantaggi.

Questo libro inizia riportando due capitoli scritti da G. Ertl (vincitore del premio Nobel per la chimica nel 2007) e da Sir. J.M. Thomas in cui vengono brevemente illustrate le moderne tecniche di caratterizzazione necessarie per lo studio di catalizzatori modello e di materiali porosi. Questi capitoli sono pertanto un'introduzione all'argomento e forniscono una panoramica sullo stato dell'arte delle varie tecniche di caratterizzazione dei materiali solidi.

Successivamente, il primo volume considera le varie tecniche spettroscopiche (Tema 1). Vengono ampiamente descritte le spettroscopie IR e Raman, UV/Vis/NIR, NMR, EPR, di assorbimento di raggi X, di fotoemissione UV e la spettroscopia Auger. Inoltre, sono riportate anche alcune tecniche meno note, tra cui la spettroscopia Mössbauer, lo scattering di neutroni, SIMS e la recente spettroscopia di singola molecola. In alcuni capitoli sono incluse anche le spettroscopie che utilizzano metodi in-situ/operando.

In generale, ciascun capitolo considera gli aspetti storici e lo stato dell'arte di una particolare tecnica, i suoi principi fisici e le possibili applicazioni/potenzialità.

Il lettore può così familiarizzare con le diverse tecniche di caratterizzazione e quindi conoscere meglio quali informazioni si possono ricavare dall'analisi di differenti materiali. Inoltre, al termine di ciascun capitolo è riportata una lista di riferimenti utili per consentire al lettore di approfondire determinati argomenti.

Nel secondo volume vengono presentate le "tecniche macroscopiche" (Tema 2) utili per ottenere le varie informazioni di tipo strutturale dei materiali.

Tali tecniche includono la diffrazione dei raggi X, TEM-SEM e la microscopia a scansione di sonda (SPM). Inoltre, sono riportati alcuni metodi di analisi termiche, tra cui la calorimetria, la termogravimetria, la riduzione/ossidazione in temperatura programmata (TPR, TPO) ed il desorbimento a temperatura programmata (TPD). I capitoli successivi riguardano invece la "caratterizzazione della fase fluida" (Tema 3) e considerano principalmente le tecniche di analisi mediante la spettroscopia di massa e la cromatografia.

L'ultima parte del secondo volume riguarda la "caratterizzazione avanzata" dei catalizzatori eterogenei (Tema 4) e comprende sia l'analisi dei materiali attraverso la combinazione di più tecniche sia l'impiego di metodi basati sulle applicazioni della chimica quantistica e la modellizzazione.

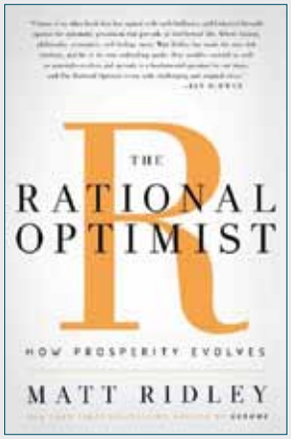
In conclusione, questo libro può essere un valido supporto sia per gli studenti di dottorato/post-dottorato nel settore dell'ingegneria chimica/scienza dei materiali che devono "familiarizzare" con le tecniche per la caratterizzazione dei catalizzatori eterogenei/materiali solidi sia per i ricercatori che desiderano approfondire la conoscenza di particolari tecniche d'analisi e/o vogliono migliorare l'interpretazione dei dati sperimentali.

D'altro canto, il libro è ben strutturato ed i vari argomenti possono essere facilmente consultati, essendo stati riportati in capitoli ben suddivisi nelle diverse aree tematiche.

Marco Piumetti

HIGHLIGHTS AMBIENTE

a cura di Luigi Campanella

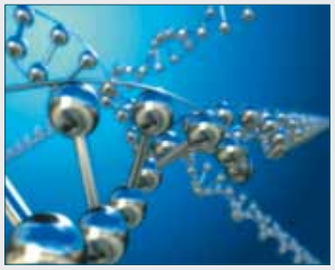


• Matt Ridley è autore ben noto di libri popolari di scienza, uno dei quali, "L'ottimista razionale", cerca di individuare 50 ragioni per essere ottimisti nelle situazioni critiche attuali. Ridley combatte contro il pessimismo e l'allarmismo incombente e lo fa con ragionamenti molto profondi e ben definiti. La crescente urbanizzazione della popolazione è da un lato un fattore di progresso economico e dall'altro un elemento che contribuisce alla riforestazione con conseguente protezione della biodiversità. La crescita della popolazione, stimata fino a 9,2 miliardi di persone al 2075, tenderà a rallentare per l'abbassamento del coefficiente di fertilità. Gli eventi ambientali catastrofici, checché se ne dica, si sono ridotti di numero: dal 1920 ad oggi il trend di abbattimento è di circa il 99%. Nel 1956 per permettersi un hamburger da Mc Donald un salariato medio doveva lavorare 30 minuti, oggi soltanto tre. Le spese essenziali (casa, alimentazione, vestiti) pesavano nel 1900 per il 76% del totale, oggi solo per il 37%. I costi dell'illuminazione e della comunicazione si sono ridotti. Gli sversamenti di petrolio in mare sono diminuiti del 90%. L'innalzamento della temperatura per effetto serra è vero che provoca l'innalzamento del livello del mare, ma anche un aumento delle piogge, che contribuiscono a rendere disponibile quantità di acqua nei Paesi che ne sono privi. La percentuale di popolazione vietnamita obbligata a vivere con meno di 2 dollari al giorno è scesa dal 90 al 30%. La popolazione assolutamente povera (meno di 1 dollaro al giorno disponibile) è diminuita di numero malgrado la popolazione mondiale sia aumentata. Il prodotto nazionale lordo medio per cittadino in Asia si è triplicato. Gli standard medi attuali di vita nel 1955 si collocherebbero al di sotto di quello di povertà assoluta attuale. Il salario medio nel 2100 è stato calcolato pari da 4 a 18 volte quello del 1990. Soltanto il 38% della massa terrestre coltivabile è usata per l'agricoltura. Se i rendimenti del terreno fossero al livello del 1961 l'82% della terra sarebbe necessaria per nutrire tutta la popolazione mondiale oggi. Il raccolto di cereali dal 1900 è incrementato del 600%. L'uso di pesticidi è stato ridotto grazie al contributo delle biotecnologie. Nel 1970 una vettura parcheggiata produceva più inquinanti di quelli prodotti da una vettura di oggi marciante alla velocità massima. L'inquinamento da ossido di carbonio si è ridotto del 75% in 25 anni; per andare da Parigi a Bordeaux nel 19° secolo un lavoratore doveva impegnare un mese di stipendio, oggi solo un giorno ed il tempo di trasferimento è stato abbattuto di 15 volte. I morti per ictus dal 1950 sono diminuiti in Stati Uniti ed Europa del 70%. I vaccini hanno in parte eliminato le malattie infettive. Il numero di malati di Aids da dieci anni è in continua diminuzione, così come i morti a causa dello stesso male. Negli Stati Uniti ogni anno circa il 19% dei lavori viene eliminato, ma un corrispondente valore di nuovi lavori viene attivato. I prezzi medi si sono abbassati tanto che è stato calcolato un risparmio annuo di 200 miliardi di dollari per i consumatori americani. Per comprare una vettura media nel 1972 bisognava lavorare 4.800 ore, oggi soltanto mille. Il fattore medio di creatività e conoscenza dei cittadini di tutte le età cresce alla velocità del 3% per decade di anni. La fiducia reciproca fra cittadini cresce e con essa la prosperità. Il 65% dei Norvegesi ha fiducia nei concittadini, soltanto il 5% tra Peruviani. Ogni circa trent'anni assistiamo alla nascita di nuovi mercati e settori di affari con ampi coefficienti di rientro economico, basati su innovazioni ed invenzioni nel campo tessile, delle automobili, chimico, elettrico, del trasporto aereo, dei computer.
La morale che si può trarre da quanto Ridley scrive è che c'è una tendenza ad assumere i miglioramenti come garantiti ma a notare e criticare quando le cose vanno male. Un po' la stessa filosofia del proverbio arabo "Fa più rumore un albero che cade di una foresta che cresce".

