

LA CHIMICA & L'INDUSTRIA

ANNO 95



Organo Ufficiale della Società Chimica Italiana

ELETTROPOMPE
AUTOADESCANTI

ACCIAIO INOX
O TITANIO DA
BARRA PIENA



WOLHFARTH®

BRUNO WOLHFARTH s.r.l.

26858 SORDIO (LODI) - VIA CAOUR, 31 - TEL +39 029810153 FAX +39 0298260169 www.wolhfarth.it info@wolhfarth.it

SPECIALIZZATA NELLA COSTRUZIONE DI FILTRI A PIASTRE E POMPE IN ACCIAIO INOX PER INDUSTRIE E LABORATORI

ENERGIA PER L'INDUSTRIA

CALDAIE E RISCALDATORI INDUSTRIALI

L'utilizzo di energia a basso impatto ambientale, nel campo della refrigerazione e del riscaldamento, è un argomento all'ordine del giorno e ampiamente discusso a livello globale, per questo motivo TWK srl da anni si dedica allo sviluppo di caldaie e sistemi ad alto rendimento per la termoregolazione di fluidi mediante l'utilizzo di energia pulizia.

La vasta gamma di prodotti copre ampiamente ogni esigenza del mercato nel settore della termoregolazione industriale con temperature del fluido riscaldante fino a 350°C e oltre se richiesti su specifico progetto.

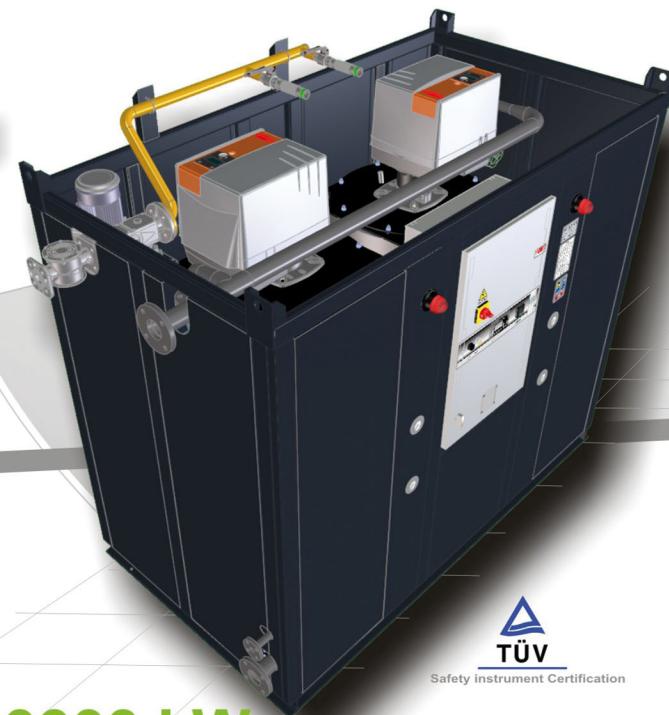
I prodotti TWK comprendono caldaie elettriche di piccole e media potenza caldaie tradizionali di media grossa potenza alimentate con combustibile liquido o gassoso, per la produzione di acqua calda, surriscaldata, vapore ed olio diatermico.

Tutta la linea di prodotti TWK è ampiamente utilizzata in vari settori industriali come il Tessile, l'alimentare, la plastificazione, lo stampaggio di materie plastiche nella lavorazione e finitura del legno.



UNIOIL O Da 100 a 5000 kW

Riscaldatori d'Olio diatermico fino a 350°C tramite bruciatore tipo orizzontale, di dimensioni compatte, completi di tutto, utilizzati per la Termoregolazione di stampi ad iniezione, estrusori, piani presse, cilindri di accoppiamento, cilindri per calandre tessili, serbatoi e vasche. Sistema installabile con facilità in ambiente produttivo nei pressi della macchina utilizzatrice, anche se di grossa potenza termica.



UNIOIL V 2X Da 200 a 10000 kW

Riscaldatori d'Olio diatermico in parallelo fino a 350°C di progetto tramite bruciatore tipo Verticale, carterato completi di tutto, utilizzati per la Termoregolazione di stampi ad iniezione, estrusori, piani presse, cilindri di accoppiamento, cilindri per calandre tessili, serbatoi e vasche. Sistema installabile con facilità in ambiente produttivo nei pressi della macchina utilizzatrice.



Via C. Cattaneo, 17 - 22078 TURATE (Co)

Tel. 02.96754093 Fax 02.96754859

E-mail twksrl@twkboiler.it

Qualità

Riscaldatori elettrici da 3 a 2500 kw con temperature dai 100° a 400°

Refrigeratori da 5 a 140 kw con campo di lavoro dai 7° ai 90°

Generatori di vapore fino a 22 T/h con pressione 25 bar

Caldaie a gas da 20 a 5000 kw ad olio diatermico

Miscelatori ad olio e ad acqua da 10 a 2000 kw

Recuperatori di calore da 100 a 2500 KW

Progettazione e realizzazione impianti industriali



Innovazione



UNIOIL O 2X Da 12 a 200 kW

Riscaldatori d'Olio diatermico in parallelo fino a 200°C tramite bruciatore tipo orizzontale, di dimensioni compatte, completi di tutto, utilizzati per la Termoregolazione di stampi ad iniezione, estrusori, piani presse, cilindri di accoppiamento , cilindri per calandre tessili ,serbatoi e vasche. Sistema installabile in ambiente produttivo nei pressi della macchina utilizzatrice , anche se di grossa potenza termica.

UNIOIL O Da 6 a 100 kW

Riscaldatori d'Olio diatermico fino a 200°C tramite bruciatore tipo orizzontale, di dimensioni compatte, completi di tutto, utilizzati per la Termoregolazione di stampi ad iniezione, estrusori, piani presse, cilindri di accoppiamento , cilindri per calandre tessili ,serbatoi e vasche. Sistema installabile in ambiente produttivo nei pressi della macchina utilizzatrice , anche se di grossa potenza termica.

Esperienza



SU TUTTI I NOSTRI PRODOTTI

A BREVE SARA' ONLINE
IL NUOVO SITO INTERNET CON MOLTI
NUOVI CONTENUTI

www.twkboiler.it

ENERGIA PULITA PER L'INDUSTRIA



Affidabilità e semplicità anche nelle applicazioni più complesse?

Sicuramente.



Trasmettitore di pressione 266.

Ancora più semplice e intuitivo nella gestione, con la possibilità dell'innovativa tecnologia TTG (Through The Glass), che permette di programmare il trasmettitore in un gesto, evitando l'utilizzo di costosi configuratori esterni, il nuovo trasmettitore di pressione 266 presenta elettronica e housing innovativi. Continuità ed esperienza tecnologica sono alla base del 266 che fa dell'efficienza, della sicurezza e dell'usabilità i suoi punti di forza. www.abb.it/measurement

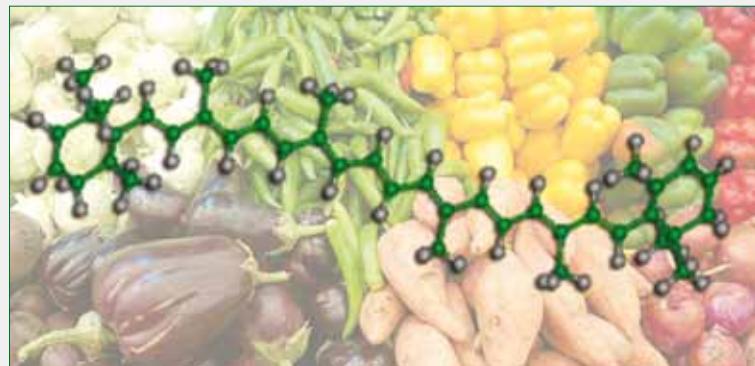
ABB SpA

Measurement Products
Field Instruments and Devices, Flow Measurement
Telefono: 0344 58111
Fax: 0344 56278
strumentazione.processo@it.abb.com

Power and productivity
for a better world™

ABB

Chimica e alimentazione: prospettive, potenzialità e tendenze



Chimica e alimentazione. Un binomio che spesso è stato presentato in passato - e talvolta viene presentato ancora oggi - come conflittuale dall'opinione pubblica e da alcune voci del coro mediatico. Non c'è giorno infatti in cui ciascuno di noi non si imbatta in un invito ad acquistare "cibo genuino, esente da prodotti chimici".... Il lettore di questa rivista è senza dubbio un destinatario privilegiato, che per formazione o per professione ha dimestichezza con le scienze chimiche e che non necessita dunque in alcun modo di opere di "redenzione" per dimostrare quanto

la chimica svolga un ruolo centrale in tutto ciò che è alimentazione, nutrizione e gastronomia.

Può essere però utile anche a chi si occupa quotidianamente di chimica mostrare in quante diverse maniere si possano declinare le interconnessioni tra questa materia e tutti gli aspetti che ruotano attorno agli alimenti, siano essi legati alla produzione, al consumo, al controllo, all'analisi o alla "creazione" di un cibo. Chimica e alimentazione non vuol dire infatti solo chimica degli alimenti e scienze delle preparazioni alimentari, discipline con una tradizione più che centenaria che consentono al genere umano di disporre di cibo sano, conservabile, controllato e in grande quantità, ma anche settori relativamente più giovani, interdisciplinari e in costante crescita, che si occupano di fisiologia del gusto o di progettazione di nuove molecole a livello sensoriale o, ancora, di gastronomia molecolare. Dietro tutto ciò ci sono chimici e scienziati che mettono a sistema le tecnologie più avanzate nel campo della chimica-fisica, della modellazione molecolare, della chimica analitica e della sintesi organica per scoprire i meccanismi alla base della percezione sensoriale, per garantire la tracciabilità di un prodotto alimentare tipico o - perché no? - per inventare una nuova preparazione culinaria. Per queste ragioni e con uno spirito propositivo, si è dunque voluto dedicare un numero speciale de *La Chimica e l'Industria* ad alcuni contributi di chimici italiani attivi in questi campi.

La tematica di "nutrire il pianeta, energia per la vita" è inoltre il principale filo conduttore della controversa esposizione universale, Expo 2015, che avrà luogo a Milano tra due anni e che, se portata a compimento secondo le lungimiranti (e ambiziose) intenzioni iniziali, potrebbe offrire un'occasione di confronto e di dialogo sul tema della graduale diminuzione delle risorse, non solo energetiche, ma anche alimentari, del pianeta Terra. È auspicabile che, durante lo svolgimento di quest'evento, la comunità dei chimici italiani non sia esclusa dal dibattito, visto che negli ultimi cento anni la chimica ha consentito l'aumento vertiginoso di risorse alimentari globali, grazie a tecniche come l'impiego di fertilizzanti azotati, ottenuti su larga scala tramite i processi di sintesi dell'ammoniaca e dell'acido nitrico o al costante miglioramento delle condizioni di conservazione e mantenimento dei prodotti alimentari finiti.

Vi è però anche un altro fattore da tenere in considerazione. In questo momento di stasi e di difficoltà per il sistema economico italiano, uno dei pochi settori che riesce a mantenere valori positivi (con la produzione alimentare nazionale che è cresciuta del 4,6% nei primi mesi dell'anno, rispetto all'anno scorso - fonte ISTAT) è proprio la filiera produttiva agro-alimentare basata sulle eccellenze e le tipicità che tutto il mondo ci invidia. Se le costanti attenzioni e le cospicue risorse che vengono destinate a livello statale e locale per la valorizzazione e il potenziamento quasi esclusivamente del prodotto eno-gastronomico finito fossero reindirizzate in modo più sistematico anche a tutti gli altri elementi chiave che stanno a monte e a valle del prodotto tal quale (ricerca, innovazione di prodotto, controllo delle materie prime agro-alimentari, tracciabilità, analisi, etichettatura), anche la chimica ne trarrebbe un sostanziale beneficio e, forse, farebbe sì che il nostro Paese possa essere ricordato non solamente come il luogo d'origine del Brunello di Montalcino o del Parmigiano Reggiano, ma anche come il Paese in cui il cibo, settore in cui l'Italia ha senz'altro ben pochi competitori in termini di qualità, è una risorsa per tutti i comparti, compresi quelli della ricerca scientifica e tecnologica.

SOMMARIO



In copertina: **BRUNO WOLHFARTH**

Via Cavour, 31
26858 Sordio (Lodi)
Tel. +39 02 9810153
www.wolhfarth.it

3 EDITORIALE

Chimica e alimentazione:
prospettive, potenzialità e tendenze
di Matteo Guidotti

6 BUSINESS news

ADVERTORIAL

Comsol	14
Bruno Wolhfarth	18
TWK	20

23 CHIMICA & MERCATO

ATTUALITÀ - PERSONAGGI - TREND

Attualità

LA PRIMA EDIZIONE DI
EBW-EUROPEAN BIOTECH WEEK
Le biotecnologie e il loro ruolo nel
miglioramento della qualità della vita

L'INDUSTRIA CHIMICA:
SITUAZIONE E PROSPETTIVE
2014: segnali di ripresa

27 INTERVISTA

OMAC ha conquistato il mercato internazionale grazie a una lunga esperienza nata negli anni sessanta, partendo dall'artigianato fino a diventare oggi una affermata realtà industriale. Impegno nella ricerca tecnologica, attenzione nel design, cura nella scelta dei materiali e personale qualificato rappresentano il mix ottimale raggiunto da OMAC per ottenere un prodotto veramente competitivo, puntando sulla specializzazione e la rapidità nel problem solving post-vendita. Di questo e altri punti di forza della società abbiamo parlato con Vittorio Donini, Direttore Commerciale OMAC.



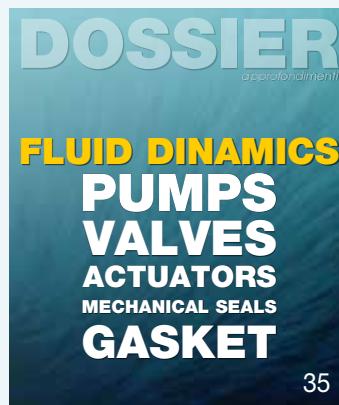
27

30 END USER

Sono servite ben 328 valvole KSB Italia, multinazionale con sede a Concorezzo, leader nella produzione e nella vendita di pompe e valvole per il trasporto di fluidi, per far funzionare il sistema ideato da Titan Salvage e Micoperi per rialzare dal fondale marino la Costa Concordia, nave da crociera naufragata il 13 gennaio 2012 al largo dell'Isola del Giglio.



30



35

35 DOSSIER - MOVIMENTAZIONE FLUIDI

POMPE	38
VALVOLE	50
TENUTE E RACCORDI	60



67

67 dell'industria DAL MONDO

EMERSON PROCESS MANAGEMENT
KELLER / ITALVACUUM
PEPPERL+FUCHS / BAUMER
DONADON SSD / ENDRESS+HAUSER
MAGNETROL INTERNATIONAL

76 EVENTI

meeting & exhibition

67



82



96



128



140



87



106

Attualità

Cento anni di PVC:
sviluppo ed innovazione per
rimanere sempre giovane
di Carlo Ciotti

80

Il trattamento termico
distrugge i "phytochemicals"?
di Nadia Mulinacci

106

Fotoscissione dell'acqua
per immagazzinare energia
di Laura Meda

140

Le molecole dell'autenticità
di Stefano Sforza

110

Industrie De Nora e lo
sviluppo della tecnologia
a catodo depolarizzato
per l'elettrolisi dell'HCl
di Stefania Mora

144

Chimica dei nuovi sapori:
composti umami e kokumi
di Giovanna Speranza,
Lucia Bagnasco, Marco Biagiotti,
M. Elisabetta Cosulich,
Pierangelo Francescato,
Carlo F. Morelli, Valeria M. Pappalardo,
Marco Rabuffetti, Daniela Ubiali

115

L'elettrocatalisi
nella conversione
ed accumulo di energia
di Alberto Vertova, Silvia Ardizzone,
Claudia L. Bianchi, Giuseppe Cappelletti,
Paolo Ghigna, Cristina Locatelli,
Ottavio Lugaresi, Alessandro Minguzzi,
Marco Scavini, Sandra Rondinini

148

Chimica &...

ALIMENTI

La medicalizzazione
del gusto
di Giovanni Appendino,
Federica Pollastro

82

L'azienda etica - Modulo 3.
La corruzione
di Quintiliano Valenti

120

120

Oli di semi di spremitura:
un nuovo prodotto
nel panorama oleario
di Paolo Bondioli

87

Progettazione e sintesi
di glicomimetici
di Anna Bernardi

124

124

Cooking Hackers: l'epopea
della cucina molecolare
di Davide Cassi

92

Materiali innovativi e funzionali
di interesse industriale
di Giuseppe Di Silvestro,
Hermes Farina, Marco Aldo Ortenzi,
Cuiming Yuan, Luca Basilissi

128

128

Le molecole del gusto:
metodi di analisi della frazione
aromatica degli alimenti
di Lanfranco Conte, Giorgia Purcaro,
Lorena Pizzale, Erica Moretti

96

Le basi di Schiff
della famiglia BIAN.
L'evoluzione di un legante
di Fabio Ragaini, Marta Viganò,
Francesco Ferretti, Mohamed Hagar,
Dario Formenti, Matteo Villa

133

133

Il gusto: dare un
senso alla chimica
di Gabriella Morini

102

102

102

Highlights

AMBIENTE

di Luigi Campanella

154

LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

di Claudio Della Volpe

156

TECNOLOGIE INNOVATIVE

a cura di Pierfausto Seneci

157

Sci Informa

Informazioni dalla
Società Chimica Italiana

158



■ AVVENUTA FUSIONE Accordo tra Xylem Water Solutions e Lowara

Le due aziende hanno raggiunto un accordo di fusione a partire dal 1° luglio scorso, tra rete commerciale e rete di assistenza. Le due aziende, che raggruppano anche i marchi Flygt, Wedeco, Sanitaire, Godwin e Leopold, hanno a disposizione un catalogo di 140 tipologie di prodotti e realizzano soluzioni ad hoc per esigenze specifiche.

L'offerta spazia dalle pompe per uso residenziale destinate alle caldaie fino a impianti capaci di movimentare decine di metri cubi di liquidi al secondo.

Tutto questo passando dai sistemi innovativi di analisi delle acque destinati ai processi di depurazione. Questa unione a livello europeo riguarderà la parte commerciale di vendita, assistenza e noleggio, mentre la produzione e l'assistenza a tutte le Xylem distribuite nel mondo continueranno nella sede di Montecchio Maggiore, unità produttiva ed eccellenza italiana.

Le unità commerciali, quindi, faranno capo a un unico headquarter europeo, ma ogni paese manterrà la propria indipendenza dal punto di vista organizzativo. Questo accordo permetterà a Xylem di essere sempre all'avanguardia nelle soluzioni proposte: le pompe per esempio sono equipaggiate già oggi con motori obbligatori a partire dal 2015.

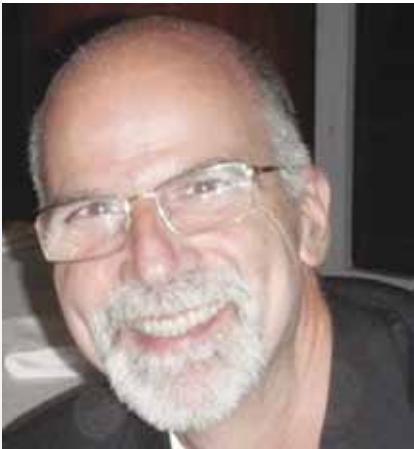
I clienti inoltre potranno vantare una capillarità maggiore nel servizio. Resterà operativa la rete dei rivenditori e centri di assistenza Lowara, così come le filiali, i Centri Service e Noleggio e le officine autorizzate Flygt.

■ Parcol Certificata ISO 14001: 2004



Dopo la visita finale di valutazione di TÜV, che ha avuto luogo nel marzo scorso, Parcol ha ottenuto la certificazione ISO 14001:2004, lo standard ambientale riconosciuto a livello internazionale. Fin dalla sua fondazione, infatti, Parcol si è distinta per la continua attenzione ai problemi ambientali che sarebbero potuti derivare dalla sua produzione e si è quindi costantemente impegnata a rispettare i relativi obblighi di legge.

Ciò ha consentito di ottenere questa certificazione in tempi relativamente brevi. Questo importante risultato consentirà all'azienda di gestire in maniera adeguata tutti i processi che potrebbero impattare negativamente sull'ambiente e, nel contempo, incrementare la competitività sui mercati, dal momento che questa referenza importante per l'accesso alle gare nazionali e internazionali.



■ EUCHEMS LECTURE AWARD 2013 Assegnato all'italiano Maurizio Prato

EuCheMS (European Association for Chemical and Molecular Sciences) è un'organizzazione senza scopo di lucro fondata nel 1970 con lo scopo di promuovere la cooperazione a livello europeo tra la comunità scientifica e l'industria nel campo della chimica e delle scienze molecolari. Tra i propri membri l'associazione può vantare oltre 40 società chimiche, con un totale di 150.000 soci addetti nel settore della chimica, che operano all'interno di università o centri di ricerca, industrie, enti governativi provenienti da trenta paesi in tutta Europa.

Ogni anno l'associazione conferisce a uno scienziato europeo selezionato dall'EuCheMS Executive Board il prestigioso EuCheMS Lecture Award, un riconoscimento che ha lo scopo di rafforzare l'immagine della chimica in Europa, promuovendo la cooperazione tra scienziati nel Vecchio Continente. Nella sua ultima riunione, l'EuCheMS Executive Board ha deciso di assegnare l'EuCheMS Lecture Award per l'anno 2013 al Professor **Maurizio Prato** dell'Università di Trieste. La lecture del professore si terrà quale lezione plenaria al "5th European Chemistry Congress" di Istanbul, nel settembre del prossimo anno.

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 CO₂, 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 rife-

rrimento tecnologico e di mercato della cogenerazione moderna. La linea Ecomax® assicura livelli di rendimento con vetture 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.

■ RADICIGROUP

Accordo con il Ministero dell'Ambiente per ridurre l'impatto ambientale



Pio Gazzini



Corrado Clini



Radici Chimica, impianto chimico di RadiciGroup di Novara attivo nella produzione di poliammide 6.6 (Radipol®) e suoi intermedi (Radichem®), ha siglato un importante accordo con il Ministero dell'Ambiente per sperimentare l'applicazione, alla propria filiera produttiva, della nuova metodologia di calcolo dell'impronta ambientale di prodotto (PEF-Product Environmental Footprint) e di organizzazione (OEF-Organisation Environmental Footprint).