• In Italia le precipitazioni annuali sono pari a 290 miliardi di m^3 che a seguito di dispersioni, assorbimenti, percolamenti, si riducono a 97 m^3: da cui l'importanza del recupero dell'acqua piovana. L'altra risorsa alternativa è il recupero delle acque reflue, cioè acque di scarico domestico (contenenti sostanze inquinanti come detersivi, tensioattivi, fosforo, sbiancanti, acidi), ottenuto mediante biofitodepurazione, basata sull'utilizzo di piante acquatiche che interagiscono con microorganismi e rendono possibile l'abbattimento di carichi inquinanti, anche se talvolta sono necessari trattamenti aggiuntivi.

Utilizzo domestico dell'acqua	
Sostituibile con acqua piovana	
Risciacqui WC	30%
Bucato	12%
Giardino	4%
Acqua potabile	
Bucato	35%
Igiene personale	6%
Lavaggio stoviglie	4%
Altro	7%

• La nanotecnologia è la tecnologia che consente di manipolare le più piccole unità della materia: singole molecole. Si è sperato che questa tecnologia potesse migliorare la qualità di molti generi di prodotto. I risultati raggiunti dalle nanotecnologie applicate all'industria sono stati riferiti come *rivoluzione industriale*. Per lungo tempo in Europa c'è stato un dibattito sulla necessità di una specifica legislazione su produzione,



manipolazione ed etichettatura delle nanotecnologie. La Commissione Europea ha considerato che i nanomateriali fossero già coperti dalla legislatura esistente. La legislazione rilevante include regole generali che si riferiscono alle sostanze chimiche, alla protezione dei lavoratori e dell'ambiente, e più specifici articoli di legge riguardanti singoli prodotti come i dispositivi medici, gli alimenti per animali, i cosmetici, i prodotti per la protezione delle piante, i biocidi. C'è comunque un generale consenso affinché in aggiunta ad un quadro di riferimento legislativo generalmente applicabile alle nanotecnologie, ce ne sia uno specifico rinforzato per consentire alla società di beneficiare delle nuove applicazioni, mantenendo però al tempo stesso un alto livello di protezione della salute e dell'ambiente. Sebbene la legislazione europea non contenga specifiche indicazioni concernenti obblighi aggiuntivi per i produttori di nanomateriali, il legislatore nazionale è particolarmente attento verso la creazione di liste di prodotti basati su nanomateriali e disponibili nei 7 primi Stati membri inclusi Italia, Olanda e Regno Unito. La Francia, ad esempio, ha già pubblicato nel febbraio 2012 un decreto legge, a seguito di consultazione pubblica, che riporta uno schema obbligatorio per i produttori, denunciando quantità ed usi di nanoparticelle e nanomateriali, distribuiti o importati in Francia. Il decreto è appena entrato in vigore e si applica alle compagnie ed ai laboratori di ricerca pubblici e privati che producono, distribuiscono ed importano almeno 100 g/anno di sostanze. C'è da riflettere se tali azioni unilaterali da parte degli Stati membri, che aggiunge pesi ulteriori all'industria chimica, sia compatibile con il Reach. La Commissione ha infatti obiettato a queste iniziative nazionali se troppo stringenti.

• Il regolamento comunemente indicato come PIC è l'implementazione nell'Unione Europea della Convenzione di Rotterdam sulla procedura di consenso informato per certe sostanze chimiche pericolose e pesticidi nel commercio internazionale. L'obiettivo del PIC è amministrare l'import e l'export di certe sostanze chimiche pericolose e porre obblighi alle compagnie che desiderano esportare questi prodotti in Paesi non europei. Il regolamento richiede responsabilità condivise e cooperazione nel commercio internazionale di sostanze chimiche pericolose ed obbliga allo scambio di informazioni ai Paesi importatori su come conservarle in modo sicuro, trasportarle, usarle, smaltirle. Il PIC si applica a prodotti chimici banditi o severamente limitati, quali prodotti chimici industriali, pesticidi, biociti come per esempio benzene cloroformio, atrazina e permetrina. L'esportazione di queste sostanze è soggetta alla richiesta di notificazione e, in certi casi, all'esplicito consenso da parte dell'autorità competente dei Paesi importatori. Le sostanze chimiche trovate nei farmaci, nei materiali radioattivi, nei rifiuti, nelle armi chimiche, negli additivi alimentari, negli OGM e nei prodotti farmaceutici (eccetto disinfettanti, insetticidi e parassiticidi) sono regolati da un altro regolamento europeo e non rientrano nel PIC. Ancora tale regolamento non si applica alle sostanze chimiche importate ed esportate per scopi di ricerca in quanto le quantità sono ridotte e non eccedono il chilogrammo. Il regolamento PIC sarà in vigore dall'1/3/2014. Da tale data l'Echa, sarà responsabile per gli aspetti amministrativi e tecnici correlati al PIC, basandosi sulle esperienze e competenze acquisite con il lavoro svolto per i regolamenti Reach e CLP.

• Adeguarsi al regolamento Reach per la registrazione, la valutazione e l'autorizzazione, di prodotti chimici non è facile, vista la complessità del regolamento, lo scopo del quale è duplice: fissare degli standard di produzione ed uso delle sostanze e responsabilizzare i produttori rispetto a quanto producono nei confronti dei cittadini e dell'ecosistema, fornendo anche suggerimenti e regole di uso ai fini della sicurezza.
Il Consiglio Europeo è strettamente coinvolto nell'assicurare che le informazioni su rischi e pericoli e su un impiego sicuro siano disponibili a tutti. Reach richiede che l'Agenzia Chimica Europea (Echa) controlli almeno il 5% di dossier di registrazione per classi di tonnellaggio al fine di assicurare la corrispondenza con le esigenze di legge.
Un recente rapporto ha però allarmato tutti, in quanto ha rivelato che Echa sta rilevando errori nella maggior parte delle registrazioni. Dei dossier controllati circa il 90% presenta errori, a partire dal più comune, l'identificazione non corretta ed ambigua delle sostanze, l'uso sbagliato delle informazioni disponibili su sostanze simili, l'adozione non corretta delle previsioni basate su metodi QSAR in luogo dei dati sperimentali, l'abuso di prove di esposizione per bypassare certi tipi di test di tossicità. Con l'eccezione dell'identificazione delle sostanze, queste aree di deficienza si riferiscono all'uso di metodi alternativi alla sperimentazione animale per la valutazione del rischio. L'uso di tali alternative è relativamente nuovo sia per l'industria che per le autorità proposte. Così questi, insieme, stanno cercando di imparare come fare ciò e le regole probabilmente si evolveranno nel prossimo futuro.
Per l'identificazione delle sostanze le ragioni per la non corrispondenza alle norme sono differenti da caso a caso. Sebbene già una preliminare regolamentazione europea richiedesse alle compagnie di caratterizzare le proprie sostanze, Reach chiede un nuovo livello di precisione nell'analisi e nella caratterizzazione della composizione chimica.

HIGHLIGHTS
AMBIENTE

• Molti prodotti di uso comune, come i telefoni cellulari o le batterie ricaricabili, dipendono da elementi la cui fornitura è limitata, come ad esempio le terre rare. Molti Paesi europei sono quasi esclusivamente dipendenti dall'importazione di tali elementi al fine di supportare industrie esistenti o emergenti che sono vulnerabili rispetto a cadute dell'offerta di tali elementi, a causa delle rilevanti dimensioni della crescita della domanda. Entra quindi in gioco un aspetto che sempre più si sta imponendo, collegato all'efficienza di sfruttamento delle risorse. Tale efficienza può essere aumentata sfruttando l'innovazione di tecnologie e materiali e gli accordi intergovernativi per le catene di fornitura: scienza e politica.

• Garanzie di sicurezza per la salute dei cittadini e possibilità di competere ad armi pari con la concorrenza internazionale: è quello che chiedono le industrie italiane che producono principi attivi per la farmaceutica.
Con 3,25 miliardi di euro l'anno di fatturato, quasi 10 mila addetti e l'85% della produzione destinato all'esportazione (40% negli Stati Uniti, 34% in Europa, 17% in Giappone) è un esempio dell'eccellenza italiana che potrebbe contribuire alla ripresa del nostro Paese. Invece rischia di essere cancellato da eccesso di burocrazia e disparità di regole internazionali.
Le proposte: ridurre il carico burocratico inutile e attivare ispezioni nei siti produttivi in tutti i Paesi per assicurare alti standard di lavorazione e qualità dei prodotti. Le imprese italiane che producono principi attivi e intermedi per l'industria farmaceutica detengono un'indiscussa leadership in Europa sia sotto il profilo della qualità sia per le quote di mercato. Ma la concorrenza delle "tigri asiatiche" è sempre più agguerrita e, sebbene non abbia gli stessi standard qualitativi, rischia di schiacciare le imprese italiane grazie alle possibilità di praticare prezzi più bassi.
A livello mondiale le imprese italiane sono state a lungo leader del settore, ma da qualche anno hanno dovuto cedere il primato all'India, che ha occupato quote di mercato sempre più ampie in ragione di una concorrenza "ad armi diseguali". Mentre infatti le aziende del nostro Paese producono seguendo rigorosamente le Norme di Buona Fabbricazione (GMP, Good Manufacturing Practices), l'India e altri Paesi orientali (come la Cina, per esempio, altro importante *competitor* globale) continuano a produrre senza seguire le GMP, a costi perciò inferiori di circa il 25-30% rispetto alle imprese italiane, ma con livelli di qualità tutti da verificare.

• I dati del 18° Rapporto Responsabile Care confermano gli andamenti più che positivi nella diminuzione di emissioni e il primato quale settore più sicuro per i suoi lavoratori.