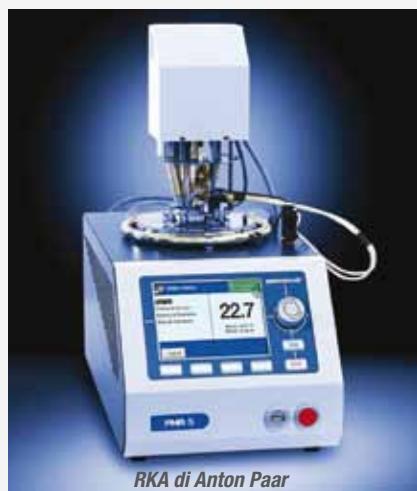
Una metodologia di calcolo introdotta recentemente dalla Commissione Europea per fornire informazioni e misurazioni ambientali affidabili e confrontabili, nell'ottica di armonizzare i diversi metodi di misurazione oggi disponibili. L'accordo, firmato da **Corrado Clini**, Direttore Generale della Direzione per lo Sviluppo Sostenibile il Clima e l'Energia del Ministero dell'Ambiente, e da **Pio Gazzini**, Direttore Tecnico Generale di Radici Chimica, definisce quindi il programma di lavoro con cui l'impianto chimico del gruppo intende condurre l'analisi e la misurazione delle emissioni di gas a effetto serra associate alla produzione di PA 6.6, in accordo con le norme ISO della serie 14040 e con le metodologie Ue PEF e OEF. "Questa collaborazione con il Ministero dell'Ambiente è perfettamente in linea con gli obiettivi di sostenibilità del nostro piano di miglioramento 2011-2014", ha commentato Pio Gazzini, "obiettivi che prevedono, tra le diverse attività, la riduzione quasi totale entro il 2014 delle emissioni di protossido di azoto e NOx provenienti dalle nostre produzioni di acido adipico e acido nitrico.

La costruzione di politiche aziendali in grado di coniugare ambiente ed economia è sempre un percorso complesso. Questo accordo è per Radici Chimica un'ulteriore testimonianza del nostro impegno a raggiungere il giusto equilibrio tra attività industriale e sostenibilità, integrando chimica e ambiente".

■ ANTON PAAR
Acquisita Petrotest



Anton Paar ha recente acquisito Petrotest Group, azienda fondata nel 1873 da Berthold Pensky, l'inventore del metodo Pensky-Martens, e attiva da oltre 140 anni nel settore petrolchimico. I clienti di Petrotest potranno ora beneficiare del supporto e dei servizi Anton Paar, che vanta un vastissimo network di partner di vendita e 20 sussidiarie in tutto il mondo e garantisce un'affidabile assistenza postvendita. Il successo dell'integrazione di Petrotest all'interno del gruppo Anton Paar trova espressione nel cambio di nome dell'azienda da Petrotest ad Anton Paar ProveTec. Il portfolio ancora più ampio di Anton Paar consolida la posizione dell'azienda nel mercato e costituisce una forte base per innovazioni future. "Le soluzioni Petrotest sono un completamento ideal per il portfolio di prodotti Anton Paar. La combinazione delle tecnologie detenute da entrambe le aziende ha come risultato una sinergia e consente lo sviluppo di nuovi strumenti di misurazione. Il nostro obiettivo strategico è chiaro: attraverso la fornitura di una gamma completa di strumenti di misurazione per i laboratori nel settore petrolifero, vogliamo diventare il partner ideale dei nostri clienti in un ambito ancora più ampio", ha affermato Friedrich Santner, Ceo di Anton Paar.



RKA di Anton Paar

What Where

■ VERSALIS Partnership tecnologica per il rilancio del sito di Priolo

Versalis (Eni) ha siglato un accordo di partnership strategica con Neville Venture per la produzione di resine idrocarburiche da realizzarsi presso lo stabilimento Versalis di Priolo (in provincia di Siracusa) e ha finalizzato un accordo di licenza relativo alle materie prime destinate alla produzione delle resine stesse. Queste nuove produzioni ad alto valore aggiunto, sinergiche in particolare con il business degli elastomeri, saranno destinate a settori applicativi specialistici come quelli degli adesivi, degli inchiostri, delle vernici e delle gomme. Neville Venture è una joint venture tra le società americane Neville Chemical, produttore di resine sintetiche, e GTC, società di ingegneria e tecnologia nel settore chimico, della raffinazione e del gas. La partnership costituisce un passo significativo all'interno del progetto di rilancio del sito di Priolo, confermandone la centralità nel piano strategico di Versalis. Le nuove tecnologie permetteranno, infatti, di realizzare gli impianti di produzione di resine idrocarburiche consentendo una maggiore valorizzazione dei feedstock provenienti dal cracker. La presenza di un promettente mercato per questi prodotti a livello europeo, dove Versalis ha una presenza commerciale capillare e consolidata, rappresenta un ulteriore fattore qualificante, che rende questo progetto estremamente importante per la società. "Il programma di riconversione di Priolo rappresenta un esempio di modello industriale integrato e l'accordo appena siglato è un segno tangibile dell'impegno di Versalis nell'innovazione e nell'applicazione delle eccellenze tecnologiche necessarie alla valorizzazione del sito", ha commentato **Daniele Ferrari**, Ad Versalis. "Il percorso intrapreso ci permette di trovare soluzioni di business innovative, che si traducono a loro volta in opportunità per il territorio e per le comunità dove operiamo".



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 multicompessione

Sistemi distribuzione aria mediante condotti tessili

Contratti di manutenzione programmata

Unità trattamento aria sanificabili

■ **LANXESS**
Nuovo headquarter a Colonia

Il colosso chimico Lanxess ha finalmente concluso il trasferimento del quartier generale del gruppo da Leverkusen a Colonia. La nuova sede – la Lanxess Tower – ospita attualmente oltre mille dipendenti e riunisce per la prima volta tutte le funzioni manageriali dell'azienda in un unico centro. "Il trasferimento ci ha reso ancor più efficienti", ha dichiarato alla cerimonia di inaugurazione Axel C. Heitmann, Chairman del Board of Management di Lanxess, "la concentrazione delle nostre forze all'interno della Lanxess Tower è incredibilmente importante per continuare la nostra storia di successo". La nuova struttura, che è caratterizzata da un'altezza di 100 metri e un'estensione di circa 38.500 metri quadrati, è stata costruita in poco più di tre anni (a partire dal marzo 2010). La nuova sede inoltre è equipaggiata delle più innovative tecnologie e rappresenta un esempio di architettura sostenibile.



■ **ABB**
Automazione per il complesso chimico di Sadara



ABB si è recentemente aggiudicata un progetto da Foster Wheeler per l'automazione del sistema di gestione delle materie prime del complesso chimico di Sadara Chemical, in costruzione a Jubail Industrial City II, in Arabia Saudita. Nell'ambito di questo contratto, ABB progetterà e realizzerà il sistema dei serbatoi di stoccaggio e parte del centro di imballaggio, che include il trasporto di materie prime e prodotti finiti da e verso il complesso e internamente tra le unità produttive, attraverso tubazioni, camion e treni. Il sistema T-MAC Plus di ABB sarà impiegato per ottimizzare il funzionamento e aumenterà l'efficienza energetica, la sicurezza e il controllo, con una soluzione scalabile, compatibile con i sistemi di gestione moderni. ABB ha iniziato a lavorare al progetto Sadara nell'ottobre 2011, quando è stata nominata Main Automation Contractor (MAC). Il progetto è attualmente in costruzione e, una volta ultimato, diventerà uno dei più grandi mai realizzati dall'azienda. Fondata nel 2011, Sadara è una joint venture tra Saudi Arabian Oil Company (Saudi Aramco) e Dow Chemical Company. Con un investimento complessivo di circa 20 miliardi di dollari, il complesso sarà uno dei più grandi impianti chimici integrati al mondo. La prima produzione è attesa nel secondo semestre del 2015 e tutte le 26 unità produttive saranno avviate entro la fine del 2016. Il complesso produrrà circa 3 milioni di tonnellate all'anno di materie plastiche e prodotti chimici.



■ **TECHNIP**
Nuovo impianto petrolchimico in Cina

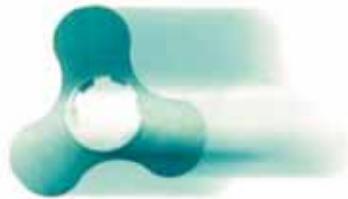
Technip realizzerà un nuovo impianto di acido tereftalico purificato (PTA) nel sito di Zhuhai, nella provincia di Guangdong in Cina. L'azienda ha infatti firmato un accordo con BP Zhuhai Chemical Company Limited, joint venture formata da BP e Xuhai Port.

L'acido tereftalico purificato è una materia prima utilizzata nella produzione di fibre di poliestere e materie plastiche. L'impianto avrà una capacità di 1.250.000 t/anno e utilizzerà una tecnologia di proprietà di BP. Nel 2014 è prevista l'entrata in produzione.

I servizi di gestione di ingegneria, approvvigionamento e costruzione saranno realizzati dal personale di Technip e del cliente, mentre il contratto verrà eseguito dalla Technip nel centro operativo di Roma. Il contratto rientra nel quadro di alleanze tra BP e Technip e segue la realizzazione degli impianti di Zhuhai 1 e 2, alla espansione del secondo impianto e allo sviluppo dell'ingegneria front-end di Zhuhai 3 eseguiti tutti dalla Technip.

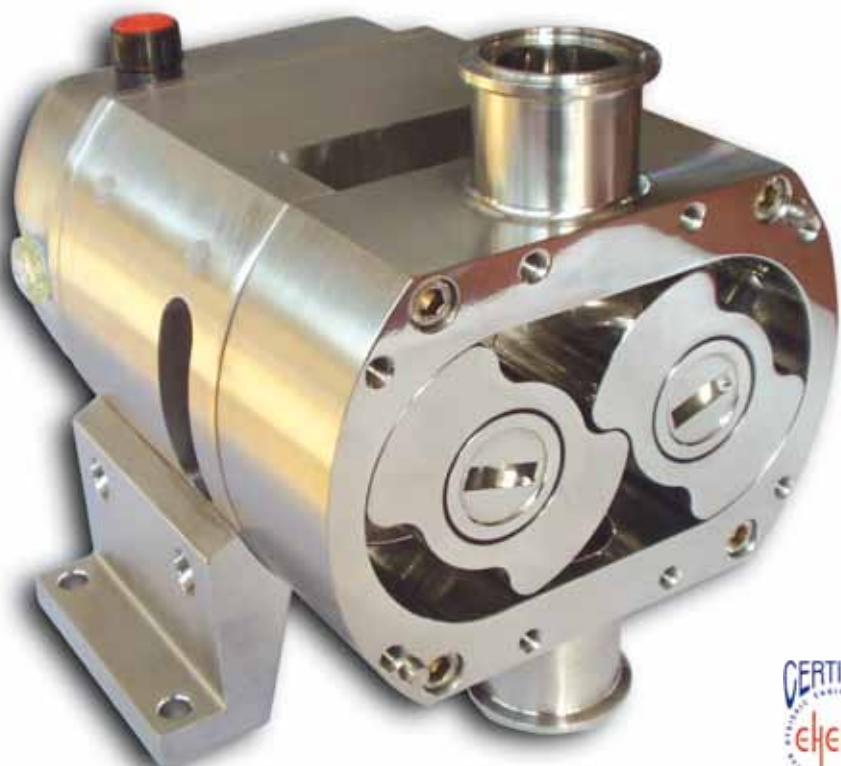
Technip è al primo posto nella costruzione e gestione di progetti per l'industria energetica. Il suo staff comprende 36.500 persone coinvolte in attività che variano dallo sviluppo dei giacimenti oil & gas sottomarini più profondi alle più grandi e complesse infrastrutture on-shore e off-shore. È presente in 48 paesi con insediamenti distribuiti in tutti i continenti.

OMAC



NEW C series

Simply clever



OMAC



OMAC S.r.l. POMPE Via G. Falcone 8 - 42048 Rubiera (RE) - ITALY
Tel. 0522.629371 - 629923 - Fax 0522.628980
e-mail: info@omacpompe.com - www.omacpompe.com



■ **ASSOBIOPLASTICHE**
Biopolimeri, un mercato a due velocità



Secondo uno studio commissionato da Assobioplastiche a Plastic Consult, società di consulenza privata e indipendente che dal 1979 svolge analisi di mercato, nel settore dei polimeri compostabili sono attive ben 145 aziende. Si tratta di 16 produttori e distributori di materie prime, 77 aziende di prima trasformazione di polimeri compostabili e una cinquantina di operatori che effettuano seconde lavorazioni. Per quanto riguarda gli addetti, le aziende occupano complessivamente circa 1.300 unità dedicate alle lavorazioni dei polimeri compostabili. La filiera produttiva ha generato nel 2012 un fatturato specifico di circa 370 milioni di Euro e i volumi di polimeri compostabili lavorati nel 2012 sono stati poco meno di 40 mila tonnellate. L'andamento del settore è stato a due velocità. Hanno registrato un ottimo tasso di crescita numerosi segmenti tra cui si segnalano gli articoli monouso a +55%, grazie anche al traino delle forniture alle olimpiadi di Londra 2012, e il segmento dei sacchetti per l'umido +10% trainati alla diffusione della raccolta differenziata della frazione organica. Ha sofferto invece il principale mercato, quello degli shopper, fortemente penalizzato sia dall'incompletezza della normativa che ne ha visto l'utilizzo relegato quasi esclusivamente (circa l'85%) nell'ambito GDO, sia dalla progressiva diffusione delle borse riutilizzabili, fatto questo auspicato dalla legge e sempre sostenuto da Assobioplastiche.

"Ipotizzando il completamento dell'iter normativo sugli shopper e l'estensione della raccolta differenziata dell'umido in tutta Italia, il settore potrebbe avvicinarsi rapidamente al miliardo di euro di valore", ha dichiarato Marco Versari, Presidente di Assobioplastiche.



■ **SAIPEM**
Firmato nuovo contratto offshore in Nigeria

Saipem si è aggiudicata il contratto per lo sviluppo sottomarino del campo di Egina nell'offshore nigeriano, in profondità d'acqua che raggiungono i 1700 metri. Il progetto ha un valore di circa 3 miliardi di dollari. L'azienda ha firmato con Total Upstream Nigeria un contratto di tipo EPCI per lo sviluppo sottomarino del campo di Egina, situato nel permesso di sviluppo OML 130 che si trova a circa 100 km al largo della costa nigeriana, a sud di Port Harcourt.

Il contratto comprende l'ingegneria, l'approvvigionamento, la fabbricazione, l'installazione e la manutenzione in servizio di 52 km di condotte sottomarine per la produzione di idrocarburi e la reiniezione di acqua nel giacimento, 12 strutture di collegamento flessibili, 20 km di condotte per l'esportazione del gas, 80 km di cavi ombelicali e del sistema di ancoraggio e caricamento. Le attività di fabbricazione e costruzione verranno quasi interamente seguite in Nigeria, la maggior parte delle quali nel cantiere Saipem di Rumolumeni a Port Harcourt.

Le successive attività di installazione a mare saranno svolte durante il 2016 e continueranno fino al secondo trimestre del 2017. Questo contratto conferma il ruolo leader di Saipem nelle attività deep water, in particolare in Nigeria, dove Saipem è presente dalla fine degli anni sessanta, massimizzando il contenuto locale e insieme assicurando la sostenibilità del suo operato.

Al sicuro nella giungla delle sostanze pericolose.

Sulla strada giusta verso la sicurezza. Con Dräger.

Trattando sostanze pericolose, voi e i vostri collaboratori dovete confrontarvi con numerose sfide, sempre diverse. Nuovi composti chimici, nuove applicazioni e normative richiedono soluzioni sulle quali poter contare: lasciate che sia Dräger a guidarvi. Con la comprovata esperienza e il know-how acquisito sul campo in materia di sicurezza, Dräger è ben attrezzata per soddisfare le richieste più esigenti e condurvi al sicuro attraverso la giungla delle sostanze pericolose. Le nostre soluzioni, dagli indumenti di protezione individuale, innovativi sistemi di misurazione dei gas fino ai dispositivi di protezione respiratoria e ai servizi di assistenza, vi aiutano a mantenervi sulla strada giusta. Contattateci e troveremo insieme la soluzione ottimale.

PER INFORMAZIONI: WWW.DRAEGER.COM/GIUNGLA - TEL. 0245872.1



Dräger. Tecnologia per la vita.

COMSOL Multiphysics Versione 4.3b:

Una svolta per la simulazione multifisica

La Versione 4.3b di **COMSOL** Multiphysics contiene importanti strumenti che potenziano ulteriormente la piattaforma di simulazione COMSOL. La descrizione completa delle funzionalità della Versione 4.3b è disponibile su: www.comsol.it/4.3b.



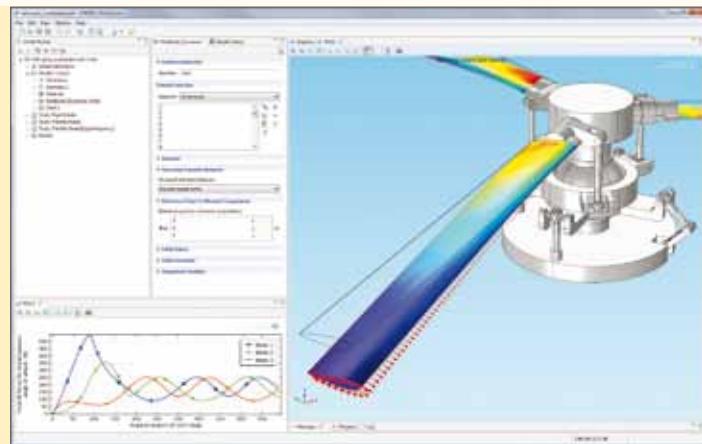
Moduli dedicati ad applicazioni specifiche

Con l'introduzione di cinque nuovi moduli, gli utenti delle aziende che operano nei settori chiave dell'industria hanno ora accesso a nuovi strumenti di modellazione e di simulazione, messi a disposizione da COMSOL.

- **Multibody Dynamics Module** – Consente di analizzare cinematicismi costituiti da corpi rigidi e flessibili. Le connessioni definite attraverso le varie tipologie di giunzioni disponibili in libreria, come giunti prismatici, cilindrici, planari, sferici, a fessura, cardini o viti, vengono descritte attraverso l'evoluzione imposta o calcolata di spostamenti e rotazioni relative, anche con bloccaggio.
- **Wave Optics Module** – Questo modulo permette di analizzare la propagazione delle onde elettromagnetiche in strutture grandi dal punto di vista ottico, come fibre ottiche e sensori, accoppiatori bidirezionali, dispositivi plasmonici, metamateriali, propagazione dei raggi laser e componenti ottici non lineari.
- **Molecular Flow Module** – Il modulo dà la possibilità di simulare il flusso di gas rarefatti in sistemi sottovuoto caratterizzati da complesse geometrie CAD. Ciò riguarda applicazioni come gli spettrometri di massa, i processi tecnologici nei semiconduttori, le tecnologie satellitari, gli acceleratori di particelle, l'esplorazione dei gas da argille e l'analisi dei flussi in materiali nanoporosi.
- **Semiconductor Module** – Permette di analizzare in modo dettagliato operazioni su componenti semiconduttori al livello fisico fondamentale, consentendo di modellare giunzioni P-N, transistor bipolar, MOSFET, MESFET, tiristori e diodi Schottky.
- **Electrochemistry Module** – Interfacce dedicate sono disponibili per elettroanalisi, elettrolisi e elettrodialisi. Le applicazioni tipiche includono: sensori per glucosio, sensori per gas, elettrolisi cloro-alcali, desalinizzazione dell'acqua di mare, trattamento di acque reflue e controllo delle reazioni elettrochimiche in impianti biomedici.

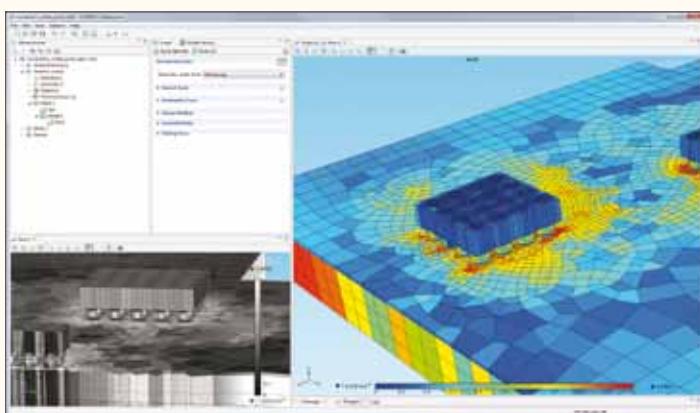
“Con l'introduzione di questi cinque moduli, COMSOL Multiphysics è in grado di offrire un pacchetto di simulazione che è unico sul mercato,” afferma Bjorn Sjodin, VP del Product Management di COMSOL. “Non esiste un altro software capace di offrire lo stesso grado di precisione in una varietà di discipline tanto ampia.”

Questo modello simula il meccanismo del piatto oscillante usato per controllare le pale del rotore di un elicottero ed è stato sviluppato utilizzando il Multibody Dynamics Module. Le analisi dinamiche, che tengono conto della geometria sia delle pale rigide sia di quelle flessibili, consentono di comprendere in modo approfondito il comportamento specifico, come la deformazione delle pale e la forza di sollevamento. I risultati mostrano gli stress di von Mises e la deformazione delle pale del rotore.



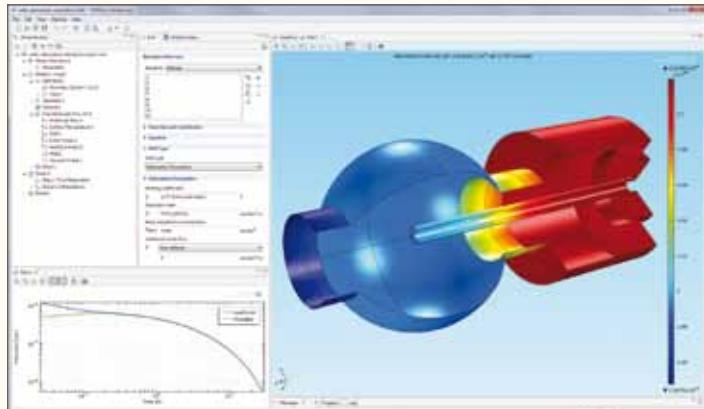
Le nuove potenzialità di COMSOL Multiphysics

Le funzionalità contenute nella suite dei prodotti COMSOL per la Versione 4.3b introducono numerosi miglioramenti nel sistema di importazione dei file CAD e nella gestione delle geometrie, ma anche nella gestione di mesh, fisiche, solutori e risultati. In questa versione sono inoltre inclusi strumenti che offrono una maggiore fruibilità e migliori prestazioni durante il processo di sviluppo del prodotto. COMSOL Multiphysics 4.3b perfeziona le funzionalità contenute nei moduli già esistenti, accrescendo così la rapidità di simulazione e le potenzialità dell'intera suite dei prodotti. COMSOL interviene ancora più profondamente sui processi di progettazione migliorando l'accuratezza e l'immediatezza dei risultati ricavati dalle analisi. "La missione di COMSOL è quella di fornire a ingegneri, progettisti e scienziati gli strumenti giusti, necessari per progettare prodotti affidabili e sicuri," afferma Ed Fontes, Responsabile dell'Ufficio Tecnologico di COMSOL.