Responsible Care®
OUR COMMITMENT TO SUSTAINABILITY

«Credo che l'espressione sviluppo sostenibile, se riferito all'industria chimica, si possa tranquillamente leggere "Responsabile Care"», ha dichiarato Cesare Puccioni, Presidente Federchimica, concludendo la presentazione del Rapporto Responsabile Care, il programma volontario che l'industria chimica applica da oltre un ventennio a tutela della salute, della sicurezza e dell'ambiente.
I dati confermano le prestazioni eccellenti delle imprese chimiche aderenti a Responsabile Care, che rappresentano il 60% del totale delle imprese di settore operanti in Italia e oltre il 50% dei dipendenti.
Anzitutto, la chimica è un settore sicuro: secondo dati Inail è anzi il più sicuro - insieme all'industria petrolifera - in termini di minor incidenza di infortuni rispetto alle ore lavorate: solo 9,4 infortuni per un milione di ore lavorate. I luoghi di lavoro dell'industria chimica risultano idonei allo svolgimento dell'attività professionale dei dipendenti, senza rischi per la salute. Sempre secondo dati Inail, è il settore con la minore incidenza di malattie professionali, solo lo 0,28 su un milione di ore lavorate, ovvero una malattia professionale ogni tre milioni e mezzo di ore di lavoro.
Sul fronte ambientale, l'industria chimica riduce continuamente l'impatto dei propri processi e prodotti sull'ambiente, in particolare ha diminuito i propri consumi energetici del 33% rispetto al 1990, migliorando la propria efficienza energetica del 45% e ha ridotto le emissioni di gas serra del 63% rispetto al 1990, rispettando abbondantemente gli obiettivi richiesti dal Protocollo di Kyoto al 2012, già ampiamente in linea con quelli UE al 2020. «L'industria chimica oggi, è insostituibile motore di innovazione», ha detto Puccioni. «Essa fornisce un contributo essenziale agli alimenti lungo tutta la filiera produttiva, alla potabilizzazione delle acque, alla razionalizzazione delle risorse, alle tecnologie ambientali, allo sviluppo di nuove fonti rinnovabili, alla mobilità e all'edilizia sostenibile. […] Inoltre, anche grazie al forte coinvolgimento delle organizzazioni sindacali nelle attività del Programma Responsabile Care, è stato possibile conseguire risultati eccellenti che garantiscono sicurezza e salute dei dipendenti: l'industria chimica risulta così all'avanguardia anche nella dimensione sociale della sostenibilità. […] Lo sviluppo sostenibile - ha concluso Puccioni - non è solo un obbligo nei confronti delle generazioni future, ma rappresenta anche una strategia indispensabile per un successo economico duraturo che tuteli contemporaneamente l'uomo e l'ambiente che lo circonda».
Cosimo Franco, Presidente Comissione Direttiva Responsabile Care di Federchimica ha osservato che «Le sfide che tutte le imprese devono affrontare oggi si possono vincere solo tenendo in giusta considerazione la dimensione etica dello sviluppo. Responsabile Care dimostra che la chimica è sulla strada giusta. Vogliamo proseguire il dialogo trasparente e costruttivo con tutti i nostri principali interlocutori, anche per ribadire il contributo fondamentale dell'industria chimica a una crescita economica ispirata ai principi etici di sostenibilità sociale ed ambientale».

HIGHLIGHTS
TECNOLOGIE INNOVATIVE

di Pierfausto Seneci - Dipartimento di Chimica Organica - Università di Milano, pierfausto.seneci@unimi.it

Mi sono imbattuto in un lavoro (S.E. Lohse *et al., ACS Nano,* 2013, **7**, 4135) che contiene un gran numero di "parole chiave" fra titolo ed *abstract*: sintesi a flusso continuo, nanoparticelle, sintesi ad alta capacità (o *high-throughput synthesis*, se preferite), sintesi multi-grammo, apparecchiature a basso costo. Incuriosito, mi son letto il lavoro e l'impressione di generale utilità si è perfino rafforzata.

Di certo sapevate che le nanoparticelle, o NP, hanno molteplici applicazioni; forse, come me, non sapevate che sintesi di NP monodisperse e di buona qualità su scala multi-grammo sono tuttora piuttosto rare. Nello specifico riguardante NP d'oro, si calcola che per somministrare ad ogni persona sulla faccia della terra una singola "dose" teranostica (terapeutica + diagnostica), pari ad un monostrato spesso 10 nm e della superficie di 2,25 cm^2, si debba produrre tali NP con metodi rapidi ed automatizzati in lotti/*batch* superiori ai 100 kg! Gli autori si sono orientati verso la microfluidica, che tanto è di moda nella sintesi organica classica: reazioni in condizioni più controllate, maggiore stabilità di intermedi e prodotti, possibilità di mettere in parallelo vari reattori per lungo tempo e di ottenere alte rese e quantità di prodotto. Nel caso di NP, però, si sottolinea come vari tentativi a tutt'oggi abbiano evidenziato il rischio di "blocco" irreversibile dei microcanali e la difficoltà/alto costo nella loro parallelizzazione a dare grammi di NPs.

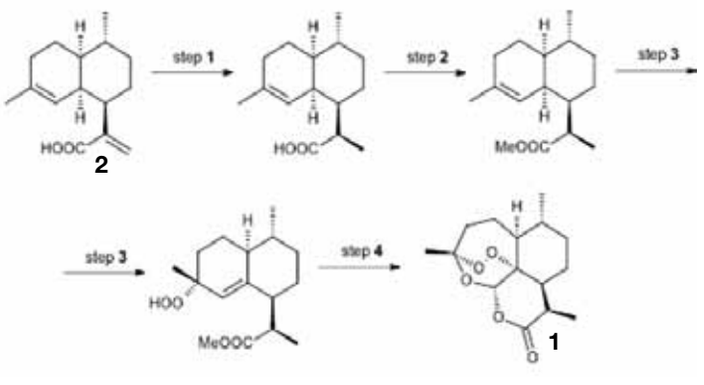
La soluzione proposta è semplice e tecnologicamente *retrò*: millifluidica - cioè canali di diametro millimetrico - invece che microfluidica. Pompe peristaltiche a flussi tra i 35 ed i 50 mL/min permettono controllo e miscelazione delle soluzioni; i materiali necessari sono facilmente reperibili ed a basso costo; la lunghezza dei canali stessi permette di modulare la grandezza e la forma delle NP d'oro; il sistema prodotto - rivendicato come portatile - può produrre in alcune ore *batch* di un grammo e più di NP d'oro. Fra queste, troverete nel lavoro NP sferiche stabilizzate con citrato, con acido mercaptoesanoico o con cetil tributil ammonio bromuro, di diametro variabile fra 2, 8, 20 e 40 nm, con un *throughput* variabile fra 0,4 e 1,2 mg/min di NP sferica, e NP non simmetrici, o *nanorods* (nanobarre?) con rapporto fra lunghezza e larghezza (*aspect ratio*) variabile fra 1,5 e 3,5, fra cui "piccoli" - 16,5x6,1 nm - e "grandi" *nanorods* - 49,2x34,2 nm - con un *throughput* variabile fra 0,25 e 0,58 mg/min di NP anisotrope. Si illustra anche il monitoraggio di reazione/formazione delle NP nelle soluzioni pompate in continuo e la contemporanea purificazione/funzionalizzazione *high throughput* delle NP con le tecniche della *layer-by-layer polyelectrolyte wrapping* e della *tangential flow filtration*.

Sicuramente conoscete l'artemisinina, e magari anche la sua struttura (**1**, Schema): se foste uno dei >200 milioni di casi di malaria al mondo e se non foste ancora uno dei >655.000 morti all'anno, sentireste il bisogno del miglior farmaco disponibile. Purtroppo, la produzione di **1** dall'*Artemisia annua* (o, per dirla con i cinesi, *qīnghāo*) soffre di fluttuazioni stagionali e conseguentemente di prezzo; i tentativi di trasferire il *pathway* metabolico del produttore naturale danno solitamente una produttività ridotta dell'intermedio chiave acido artemisininico (**2**, Schema), non oltre 1,6 g/L. Ricercatori dell'azienda statunitense Amyris sono riusciti ad unire l'utile - incremento di più di 10 volte nella sintesi per fermentazione di **2**, ottimizzazione della semisintesi da **2** ad **1** - al dilettevole - pubblicazione di risultati su una rivista d'*elite* (C.J. Paddon *et al., Nature*, 2013, **496**, 528).

L'incremento nella produttività per fermentazione di **2** fino ad un titolo di >25 g/L passa per l'identificazione di un nuovo citocromo b5 (CYB5), di una nuova artemisinin-aldeide (ALDH1) ed artemisinin-alcool deidrogenasi (ADH1) dal produttore *Artemisia annua*; dalla loro espressione, con altri enzimi, in *Saccharomyces cerevisiae*, o lievito di birra; nella solubilizzazione di **2** durante il processo fermentativo attraverso l'uso di isopropil miristato.

La messa a punto di una semisintesi in 4 passaggi da **2** ad **1** (Schema), con rese del 40-45%, passa attraverso modifiche importanti - introduzione dell'esterificazione/step 2, per eliminare la formazione di prodotti collaterali - o apparentemente minori - generazione dell'ossigeno singoletto/step 3 dal disproporzionamento *manufacturing-friendly* dell'acqua ossigenata con molibdato, piuttosto che per fotosensitizzazione di coloranti. Il composto **1** ottenuto ha purezze del 99,6% (superiori a quelle dei produttori cinesi) ed il processo è utilizzato per la sintesi di circa 300 tonnellate annue di artemisinina. Cito testualmente dal sito di Amyris (www.amyris.com): «*Amyris is working to ensure access to affordable malaria treatments worldwide. In 2008, Amyris made available its Artemisinic Acid-producing yeast strains to Sanofi, via OneWorld Health, on a royalty-free basis. In early 2013, Sanofi announced this technology is now being used at large-scale to produce Artemisinin for ACT treatments. Sanofi has indicated it plans to produce enough semi-synthetic Artemisinin for up to 150 million treatments by 2014 and will ensure its distribution under the "no profit, no loss" principle.*»

Come vi dicevo: unire l'utile per la popolazione dei pazienti al dilettevole per i ricercatori coinvolti.



step 1: apparato di Parr, catalizzatore di Wilkinson, toluene. 80 °C, 19 ore, 47 bar; **step 2**: ossalil cloruro, MeOH, toluene, DMF, trietilammina, rt, 40 minuti; **step 3**: 50% H_2O_2, litio molibdato, MeOH, rt, 90 minuti; **step 4**: ***p***-toluen sulfonato rameico, DOWEX 50WX8-200, toluene, O_2, da 0 °C a rt, 6 ore.

HIGHLIGHTS
LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

di Claudio Della Volpe - claudio.dellavolpe@unitn.it

I futuri dell'energia

Mentre scrivo è in corso a Gothenburg, in Svezia, un seminario che inizia le attività del *Nobel Week Dialogue* di quest'anno, che si terrà nella medesima città il prossimo 9 dicembre e sarà dedicato al futuro dell'energia [1].

La scelta è quanto mai opportuna perché siamo in una temperie di cambiamenti che riguardano questo settore fondamentale della nostra vita.

Lo dimostrano altri due eventi che sono casualmente avvenuti in questi medesimi giorni e che occorre "leggere" con attenzione.

Da una parte il presidente Obama (che ha da sempre legato i due argomenti dell'energia e del cambiamento climatico) ha pronunciato uno storico discorso [2] in cui ha dichiarato, fra l'altro, che occorre combattere il cambiamento climatico e che per fare questo occorre rinunciare a produrre energia con i mezzi che peggiorano maggiormente la situazione, come il carbone; ha fatto questo a costo di mettersi contro una parte del suo storico elettorato: i minatori di carbone sono tradizionalmente democratici, eppure Obama lo ha fatto.

In risposta i repubblicani, per bocca di Chris Ladd [3], che scrive sul *Washington Times*, ammettono che la politica del "climate deniers" da essi seguita appoggiandosi, come fatto in passato per il tabacco, a scienziati neghisti non paga più. Ladd afferma che l'opinione pubblica sta avvicinandosi alle posizioni degli scienziati più accorti e che la posizione di neghismo non è più sostenibile.

L'altro evento ci riguarda da vicino: il 16 giugno scorso per due ore l'Italia è stata alimentata esclusivamente da energia elettrica di origine rinnovabile [4] e come conseguenza il PUN, ossia il prezzo unico nazionale dell'energia, il prezzo pagato sul borsino elettrico è sceso a zero.

Ovviamente non è andato a zero il "vero" costo dell'energia, ma semplicemente non abbiamo avuto bisogno di acquistare l'energia non rinnovabile da produttori di "fossile" e per le regole vigenti nel borsino elettrico il prezzo formale è andato a zero; in realtà i giornali si sono sbizzarriti a scrivere inesattezze, del tipo che per due ore il costo effettivo dell'energia elettrica è sceso a zero o che non abbiamo prodotto CO_2; sciocchezze entrambe.