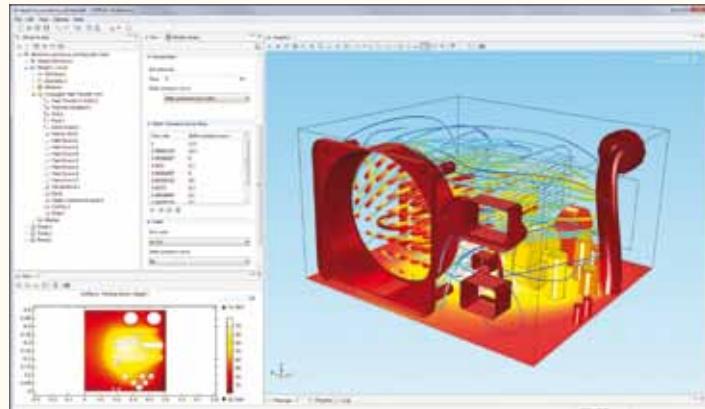


Questo modello rappresenta un chip di silicio saldato sulla piastra di un circuito. La mesh è stata realizzata usando la funzionalità di mesh estrusa, disponibile in COMSOL Multiphysics e potenziata nella Versione 4.3b. Viene qui mostrato il livello di qualità degli elementi.

- **Geometria e Mesh** – Una nuova funzionalità consente agli utenti di fare rapide analisi "what-if" estrapolando una geometria 2D dalla sezione trasversale di una geometria 3D. Un nuovo sistema di coordinate curvilinee rende più semplice la definizione di materiali anisotropi nelle forme geometriche curve. In aggiunta, il miglioramento delle funzionalità di mesh estrusa consente una modellazione più rapida.
- **Interfaccia e produttività** – La nuova interfaccia "One Window" del LiveLink™ for Inventor® consente agli utenti di lavorare con COMSOL Multiphysics direttamente dall'ambiente di lavoro di Inventor®. Nuovi aggiornamenti nel LiveLink™ for Excel® permettono di importare modelli multipli e di esportare dati sui materiali da Excel® a COMSOL.
- **Applicazioni elettriche** – Un nuovo solutore magnetico agevola le simulazioni magnetiche stazionarie e transitorie rendendole più rapide. Nell'AC/DC Module è stata aggiunta una nuova funzionalità relativa al contatto elettrico, per cui il flusso di corrente elettrica tra due superfici può variare a seconda delle proprietà delle superfici e della pressione di contatto. Nell'RF Module è inoltre disponibile una funzionalità per le strutture periodiche delle onde elettromagnetiche.
- **Applicazioni meccaniche** – Con lo Structural Mechanics Module è ora possibile simulare il pretensionamento delle giunzioni imbollonate e definire le proprietà geometriche delle sezioni trasversali delle travi. Nel Fatigue Module è stato aggiunta una funzione "danneggiamento cumulativo" per analisi a fatica con carichi di ampiezza casuale. L'Heat Transfer Module è stato ulteriormente potenziato con funzionalità relative all'irraggiamento superficie-superficie, differenziando in questo modo i contributi in funzione della lunghezza d'onda, al trasferimento di calore con cambiamento di fase e al contatto termico.
- **Applicazioni fluidodinamiche** – Applicazioni fluidodinamiche – La nuova funzionalità del "frozen rotor" nel CFD Module risolve efficacemente il campo di flusso nelle macchine rotanti per flussi



Sistemi di vuoto - Un modello di adsorbimento e desorbimento di acqua in un sistema di vuoto carico-blocco è stato sviluppato utilizzando il Molecular Flow Module. I risultati della simulazione confermano la pressione nella camera a vuoto e segmenti di bloccaggio del carico.



Power Supply Cooling - Simulazione del comportamento termico del PSU. Le custodie elettroniche includono dispositivi di raffreddamento per evitare il danneggiamento dei componenti per le alte temperature. Un ventilatore di estrazione e una griglia forata assicurano un flusso d'aria che abbatte il riscaldamento.

laminari e turbolenti. Una nuova funzione denominata "thin screen" consente di simulare con estrema efficacia barriere permeabili sottili, griglie e piatti perforati. In aggiunta, sono disponibili per gli utenti anche il modello di turbolenza SST e un nuovo solutore CFD.

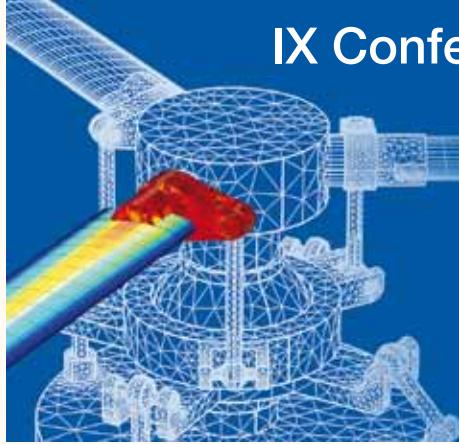
- **Applicazioni chimiche** – La nuova funzione in grado di simulare una sottile barriera impermeabile per il trasporto di massa consente agli utenti di rappresentare pareti sottili come contorni interni con una condizione di flusso normale nullo su entrambi i lati.

Mantenendo la semplicità di modellazione e l'efficacia che tutti gli utenti ormai si aspettano dalle soluzioni COMSOL, i moduli e le funzionalità che sono state introdotte nella piattaforma di simulazione con la Versione 4.3b seguono il medesimo processo intuitivo di modellazione. “È straordinario il fatto che gli utenti possano

sperimentare lo stesso flusso di lavoro, indipendentemente dal tipo di simulazione o di applicazione a cui stanno lavorando,” afferma ancora Bjorn Sjodin, VP del Product Management di COMSOL. “Questo approccio unico consente agli utenti di adattare l’ambiente COMSOL ai propri bisogni specifici e di utilizzare nella propria simulazione qualsiasi solutore o funzionalità consenta loro di ottenere i risultati più utili per i propri obiettivi.”

Dal momento che l’ambiente di modellazione rimane lo stesso, sia i nuovi moduli sia quelli già esistenti possono essere combinati e accoppiati per creare simulazioni specificamente progettate dall’utente in base alle proprie esigenze e alle proprie specifiche necessità. Il download del software è disponibile per gli utenti in sottoscrizione. Per accedere a ulteriori informazioni relative alla release 4.3b è possibile visitare il sito di COMSOL all’indirizzo: www.comsol.it/4.3b.

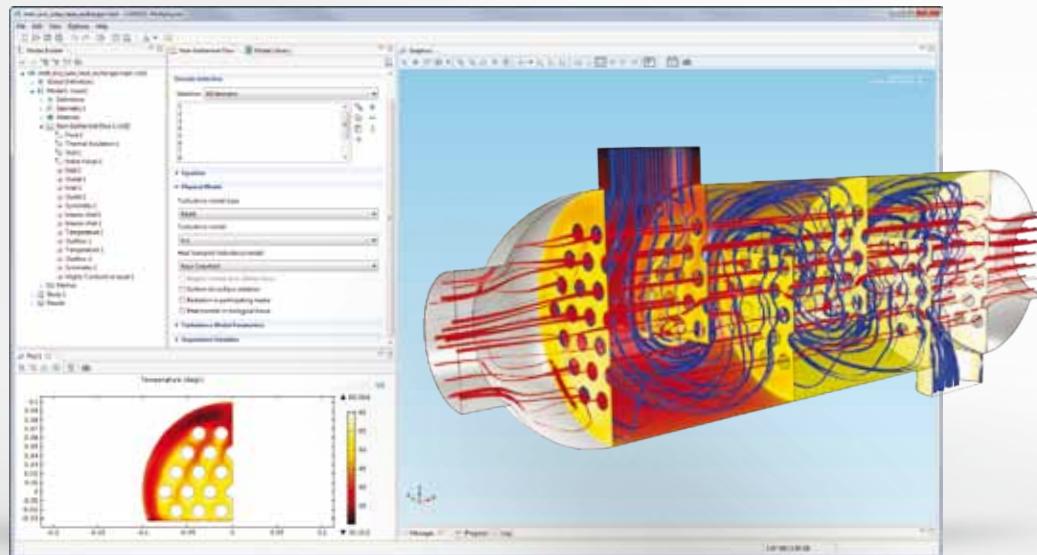
IX Conferenza Europea COMSOL - Rotterdam, 23 - 25 ottobre



Dal 23 al 25 ottobre 2013 si terrà a Rotterdam, presso il Beurs-World Trade Center, la IX Conferenza Europea COMSOL. La Conferenza ha come obiettivo il miglioramento delle tecniche di modellazione e di simulazione di applicazioni multidisciplinari e multifisiche e riunisce ogni anno ingegneri, ricercatori e scienziati da tutto il mondo, offrendo loro la possibilità di presentare e far conoscere il proprio lavoro, condividere best practice e tecnologie innovative e incontrare i creatori di COMSOL Multiphysics.

I partecipanti potranno frequentare i numerosi minicorsi in programma, le panel discussion, gli eventi di networking e assistere ai keynote di industrie leader del settore e alle presentazioni degli utenti.

SCAMBIATORE DI CALORE: Il modello simula uno scambiatore a fascio tubiero e mantello riempito d'aria con acqua che scorre nei tubi interni.



Verifica e ottimizza i tuoi progetti con COMSOL Multiphysics®.

Un software di modellazione multifisica è lo strumento ideale per simulare fedelmente le prestazioni dei tuoi prodotti. Il suo punto di forza? La capacità di includere tutti i fenomeni fisici presenti nel mondo reale. Per saperne di più su COMSOL Multiphysics: www.comsol.it/c/qh3

Product Suite

COMSOL Multiphysics

ELECTRICAL

AC/DC Module
RF Module
Wave Optics Module
MEMS Module
Plasma Module
Semiconductor Module

MECHANICAL

Heat Transfer Module
Structural Mechanics Module
Nonlinear Structural Materials Module
Geomechanics Module
Fatigue Module
Multibody Dynamics Module
Acoustics Module

FLUID

CFD Module
Microfluidics Module
Subsurface Flow Module
Pipe Flow Module
Molecular Flow Module

CHEMICAL

Chemical Reaction Engineering Module
Batteries & Fuel Cells Module
Electrodeposition Module
Corrosion Module
Electrochemistry Module

MULTIPURPOSE

Optimization Module
Material Library
Particle Tracing Module

INTERFACING

LiveLink™ for MATLAB®
LiveLink™ for Excel®
CAD Import Module
ECAD Import Module
LiveLink™ for SolidWorks®
LiveLink™ for SpaceClaim®
LiveLink™ for Inventor®
LiveLink™ for AutoCAD®
LiveLink™ for Creo™ Parametric
LiveLink™ for Pro/ENGINEER®
LiveLink™ for Solid Edge®
File Import for CATIA® V5



Elettropompa serie RAPID



Elettropompa serie AC



Elettropompa RAPID con variatore di velocità

Elettropompe autoadescanti e reversibili

Da quasi cinquant'anni **Bruno Wohlfarth** costruisce elettropompe e filtri in acciaio inox per industrie e laboratori nei settori chimico, alimentare e farmaceutico, particolarmente adatte per il travaso di prodotti liquidi e densi.

L'azienda ha sempre privilegiato la qualità di materiali ed esecuzione rispetto alla quantità della produzione e si è guadagnata l'apprezzamento di clienti di prestigio in Italia e all'estero.

Le caratteristiche basili delle elettropompe e dei filtri sono immutate, ma si è ampliata la gamma dei materiali impiegati e delle soluzioni costruttive per soddisfare le esigenze della clientela, nell'evoluzione dei prodotti da trattare e nel rispetto delle normative igieniche e della sicurezza.

Il prodotto storico e ancor oggi di punta è rappresentato dalle elettropompe della serie RAPID, autoadescanti e reversibili, in acciaio inox AISI 316L, con girante flessibile, particolarmente apprezzate nel settore chimico, alimentare, farmaceutico e cosmetico, per le loro qualità di robustezza, funzionalità e igiene.

Nella versione carrellata sono molto pratiche e adattabili in vari ambiti di lavoro; senza il carrello vengono installate fisse in impianti, anche con attacchi flangiati UNI EN1092 PN10, molto richiesti.

Il corpo pompa è in acciaio inox AISI 316L, ricavato da barra piena, senza fusioni né saldature, e quindi con superfici perfettamente lisce e compatte, prive di porosità. Girante e guarnizioni sono in diversi tipi di elastomero, in base al prodotto da travasare: Neoprene, per tensioattivi, alcolici e alcuni acidi e oli; Dutral, per acidi corrosivi; Nitrile, per oli minerali ed essenze; Silicone bianco, certificato idoneo all'impiego a contatto di alimenti, secondo la regolamentazione FDA e in ottemperanza alla Direttiva CE 1935/2004.

La facilità di smontaggio permette agevoli operazioni di pulizia e manutenzione e la riduzione di guarnizioni e componenti semplifica e velocizza le riparazioni.

Con motore a basso numero di giri o con variatore di velocità, le RAPID sono adatte al trasferimento di prodotti delicati, come creme, emulsioni, microsfere, o molto densi, come paste o pomate, e viscosi, come miele o gel e sono impiegate per facilitare alcune lavorazioni, ad esempio il riempimento di fusti, in cui si richiede di ridurre la portata a fine operazione. Queste elettropompe possono essere fornite in esecuzione antideflagrante e certificate a norma ATEX. Per particolari esigenze in campo chimico viene prodotta la serie AC, con corpo pompa ricavato da barra di Titanio, metallo particolarmente resistente alla corrosione e in particolare agli acidi come il Cloridrico e il Solforico.



Filtro FARMINOX



Elettropompa RAPID con attacchi flangiati

ECOMONDO

the platform for green solutions

17^a 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**
cooperante per l'ambiente
www.cooperambiente.it

SAL.VE
Salone dei Veicoli per l'Ecologia

www.saloneve.it

Organizzato da:

 **RiminiFiera**
business space

www.riminfiera.it

Con il patrocinio di:

 MINISTERO DELL'AMBIENTE
DIREZIONE GENERALE PER IL TERRITORIO E L'AMBIENTE

 Regione Emilia-Romagna

 Regione Emilia-Romagna

La corretta circolazione del fluido vettore per ottimizzare la produzione

TWK progetta e realizza unità monoblocco di riscaldamento con fluidi vettori come acqua e olio diatermico per soddisfare le esigenze progettuali tecniche di processi industriali e tecnologie correlate

La movimentazione sicura ed efficiente del fluido caldo o freddo, come fluido vettore, è un fattore d'importanza vitale per l'applicazione in particolari processi produttivi di molte industrie. TWK, con la sua esperienza ventennale nel settore della termoregolazione di fluidi vettori, ha sviluppato la propria tecnologia realizzando gruppi termici integrabili, mettendoli al servizio dell'industria per meglio ottimizzare i processi produttivi e garantire le condizioni di progetto desiderate. Elemento guida dello sviluppo dei prodotti TWK è stata l'esperienza ottenuta sul campo operando nei vari settori industriali, dall'automotive al tessile, dall'industria del legno all'alimentare, dalle ricerche in laboratorio al campo siderurgico. La forte presenza di tali prodotti in tutti i settori e in molti mercati internazionali ha permesso di studiare nei particolari e risolvere quelle problematiche correlate a un'inadeguata circolazione del fluido vettore dove, in alcuni casi, si trasforma in una clamorosa perdita di efficienza con conseguente dispendio economico e perdita produttiva.



Unità monoblocco di produzione vapore pulito mediante olio diatermico con scambiatore in acciaio inox AISI 316

Unità monoblocco di produzione riscaldamento olio diatermico mediante gas metano per applicazione a due utilizzi separati

ANALISI DELLE PROBLEMATICHE - Le problematiche legate alla perdita d'efficienza di una macchina industriale che utilizza un fluido vettore possono essere molteplici, le più diffuse sono riconducibili a una inadeguata circolazione del fluido vettore. I motivi principali possono essere individuabili, ad esempio, nell'errata realizzazione degli impianti di collegamento fra l'unità termica e la macchina utilizzatrice o nell'inadeguato sistema di pompaggio non correttamente dimensionato, nella presenza d'aria nel circuito e negli elementi riscaldanti, nell'inadeguato riempimento dell'impianto o con la formazione di sostanze incrostanti come depositi di calcare quando è acqua e craking quando è olio diatermico. Solitamente le cause della cavitazione vengono individuate nelle seguenti situazioni: caricamento nuovo impianto non completo, formazione di aria all'interno del circuito dovuto a perdite, formazione di gas o

di vapori all'interno del circuito provocato dal surriscaldamento del fluido per un'errata circolazione, realizzazione impiantistica dei collegamenti all'utilizzo con spostamenti e sali scendi senza gruppi di sfato, macchina utilizzatrice con passaggi del fluido vettore particolarmente complessi da riempire, occlusioni lungo la linea di circolazione fluido dovuta a depositi solidificati o filtri eccessivamente sporchi.

EFFETTI DI UNA CIRCOLAZIONE NON CORRETTA - Una circolazione non corretta di un fluido vettore porta sicuramente a risultati diversi da quelli prevedibili: l'effetto principale ottenuto è la mancanza di efficienza produttiva fino al danneggiamento dell'unità termica. La non corretta circolazione del fluido vettore si può presentare all'interno dell'unità termica oppure nella parte di scambio della macchina utilizzatrice.

EFFETTI NEGATIVI SULL'UNITÀ TERMICA

La mancanza di portata, a causa di un riempimento del circuito idraulico non adeguato o al non corretto dimensionamento del gruppo pompanente, può portare a un rapido deterioramento delle apparecchiature oltre che a un'inefficienza di scambio termico nell'elemento riscaldante.

Prendiamo come esempio un circuito ad acqua surriscaldata e uno a olio diatermico: pur essendo due fluidi vettori dalle diverse proprietà fisiche, le problematiche legate a una circolazione non corretta sono abbastanza simili. Per esempio, nel caso dell'olio si possono presentare fenomeni di formazione di particelle solide, "caking", mentre nel caso dell'acqua surriscaldata si possono presentare accumuli di carbonato di calcio. In entrambi i casi, il fenomeno si evidenzia quando la circolazione del fluido vettore nell'elemento riscaldante risulta essere inferiore a quella richiesta e la formazione dei residui, accumulandosi nel corpo, impedisce la corretta trasmissione del calore al fluido vettore. Un ulteriore problema che potrebbe presentarsi, soprattutto con l'utilizzo di olio diatermico come fluido vettore, potrebbe essere l'eccessivo surriscaldamento, ovvero quando la temperatura di parete dell'elemento riscaldante supera quello di innesto con pericolo di infiammabilità del fluido stesso.

EFFETTI NEGATIVI SULLA MACCHINA UTILIZZATRICE

La macchina utilizzatrice risente in particolar modo dell'effetto di mancanza di una circolazione soprattutto sotto l'aspetto di resa termica dell'elemento di scambio. La presenza di aria negli elementi di scambio impedisce al fluido vettore di circolare correttamente a scapito della distribuzione uniforme della temperatura su tutta la superficie di scambio. Altro elemento che potrebbe diminuire la resa termica all'utilizzo sono i depositi solidi prodotti dal surriscaldamento del fluido vettore e trasferiti all'elemento di scambio che per sua forma trattiene e accumula in punti che progressivamente si otturano dando luogo a una drastica riduzione di portata e di conseguente scambio termico.

RISPOSTE ALLE PROBLEMATICHE DI CIRCOLAZIONE

Nel corso degli ultimi anni TWK ha continuamente studiato e preso in carico tutti gli effetti negativi, analizzando attentamente ogni esigenza e ogni singolo aspetto delle richieste fatte dai clienti utilizzatori, cercando di individuare, nello specifico utilizzo, la causa per arrivare a ottenere la soluzione appropriata e proporre un'unità 'monoblocco' che, oltre a rispecchiare le esigenze richieste, sia altamente performante e con la massima resa. Le unità termiche integrabili vengono utilizzate in tutti i settori che richiedono un riscaldamento o un raffreddamento specifico durante il ciclo produttivo anche in particolari condizioni di lavoro gravoso o in ambienti classificati pericolosi. I fluidi vettori più utilizzati nei processi produttivi industriali sui quali ci si può soffermare sono l'acqua pulita trattata, l'olio diatermico e in alcuni casi il vapore saturo. È importante garantire che il fluido vettore sia perfettamente pulito durante la sua funzione di circolazione e scambio termico per mantenere costante le caratteristiche progettuali dell'apparecchiature, pertanto è bene prevedere filtri in linea che garantiscono un fluido pulito senza parti solide o solidificate in sospensione.



Unità monoblocco di recupero gas di scarico con relativa produzione di acqua surriscaldata



Unità monoblocco di riscaldamento olio diatermico suddiviso su due unità uguali ciascuno con il proprio bruciatore a gas metano

Detti gruppi termici riscaldano il fluido vettore mediante resistenze elettriche o riscaldatori a combustione. L'unità termica monoblocco è completa di gruppi pompanti, valvole regolatrici, dispositivi di controllo e sicurezza, quadro elettrico gestionale; il tutto opportunamente dimensionato affinché il fluido possa circolare in modo corretto ed efficiente a garantire lo scambio termico nelle condizioni ottimali di progetto col massimo rendimento.

I prodotti monoblocco sono una soluzione ormai collaudata per la regolazione della temperatura con fluidi vettori in quanto la tipologia di riscaldamento, lo sviluppo del circuito idraulico, la scelta del sistema pompante e la tipologia di termoregolazione del fluido, vengono studiate e progettate da un unico team di ingegneri esperti che, con l'ausilio di software per il calcolo fluidodinamico, ottimizzano l'insieme con l'obiettivo di ottenere un buon equilibrio fra il massimo rendimento e costi contenuti. Particolare attenzione viene data alla progettazione e alla corretta installazione negli impianti più vasti facendo di ogni singola unità termica un progetto dedicato sul quale, in funzione delle caratteristiche richieste all'utilizzo, vengono ottimizzate le condizioni di circolazione e controllo del fluido vettore.

L'unità termica monoblocco è prevista di sistema automatizzato per il carico del fluido vettore con relativa eliminazione di aria per raggiungere in tempi brevi il corretto riempimento dell'impianto, obiettivo indispensabile per garantire una regolare circolazione del fluido vettore evitando problemi di cavitazione della pompa, di surriscaldamento in camera di combustione e ottenendo il massimo rendimento dell'intero sistema.