L'energia rinnovabile è costosa, non è affatto gratuita; certo non è così costosa come appare nei confronti delle fossili per la buona ragione che nella stima del costo effettivo delle fossili non si considera mai il costo delle modifiche climatiche ed ambientali e certo il costo commerciale vigente sul mercato delle emissioni di CO_2 non tiene conto veramente di tutti i problemi e quindi è ridicolmente piccolo.

Comunque è sbagliato pensare che le energie rinnovabili siano gratuite, che usandole potremo "sprecarle" tanto costano zero; falso!

Per vari motivi: prima di tutto perché al momento le usiamo principalmente nel settore elettrico, che copre solo una ridotta frazione dell'energia totale; poi perché per produrle siamo ancora obbligati a costruire impianti a partire essenzialmente da energia primaria *non* rinnovabile, dato il peso complessivo ridotto delle rinnovabili e quindi l'ammortamento è essenzialmente "fossile"; inoltre c'è il problema dell'incostanza delle rinnovabili, che ci costringe a tenere accese al minimo centrali fossili di sicurezza che possano intervenire al momento opportuno per evitare un black-out.

Dunque altro che costo zero e altro che non emissione; ci vorrà un'attenta politica che duri per anni per spostarci gradualmente da energie fossili a energie rinnovabili in *tutti* i settori importanti.

La chimica può dare un enorme apporto, non solo nella fase della generazione e del risparmio energetico, ma anche in quella di accumulo. Oggi l'accumulo è essenzialmente di energia potenziale, è idraulico: grandi dighe che raccolgono immani quantità di acqua. Tuttavia non si può estendere più di tanto questo sistema o almeno non lo si può fare se non a costo di modifiche paesaggistiche ed ambientali notevoli; l'accumulo elettrochimico, d'altronde, non è ancora in grado di rispondere a tutte le esigenze e la strada dell'idrogeno mostra una riduzione significativa di efficienza termodinamica a causa del *back-and-forth* fra vari tipi di energia. Insomma problema aperto al momento, con grandi necessità di invenzione e ricerca.

Ci sono serbatoi di energia rinnovabile poco esplorati, come l'eolico di alta quota o l'energia delle onde che potrebbero non risentire dell'incostanza delle altre fonti rinnovabili, ma anche lì la chimica potrebbe dare una mano enorme grazie alla scoperta di nuovi materiali per le apparecchiature necessarie: polimeri per cavi e superfici alari ultraleggere o materiali in grado di resistere al biofouling.

Insomma di chimica c'è sempre bisogno, anche se la cosa fondamentale che serve è capire che non ci sono fonti "illimitate" in un mondo finito e di metodi gratuiti o a costo zero; in un certo senso il secondo principio è sempre in agguato.

Voi cosa ne dite?

Bibliografia

[1] www.nobelweekdialogue.org/press-releases/the-future-of-energy-will-be-explored-at-the-2013-nobel-week-dialogue-in-gothenburg/
[2] www.bbc.co.uk/news/world-us-canada-23052836
[3] http://c.washingtontimes.com/neighborhood/just-enough-city/2013/jun/27/danger-republican-climate
[4] http://www.repubblica.it/ambiente/2013/06/20/news/due_ore_solo_rinnovabili-61510638/

SCI INFORMA

AI SOCI DELLA SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA
AI MEMBRI DEL CONSIGLIO CENTRALE
AL COLLEGIO DEI REVISORI DEI CONTI

L'Assemblea Generale dei Soci della Società Chimica Italiana è convocata per il giorno lunedì 30 settembre 2013, ore 8:00 in prima convocazione e **ore 15:30 in seconda convocazione**, presso il Dipartimento di Chimica (Aula "La Ginestra") dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza" (P.le A. Moro), per discutere e deliberare sul seguente

Ordine del Giorno:

1. Comunicazioni
2. Relazione del Consiglio Centrale sull'attività dell'anno corrente
3. Attività 2012
4. Bilancio consuntivo 2012
5. Programma di attività 2014
6. Quote sociali ed abbonamenti 2014
7. Bilancio preventivo 2014
8. Designazione dei quattro candidati alla vice Presidenza SCI per il triennio 2014-2016
9. Nomina del Collegio dei Revisori dei Conti per il triennio 2014-2016
10. Soci Onorari

Il Presidente
Prof. Vincenzo Barone

CALENDARIO DELLE MANIFESTAZIONI DELLA SCI

V Edizione Scuola "Ulderico Segre"
Didattica della Chimica tra Formazione, Insegnanti e Università
2-6 settembre 2013, Roma
www.soc.chim.it/it/divisioni/didattica/home

41° Congresso della Divisione di Chimica Inorganica
3-6 settembre 2013, Parma
www.inorganica2013.unipr.it

XXXV Convegno Nazionale della Divisione di Chimica Organica
9-13 settembre 2013, Sassari
www.dco-sci35.ss.cnr.it

XXII National Meeting on Medicinal Chemistry
10-13 settembre 2013, Roma
http://w3.uniroma1.it/nmmc2013/

XVII Congresso Nazionale di Catalisi e XI Congresso Nazionale di Scienza e Tecnologia delle Zeoliti
15-18 settembre 2013, Riccione (RN)
www.unibo.it/eventi/gic2013

Scuola Divisionale di Elettrochimica 2013
17-20 settembre 2013, Pavia
http://chifis.unipv.it/GEI2013

Congresso della Divisione dei Sistemi Biologici
19-20 settembre 2013, Bertinoro (FC)
Roberto Purrello
rpurrello@unict.it, rpurrello@gmail.com

Workshop Gruppo Interdivisionale SCI-Sensori
19-20 settembre 2013, Sestri Levante (GE)
www.soc.chim.it/it/gruppi/sensori/GS2013

Congresso della Divisione di Elettrochimica "GEI 2013"
22-27 settembre 2013, Pavia
http://chifis.unipv.it/GEI2013

2nd Edition of the Avogadro Colloquia
Challenges for Theoretical and Computational Chemistry in Horizon2020
27 settembre 2013, Pisa
http://avogadro.dreams.sns.it

3° MS-Food Day
9-11 ottobre 2013, Trento
www.soc.chim.it/divisioni/spettromettria_di_massa
http://eventi.fmach.it/MS-Food-Day

New Technology and Alternative Feedstocks in Refining and Petrochemistry
9-11 ottobre 2013, Dresda (Germania)
Mario Marchionna
mario.vito.marchionna@eni.com
www.dgmk.de

Congresso della Divisione di Didattica "L'Insegnamento della Chimica tra Scuola e Università"
11-13 ottobre 2013, Napoli
www.soc.chim.it/it/divisioni/didattica/congresso2013

PATROCINI SCI

Mostra "I Cristalli"
(in occasione Anno Internazionale della Cristallografia)
1 settembre 2013- 28 febbraio 2014, Padova
www.iycr2014.org/home

REMTECHEXPO
18-20 settembre 2013, Ferrara
www.remtechexpo.com

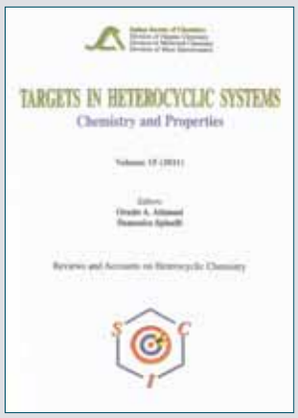
XV Convegno di Storia e Fondamenti della Chimica
18-20 settembre 2013, Bologna
www.csb.unibo.it/CSB/StoriaChimica/StoriaChimica2013

CHEM-MED 2013
24-26 settembre 2013, Milano, Fieramilanocity
www.zeroemission.eu

4th International Conference Diagnosis Conservation and Valorization of the Cultural Heritage
12-13 dicembre 2013, Napoli
www.diagnosisculturalheritage.com

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 15

È uscito il 15° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems. Chemistry and Properties", a cura di Orazio A. Attanasi e Domenico Spinelli. Sono altresì disponibili i volumi 1-14 della serie.



Per informazioni:
Società Chimica Italiana
Viale Liegi, 48/c - 00198 Roma
Tel. 06 8549691
Fax 06 8548734
e-mail: ufficiocongressi@soc.chim.it

Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

LA CHIMICA & L'INDUSTRIA

ANNO 95

giornale di chimica industriale e applicata

Direttore responsabile
FERRUCCIO TRIFIRÒ
anna.simonini@soc.chim.it

pro publishing MEDIA NET

Direzione editoriale
DANIELE TONI
toni@promediapublishing.it

Comitato di redazione
Antonella Casoli, Silvia Colombo, Claudio Della Volpe, Francesco Dondi, Matteo Guidotti, Marco Taddia, Oreste Piccolo, Stefano Rossini

Comitato scientifico
Vincenzo Barone, Luigi Campanella, Silvia Catinella, Girolamo Cirrincione, Salvatore Coluccia, Carlo Giavarini, Roberto Gobetto, Aldo Magistris, Mario Marchionna, Gianfranco Pacchioni, Giuseppe Palleschi, Fabrizio Passarini, Bruno Pignataro, Roberto Purrello, Raffaele Riccio, Silvana Saiello, Gianfranco Scorrano, Paolo Scrimin, Pierfausto Seneci, Giorgio Strukul

Comitato d'onore
Sergio Carrà, Alberto Girelli, Italo Pasquon

Redazione scientifica
Anna Simonini
Piazzale R. Morandi, 2 - 20121 Milano
Tel. +39 345 0478088
anna.simonini@soc.chim.it

Direzione tecnica
Danton group

Coordinamento Editoriale
Alessandra Favazzo
redazione.chimica@promediapublishing.it

Impaginazione, prestampa, ufficio traffico
Sara Moscardini
studiografico@promediapublishing.it

Stampa
AGF - Arti Grafiche Fiorin Spa, Milano

Comunicazione & Promozione

pro advertising MEDIA NET

Promedia srl
Via B. de Rolandi, 15 - 20156 Milano
Tel. +39 02 39257667
Fax +39 02 39257668
monti@promediapublishing.it

Editato
Giugno-Luglio 2013

PROGETTO GRAFICO DANTON GROUP
COPYRIGHT BY PROMEDIA PUBLISHING

La Chimica e l'Industria è online:
www.promedianet.it (solo per abbonati on line ed inserzionisti)
www.soc.chim.it (solo per gli associati abbonati)

La pubblicità di questo numero non supera il 45% del totale. Spedizione in A.P. - D.L. 353/2003 (conv. in L. 27/02/2004 n°46) - Art. 1, comma 1 - DCB Milano. Registro Operatori della Comunicazione n. 5744 del 26/02/1999. Tutti i diritti di riproduzione o traduzione di articoli e/o foto sono riservati. Manoscritti, foto e/o disegni non vengono restituiti. La direzione non assume responsabilità per le opinioni espresse dagli autori dei testi redazionali e pubblicitari. Ai sensi dell'art. 2 comma 2 del Codice di deontologia relativo al trattamento dei dati personali nell'esercizio dell'attività giornalistica, si rende nota l'esistenza di una banca dati personali di uso redazionale presso la sede di Milano, via B. de Rolandi 15. Gli interessati potranno rivolgersi al responsabile del trattamento dei dati Sig. Daniele Toni presso la sede di Milano, via B. de Ronaldi, 15 per esercitare i diritti previsti dalla legge n. 675/967

ABBIAMO PARLATO DI

Nomi delle società citate nelle pagine di questa edizione (evidenziati gli inserzionisti)

AB Energy 18
Via Caduti del Lavoro, 13 - 25034 Orzinuovi (BS)
Tel. +39 030 9400100
www.gruppoab.it

ABB I di Cop., 12
Via Luciano Lama, 33 - 20099 Sesto S. Giovanni (MI)
Tel. +39 02 2414.1
www.abb.it

AFI 24
www.afiscientifica.it

Air Liquide 50
www.airliquide.it

Alsco Italia 23
Via Agostino Bertani, 6 - 20154 Milano
Tel. +39 02 89400523
www.alsco.it

Assicc 11
www.assicconline.it

Assobiotec 8
assobiotec.federchimica.it

Auma Italiana 13
www.auma.it

Babcock Wanson Italiana II di Cop.
Via Roma 147
20873 Cavenago Brianza (MB)
Tel. +39 02 959121
www.babcock-wanson.it

Baumer 60
www.baumer.com

Braskem 10
www.braskem.com

Bruno Wolhfarth 17
Via Cavour, 31 - 26858 Sordio (Lodi)
Tel. +39 02 9810153
www.wolhfarth.it