FPS, la risposta naturale

per il **contenimento** nell'industria
chimico-farmaceutica

sintesi

essiccamento

macinazione

packaging

granulazione



Isolatori per la lavorazione di prodotti ad elevata attività e sterili
Sistemi completi per la micronizzazione

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

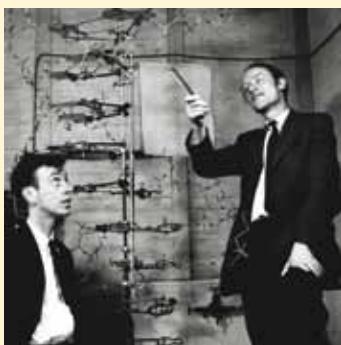
La prima edizione di EBW-European Biotech Week

ASSOBIOTEC

Associazione nazionale per lo sviluppo delle biotecnologie

Le biotecnologie e il loro ruolo nel miglioramento della qualità della vita

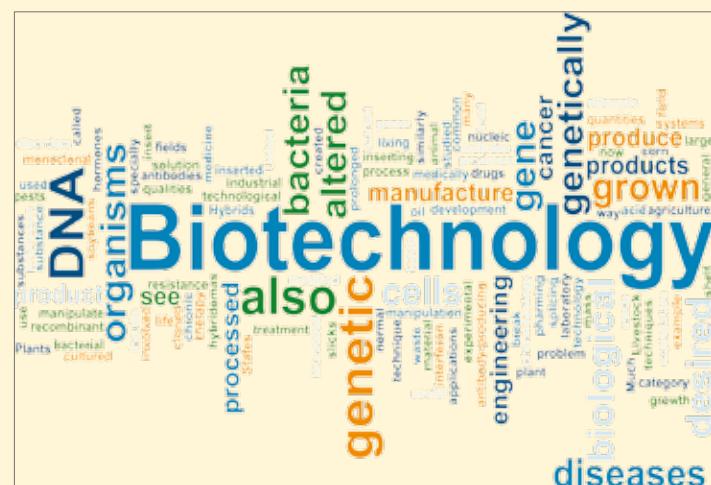
Far conoscere al grande pubblico di tutta Europa il valore e il potenziale del settore biotech a sessant'anni dalla scoperta della struttura del DNA. Questo l'obiettivo dell'evento che, dal 30 settembre al 6 ottobre 2013, per una settimana porterà il mondo delle biotecnologie e della ricerca sulle strade e nelle piazze d'Europa, attraverso eventi multimediali e trasversali tra tecnologia, arte, dibattiti e spettacoli teatrali.



La prima descrizione della struttura del DNA, pubblicata su "Nature" il 25 aprile del 1953 e che valse a James Watson, Francis Crick e Maurice Wilkins il Nobel per la Medicina nel 1962, ha segnato un significativo salto in avanti nella ricerca biologica. Sono stati però i ricercatori, gli imprenditori biotech e chi ha finanziato la ricerca a tradurre queste conoscenze in applicazioni volte a numerosi settori, quali la sanità, l'agricoltura, l'alimentazione, i processi industriali e molto altro.

La European Biotech Week (EBW) è promossa dalle diciassette associazioni nazionali di EuropaBio, insieme a 1.800 piccole e medie imprese. A curare l'edizione italiana dell'evento è Assobiotec, che ha organizzato più di trentacinque eventi trasversali in una decina di città, lungo tutto lo Stivale: da Milano a Palermo, passando per Genova, Torino, Bologna, Siena, L'Aquila, Napoli, Roma, Bari e Lecce. Moltissime le iniziative, tra dibattiti, laboratori artistici, spettacoli teatrali, tavole rotonde, laboratori in tante città del Paese, e un'intera giornata di Porte Aperte a cui hanno aderito 23 realtà operanti nel settore delle biotecnologie. L'edizione italiana dell'evento ha ricevuto l'Alto Patronato della Presidenza della Repubblica e il patrocinio del Senato della Repubblica, della Camera dei Deputati, della Presidenza del Consiglio dei Ministri e di numerosi enti territoriali, tra cui regioni, province e comuni.

Numerosissimi anche i partner italiani che hanno aderito al progetto e hanno dato il loro supporto nella costruzione di questo viaggio italiano nel mondo delle biotecnologie: tra questi, l'AFI (Associazione Farmaceutici Industria), l'ANBI (Associazione Nazionale Biotecnologi Italiani), Assobiomedica, il Comitato Nazionale per la Biosicurezza, le Biotecnologie e le Scienze per la Vita (CNBBSV), l'Istituto Superiore di Sanità, il Museo Nazionale della Scienza e della Tecnologia di Milano, Telethon, Si4Life Polo - regionale Ricerca e Innovazione - Area Scienze della vita, Novartis e il Parco Tecnologico Padano. “Nell’elaborare il programma della settimana”, ha spiegato Alessandro Sidoli, Presidente di Assobiotec, “come altri paesi e associazioni europee, siamo partiti dall’idea di realizzare un percorso che dimostri l’impatto positivo che le biotecnologie hanno e avranno sempre di più su tutti gli aspetti della vita dell’uomo, dalla biomedicina, che vale per il 50% delle applicazioni, al settore agro-alimentare e a quello industriale.





L'industria chimica: situazione e prospettive

2014: segnali di ripresa

Secondo le analisi dell'ufficio studi di Federchimica pubblicate nello scorso mese di agosto, per la chimica italiana il 2013 si chiuderà con un segno negativo.

Sono però già presenti alcuni elementi che fanno ben sperare: nel prossimo anno si tornerà a crescere, grazie a un parziale recupero della domanda interna e un ulteriore rafforzamento dell'export, che sembra sempre di più la vera via per uscire dalla crisi.

La fase di rallentamento che, nei mesi centrali dell'anno, caratterizzava l'industria manifatturiera mondiale – e di conseguenza anche quella chimica – è in via di superamento.

Nel 2014 la domanda mondiale di chimica dovrebbe riprendere ritmi di espansione vivaci (+4,5% dopo il +3,5% del 2013) e mostrare una crescita diffusa in tutto il mondo, compreso il Vecchio Continente.

Se si stima che la chimica europea chiuderà il 2013 con una caduta dei volumi produttivi pari all'1% - risultato di una seconda parte dell'anno in graduale risalita - nel 2014 potrà farsi strada una moderata ripresa (+1,5%), condizionata però da consumi ancora deboli delle famiglie europee a fronte di un contributo sempre più determinante delle esportazioni.

La chimica americana nel 2014 mostrerà solo un leggero rallentamento rispetto alla robusta crescita che sta caratterizzando l'anno in corso (+2,8%). La disponibilità a costi competitivi del gas naturale, impiegato non solo come fonte energetica ma anche come materia prima per la filiera petrolchimica, sostiene l'export, in particolare nel settore delle resine e delle materie plastiche.

Nei paesi emergenti invece la chimica continuerà a crescere a ritmi elevati, anche se probabilmente meno vertiginosi rispetto al decennio scorso.

In generale, la domanda di chimica sarà attivata dall'ammodernamento delle infrastrutture, dai processi di urbanizzazione e dall'aumento dei consumi, durevoli e non.



La chimica in Italia: si torna a crescere

Nell'anno in corso la chimica italiana ha mostrato di resistere al difficile periodo economico con maggiore solidità rispetto ad altri settori produttivi, che sono stati devastati dalla crisi: infatti l'incidenza delle sofferenze sui prestiti bancari risulta la più bassa di tutto il panorama industriale italiano (3,9% contro il 13,9% della media nazionale). Nella chimica le vere e proprie crisi aziendali sono ancora rare, ma permangono criticità piuttosto diffuse; tra le sofferenze principali percepite dalle aziende del settore rimangono la difficoltà di domanda e quella di credito.

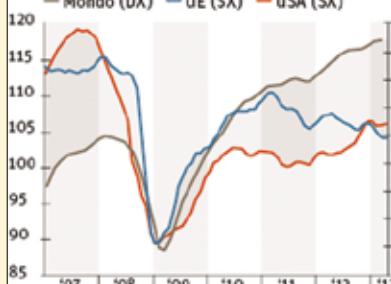
Anche ipotizzando che i segnali di miglioramento del secondo semestre possano consolidarsi a partire dall'autunno, la chimica in Italia chiuderà comunque l'anno in corso con un arretramento della produzione stimato intorno al 2,2% in volume in presenza di prezzi pressoché stazionari.

Le prospettive della chimica

SPIRAGLI DI RIPRESA NEL 2014

Produzione chimica mondiale
(dati mensili, indici 2000=100)

— Mondo (DX) — UE (SX) — USA (SX)



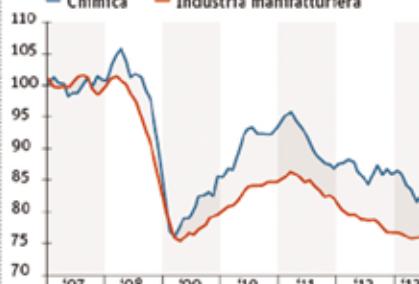
Previsioni per la chimica mondiale (var. % reali)

	2012	2013	2014
Mondo	+3,1	+3,5	+4,5
UE	-1,5	-1,0	+1,5
USA	+2,2	+3,1	+2,8

Fonte: Federchimica

Produzione dell'industria chimica e manifatturiera in Italia (indici 2007=100, in volume)

— Chimica — Industria manifatturiera

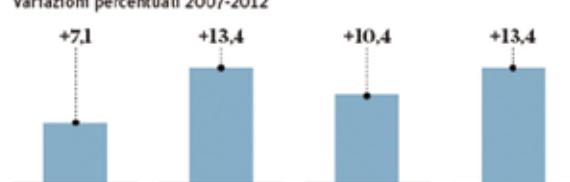


Esportazioni dell'industria chimica e manifatturiera

Variazioni percentuali 2012-2013



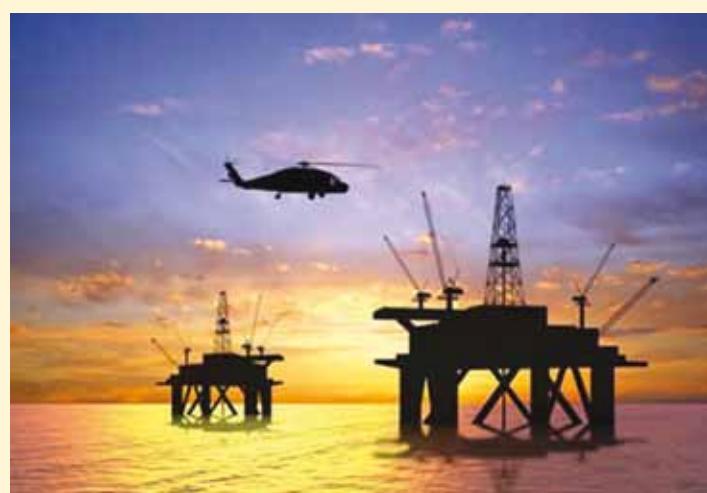
Variazioni percentuali 2007-2012



La debolezza della domanda interna (-3,5%), che non si è ancora completamente ripresa dagli anni della crisi, comporterà anche la contrazione dell'import (-2,0%), mentre le esportazioni – anche se in fase di espansione – rimarranno sottotono (+1,3%).

A meno di stravolgimenti particolari del mercato attuale, per il 2014 si prevede finalmente un ritorno alla crescita: si farà strada una moderata ripresa dei livelli produttivi (+1,3%) guidata dal parziale recupero della domanda interna (+0,9%), ma soprattutto da un ulteriore rafforzamento delle esportazioni (+2,5%), che continua un trend in atto già da alcuni anni. L'export crescerà grazie alla rinnovata vitalità della domanda mondiale e al ritorno alla crescita degli altri paesi dell'Unione europea. Si confermerà dunque anche 2014 quella dicotomia tra mercato interno ed esportazioni che – già da alcuni anni – si traduce in una forte variabilità nelle performance delle imprese chimiche, anche

all'interno dello stesso settore. Le imprese fortemente orientate ai mercati esteri – via export o presenza produttiva – presentano, infatti, livelli di attività e redditività meno penalizzanti e migliori prospettive di ripresa rispetto a quelle orientate al solo mercato interno, attualmente in fase di stagnazione. Ovviamente per il prossimo anno ci si aspetta che anche il mercato interno riparta e riprendano i consumi. Un altro nodo invece ancora tutto da sciogliere è quello che riguarda l'elevato costo delle materie prime: nella chimica fine e specialistica si sta assistendo a un leggero calo dei prezzi, ma la questione resta problematica, dal momento che i costi restano elevati, tra il 20% e il 40% più alti rispetto al 2007. Infatti, se si prendono in considerazione il fattore della svalutazione del dollaro e l'elevato costo delle materie prime che non è stato trasferito a valle, il risultato è che per le aziende del settore chimico i margini di guadagno si sono assottigliati.



esclusiva **INTERVISTA**

VITTORIO DONINI, DIRETTORE COMMERCIALE OMAC

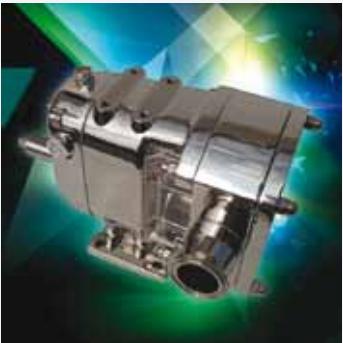
OMAC



L'esperienza al servizio del cliente

*OMAC ha conquistato il mercato internazionale grazie a una lunga esperienza nata negli anni sessanta, partendo dall'artigianato fino a diventare oggi una affermata realtà industriale. Impegno nella ricerca tecnologica, attenzione nel design, cura nella scelta dei materiali e personale qualificato rappresentano il mix ottimale raggiunto da OMAC per ottenere un prodotto veramente competitivo, puntando sulla specializzazione e la rapidità nel problem solving post-vendita. Di questo e altri punti di forza della società abbiamo parlato con **Vittorio Donini**, Direttore Commerciale OMAC.*

“Unica azienda in italia a produrre pompe a lobi”



Quali sono gli aspetti distintivi della società?

**Siete l'unica azienda a produrre pompe
volumetriche a lobi in Italia?**

Sì, OMAC è l'unica azienda italiana specializzata nella produzione di pompe volumetriche a lobi in acciaio inox e leghe speciali (Hastelloy, Titanio, Monel...). L'attuale gamma produttiva nasce da un'esperienza consolidata e maturata in sinergia con i principali clienti operanti nei settori di applicazione di questo prodotto: l'alimentare, il chimico, il cosmetico e il farmaceutico. La società inizialmente ha svolto un'attività di tipo artigianale a livello locale, principalmente lavorazioni su acciaio inox conto-terzi. Nel 1975 è stata progettata la prima pompa a lobi in alluminio per l'industria ceramica e, in seguito, ci siamo specializzati nella costruzione di pompe a lobi in acciaio inox, diventando un'impresa consolidata e affermata sui mercati internazionali. L'impegno nella ricerca, la cura nella scelta dei materiali e la professionalità dello staff hanno sempre contraddistinto l'attività di questa azienda che, già nel 2005, ha ottenuto la certificazione di qualità ISO 9001:2000.

Quali prodotti caratterizzano

la vostra azienda oltre alle pompe a lobi?

OMAC propone anche una linea completa di pompe volumetriche a tecnologia peristaltica, frutto dell'accordo siglato con il leader spagnolo del settore per la distribuzione sul mercato italiano. La gamma delle pompe peristaltiche è composta dalla serie DS-M per dosaggi e basse portate e da 15 modelli con portate da 21 l/ora a 35.000 l/ora e pressioni d'esercizio fino a 15 bar. Le caratteristiche che accomunano la gamma sono: trasferimento esente da contaminazioni batteriche, facilità di pulizia, trasferimento delicato di prodotti eterogenei, sensibili o abrasivi, alta capacità d'aspirazione in profondità (fino a 8 metri), possibilità di funzionamento a secco e perfetto dosaggio.

A quali settori del mercato vi rivolgete in particolar modo e quali personalizzazioni di prodotto proponete?

Le nostre pompe a lobi possono essere utilizzate in diversi settori: alimentare e bevande, chimico e industriale, cosmetico e farmaceutico. L'unico settore in cui non siamo inseriti e concorrenziali è quello del trattamento acque. Le pompe a lobi non sono prodotte su larga scala e ognuna viene configurata con caratteristiche tecniche e optional per rispondere a una specifica applicazione. Al di là delle applicazioni standard, la nostra flessibilità ci permette di realizzare anche personalizzazioni più spinte sulla base delle caratteristiche del prodotto e dell'impianto in cui le pompe saranno installate.



Alcune applicazioni di OMAC

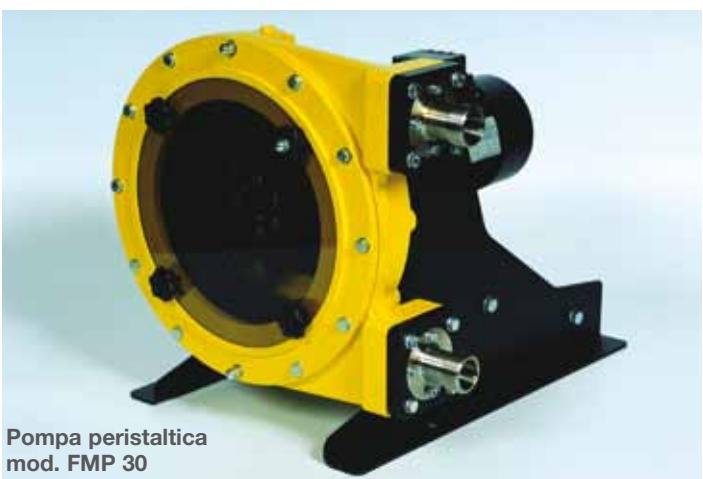


esclusiva INTERVISTA

VITTORIO DONINI, DIRETTORE COMMERCIALE OMAC



Pompa BA 220



Pompa peristaltica
mod. FMP 30



Pompa monoblocco BE 115



Pompa C 220 ATEX

Quali sono i vostri progetti di sviluppo futuro per seguire le esigenze del cliente?

Nel corso degli anni abbiamo sempre approfondito la nostra specializzazione in questa tipologia di prodotto. Il catalogo è stato continuamente ampliato e oggi comprende cinque serie di pompe, dalle più economiche fino a quelle di più alto livello qualitativo. In questo modo siamo in grado di rispondere alle differenti esigenze degli utilizzatori, coprendo tutto il mercato delle pompe a lobi sanitarie. Per noi è importante disporre di una gamma ampia, in grado di soddisfare tutte le esigenze del cliente; sia che chieda pompe economiche o di alta qualità, certificazioni e rispetto delle norme di igienicità. Attualmente, in vista di una futura espansione della richiesta di pompe certificate EHEDG, stiamo verificando la possibilità produrre, attraverso un semplice restyling di una linea esistente, pompe fornite di tale certificazione a un prezzo più accessibile delle attuali.

Quali sono le richieste che provengono dal mercato italiano ed estero?

Le richieste più numerose sono quelle nel settore food & beverage, che rappresenta il 50-60% del totale del nostro mercato. Inoltre siamo molto presenti nei settori della chimica fine, come la cosmetica, la detergenza, la produzione di colle, resine e vernici, in cui è richiesto l'impiego dell'acciaio inox o delle leghe speciali. Recentemente abbiamo ricevuto ordini importanti di pompe per il settore dolciario, con destinazione finale Turchia e Iran, e per il settore lattiero-caseario e per prodotti chimici, con destinazione Stati Uniti. Fortunatamente possiamo contare su una presenza che si estende ai mercati extra-europei e su buon posizionamento in alcuni paesi che stanno vivendo una fase di crescita, come India, Brasile e Turchia. Sono proprio questi mercati che quest'anno ci stanno riservando le maggiori soddisfazioni, anche se in quest'ultima parte dell'anno il mercato europeo sta dando alcuni segnali di ripresa.

Quali sono le vostre certificazioni di prodotto e quale utilità hanno nel mercato attuale?

OMAC deve seguire principalmente le normative e le linee guida in materia di sicurezza e igiene. Le nostre pompe volumetriche a lobi sono apprezzate in tutto il mondo per la solidità costruttiva e le prestazioni, la loro affidabilità e sicurezza è stata ufficialmente confermata nel 2003 con l'ottenimento della certificazione ATEX dalla TÜV. I nostri prodotti possono essere forniti in esecuzione antideflagrante con classificazione II 2G kc T4, per installazione in luoghi con presenza di atmosfere potenzialmente esplosive determinate da gas/vapori/hebbie di liquidi infiammabili. Dal 2003 sono state vendute moltissime pompe certificate ATEX, che trovano applicazione nei settori chimico, petrolchimico, alimentare e farmaceutico. Per le certificazioni di tipo sanitario, al top abbiamo le serie F e C, che sono state progettate per raggiungere il più alto standard igienico-sanitario e sono dotate di una facilità di lavaggio che permette la riduzione del consumo di energia e dell'impiego di prodotti chimici per il lavaggio.



Esempio di pompa personalizzata

I materiali utilizzati, la finitura superficiale e tutte le caratteristiche del progetto, hanno permesso di ottenere le certificazione EHEDG (European Hygienic Equipment Design Group) presso il Politecnico di Monaco. A un livello leggermente inferiore, abbiamo le pompe serie BA con design secondo le norme 3A Sanitary Standard (nuovo standard Numero 02-10), finitura superficiale $Ra \leq 0.8 \mu$, elastomeri certificati 3A/FDA e vengono consegnate con targhetta 3A e certificazione. È importante notare, che anche le pompe con certificazione sanitaria (EHEDG o 3A), possono essere fornite con certificazione ATEX. Per un'azienda leader di mercato del nostro settore, è importantissimo poter disporre di queste certificazioni.

Come si concretizza la sinergia con il gruppo CSF Inox?

La sinergia si sviluppa soprattutto a livello commerciale. I nostri agenti e distributori si possono presentare alla clientela con un pacchetto di prodotti molto interessante: questo rafforza molto la nostra proposta commerciale e ci permette di competere, soprattutto sul mercato internazionale, con grandi aziende o gruppi multinazionali. Nelle fiere ci presentiamo tutti insieme in un unico stand e l'impatto, a prescindere dallo stile italiano dell'allestimento, è sempre molto positivo.

Quali servizi alla clientela offrite sia in Italia sia all'estero e come si caratterizza questo aspetto nella vostra attività?

La nostra produzione è principalmente su commessa: ogni pompa presenta condizioni di lavoro specifiche, che richiedono modifiche anche sostanziali ai nostri modelli standard, soprattutto per quanto riguarda le tenute, le guarnizioni, gli optional e i materiali. Si inizia a collaborare cercando di cogliere appieno le esigenze del cliente, in seguito, grazie all'ampia gamma di prodotti e alla nostra esperienza, andiamo a configurare una pompa che possa soddisfare proprio quel tipo di richiesta. Questa fase è determinata e rappresenta un servizio prezioso per il cliente. OMAC, grazie alle sue peculiarità, è in grado di risolvere tutte le particolari problematiche sottoposte dalla clientela. Il rapporto poi si sviluppa non solo grazie alla qualità e all'affidabilità dei nostri prodotti, ma anche attraverso la garanzia di consegne nei tempi



Sinergia nel Gruppo CSF tra pompe OMAC e valvole BARDIANI

stabilità e l'assistenza tecnica post-vendita. I ricambi sono sempre disponibili e a un prezzo economicamente vantaggioso ed eseguiamo interventi di manutenzione sia presso il cliente sia presso la nostra officina. L'efficienza del nostro servizio e la capacità di risolvere gli specifici problemi degli utilizzatori hanno fatto di OMAC un punto di riferimento a livello internazionale.

OMAC è associata ad attività di sponsorizzazione in campo sportivo. Quali realtà sostenete e con quali scopi?

Con le altre società del Gruppo CSF, di cui facciamo parte, contribuiamo alla sponsorizzazione della squadra ciclistica BARDIANI VALVOLE – CSF INOX, che sta ottenendo buoni risultati in campo professionistico. Come OMAC abbiamo dato il nome alla squadra di pallamano under 16 di Rubiera, vincitrice del campionato italiano della categoria nel 2012 e vice campione under 18 nel 2013. Inoltre sosteniamo la Rubierese Calcio e la squadra ciclistica giovanile della Litokol. Siamo inoltre sponsor della gara podistica locale "Caretera". Mentre la sponsorizzazione nel ciclismo professionistico può aver contribuito al consolidamento dell'immagine del Gruppo CSF, negli altri casi abbiamo voluto aiutare i giovani ed esprimere la nostra vicinanza al territorio.



Modolo della Bardiani Valvole CSF Inox domina in volata il Memorial Pantani



TECNOLOGIA SICURA PER GESTIRE L'EMERGENZA

Sono servite ben 328 valvole KSB Italia, multinazionale con sede a Concorezzo, leader nella produzione e nella vendita di pompe e valvole per il trasporto di fluidi, per far funzionare il sistema ideato da Titan Salvage e Micoperi per rialzare dal fondale marino la Costa Concordia, nave da crociera naufragata il 13 gennaio 2012 al largo dell'Isola del Giglio.



Sono 328 le valvole a farfalla pneumatiche che fanno galleggiare le 114 mila tonnellate della nave

Per far galleggiare la nave, è stata svolta un'operazione denominata tecnicamente parbuckling, ma tentata prima d'ora su un relitto di così elevate dimensioni (114 mila tonnellate, 290 metri di lunghezza, 35 di larghezza e 57 di altezza) durante la quale i prodotti KSB Italia hanno giocato e stanno giocando un ruolo di primo piano. Sui lati dei 30 cassoni, che stanno facendo da galleggianti alla nave, sono state utilizzate le valvole KSB Italia, che azionandosi determinano il livello di galleggiamento dello scafo. Si tratta di valvole a farfalla pneumatiche in esecuzione speciale, fornite e testate in Italia, proprio nel sito di Concordia, nei giorni precedenti all'operazione per verificare la funzionalità a 40 metri sotto il livello del mare. Data la complessa operazione, le valvole sono state dotate di un sistema di sicurezza che fa sì che in condizioni di emergenza, per mancanza di alimentazione elettropneumatica, è in grado di garantire una funzione di sicurezza effettuando una manovra prestabilita; tutte le valvole sono azionabili da remoto, e in caso di necessità, anche se con l'intervento dei sub è comunque possibile azionarle manualmente. Una fornitura completa e complessa per la Costa Concordia con un totale di 328 valvole, di cui 120 pezzi per la pressurizzazione del serbatoio, 60 per la ventilazione, 2 per il sistema aria compressa, 120 sommersibili a 30 metri di profondità e 26 sommersibili a 40 metri di profondità e contenute in "Cassoni Blister". «La gamma dei prodotti KSB Italia ha garantito specifiche tecniche del tutto particolari. In pochi mesi abbiamo dovuto effettuare la fornitura coordinando le nostre attività con quelle dei vari cantieri interessati all'operazione. Per dare un'idea, anche se parziale della specificità dell'operazione e delle problematiche affrontate, basti pensare che solo per poter effettuare dei sopraluoghi a bordo, il nostro personale tecnico ha dovuto superare dei corsi per rocciatori affinché si potessero muovere in sicurezza sul relitto», ha dichiarato Guglielmo Cristao, Responsabile Business Unit Valvole KSB Italia. «Siamo orgogliosi di far parte attiva di questa importante operazione con i nostri prodotti. È stato un processo lungo e complesso, che afferma il prestigio di KSB Italia e la capacità della stessa di far fronte a esigenze inedite mantenendo inalterata la qualità», ha aggiunto Riccardo Vincenti, Consigliere Delegato KSB Italia.

Il ruolo delle valvole nell'operazione

Su ognuno dei 30 cassoni Fincantieri, utilizzati per l'operazione di rotazione (parbuckling) del relitto, così delicata da essere divisa in due fasi, sono state montate le valvole KSB Italia.

Nel corso della prima fase sono stati impiegati 15 cassoni (refloating sponsons) posizionati sul lato sinistro (portside) della nave: le valvole KSB Italia hanno permesso il passaggio dell'acqua nei martinetti idraulici (strandjacks), che, andando a riempire i cassoni, hanno messo in tensione gli undici cavi d'acciaio fissati sia alla sommità dei nove cassoni centrali, sia alla piattaforma, su cui è andata ad appoggiarsi la nave. Successivamente altri 15 cassoni, dotati di valvole saranno posizionati sul lato destro (starboard) del relitto con lo scopo di servire, una volta riempiti anch'essi d'acqua, da veri e propri riequilibratori all'interno del nuovo assetto strutturale.

A questo punto, di nuovo entreranno in gioco le valvole KSB Italia che assieme al sistema idraulico, porteranno allo svuotamento graduale e simultaneo dei cassoni posizionati su entrambi i lati della nave, riuscendo ad ottenere la spinta necessaria a farla galleggiare.

La fase del ribaltamento durerà molte ore mettendo alla prova la tenuta delle valvole e il loro corretto funzionamento. Le valvole KSB Italia diverranno parte integrante dello scafo e continueranno ad occuparsi di "timonare" il relitto della Costa Concordia, garantendone l'assetto, in attesa che la nave trovi la propria sistemazione definitiva.



Intervista a Guglielmo Cristao sul ruolo delle valvole KSB Italia nel recupero di Costa Concordia

Il Responsabile della Business Unit Valvole KSB Italia ci illustra le caratteristiche di questa speciale fornitura fatta per i cassoni di galleggiamento della Costa Concordia.



Qual è stato il ruolo della fornitura di KSB Italia durante il recupero del relitto?

Abbiamo interagito con i tecnici dei cantieri che hanno svolto l'operazione cooperando alla definizione delle tipologie di prodotto e conseguente selezione degli stessi. In particolare, i prodotti KSB Italia sono serviti alla realizzazione dei cassoni e ai vari circuiti a essi collegati. Al momento, la fornitura di questi prodotti è ancora fondamentale per il galleggiamento della nave perché le valvole fornite comandano il riempimento e lo svuotamento dei cassoni. Questa operazione è servita nella prima fase a creare un adeguato contrappeso che favorisse il movimento di rotazione. Si può quindi affermare le valvole KSB Italia sono responsabili del galleggiamento della Costa Concordia dal momento che siamo integrati nel sistema di bilanciamento e zavorra che garantisce l'assetto della nave.

Quali e quanti test ha dovuto effettuare KSB Italia per garantire il corretto funzionamento dei propri prodotti durante un recupero del genere, mai tentato prima?

Sono stati effettuati dei test specifici per garantire il corretto funzionamento a 40 metri di profondità; il tutto sotto la supervisione di un ente terzo che ha certificato le operazioni.

Quali procedure di sicurezza sono state garantite da KSB Italia sui propri prodotti in casi di malfunzionamento o di intoppi generici?

Le valvole fornite sono state realizzate con una costruzione collaudata e già fornita da quasi mezzo secolo a bordo di navi da crociera, come la Concordia, traghetti, navi... Per il trasporto di prodotti chimici, gas liquefatto, petrolio, i nostri prodotti sono approvati dai maggiori enti di qualifica navale a livello internazionale.

Non a caso siamo uno dei maggiori produttori mondiali di valvole per impiego a bordo delle navi. Secondo terminologia in uso a livello internazionale utilizziamo le seguenti costruzioni: Bulk Carriers, Crude oil Carriers, Chemical/Product Tankers IMO 1-2-3, LNG Tankers, LPG Tankers, Dredger vessels, Ferries/RORO vessels. Per quanto riguarda la specificità di quelle fornite e considerata la complessità dell'operazione legata alle nostre valvole, abbiamo ritenuto opportuno effettuare dei test di funzionamento simulando le reali condizioni di operatività.



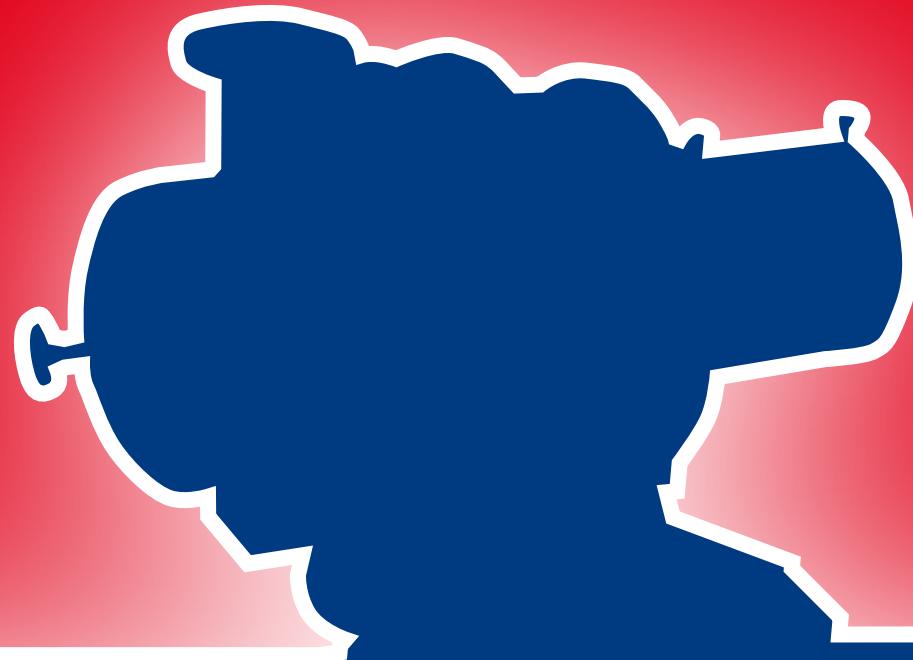
Ecoline GT40: know-how KSB al servizio della massima efficienza

Valvola a saracinesca con tenuta metallica in acciaio al carbonio a vite esterna e cuneo flessibile, coperchio imbullonato e controtenuta di serie, con stelo non rotante a finitura liscia e rivestimento del seggio sul disco con materiale anticorrosione. Questi i particolari costruttivi che garantiscono buon funzionamento, resistenza all'usura e lunga durata del ciclo di vita. I processi industriali richiedono prodotti tecnologici di massima affidabilità, resistenza e qualità di ogni singolo componente, che lavora in condizioni di esercizio estreme. È ideale nell'industria petrolchimica, nell'ingegneria di processo, in impianti di innevamento e di raffreddamento, in impianti di approvvigionamento idrico e acquedotti.



Ecoline GT40

KSB Italia SpA · Via Massimo D'Azeglio 32 · 20863 Concorezzo (MB) · www.ksb.it



Pompetravaini-NSB, basta il Segno!



Conosciute
ed apprezzate
in tutto il mondo
per le loro
innovative tecnologie,
Pompetravaini-NSB
è il Segno concreto
di un'ampia gamma di prodotti
qualificati, affidabili, specifici
e certificati. Oltre al consiglio
disinteressato quando serve,
il Servizio che offriamo dispone
di una qualificata e capillare
assistenza, ovunque voi siate.

pompetravaini-nsb
l'impegno di essere avanti



Pompetravaini-NSB ag · Reinacherstrasse, 129 · CH-4053 Basel - Switzerland
Tel. +41 61 338 18 18 · Fax +41 61 338 18 00 · info@nsbgas.com · www.pompetravaini-nsb.com
Pompetravaini Group · vendite@pompetravaini.it · www.pompetravaini.it

DOSSIER

approfondimenti

FLUID DINAMICS

PUMPS

VALVES

ACTUATORS

MECHANICAL SEALS

GASKET

Flussi di innovazione



Assopompe - È l'associazione italiana dei costruttori di pompe, che rappresenta a livello nazionale e internazionale le aziende del settore, aperta anche alle aziende commerciali. L'associazione, che raggruppa quarantacinque aziende tra le più qualificate del settore, si propone di informare i propri soci sugli sviluppi del mercato di riferimento, promuovere l'aggregazione di risorse e competenze e divulgare conoscenze utili per sostenere la vitalità tecnologica e industriale di un settore importante e riconosciuto a livello mondiale della nostra economia.



► CARLO BANFI

Presidente in carica di Assopompe per il biennio 2013-2015 e ingegnere meccanico, Carlo Banfi opera da oltre venticinque anni nell'industria delle pompe centrifughe e per il vuoto e ha ricoperto diversi ruoli manageriali in importanti gruppi industriali, quali Flowservce Wothington, Rutschi e Aturia. Oggi è Amministratore Delegato della Sterling Fluid System Italy, con una nuova sede a Monza, società italiana del gruppo tedesco Sterling SIHI. Da anni è impegnato nell'attività associativa: dal 2007 è stato Vice Presidente di Assopompe e dallo scorso mese di giugno è Presidente di Europump - Associazione europea delle Associazioni Nazionali dei Costruttori di Pompe -, che comprende diciotto associazioni nazionali. Nel suo incarico in Assopompe Banfi è affiancato dal Vice Presidente Andrea Rovatti (Rovatti Pompe), insieme al Presidente Onorario Vittorio Vergani (Emmecom).

I soci producono pompe volumetriche destinate a diversi settori di applicazione, dalla produzione di energia e oil & gas alla chimica, fino ad arrivare all'acqua industriale e domestica, al settore alimentare e a quello antincendio.

Il settore rappresentato dall'associazione occupa 7.500 addetti, con un fatturato totale di oltre 1.850 milioni di euro e una quota export di fatturato del 71%. Assopompe aderisce ad ANIMA (Federazione delle Associazioni Nazionali dell'Industria Meccanica Varia e Affine) ed è tra i soci fondatori di Europump, partecipando direttamente alle iniziative europee del settore. "Nell'ambito del piano programmatico che intendo sviluppare durante la mia presidenza sarà prioritario dedicarsi principalmente alla tutela dei piccoli e medi costruttori, che più subiscono le conseguenze della crisi attuale del mercato interno e che sono tra l'altro meno preparati ad adeguarsi alle richieste della proliferante legislazione europea", ha dichiarato al momento dell'elezione il Presidente Carlo Banfi.

"A tal riguardo sarà mia cura garantire un sempre più concreto supporto a Europump, che con il progetto Ecopump è totalmente impegnata a supportare la Commissione Europea nella sua politica di risparmio energetico. Ecopump è un'iniziativa strategica con cui Europump assume una posizione propositiva e attiva per assicurare che le varie legislazioni portino a un'effettiva riduzione del consumo di energia, nell'interesse dei clienti/utilizzatori e soprattutto dei costruttori".



Photo By KSB

Il cuore del processo



L'Associazione italiana Costruttori Valvole e Rubinetteria rappresenta a livello nazionale e internazionale le aziende italiane del settore.

Aderisce ad ANIMA (Federazione delle Associazioni Nazionali dell'Industria Meccanica Varia e Affine) ed è membro di CEIR (the European Committee for the Valve Industry). Nel campo della certificazione è, attraverso ANIMA, uno dei soci fondatori dell'ICIM (Istituto di Certificazione Industriale della Meccanica) e di PASCAL (Società consortile per la certificazione delle attrezzature a pressione).

Nata nel 1952, AVR raggruppa oggi le più qualificate e prestigiose aziende di un settore che nel nostro paese occupa 15.000 addetti e sviluppa un fatturato di circa 4.200 milioni di euro, di cui il 60% proveniente dall'export. Le aziende aderenti all'associazione realizzano una vasta gamma di prodotti per l'edilizia civile (rubinetteria sanitaria, valvole per impianti di riscaldamento e antincendio, componenti e accessori), per l'industria generale e speciale (chimica, petrolchimica, energia, siderurgia, cantieristica e alimentare) e per le opere di pubblica utilità (acquedotti, impianti di trattamento delle acque, depuratori e irrigazione).

Le valvole italiane continuano a essere apprezzate ed esportate in tutto il mondo, specialmente quelle ad alta tecnologia, realizzate per particolari progetti e che richiedono l'adozione di materiali pregiati e di elevata qualità. Al settore appartengono anche aziende leader produttrici di valvole in materiale termoplastico con ottime prestazioni. In ambito normativo nazionale, europeo e internazionale (UNI, CEIR, CEN, ISO ecc.), AVR è presente in tutti i gruppi di lavoro e nei comitati tecnici di competenza.



► MAURIZIO BRANCALONI

Presidente AVR (Associazione italiana Costruttori Valvole e Rubinetteria) dal novembre 2007. 66 anni e laureato in fisica, Brancaleoni è dal 1981 Amministratore Unico di AUMA Italiana, azienda che ha contribuito a fondare nel 1976 come filiale della AUMA Werner Riester, società produttrice di automotori elettrici e riduttori per il comando di valvole industriali. È socio e membro del Consiglio Direttivo dell'Associazione Termotecnica Italiana e dal maggio scorso è Presidente di ATI - Sezione Lombardia. Capo Delegazione Italiana al CEN TC69 e dell'ISO TC 153 SC2, è Presidente della Commissione UNI Valvole Industriali. Presiede, dal 1992, il Gruppo di Lavoro Europeo CEN/TC 69/WG1/SG10 ed è stato co-chairman dell'equivalente Comitato statunitense SP 96, dell'ISA (International Society for Automation). Dal 2008 al 2012 è stato Vice Presidente NIMA per i rapporti economici e dallo scorso dicembre ha assunto l'incarico di Vice Presidente ANIMA allo sviluppo. Inoltre, è Past President del CEIR, il comitato europeo che raggruppa i costruttori di valvole e componenti del Vecchio Continente, e di Italcogen, l'Associazione dei Costruttori e Distributori di impianti di Cogenerazione, aderente ad ANIMA.

Pompe dedicate

Un sistema basato sull'impiego di materiali che possono 'sfidare' la maggioranza dei liquidi dalle più disparate composizioni, con la possibilità di unificare le scorte dei ricambi a stock, così da ridurre drasticamente i costi di mantenimento

a cura di Alberto Bacchetta



*Il mondo chimico, per definizione, poco ci azzecca con l'acqua e la sua movimentazione. Molto più probabile imbattersi in pompe dedicate a liquidi tossici, corrosivi, liquidi, la cui fuoriuscita accidentale per avaria del sistema di tenuta potrebbe risultare deleterio per l'ambiente circostante. Da qui la necessità di utilizzare pompe "dedicate" e **Pompetravaini** le costruisce da svariati decenni, equipaggiate da sistemi di tenuta quanto più sofisticati possibile.*

Uno di questi, conosciuto come "sistema a trascinamento magnetico", può essere letto come fra i più affidabili che il mercato sia in grado di offrire tanto che Pompetravaini lo ha fatto proprio utilizzandolo sia per le pompe centrifughe costruite in accordo alle norme ISO 2858, al secolo le TCK, sia per le pompe centrifughe autoadescanti, meglio conosciute come TBK, oppure TBAK se disegnate con bocca aspirante assiale a bassissimo valore di Npsh. Passo indietro. Si immagini una pompa con tenuta meccanica, si immagini l'albero che l'alloggia e la sua sporgenza che ne consegue. L'avarìa della tenuta, qualunque sia la causa, determina, così come già ricordato, una fuoriuscita di prodotto pompato dalla cassa-stoppa con conseguente versamento in atmosfera di un liquido che, trattandosi di impianto chimico, difficilmente verrà ben "digerito" dall'ambiente circostante e dagli operatori che ne dovranno sopportare le inalazioni.

Fosse acqua pulita...

Torniamo alle pompe TCK, TBK e TBAK a trascinamento magnetico. Entrambe le soluzioni, la pompa centrifuga piuttosto che le pompe centrifughe autoadescanti, si presentano con due alberi. Quello conduttore, solidale al motore attraverso il giunto di accoppiamento, e quello condotto, bagnato dal prodotto pompato, sul quale sono montate le giranti. Quest'ultimo non genera sporgenza in quanto completamente racchiuso all'interno di un bicchiere, costruito in Hastelloy piuttosto che in Duplex, materiali scelti con cura dalla Pompetravaini a prescindere dal liquido pompato, così da risultare certamente adatti per la maggior parte dei liquidi pompabili. L'albero condotto, come detto "bagnato" ma non a contatto con l'atmosfera per l'assenza di sporgenza, riceve l'energia necessaria per il funzionamento della pompa grazie all'azione dei magneti, condotti e conduttori, questi ultimi solidali all'albero conduttore e quindi al motore.



Il modello TCK



Il modello TCK riscaldato



Il modello TBK

I magneti, più semplicemente delle calamite, sono costruiti in Samario Cobalto, e risultano "bagnati" dal prodotto se trattasi dei condotti e quindi anch'essi ben racchiusi nel bicchiere di cui sopra, oppure "asciutti" se trattasi dei conduttori.

Il motore elettrico mette in rotazione l'albero conduttore attraverso il giunto. L'albero conduttore, solidale al magnete conduttore, trasmette grazie a quest'ultimo, per induzione magnetica, la rotazione al magnete condotto e di conseguenza all'albero condotto sul quale è calettata la girante che a sua volta si mette in rotazione.

Il liquido, "magicamente", viene pompato.

In assenza di "sporgenza" d'albero, in assenza di possibili perdite in atmosfera.

Tutto questo sistema viene supportato da bronzine in carburo di silicio, mentre tutte le restanti parti non citate sino a ora, forse di secondaria importanza ma altrettanto correttamente selezionate, sono costruite in acciaio inox al titanio.

La decisione della Pompetravaini di utilizzare, per la realizzazione del sistema a trascinamento magnetico, materiali nobili a prescindere dalla effettiva necessità in funzione del liquido pompato, è determinata dalla volontà di offrire, sempre e comunque, una pompa dall'altissima qualità.

Supponendo l'impianto chimico quale meccanismo il cui costo di gestione risulta essere "importante", siamo altrettanto consapevoli che una sua fermata causa la banale avaria di una pompa possa essere quanto mai economicamente insostenibile.

Da qui la decisione di affidare le sorti del sistema a materiali che possono sfidare la stragrande maggioranza di liquidi dalle più disparate composizioni, con la possibilità, di non poco conto, di unificare le scorte dei ricambi a stock così da ridurre drasticamente i costi di mantenimento.

Altro aspetto fondamentale riguarda la possibilità di utilizzare la medesima "idraulica" delle pompe citate, ricordiamo TCK, TBK e TBAK, e decidere strada facendo a quale sistema di tenuta affidare le proprie sorti.

Questo significa che laddove una tenuta meccanica montata, ad esempio su di una pompa centrifuga ISO 2858, non esegua a



Il modello TBAK

dovere il proprio compito, questa è sostituibile con un sistema a trascinamento magnetico e questo senza modificare la pompa, senza modificare di alcunché le dimensioni di ingombro della pompa stessa, senza che il piping necessiti anche della più piccola modifica. Tolgo e metto.

I vantaggi economici sono evidenti.