Carlo Erba Reagents srl 5, 8
Via R. Merendi, 22 - 20010 Cornaredo (MI)
Tel. +39 02 9399190
www.carloerbareagents.com

CHEM-MED - Artenergy Publishing 59
via Antonio Gramsci, 57 - 20032 Cormano (MI)
Tel. +39 02 66306866
www.chem-med.eu

Cisi 4
www.cisiscrl.com

CNR 8
www.cnr.it

Corepla 8
www.corepla.it

Csf Inox III di Cop.
Strada per Bibbiano, 7
42027 Montecchio Emilia (RE)
Tel. +39 0522 869911
www.csf.it

Donadon SDD 15
Via Franceschelli, 7 - 20011 Corbetta (MI)
Tel. +39 02 90111001
www.donadonsdd.com

Donaldson 66
www.donaldson.com

Dräger 9
www.draeger.it

Ecomondo (Rimini Fiera) 51
Via Emilia, 155 - 47900 Rimini
Tel. +39 0541/744.111
www.ecomondo.com

Elfea - SIPEC 69
99 Rue Du General De Gaulle
45220 Chateau Renard (France)
Tel. +33 238952500
www.elfea.com

Emerson Process Management 32, 64
www.emersonprocess.com

Endress+Hauser 16
www.it.endress.com

Eni IV di Cop.
piazzale Enrico Mattei, 1 - 00144 Roma
Tel. +39 06 5982
www.eni.com

Ensinger 65
via Franco Tosi, 1/3
20020 Olcella di Busto Garolfo (MI)
Tel. +39 0331 568348
www.ensinger.it

Erlab 27
Parc d'Affaires des Portes B.P 403
27104 Val de Reuil Cedex France
Tel. +33 02 32095580
www.erlab.com

FAST 6
www.fast.mi.it

Federchimica 19
www.federchimica.it

Festo 58
www.festo.com

FLIR Systems 11
Via L. Manara, 2 - 20812 Limbiate (MB)
Tel. +33 02 9945101
www.flir.com

Fluke 62
www.fluke.it

Foster Wheeler Italiana 15
www.fosterwheeler.it

FPS - Food and Pharma Systems battente di copertina
Via Vandelli. 20 - 22100 Como
Tel. +39 031 543 429
www.foodpharmasystems.com

Ginox 52
Via Carmagnola, 48
12030 Caramagna (CN)
Tel. +39 0172 89168
www.giinox.com

Hamilton 56
www.hamiltoncompany.com

IMA 29
www.ima.it

Ital Control Meters 13
Via della Valle, 67 - 20841 Carate Brianza (MB)
Tel. +39 0362 805200
www.italcontrol.it

LyondellBasell 14
www.lyondellbasell.com

Keller Italy 57
Via Gonzaga, 7 - 20123 Milano
Tel. +39 800781717
www.keller-druck.com

Linde Gas Italia 38, 40
Via G. Rossa, 3 - 20010 Arluno (MI)
Tel. +39 02 903731
www.linde-gas.it

Marchesini Group 29
www.marchesini.com

MBS 31
Strada Martinella 96/b - 43124 Parma
Tel. +39 0521 3971
www.mbs-europe.com

Mercuri Angelo Frindes 9
Via Praga, 14 - 24040 Zingonia (BG)
Tel. +39 035 882141
www.mercurifrindes.it

Messer Italia 42, 45
Via Cav. V. Tedeschi, 1
10036 Settimo Torinese (TO)
Tel. +39 011 893 02 11
www.messeritalia.it

Nanoforum - Iter 63
Via Rovetta, 18 - 20127 Milano
Tel. +39 02 2831161
www.nanoforum.it

Novamont 6
www.novamont.com

Pepperl+Fuchs 54, 55
Via delle Arti e Mestieri, 4
20884 Sulbiate (MB)
Tel. +39 039 62921
www.pepperl-fuchs.it

Pieralisi 10
www.pieralisi.it

Pharmintech 28
www.pharmintech.it

Phoenix Contact 64
www.phoenixcontact.it

Remtech Expo - Ferrara fiere 61
Via Della Fiera, 11 - 44124 Ferrara
Tel. +39 0532 900713
www.remtechexpo.com

Samson 22
Via Figino, 109 -20016 Pero (MI)
Tel. +39 02 33911159
www.samson.it

Sapio 48
www.grupposapio.it

SAVE - E.I.O.M. 37
Viale Premuda, 2 - 20129 Milano
Tel. +39 02 55181842
www.eiomfiere.it

Schneider Electric 66
www.schneider-electric.com

Sensitron 47
Viale della Repubblica, 48
20010 Cornaredo (MI)
Tel. +39 02 9354.8155 - www.sensitron.it

SIAD 46
www.siad.it

Siemens 14
www.siemens.it

Solvay 16
www.solvay.it

Songwon 10
www.songwon.com

Unipro 30
www.unipro.org

Valcom 49
Via Antonio Gramsci, 1
26827 Terranova P. (LO)
Tel +39 0377911066
www.valcom.it

Veolia Water Solutions & Technologies 7
Via Prà di Risi, 3
3080 Zoppola (PN)
Tel +39 0434 516311
www.veoliawaterst.it

Victrex 16
www.victrex.com

Watson-Marlow Pumps Group 67
Via Padana Superiore 74/D
25080 Mazzano (BS)
Tel. +39 030 6871184
www.watson-marlow.it

Wika 62
www.wika.it

Witt 60
www.wittgas.com

CSF Inox
Forza della natura.
Alta tecnologia per l'industria, basso impatto sull'ambiente:
le pompe CSF risolvono i problemi dell'azienda senza crearne alla natura.
CSFinoxGroup
Quarant'anni di fluida evoluzione.
CSF INOX SPA - Strada per Bibbiano, 7 - 42027 Montecchio Emilia - RE - Italy - UE

ideas for a brighter future

eni award è il premio dedicato ai migliori ricercatori al mondo nel campo dell'efficienza energetica.
Perché una nuova energia può nascere solo dalle idee più brillanti.

La cerimonia di premiazione si è tenuta presso il palazzo del Quirinale a Roma,
alla presenza del Presidente della Repubblica.

eni

eni.com