Una sonda termometrica, una PT100, è fornita a corredo e montata sulla pompa stessa con lo scopo di monitorare la temperatura del sistema a trascinamento magnetico.

Ulteriori dispositivi per evitare la marcia a secco della pompa sono altrettanto facilmente fornibili ed altrettanto semplicemente utilizzabili. Svariate sono le installazioni sino a oggi eseguite.

Si può spaziare dalla pompa per soluzione tossica alla pompa per liquido surriscaldato, dalla pompa per gpl, fra l'altro una "specialità" della Pompetravaini, alla pompa che necessita di riscaldamento sia sul corpo che, manco a dirlo, sul sistema a trascinamento magnetico.

Un esempio interessante può essere riassunto nella fornitura di 42 pompe centrifughe autoadescanti multistadio a trascinamento magnetico, TBAK 502/A3, costruite, le pompe, in acciaio inox aisi 316, il sistema come precedentemente indicato.

Equipaggiate di motore explosion-proff, certificate Atex Zona 1, sono state installate nel "parco serbatoi" di una fra le più importanti aziende farmaceutiche del mondo.

Di non poco conto ricordare che trattasi dei serbatoi di stoccaggio della materia prima scaricata dai camion, operazione che notoriamente non è eseguita con l'attenzione che viene riservata a interventi più... asettici.

La robustezza delle pompe, l'affidabilità della tenuta a trascinamento magnetico, la sicurezza garantita dai sistemi di sicurezza, fa sì che gli operatori possano operare nella più assoluta serenità. L'azienda farmaceutica, da par suo, fatto l'investimento, è altrettanto consapevole che il ritorno economico risulta garantito dalla marcia continua delle pompe a trascinamento magnetico che garantendo l'operatività allontanano i poco economici "fermo impianto" e le conseguenti manutenzioni straordinarie.

Soluzioni per ogni applicazione



CSF Inox rappresenta oggi un'azienda leader nella produzione di pompe in acciaio inossidabile, in forte espansione sul mercato europeo e mondiale. Ogni anno, infatti, l'azienda investe nella ricerca di nuove soluzioni e nuovi prodotti per affrontare il mercato globale, oltre a migliorare costantemente le serie di prodotti esistenti a catalogo. L'intera gamma di produzione comprende: pompe centrifughe, volumetriche, autoadescanti e viene affiancata da una serie di accessori tutti in acciaio inossidabile, quali valvole, raccordi e filtri.

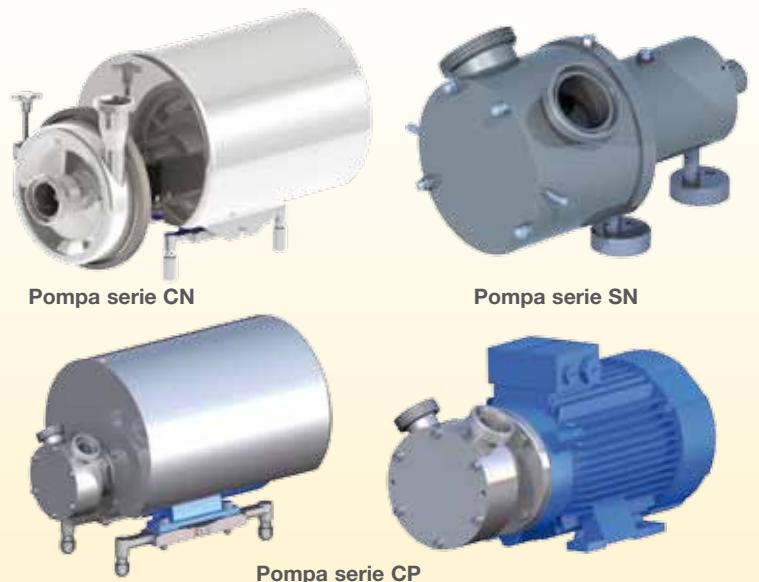
SERIE CP - La serie di pompe CP a girante periferica rappresenta una novità della gamma di CSF Inox; il progetto è stato sviluppato a seguito di una ricerca di mercato, da cui è nata l'esigenza di un prodotto compatto, privo di pulsazioni e idoneo a operare con portate molto piccole con pressioni di mandata elevate. Lo staff tecnico ha sviluppato la nuova serie secondo i criteri costruttivi della pompa a girante periferica, ottimizzando il design delle parti a contatto con il prodotto pompato, secondo i criteri del disegno igienico per le applicazioni dei settori alimentari e farmaceutici.

Le finiture delle parti interne presentano livelli di rugosità inferiori ad 1 micron. La pompa a girante periferica è progettata per operare a portate molto basse fino a 5-6 m³/h e a prevalenze elevate fino a 90-100 metri; la realizzazione è interamente in AISI 316L, con trattamento di lucidatura elettrochimico per le parti a contatto con il prodotto pompato.

A richiesta è disponibile la versione con girante realizzata in lega inossidabile antifrizione. In base al principio di funzionamento e alle caratteristiche costruttive, è idonea ad applicazioni con liquidi puliti, non abrasivi e senza solidi in sospensione, con viscosità massima pari a 200-250 cP.

La serie è limitata a due modelli ed è realizzata con motori elettrici a 2 poli di forma B34, dotati di estremità d'albero in AISI 316L predisposta per l'alloggiamento della girante; sono disponibili sia a 50 che a 60 Hz.

La tenuta meccanica è disponibile in vari tipi di esecuzione, singola interna, bilanciata e doppia flussata; i materiali di tenuta e delle guarnizioni statiche sono in EPDM e, a richiesta, possono essere forniti in FKM, PTFE e perfluoro-elastomero. La pompa serie CP è destinata a un'ampia gamma di applicazioni quali micro dosaggi, impianti di laboratorio, sistemi a spruzzo e sistemi di dosaggio e misurazione in linea; la pompa è disponibile con piedi registrabili e carenatura in acciaio inossidabile per la protezione del motore.



SERIE CN - La serie di pompe centrifughe monostadio è realizzata in AISI 316L ed è disegnata secondo le più recenti norme di disegno igienico. Le pompe sono realizzate in versione monoblocco, con girante aperta, e motore standard IEC. Design ottimizzato per garantire elevati livelli di igiene, facilità di pulizia nei processi CIP/SIP, assenza di punti di ristagno. Il corpo della pompa è realizzato mediante lamiera stampata ad alto spessore, mentre la girante è in microfusione con trattamento di lucidatura elettrochimica per garantire ottimi livelli di finitura superficiale.

SERIE SN - La serie di pompe volumetriche a disco sinusoidale è apprezzata per le caratteristiche di funzionamento estremamente delicate nei confronti del prodotto. La pompa SN è utilizzata nel settore cosmetico per trasferimenti di prodotti viscosi, quali creme, detergenti e gel.

Sono realizzate interamente in acciaio inossidabile e le parti interne che realizzano la camera di pompaggio sono in materiali plastici tecnici. Grazie alla particolare geometria del rotore e al principio di funzionamento, sono in grado di pompare liquidi e prodotti viscosi con la massima delicatezza ed assenza di pulsazioni, senza danneggiare eventuali solidi in sospensione. Sono inoltre autoadescanti e di semplice manutenzione.

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.



Quarant'anni di fluida evoluzione.

europar.it

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



mbs
La forza di evolversi sempre.

Massima potenza specifica

Netzsch Pompe & Sistemi Italia ha convogliato il suo know-how pluriennale nel settore della costruzione di elementi di pompaggio in gomma-metalllo nel nuovo modello TORNADO® T2.



La nuova TORNADO® T2 presenta numerose innovazioni: durante il movimento rotatorio dei lobi, entrano in contatto solo più gomma e metallo; viene così escluso il dannoso e usurante contatto tra gli elementi in gomma. Grazie all'inversione dei materiali tra i componenti statici e quelli dinamici, i componenti elastomerici sono esposti a un minore carico dinamico per deformazione plastica. Anche questo consente di ridurre l'usura. L'inserto, resistente all'attrito e con lubrificazione longlife, non ha bisogno di alcuna manutenzione.

Le dimensioni compatte e la costruzione intelligente della pompa, grazie alla quale il riduttore sincronizzato a cinghia aziona il prodotto e garantisce anche la sincronizzazione, permettono di ridurre i costi per lo spazio del vostro impianto da modificare, perché offrono più libertà per l'integrazione del gruppo nell'impianto. Per realizzare la manutenzione il cliente può accedere velocemente e facilmente al corpo pompa sino all'attacco flangiato, perché la parte frontale della pompa TORNADO® T2 può essere completamente aperta. Il grande coperchio offre più spazio per eventuali ispezioni, per la pulizia o per la sostituzione dei componenti. Grazie alla costruzione intelligente della trasmissione, la cinghia può essere sostituita facilmente con poche operazioni. La qualità della cinghia e degli ingranaggi garantisce la massima precisione di adattamento e di sincronizzazione della trasmissione a cinghia, così come un'eccezionale silenziosità di funzionamento.

Per un dosaggio sicuro e preciso

ProMinent propone le pompe a motore della serie Sigma, equipaggiate con caratteristiche intelligenti per garantire un alto livello di semplicità di programmazione, sicurezza ed efficacia.

I modelli di pompe Sigma S1Cb/S2Cb/S3Cb nascono con un'interfaccia elettronica rimovibile e integrano un sistema automatico di arresto per sovrappressione. I profili di dosaggio configurabili garantiscono un ottimo risultato e performance eccellenti, mentre l'unità elettronica mobile offre una convenienza aggiuntiva, assicurando che la pompa può essere adattata velocemente e con facilità a qualsiasi applicazione specifica. Ogni pompa Sigma è disponibile sia nella versione base sia nella versione a microprocessore/di controllo con componenti elettronici interni. Dotata di valvola di degassamento integrale (opzionale), valvola di troppopieno che protegge dai sovraccarichi e profili di dosaggio che assicurano ottimi risultati di sistema, la linea Sigma garantisce un processo completamente sicuro, con le membrane multistrato e il segnalatore ottico

di rottura membrana, e una gestione semplificata della ricambistica, quando un certo numero di pompe della serie vengono utilizzate insieme.

L'unità elettronica rimovibile, con largo display LCD, garantisce la massima convenienza operativa. Le pompe a motore della serie Sigma sono studiate per assicurare una semplice integrazione nei processi con Bus network grazie al Profibus® o interfaccia CANopen (versione microprocessore). Inoltre, garantiscono la possibilità di dosaggio in funzione al flusso, valore misurato, tempo e impulso. Grazie alla polivalenza di ProMinent, le pompe dosatrici a membrana a motore sono in grado di realizzare qualunque processo di dosaggio, salvaguardando l'ambiente e con consumi energetici estremamente limitati.



Pompe centrifughe per applicazioni industriali

Rovatti Pompe s'impegna da sempre in un attivo programma di ricerca e sviluppo ad ampio raggio, focalizzando l'attenzione su innovazioni tecnologiche, processi produttivi e nuovi materiali



Elettropompa serie MNE

Pompa serie SNE

Uno dei più recenti e apprezzati successi della società è rappresentato dalla serie EXTREME, una gamma di pompe adatta ad applicazioni estreme per il pompaggio di liquidi particolarmente aggressivi. Realizzate interamente in microfusione di acciaio inox AISI 316, sono state progettate e sviluppate con l'obiettivo di trattare in piena efficienza e sicurezza liquidi altamente corrosivi provenienti da complessi residenziali, installazioni civili e strutture industriali. L'assenza di ogni punto di saldatura e lo spessore di tutti i componenti idraulici conferiscono a queste pompe una perfetta resistenza alla corrosione e all'usura, rendendole più affidabili e preferibili rispetto a prodotti costruiti attraverso la tecnica dello stampaggio a freddo dell'acciaio, in particolar modo per applicazioni nelle quali sia richiesto il trattamento di fluidi altamente caustici.

Il processo di microfusione dell'acciaio rifinisce infine le superfici dei componenti in contatto con il liquido pompato incrementandone l'efficienza idraulica. Numerose pompe EXTREME sono già state installate su impianti a osmosi inversa, industrie chimiche e strutture per applicazioni marine. La molteplicità dei modelli costruttivi (elettropompe sommerse radiali e semiassiali da 8" a 14" – pompe ad asse verticale – elettropompe multistadio di superficie) e il vasto range prestazionale sia per portate sia per prevalenze e la semplicità di manutenzione fanno di tutte le pompe di questa gamma la perfetta soluzione per molteplici utilizzi, capaci di garantire nel tempo prestazioni d'eccellenza e massima affidabilità. Considerando che i sistemi di pompaggio assorbono oggi circa il 20% del consumo energetico industriale, essere in grado di ottimizzare le risorse significa ridurre in maniera importante costi di gestione e impatto ambientale. Per questo Rovatti Pompe, rivolgendo una costante attenzione alle legislazioni internazionali che regolamentano l'efficienza energetica, ha sviluppato un vasto range di pompe per installazioni di superficie e profondità, capaci di garantire rendimenti ai vertici del mercato, accrescendo l'efficienza di ogni impianto che le adotti strutturalmente elevando lo stato dell'arte dei sistemi di pompaggio. Per quanto riguarda le installazioni di superficie, spiccano infatti le ormai note serie SNE e MNE (rispettivamente pompe ed elettropompe monoblocco normalizzate EN733) che rappresentano l'opportunità migliore per accrescere l'efficienza di ogni installazione attraverso elevatissimi rendimenti idraulici accanto a bassi costi di manutenzione. Queste pompe, oltre a prevedere giranti in microfusione di acciaio inox o acciaio al carbonio per garantire massima sicurezza di funzionamento, sono disponibili sia con tenuta meccanica sia a baderna per tutte le grandezze e, nella versione a baderna, vengono equipaggiate con l'esclusivo Twinner System®, capace di semplificare le operazioni di pulizia, ispezione e manutenzione. Nel contesto delle installazioni di profondità, è invece importante ricordare le nuove serie di elettropompe sommerse da 8" e 10" (8E110-8E140-10E300), in grado di garantire rendimenti ai vertici del mercato e massima sicurezza di funzionamento. Un impegno costante in ricerca e un tanto stretto quanto sinergico rapporto di collaborazione con la clientela definiscono il quadro di un gruppo che si è affermato come protagonista globale del proprio settore e che continua a ricercare soluzioni innovative in grado di risolvere problemi del settore industriale.



I modelli 10EX, 8VX



Pompe a tubo flessibile

Decenni di esperienza e know how, uniti a un'attenta analisi delle esigenze dei clienti, hanno portato alla creazione di APEX, la nuova serie di pompe peristaltiche industriali Bredel, marchio del gruppo **Watson-Marlow Pumps Group**.

Progettate per le applicazioni di dosaggio, misurazione e trasferimento da 2,8 a 1.200 litri/ora attraverso una vasta gamma di soluzioni, le nuove pompe APEX ora sono la scelta principale per gli impianti industriali in tutto il mondo. Contrariamente ad altri tipi di pompe, le pompe a tubo flessibile APEX non presentano componenti costosi soggetti a usura, quali tenute, valvole, membrane, statori, rotorì o guarnizioni. Di conseguenza, rappresentano la soluzione ideale per gestire i fluidi più difficili: abrasivi, corrosivi, viscosi, sensibili al taglio, cristallizzatori o perfino fluidi che presentano una combinazione di queste proprietà.

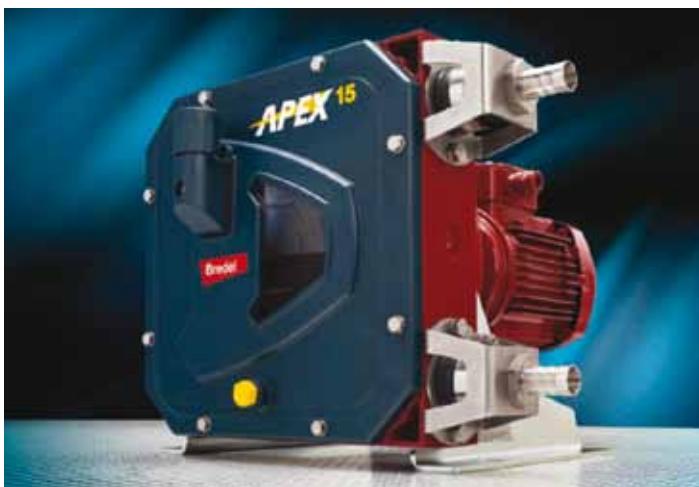
Dosaggio preciso - APEX è la scelta migliore per un dosaggio continuo e preciso, grazie alle proprie eccellenti prestazioni, che sono le migliori sul mercato per pressioni fino a 8 bar, e un flusso stabile e affidabile fino a 1200 l/h (con un tubo di 20 mm di diametro). Ciò viene supportato da una nuova generazione di tubi a lunga

durata che, permette un'accuratezza ripetibile durante il dosaggio di additivi, mentre velocità continue fino a 100 giri/min forniscono una capacità maggiore rispetto a prodotti della concorrenza.

Massima continuità di processo - Gli utenti delle pompe APEX traggono vantaggio dalla ridotta manutenzione, che consente di ottenere un tempo di operatività maggiore e, di conseguenza, un'incrementata continuità di processo. Con un alloggiamento in alluminio pressofuso che permette un'elevata dissipazione di calore, tecnologia robusta ad accoppiamento diretto ed elementi di tubo di precisione, APEX garantisce costi di esercizio ridotti e riduce la necessità di tenere magazzino per le emergenze.

Facile scalabilità - Fra i vantaggi offerti dalle pompe, vi è inoltre la facile scalabilità. Mentre APEX offre prestazioni ottime per i trasferimenti a flusso ridotto, se i requisiti per il processo dovessero cambiare, sarà possibile effettuare dei semplici aggiornamenti senza l'obbligo di dover acquistare una nuova pompa. Questo perché i modelli APEX sono tre pompe in una, con un singolo corpo pompa regolabile per tre dimensioni del tubo (10, 15 e 20 mm, a seconda dei volumi di produzione). Una tale scalabilità per flussi maggiori costituisce una garanzia per il futuro che non teme confronti con i prodotti della concorrenza.

Tecnologia testata per una vasta gamma di applicazioni - La flessibilità dei modelli APEX rende le pompe adatte per molteplici applicazioni, dal dosaggio del concime al trasferimento di malta fluida fino alla movimentazione di fluidi o semisolidi alimentari. Oltre a una garanzia di due anni, i clienti possono acquistare in tutta sicurezza, sapendo che le pompe APEX sono costruite da Bredel, il maggior produttore mondiale di pompe peristaltiche industriali, con oltre 100.000 unità vendute in tutto il mondo.



Per tutte le soluzioni

Gruppo Aturia rappresenta l'integrazione di cinque prestigiose aziende che operano nel campo delle pompe per i sistemi idrici, servizi domestici e industriali.

Impegnato in un processo di rinnovamento caratterizzato da un forte orientamento al mercato, il gruppo Aturia oggi ha una vasta gamma di pompe per varie applicazioni. I prodotti sono suddivisi in quattro linee:

- linea blu: pompe sommerse con idrauliche semi-assiali e radiali;
- linea Verde: pompe monoblocco, in-line, monostadio DIN 24255, multistadio, a casa-divisa e pompe verticali;
- linea Gialla: pompe ISO 2858-5199 per l'industria chimica, pompe API 610 di processo, pompe a trascinamento magnetico;
- linea Rossa: sistemi di pompaggio antincendio.

L'impegno del Gruppo Aturia per il miglioramento della Qualità è stato riconosciuto dal Lloyd's Register con la certificazione del Sistema Qualità ISO 9001:2012. La qualità del prodotto è garantita dal controllo totale di tutti i componenti.

Le prestazioni delle macchine vengono verificate nella Sala Prove interna. Gruppo Aturia ha attrezzato un laboratorio metrologico per la verifica dei particolari con macchina di misura a coordinate e strumenti tradizionali, la cui taratura è gestita tramite software di ultima generazione. L'ampio parco macchine a C/N consente agli operatori di ottenere facilmente nelle lavorazioni la precisione richiesta dei componenti. La gestione in rete delle specifiche di progetto e dei disegni garantisce la disponibilità immediata delle informazioni sempre in ultima revisione. Il sistema di gestione informatico e la raccolta dei dati relativi alle lavorazioni consentono inoltre la tracciabilità del prodotto in ogni sua fase. L'operatore agisce in autonomia e sicurezza nella gestione della macchina, dei disegni e nel controllo dei componenti.



Pompa a trascinamento magnetico STM



Pompa API 685



Pompa centrifuga NDM

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

Gruppo di trasporto in vuoto



Robuschi, azienda specializzata nella produzione di compressori a bassa pressione e pompe industriali, presenta soluzioni all'avanguardia per impianti di trasporto pneumatico.

Robuschi presenta l'innovativo gruppo di compressione ROBOX Screw, che risponde perfettamente alle esigenze del trasporto pneumatico, unendo le peculiarità di RSW, compressore a vite oil free di ultima generazione, con le caratteristiche dei gruppi soffianti Robox. ROBOX Screw è un grup-

po completo e flessibile, in grado di raggiungere fino a 2,5 bar (g) di pressione e portate fino a 10.500 m³/h. Disponibile in un'ampia gamma di grandezze, ROBOX Screw ha tra le sue caratteristiche l'alta efficienza, i bassi consumi e un'estrema silenziosità. È adatto all'industria alimentare, al trasporto pneumatico di polvere, ai cementifici, per il trasporto pneumatico di materiale sia in fase diluita sia fluida; all'industria di processo, al trasporto pneumatico in atmosfera di azoto; all'industria chimica, per il trasporto pneumatico di materiali plastici. Per il trasporto pneumatico nell'industria alimentare, nei cementifici e nell'industria di processo con pressione di esercizio non superiori a 1.000 mbar, particolarmente adatto risulta il gruppo compressore ROBOX Screw Low Pressure, che unisce la facilità di esercizio di un classico soffiatore a lobi con l'efficienza del compressore a vite oil free RSW. Grazie alla sua flessibilità e alla sua capacità di raggiungere 1.000 mbar di pressione e 10.500 m³/h di portata, si adatta alle diverse esigenze del cliente. Si distingue inoltre per un lay-out compatto, grazie anche al suo peculiare sistema di lubrificazione a bagno d'olio. Per il trasporto pneumatico di materiale sfuso nel settore industriale, anche del residuo di ceneri nelle centrali termoelettriche, per un funzionamento in vuoto fino a 100 mbar, Robuschi presenta il gruppo aspiratore ROBOX evolution versione ES 55/dv, dotato di soffiatore in vuoto RB-DV. Si tratta di un package estremamente duttile, caratterizzato dalla massima sicurezza, resistenza, facilità di manutenzione e minimo ingombro, con una portata massima di 10.500 m³/h. Il suo funzionamento oil free lo rende applicabile in qualsiasi settore industriale, senza pericolo di contaminazione, risultando, in questo modo, rispettoso dell'ambiente ed ecologico.

Pompe anticorrosione

Savino Barbera produce pompe centrifughe e agitatori anticorrosione in materiali termoplastici per il trattamento di liquidi e prodotti aggressivi.

La gamma produttiva di Savino Barbera comprende pompe orizzontali, verticali, a trascinamento magnetico, pneumatiche a doppia membrana, autoadescenti, per lo svuotamento di fusti e barili, disincrostanti e con tenuta meccanica doppia. L'utilizzo di resine termoplastiche anticorrosione (rivestimenti di piccole parti meccaniche con materiali plastici come PP, PVC, PVDF resistenti all'aggressione chimica) evita che pompe e agitatori subiscano danni dovuti a corrosione e deterioramento del metallo.

Le pompe verticali a sbalzo tipo AS sono particolarmente adatte all'installazione in vasche o serbatoi con battente variabile o per applicazioni industriali dove la resistenza all'aggressione deve essere abbinata alla sicurezza dell'esclusione di fuoriuscite di liquido. Queste pompe hanno una lunghezza massima di 3 m (pompe cantilever), senza supporto intermedio.

Le pompe centrifughe orizzontali tipo OMA, equipaggiate con una speciale tenuta meccanica, garantiscono elevati standard di sicurezza nel trattamento e pompaggio di acidi o di sostanze pericolose. La tenuta meccanica, di esclusiva progettazione Savino Barbera, è singola, bilanciata e montata internamente a pacchetto, per il massimo raffreddamento delle parti in strisciamento.

Anche le pompe orizzontali monoblocco OMA consentono il trasferimento e il ricircolo di prodotti chimici in sicurezza perché qualsiasi contatto delle parti meccaniche con i prodotti chimici viene escluso, grazie alla costruzione plastica del corpo-pompa e al ricorso alla tenuta meccanica. Le pompe di Savino Barbera sono adatte a servizi quali il ricircolo di liquidi, i lavaggi chimici, i trasferimenti e i riempimenti, le miscelazioni e le agitazioni e la disincrostante di tubi e serpentine.



4-7 November 2013, InterContinental Miami, USA

Oil | Gas | Fertilizers | Metallurgy | Industrial uses

Sulphur 2013

29th International Conference & Exhibition

The world's leading sulphur and sulphuric acid annual event

**Sulphur +
Sulphuric Acid**

**Operator/
Producer
50%
discount**

**580 +
delegates
85 countries**

Register today at www.sulphurconference.com

Commercial presentations from:

- Tengizchevroil
- OCP Group
- Baker & O'Brien, Inc.
- Shell
- PCI Nylon GmbH
- Wells Fargo Securities LLC
- Canadian National Railway Company (CN)
- PLUS Market Outlooks from CRU Analysts on: Sulphur, Sulphuric Acid and Phosphate Fertilizers

Technical highlights for Sulphur 2013:

Sulphur stream covering:

- Separation from Gases
- Recovery
- Handling, Transport & Forming

Sulphuric Acid & Sulphur Oxides stream covering:

- Front-end Operations
- Environmental Technology
- Efficiency
- Acid Towers Workshop
- Plant Operations & Control
- Materials & Equipment

NEW FOR 2013:

Technical workshops hosted by:

- Devco, Outotec and WorleyParsons

Networking functions include:

Oxbow Welcome Reception, Solvadis Champagne Breakfast, Outotec Poolside Reception and Kimre Drinks Reception

Look out for the CRU Sulphur Network App!



Simultaneous English/Russian interpretation/Синхронный перевод на английский/русский

Gold sponsors:



Outotec



**CHEM TRADE
LOGISTICS**



MECS



Bayer Technology Services



**STEULER
KCH**

Silver sponsors:



HUGO PETERSEN



Shell Consol



FERTILIZERWEEK

SULPHUR
Published by BCInsight

Official publications:

Organised by **CRU Events**

Pompe pneumatiche a doppia membrana

Debem opera da oltre trent'anni nel settore del trasferimento dei fluidi ed è specializzata nella produzione di pompe industriali per ambienti altamente corrosivi e aggressivi. Recentemente ha ampliato la sua gamma produttiva con la pompa a doppia membrana Boxer 502/2013 e con la pompa sanitaria Saniboxer.



Boxer 502/2013 – La nuova pompa Boxer 502/2013 in PP/PVDF di Debem garantisce prestazioni eccellenti, elevata potenza e robustezza. Boxer 502/2013 è più leggera, più compatta e più economica, mantenendo le performance già ottime dei modelli precedenti.

La nuova pompa è adatta al pompaggio di fluidi con viscosità apparenti elevate, anche in presenza di parti solide in sospensione. Boxer 502/2013 è dotata di circuito pneumatico antistallo, che garantisce un funzionamento sicuro senza aria lubrificata, capacità di autoadescamento a secco, regolazione fine della velocità senza perdite di pressione e possibilità di funzionare a vuoto senza provocare alcun tipo di danno. La vasta scelta dei materiali di composizione determina la migliore compatibilità chimica con il fluido e con l'ambiente, senza trascurare le temperature. Il prodotto, particolarmente indicato per applicazioni gravose con elevata umidità o in ambiente, ha conseguito la certificazione ATEX.

Saniboxer – È la nuova pompa sanitaria per la movimentazione di fluidi alimentari e farmaceutici. Certificata 3A, realizzata in acciaio inox Aisi 316 lucidato meccanicamente ottenendo una rugosità $< 0,8\mu\text{m}$, la pompa Saniboxer è progettata per il settore alimentare, farmaceutico e cosmetico. Autoadescanti a secco, garantiscono la possibilità di eseguire una regolazione fine della velocità senza perdite di pressione, nonché di funzionare a vuoto senza subire danni, caratteristiche che danno a queste pompe una versatilità di impiego senza precedenti. Il loro principio costruttivo le rende particolarmente indicate per applicazioni gravose con elevata umidità o in ambiente potenzialmente esplosivo (certificazione ATEX). Le pompe pneumatiche a membrana Saniboxer sono state progettate e costruite per il pompaggio di liquidi con viscosità apparente da 1 a 15.000 cps a 20°C. Sono costruite con materiali compatibili con i fluidi in conformità alla certificazione 3A, le sostanze chimiche da impiegare per la pulizia e la sanificazione della pompa e con i C.I.P. di lavaggio. Il funzionamento della pompa è consentito con temperature d'esercizio (temperatura fluido + temperatura ambiente) compatibili con i materiali dei componenti della pompa e mai superiori a 95°C. Le superfici lisce, lucidate a specchio l'assenza di incavature dove si possano depositare residui di fluido consentono una facile pulizia della pompa impedendo la conseguente formazione di batteri, requisito fondamentale per ottenere la certificazione 3A.

La speciale forma della valvola Easy-Clean, brevettata da Debem, blocca la sfera e al contempo impedisce il formarsi di residui di fluido, consentendo una facile pulizia. Il sistema di unità di controllo membrane è abbinabile alle pompe a membrana Saniboxer e prevede un'autodiagnosi dei contatti e del corretto funzionamento del circuito. In casi di malfunzionamento si accende sempre la spia rossa e, in relazione al tipo di anomalia, si attiverà anche il segnale acustico. L'unità di controllo funziona solo durante il pompaggio di liquidi condutti; rileva la rottura delle membrane tramite dei contatti posizionati dietro le membrane all'interno della camera di compressione. La presenza di liquido tra i due sensori provoca la chiusura del circuito elettrico posto nell'unità di controllo e la conseguente commutazione del relé di uscita, disattivando in tal modo l'elettrovalvola di comando della pompa, bloccandone il funzionamento e azionando un allarme visivo e uno acustico.





Pompe a membrana resistenti alla corrosione

Da oltre quarant'anni **KNF Italia** opera con la sua struttura commerciale e, oltre alla fornitura di pompe per il vuoto, compressori e pompe per liquidi, fornisce assistenza tecnica su tutto il territorio. Presentiamo tre tra i più innovativi prodotti della sua vasta gamma.

N 87 TTE – Le pompe della serie N 87 TTE possono trasportare aria, gas e vapori poco aggressivi, generare vuoto e comprimere aria, senza contaminazione d'olio. Resistenti alla corrosione, possono funzionare in qualsiasi posizione e non richiedono alcun tipo di manutenzione. Trovano largo uso nei campi della chimica e dell'impantistica; sono utilizzate inoltre nel settore di analisi dei gas, del campionamento del gas ambientale, analisi del gas di scarico e dei fumi. Assicurano un funzionamento silenzioso (le vibrazioni sono totalmente assenti), prestazioni elevate e lunga durata, grazie alla membrana a struttura differenziata. Sono disponibili in versione con motore IP 54 e in versione ATEX. La pompa della serie N 87 TTE non possono partire se direttamente collegate a circuiti in pressione o sotto vuoto; una volta accese, i tubi devono essere a pressione atmosferica. Questo vale anche per la riaccensione dopo una breve pausa. Per evitare il superamento della pressione massima di lavoro, è possibile regolare la portata parzializzando il lato aspirazione.

SIMDOS 02 FT – La nuova SIMDOS 02 FT (interamente in PTFE) è stata progettata appositamente per dosare prodotti chimici aggressivi. È infatti dotata di testata e membrana in PTFE e valvole in FFPMP (Kalrez®), tutti materiali resistenti ad attacchi corrosivi. Come optional sono disponibili le valvole in Chemraz®, materiale che permette il trasferimento di acidi molto concentrati, quali acido nitrico, solforico e cloridrico oltre a solventi quali TFH, DMF, DMSO e MEK. La testata è montata all'esterno della carcassa con protezione IP 65 contro la penetrazione di getti d'acqua, caratteristica molto importante per quanto riguarda la sicurezza. La SIMDOS 02 è inoltre disponibile con testate in PP o PVDF e ha una portata regolabile da 30 μ l fino a 20 ml/min ed è in grado di dosare volumi da 30 μ l fino a 999 ml. Una volta tarata, la ripetibilità è



N 87 TTE



SIMDOS 02 FT

nell'ordine di +/- 1% su tutto il range. Oltre a offrire un'ottima stabilità a lungo termine, la pompa è molto affidabile durante l'intero processo. La SIMDOS 02 FT può funzionare a secco ed è auto-adescante fino a 2 m.c.a. Può funzionare contro pressioni fino a 6 bar e pompare liquidi con una viscosità fino a 150 centistokes. Grazie al software integrato è possibile tarare la pompa tramite la manopola in modo che possa aspirare liquidi con viscosità diverse.

Grazie al design pulito e all'ingombro limitato, la nuova SIMDOS 02 FT occupa poco spazio nel laboratorio.

NF 2.35 – È la più piccola pompa da 16 bar sul mercato e può essere tenuta sul palmo di una mano. L'ultima nella linea di pompe KNF a elevata pressione e qualità elevata, il nuovo modello fornisce 100 ml/min a 16 bar, in funzionamento continuo e per tutta la vita della pompa. Grazie a un sistema di valvole brevettato e ad affidabili connessioni idrauliche a innesto rapido, questa pompa ad alta efficienza offre un eccellente rapporto dimensioni-prestazioni. La pompa è autoadescante, può funzionare a secco ed è esente da manutenzione.

La NF 2.35 ha una testata prodotta in PEEK, materiale che offre un'elevata compatibilità chimica. La membrana e le valvole sono disponibili in EPDM e FFKM, che assicurano che la pompa possa essere usata con la maggior parte dei liquidi e gas sia neutri sia aggressivi.



NF 2.35



Attuatori elettrici di alta qualità

Gli attuatori elettrici **AUMA** possono essere installati per il controllo di valvole a saracinesca, a globo, a sfera e a farfalla e permettono di regolare il flusso di fluidi di vario tipo (acqua, petrolio, vapore o gas), su impianti di grandi o piccole dimensioni.



AUMA è in grado di offrire componenti di qualità superiore e garantisce il supporto necessario nella pianificazione e nella realizzazione del sistema di controllo periferico in combinazione con gli attuatori, il loro approvvigionamento, l'installazione dei componenti e la loro messa in servizio. Tra le più recenti realizzazioni nel settore della movimentazione dei fluidi, AUMA ha supportato lo Stato del Qatar nel miglioramento della propria rete idrica, fornendo 105 attuatori elettrici di ultima generazione per il sistema di approvvigionamento idrico della capitale Doha. La tecnologia modulare AUMA è stata scelta per la motorizzazione di un parco di valvole manuali esistenti e il comando a distanza, tramite un sistema di controllo SCADA. La fornitura è partita da un'analisi del sistema idrico cittadino, che è riuscita a individuare la soluzione più adatta. Inoltre, AUMA ha realizzato delle soluzioni su misura per tutti gli accoppiamenti meccanici, fabbricati sul posto per soddisfare le precise esigenze di ogni installazione. Nel settore Oil&Gas, AUMA ha recentemente siglato un importante contratto con Gazprom.

L'azienda si occuperà della fornitura di soluzioni personalizzate atte al telecontrollo di un importante numero di stazioni di compressione gas in Siberia. Dopo aver rilevato l'opportunità di sostituire le attrezzature esistenti con una moderna tecnologia di attuazione, il reparto Ricerca & Sviluppo di AUMA ha progettato un attuatore personalizzato per gli impianti Gazprom, con notevoli miglioramenti dal punto di vista della velocità di manovra e della modularità del design. In virtù delle capacità tecniche e del rispetto dei tempi di consegna, AUMA è stata incaricata della fornitura di altre 7 stazioni di compressione, oltre alle 5 inizialmente assegnate. A oggi, sono stati forniti oltre 200 attuatori ed entro la fine del 2014 si arriverà a 300 unità. Nel settore petrolifero, inoltre, AUMA ha realizzato una fornitura per l'oleodotto Družba, che trasporta per oltre 2.500 miglia il petrolio russo e kazaco verso Ucraina, Polonia, Ungheria e Germania. Su incarico di Transpetrol – gestore della sezione slovacca dell'oleodotto – sono stati forniti 90 attuatori elettrici di ultima generazione, per sostituire le attrezzature esistenti all'interno delle stazioni di Bučany e di Šahy. Progettati per resistere anche in condizioni ambientali estreme, gli attuatori SAEx hanno portato notevoli vantaggi all'impianto in termini di prestazioni e capacità diagnostica avanzata. Con questi progetti, AUMA conferma la propria presenza nell'ambito dei più importanti progetti legati alla movimentazione di fluidi a livello internazionale. Oltre alle competenze tecniche, alla flessibilità e alla reattività che contraddistinguono l'azienda, a fare la differenza è soprattutto il concetto di modularità che – unito al design flessibile degli attuatori e dei riduttori AUMA – consente di elaborare soluzioni su misura, in grado di soddisfare le esigenze specifiche di ogni applicazione.





Auma, global service

Migliaia di saracinesche, valvole a farfalla, a sfera, a maschio e paratoie sono costantemente in funzione per valorizzare l'efficienza gestionale degli impianti di processo e di pubblica utilità (acquedotti, depuratori, irrigazione, centrali termiche).

Gli attuatori elettrici azionano ininterrottamente gli organi di intercettazione e di regolazione tramite segnali che vanno dai sistemi di controllo elementare a quelli più sofisticati a bus di campo.

Auma offre una vasta gamma di servizi per il Global Service a vantaggio degli investimenti e della manutenzione.

Auma è la soluzione.

AUMA ITALIANA S.R.L.

Via delle Arnasche, 6 - 20023 Cerro Maggiore (MI) Tel: +39 0331 51351 Fax: +39 0331 517606
www.auma.it - info@auma.it

AUMA, il partner affidabile ovunque con te



Innovative tecnologie di controllo



Il **Gruppo Samson** è unico nel suo genere per la completezza di gamma delle apparecchiature di regolazione, utilizzate nei processi industriali. Il gruppo, con oltre 50 filiali indipendenti e più di 220 uffici tecnici e commerciali, garantisce risposte rapide e assistenza ai clienti ovunque essi siano presenti nel mondo. Samson unisce un gruppo di aziende con un'elevata specializzazione, in grado di sviluppare e produrre valvole di controllo che incontrano tutte le richieste dei clienti: dalle valvole a sfera alle valvole bypass installate nelle turbine a vapore. Grazie alla presenza delle diverse aziende il gruppo è quindi in grado di fornire al cliente ogni elemento che fa parte della tecnologia di controllo, in modo tale da andare incontro a tutte le esigenze dovute a progetti complessi e a sfide di controllo insolite.

Le diverse società appartenenti al gruppo hanno infatti specializzazioni differenti che permettono di coprire l'intera gamma dei prodotti e delle tecnologie disponibili sul mercato per quanto riguarda le valvole.

Vetec, una delle società consociate del gruppo Samson, è specializzata in valvole rotative. La valvola di controllo Maxifluss unisce i punti di forza delle valvole di controllo, delle valvole a farfalla e delle valvole a sfera. Il design universale la rende adatta sia per applicazioni normali sia critiche. A rotazione eccentrica, l'otturatore tocca la sede solo quando la valvola è completamente chiusa. Questo assicura un controllo esatto e affidabile. Altro marchio di punta, recentemente entrato nell'orbita di Samson, è Cera System. Le sue valvole, realizzate in materiali ceramici dalle alte prestazioni, riescono a fornire una soluzione quando le valvole tradizionali arrivano al limite per resistenza all'usura, alla corrosione e alle alte temperature. Cera System è specializzata nelle valvole a sfera e nelle valvole a disco scorrevole, oltre a componenti per tubazioni con rivestimenti in ceramica. Le specifiche applicazioni industriali che possono essere soddisfatte includono la gassificazione del carbone e il settore fotovoltaico. **Leusch** è invece un produttore specializzato in valvole di grandi dimensioni, per tubazioni con diametro fino a 3 metri.

Le valvole di dimensioni fino a DN 2500 o NPS 100 sono utilizzate principalmente nelle raffinerie e negli impianti petrochimici. Le sue valvole a farfalla di regolazione e di intercettazione e le valvole a sfera filettata sono equipaggiate con tenute morbide o di metallo, sono adatte sia per temperature estremamente basse sia alte (da -196°C a 1000°C) e possono gestire alte pressioni. L'alta qualità, i rivestimenti in polimeri omogenei, come il PTFE e il PFA, caratterizzano le valvole di controllo, a farfalla e a sfera del marchio **Pfeiffer**. Piccoli sistemi chiavi in mano e servizi di consulenza, project management, installazione e collaudo rappresentano il core business di **Samsomatic**.

Elettrovalvole a sicurezza intrinseca a basso consumo energetico e finecorsa per il monitoraggio degli attuatori in aree pericolose, così come sistemi e strumenti per la sicurezza arricchiscono la gamma. L'ultima e più recente acquisizione del gruppo SAMSON è invece **Ringo Valvulas**, specializzata sia in valvole lineari sia rotative nelle applicazioni con elevati requisiti di affidabilità, come nel settore nucleare o dell'Oil&Gas. A completare il quadro delle società del gruppo sono **Air Torque**, con i suoi attuatori pneumatici rotativi, e **Starline**, che produce valvole a sfera di alta qualità per processi critici.



Valvola di controllo
Samson modello 3241



Valvola di controllo
Pfeiffer modello BR1a



Valvola a sfera Cera System



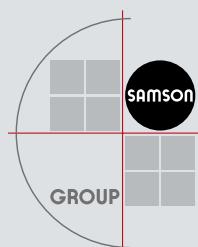
Valvola Maxifluss di Vetec

In squadra con i migliori



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.



Elettrovalvola a pilotaggio forzato



La nuova elettrovalvola VZWF di **Festo** funziona senza pressione differenziale, persino in circuiti chiusi e assicura agli utilizzatori un'elevata produttività e automazione di qualità eccellente.

Festo – leader a livello mondiale nella fornitura di tecnologie per l'automazione – ha recentemente introdotto la elettrovalvola a pilotaggio forzato VZWF, una delle ultime soluzioni di processo presentate dall'azienda ai propri clienti. Si tratta di un prodotto innovativo, che può essere utilizzato con acqua, aria e a contatto con fluidi neutri; in particolare è indicato infatti per fluidi gassosi e liquidi che presentano una viscosità massima di $22 \text{ m}^2/\text{s}$. L'elettrovalvola risulta quindi particolarmente adatta in applicazioni quali sistemi di riempimento (circuito secondario), sistemi di trattamento delle acque, circuiti di riscaldamento, installazioni che prevedono l'utilizzo di gas chimici, industria petrolchimica, sistemi di pompaggio e sistemi di automazione pneumatica. L'elettrovalvola VZWF controlla le pressioni elevate, in presenza di grandi dimensioni nominali con elettrovalvole piccole. Tra le numerose caratteristiche che lo rendono un prodotto senza concorrenti sul mercato, la VZWF è dotata anche della funzione N/C integrata, che è in grado di provocare la chiusura automatica qualora si verificassero delle diminuzioni di pressione. Il prodotto inoltre commuta anche a 0 bar di pressione. Festo sta ampliando la sua già vasta gamma di valvole a sfera e a farfalla pensate per applicazioni con fluidi gassosi e liquidi, in modo da poter offrire ai propri clienti soluzioni ancora più convenienti e di elevata qualità.

Valvole a spillo e sfera

La nuova linea di valvole a spillo e a sfera SBB & DBB della serie IBLOK di **Indra** è stata progettata e realizzata al fine di combinare in un unico corpo integrale e compatto valvole di piping e di strumentazione.

Tutte le valvole della serie IBLOK, oltre a contribuire ad aumentare l'efficienza nelle diverse installazioni di processo, offrono numerosi ragguardevoli vantaggi che le rendono assolutamente più efficienti e dunque preferibili rispetto alle tradizionali installazioni "Christmas Trees". Alcuni dei principali vantaggi derivanti dall'utilizzo delle valvole della serie IBLOK possono essere individuati nella riduzione drastica dei costi e dei tempi di installazione e manutenzione, dei pesi, dei sistemi di sostegno e/o ancoraggio, dei punti di perdita e dei problemi in genere, che possono essere conseguenti alla presenza di possibili vibrazioni. Massima cura viene dedicata dall'azienda anche alla scelta dei materiali, che vengono selezionati a seconda dei vari fluidi che devono essere trattati (che possono essere, per esempio, gas, idrocarburi ecc.), anche

con un alto grado di pericolosità: può dipendere dall'area e dalle condizioni di estrazione, oltreché nelle varie fasi di lavorazione, che si determinano le varie criticità. Oltre alle configurazioni e ai materiali standard (Aisi 316, A105 ecc.), le valvole della serie IBLOK possono essere realizzate in modo personalizzato e pensato per ogni esigenza specifica.

Si può prevedere l'impiego di materiali speciali (come Duplex, Superduplex, Monel, Inconel, Incoloy, Hastelloy-C ecc.) e di opzioni e accessori che ne aumentano l'efficienza e/o i requisiti di sicurezza (per esempio, sistemi di blocco, segnalazioni elettriche ecc.).

Le valvole Indra SBB & DBB della serie IBLOK rispettano tutti i requisiti delle differenti normative di riferimento (Ansi/Asme, Api 589, Ped, Nace std) con certificazioni specifiche di prodotto (Atex, Fugitive Emission - TA luft- Fire Safe, Gost-R, per il mercato Russo, CNR per il mercato canadese).





FESTO

www.festo.it

Pronte da installare!!

One Stop Shopping di nuova generazione.

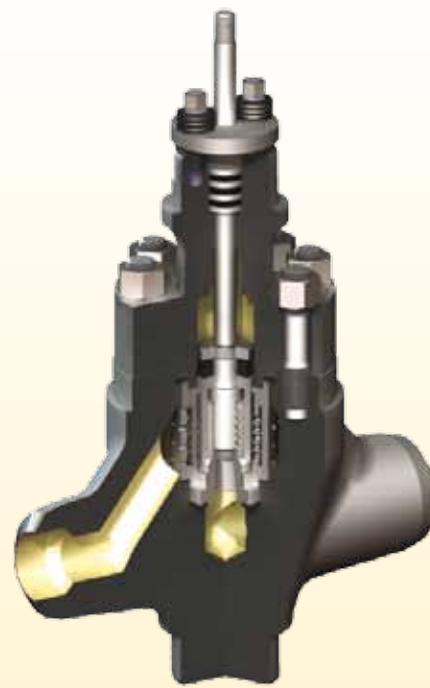
Soluzioni in armadi di comando, preassemblate e personalizzate, garantiscono l'affidabilità del sistema. Installazione rapida, adatte per impiego in ambienti gravosi.



La serie 1-5700



Il modello VeGA 1-6940



Valvola di regolazione
con otturatore tandem 1-70000

Valvole di regolazione per applicazioni estreme

Parcol, azienda leader del settore, che nel 2014 festeggerà i sessant'anni di attività, offre soluzioni e prodotti di qualità, tra cui valvole di regolazione, desurriscaldatori, sistemi di riduzione e ottemperamento vapore e valvole di sicurezza.

Le soluzioni proposte dall'azienda si rivolgono in particolare alle applicazioni severe nei settori delle centrali termoelettriche, dell'Oil&Gas, della dissalazione termica e degli impianti urea. A integrazione del prodotto, i servizi offerti da Parcol richiedono un know-how molto elevato: **ingegneria d'offerta, project management in fase esecutiva, gestione documentale, gestione qualità, assistenza in fase di avviamento e post-vendita**.

VeGA 1-6940 – È la valvola di regolazione più versatile per le applicazioni generali. A globo, disponibili da 1/2" DN a 24" DN di diametro nominale, con trim quick-change e caratterizzazione affidata alle particolari forature delle gabbie, le valvole VeGA sono utilizzate in diversi servizi, da quelli generici a quelli più critici per pressione e temperatura, rumorosità, cavitazione, flashing, su fluidi tossici e corrosivi, emissioni tossiche e per la criogenia.

Serie 1-7000 – Le valvole di regolazione con otturatore in tandem 1-7000 sono state progettate da Parcol per le applicazioni gravose

con alte pressioni differenziali tipiche delle centrali termoelettriche e dell'industria di processo. La robustezza del corpo e la particolarità del trim permettono a questa serie di valvole di raggiungere una perfetta tenuta tra sede e otturatore e ne rendono ideale l'utilizzo con acqua di alimento caldaia, condensato, nei servizi di ricircolo pompe, drenaggio e regolazione dell'acqua di ottemperamento.

Serie 1-5700 – Quest'innovativa serie comprende una gamma completa di stazioni di riduzione e attemperamento vapore (PRDS), che vengono installate nelle centrali termoelettriche e negli impianti di produzione di vapore. La particolare forma sferica del corpo produce una distribuzione uniforme degli sforzi meccanici.

I materiali e i processi tecnologici speciali garantiscono un'eccellente resistenza alle sollecitazioni meccaniche causate dai frequenti cicli termici e ne rendono ottimale l'utilizzo nei servizi di by-pass turbina vapore e nelle stazioni di riduzione e ottemperamento vapore dei processi industriali.

Per il controllo della movimentazione dei fluidi

Dal 1974 **Valcom**® progetta e costruisce strumentazione per la misura e il controllo dei processi e delle variabili per l'industria chimica, petrolchimica & farmaceutica.

La gamma produttiva di Valcom comprende trasmettitori elettronici di pressione, livello, vuoto, Delta P (e annessi sistemi di controllo) certificati ATEX, che coprono campi di misura da 100mbar a 1000bar con uscita 4-20mA, protocollo di comunicazione HART® e con elettronica integrata o remota.

La serie 27 IM – La costruzione completamente inox della custodia la rende adatta a installazioni in atmosfere aggressive, permettendo la misura di livello di campi di misura a partire da 100mbar. La serie è dotata del sistema di doppia tenuta IP68 e del filtro di protezione ai disturbi elettromagnetici. Questi trasmettitori si caratterizzano per la grande capacità di adattamento alle diverse misure di livello di liquidi e percolato in pozzi, impianti di trattamento acque e serbatoi. Sono caratterizzati da uscita standard in corrente (4-20mA) con opzione uscita protocollo SMART-HART® o tensione (0-5V, 0-10V); hanno un'accuratezza di misura dallo 0,15% allo 0,3% nel campo di temperatura -40÷85°C. Insieme all'indicatore con soglie di allarme, rappresentano l'accoppiata vincente per l'indicazione a display della variabile desiderata con in aggiunta 2 o 4 soglie di allarme programmabili, per la segnalazione di allarme di livello minimo e massimo in un serbatoio, o per l'avviamento, arresto e rotazione di pompe a livelli prestabiliti.



Serie 27 IM



Indicatore di processo multifunzione

Elettrovalvola con testa magnetica

Asco Numatics presenta Asco 327, l'elettrovalvola a comando diretto, con testa magnetica e otturatore diretto. Un prodotto innovativo raccomandato in particolar modo per le applicazioni che richiedono una portata elevata a pressioni alte e basse.



L'elettrovalvola Asco 327 è provvista di testa magnetica antideflagrante di tipo NF o WSNF, che ne consente l'uso anche in atmosfere esplosive. Dispone dell'omologazione CE, secondo la Direttiva ATEX 94/9/CE (n. di omologazione Ce: LCIE 00 ATEX 6008 X) e n. di certificato di conformità IECEx: IECEx LCI 07.0015X). Il rispetto dei requisiti essenziali in materia di sicurezza e salute è garantito dalla conformità alle norme internazionali ed europee EN-IEC 600079-0, EN-IEC 60079-1, EN-IEC 61241-0 e EN-IEC 61241-1.

L'utilizzo delle elettrovalvole Asco 327 è raccomandato per le operazioni di pilotaggio che necessitano di una portata elevata in un vasto campo di pressioni e nessuna pressione minima di funzionamento. Gli speciali anelli mobili dell'eletropompa eliminano l'effetto di aderenza e garantiscono una durata ancora più

lunga del prodotto. La Asco 327 è provvista del cosiddetto "otturatore equilibrato" ed è realizzata in acciaio inox AISI316, materiale ideale anche per atmosfere aggressive. Queste elettrovalvole presentano un diametro di passaggio di 5,7 mm, in conformità con le norme IEC 61508 di sicurezza funzionale, omologata dal TÜV e utilizzabile fino al massimo livello d'integrità di sicurezza SIL4. Infine, è disponibile una versione speciale dell'elettrovalvola pensata per basse temperature ambientali e dei fluidi.

Valvole a sfera per applicazioni heavy duty

OMAL riconosciuta a pieno titolo come leader del settore, produce attuatori e valvole a sfera per applicazioni heavy duty. L'azienda si è focalizzata in modo particolare sull'industria di processo, con investimenti in risorse umane e macchinari di elevata tecnologia, finalizzati all'eccellenza nelle prestazioni del prodotto e al rispetto dell'ambiente (ha ottenuto la Certificazione Ambientale ISO 14001).



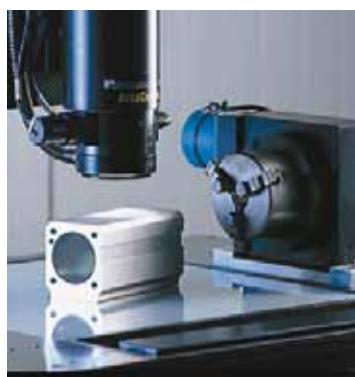
Il nuovo headquarter di Rodengo Saiano (BS)

OMAL punta a essere non solo un fornitore di prodotti, ma un vero e proprio partner per i propri clienti. A tal proposito, il pay-off di OMAL "Empowered Performance" riassume la mission aziendale: le risposte alla clientela devono essere le rapide, il supporto tecnico ancora più accurato e la durata/affidabilità dei prodotti superiore agli standard. Le valvole a sfera di OMAL, anche nelle versioni manuali, sono progettate e realizzate per avere il massimo delle prestazioni in termini di tenuta alle varie pressioni e temperature e durata nel tempo, ovvero a frequenti cicli di apertura e chiusura (heavy duty). Infatti l'azienda, che produce internamente pure gli attuatori pneumatici, valorizza le prestazioni e la durata di una valvola, specie negli impianti dei settori chimici industriali, sempre più spinti nell'automazione del processo. Le valvole sono completamente realizzate all'interno degli stabilimenti OMAL con Sistema Qualità certificato ISO 9001.

Le materie prime sono certificate e registrate per mantenere la completa tracciabilità fino al termine del processo di assemblaggio e collaudo. Le lavorazioni meccaniche vengono eseguite mediante centri di lavoro CNC di precisione e di ultima generazione che garantiscono la qualità e la costanza del processo produttivo. Il risultato ultimo di tale esperienza sono le nuove valvole a sfera delle serie MAGNUM e THOR, destinate all'utilizzo negli impianti chimici. Le valvole a sfera serie MAGNUM (esecuzione a corpo piatto tipo Wafer e Split Wafer) e THOR (esecuzione flangiata tipo SPLIT BODY) sono realizzate in accordo alle norme di riferimento EN 12516 e ASME B16.34 e certificate in conformità alle direttive PED 97/23/CE e ATEX 94/9/EC.

Inoltre, di serie, le valvole adottano tutti gli accorgimenti tecnici specifici e progettati da OMAL, che consentono di superare brillantemente i test più severi richiesti nei settori dell'industria chimica e di processo. Infatti la qualità delle valvole MAGNUM e THOR è dimostrata dai certificati di prodotto ottenuti (TA-LUFT e fugitive emission, "Fire-Safe" ISO 10497 e API 6FA - API 6D-American Petroleum Institute).

Le misure disponibili vanno dal DN15 (1/2") al DN200 (8") con flangiate disponibili sia per EN 1092-1 sia per ASME B16.5. Per i materiali si va dai comuni acciai al carbonio A105, LF2, acciai inossidabili AISI 304, 316, agli acciai speciali conosciuti come Duplex, Superduplex. Tutte le valvole sono di serie a passaggio totale, ma a richiesta sono disponibili anche a passaggio ridotto. Le valvole possono essere con comando manuale a leva o con riduttore per le misure superiori a 4", e con l'attacco ISO 5211 per il fissaggio degli attuatori.



Serie MAGNUM Split wafer inox con attuatore DA



Serie MAGNUM Split wafer inox con attuatore SR



Serie MAGNUM Body con attuatore SR

PREVISTI OLTRE
800 OPERATORI

In concomitanza con:



Tecnologie per il Petrolchimico

mCT Petrolchimico è un evento verticale di una giornata sulle tecnologie per l'industria petrolchimica: strumentazione e controllo, sistemi di automazione, calore ed energia, laboratorio di analisi, trattamento acqua/aria/scarichi industriali, manutenzione degli impianti.

L'ingresso è gratuito per gli operatori preregistrati.
Il programma prevede:

- ✓ due convegni plenari mattutini
- ✓ una parte espositiva
- ✓ al pomeriggio workshop e corsi di formazione
- ✓ buffet e coffee break offerti dagli sponsor
- ✓ in esclusiva gratuitamente tutti i contenuti in PDF

28 novembre 2013

Crowne Plaza Hotel
San Donato Milanese (MI)

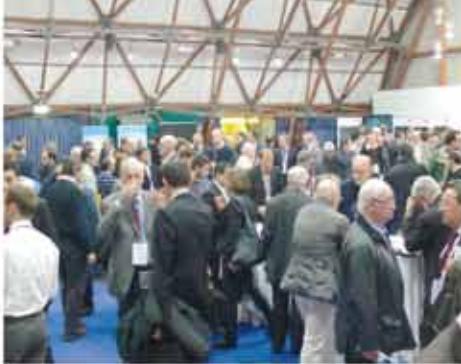
Registrazione gratuita per gli operatori professionali

www.eiomfiere.it/mctpetrolchimico

Sponsored by



Organizzato da



La guarnizione dall'eccellente resistenza

I prodotti Jointex® di **Texpack** sono raccomandati nei casi in cui si desidera ridurre le emissioni fuggitive e per impieghi con sostanze chimicamente aggressive. Sono ideali per l'industria chimica e petrolchimica, cartaria, alimentare e farmaceutica e idonei per ogni tipo di fluido, con l'esclusione di metalli alcalini fusi, acido fluoridrico, fluoro gassoso e composti che possono generarlo. In particolare è perfetto per applicazioni nell'industria chimica e petrolchimica: torri di distillazione, scambiatori di calore, alchilazione, tubazioni, sistemi di tubazioni per acidi pompe e valvole.

Jointex® red - è una giuntura in lastra di qualità superiore, costituita da PTFE caricato con particelle di silice omogeneamente disperse attraverso il composto, messa a punto da Texpack. Diversamente da quanto succede con lastre sfogliate di PTFE, lo speciale processo produttivo del Jointex® red fa in modo che le proprietà meccaniche siano isotropiche nel piano della guarnizione, determinando eccellente resistenza al creep e capacità di tenuta, anche alle temperature più elevate.

Jointex® blue - Questo modello è una giuntura in lastra per guarnizioni piane di qualità, costituita da PTFE caricato con fibre di vetro. Il materiale presenta valide proprietà meccaniche, che permettono di realizzare e conservare nel tempo una tenuta elevata.



Jointex® red



Jointex® micro



Jointex® white



Jointex® blue

Risulta inoltre stabile all'invecchiamento per esposizione alla luce e agenti atmosferici; è facilmente lavorabile per traciatura e tornitura.

I prodotti Jointex® sono raccomandati in tutti quei casi in cui si desidera ridurre le emissioni fuggitive e per impieghi con sostanze chimicamente aggressive.

Ideali per numerose applicazioni in diversi settori, quali l'industria chimica e petrolchimica, cartaria, alimentare e farmaceutica. Industria chimica e petrolchimica, scambiatori di calore, tubazioni, valvole, pompe, industria alimentare e farmaceutica, guarnizioni piane e centrifughe.

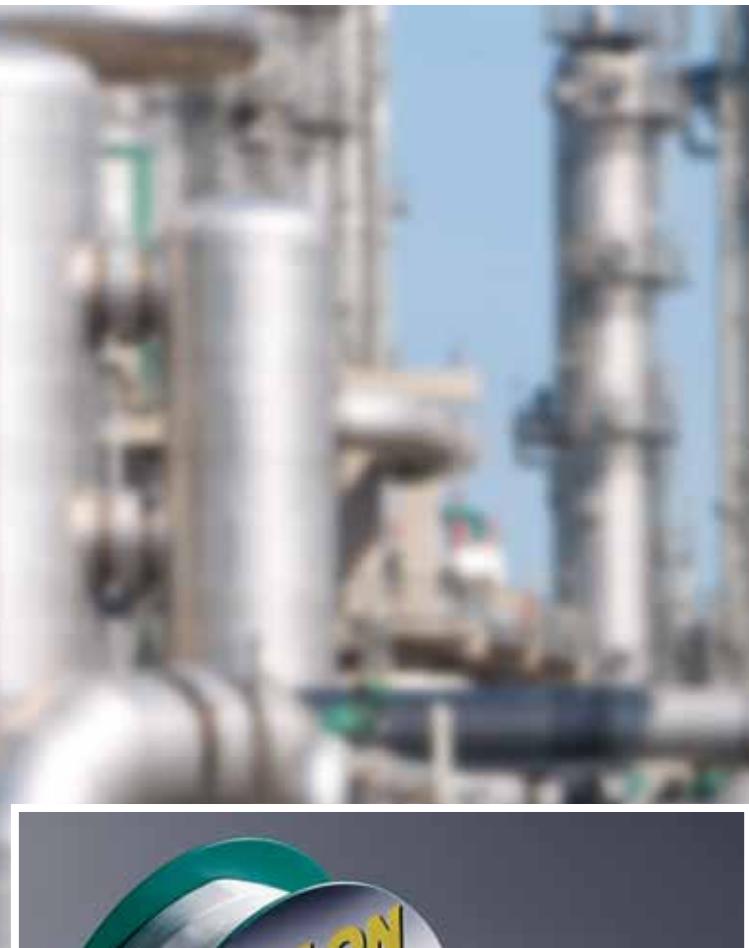
Jointex® white - È la giuntura in lastra per guarnizioni piane di alta qualità, costituita da PTFE modificato rinforzato con cariche termoresistenti. La modifica della struttura molecolare del polimero e uno speciale processo produttivo che determina l'orientamento isotropico dei componenti nel piano della guarnizione sono alla base delle notevoli caratteristiche meccaniche di questo materiale, che si uniscono alle ben note eccellenti proprietà chimiche del PTFE.

Ottima è la capacità di tenuta anche a bassi carichi di serraggio e alta temperatura.

Jointex® micro - È una giuntura in lastra di qualità superiore, costituita da PTFE modificato caricato con microsfere di vetro.

La formulazione innovativa determina un'eccellente compressibilità ed elasticità della guarnizione, che con la loro azione combinata, consentono di realizzare un elevatissimo livello di tenuta anche a bassi carichi di serraggio.

Le proprietà meccaniche della guarnizione sono isotropiche nelle due direzioni del piano e si conservano anche a temperature elevate. Il materiale è stabile all'invecchiamento per esposizione alla luce e agli agenti atmosferici, facilmente lavorabile per traciatura e tornitura. L'utilizzo dei prodotti Jointex® è raccomandato in particolar modo dove si desidera ridurre le emissioni fuggitive e per impieghi con sostanze chimicamente aggressive.



TEXLON: resistenza, tenuta e adattabilità

TEXLON piattina soffice autoadesiva è una guarnizione a nastro in PTFE puro al 100% (microporoso monodirezionale), materiale che conferisce una totale resistenza agli agenti chimici.

Essendo morbida e automodellante è dotata di un'elevatissima resistenza alla trazione e ben si adatta a tutte le superfici, soprattutto a quelle più irregolari, garantendo una tenuta solida, sicura e duratura.

È disponibile in svariate misure per superfici di ogni dimensione ed è dotata di un lato adesivo, per facilitarne il posizionamento in fase di montaggio.

Richiedete il nuovo catalogo generale al nostro Customer Service.

Texpack srl - unipersonale
Via Galileo Galilei, 24 25030 Adro (BS)
Tel. +39 030 7480168 - Fax +39 030 7480201
info@texpack.it - www.texpack.it

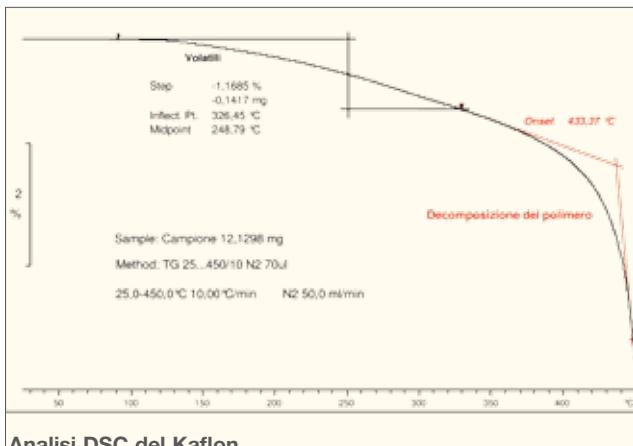
Il perfluoroelastomero intelligente



Fluortecno, azienda leader nel settore delle guarnizioni industriali, ha investito la sua esperienza e professionalità nella realizzazione di un compound di perfluoroelastomero, il **Kaflon 72B**, capace di soddisfare le più svariate esigenze delle industrie chimiche.



La resistenza del PTFE e l'elasticità della gomma



Guarnizioni in Kaflon

La ricerca, di Fluortecno che ha condotto alla scoperta di questa nuova mescola altamente competitiva, di eccellente qualità e dal costo competitivo, ha coinvolto alcune importanti aziende chimiche italiane e l'Università degli Studi di Milano. Definire il Kaflon 72B un PTFE 'gommoso' non è un paradosso: infatti unisce alla resistenza chimica del Teflon la malleabilità ed elasticità della gomma. Grazie alla collaborazione dell'Università degli Studi di Milano, è stato possibile analizzare il comportamento del KAFLON 72B a diverse temperature. In particolare, si sono eseguite sul Kaflon analisi D.S.C. e T.G.A. Dalle prove termogravimetriche T.G.A. (eseguita tra -60°C e 350°C) si è osservata una temperatura di transizione vetrosa $T_g = -13.5^\circ\text{C}$. Sotto la temperatura di transizione vetrosa, i segmenti molecolari che formano il polimero perdono dei gradi di libertà e di conseguenza il Kaflon 72B comincia modificare il suo carattere gommoso e a irrigidirsi.

Risultati molto interessanti si sono ottenuti anche da prove calorimetriche tipo D.S.C. Tale prova è stata eseguita nel range di temperature compreso tra 25 e 450°C, con una velocità di incremento della temperatura di 10,00°C/min. L'analisi ha mostrato tra i 248 e i 326°C una trascurabile perdita in peso pari a circa 1.2% W, attribuibile a sostanze (come plastificanti, additivi e solventi, necessari per la realizzazione della mescola o per la sua lavorazione) comunque non in grado di compromettere le caratteristiche chimico-mecaniche del Kaflon. Sempre dalla stessa D.S.C. è possibile capire che la decomposizione del polimero avviene solo a temperature superiori a 433°C.

Chimicamente il Kaflon è inerte nei confronti di una vastissima schiera di sostanze chimiche, la cosa è stata dimostrata anche dai test di compatibilità chimica svolti in condizioni critiche presso l'Università degli Studi di Milano. Tra i più significativi dati emersi dai test, è risultata ottima la compatibilità chimica del Kaflon con le seguenti sostanze: HNO_3 70%, 85°C HCl fumante a 60°C, HF, Diclorometano, Acetone, Toluene, Trifluoro etanolo, DMF, THF e Cloroformio. Il Kaflon è inerte nei confronti di una vastissima schiera di sostanze chimiche, il che rende addirittura difficoltoso trovare un solvente in grado di scioglierlo per poter svolgere alcuni tipi di analisi, esempio la NMR. Il Kaflon 72B riassume in se le doti migliori della gomma e del P.T.F.E questo può essere facilmente intuibile osservando la tabella 1.

Il Kaflon possiede la certificazione F.D.A. e 3A indispensabile per l'utilizzo del prodotto nel settore alimentare e farmaceutico; trova applicazione per O-ring, tenute per valvole, tenute meccaniche, reattori, sonde pH, guarnizioni per strumentistica di laboratorio e, grazie alla sua buona elasticità, come membrana per pompe.



Brembate
FLUORINE
 Magazzino dal pronto e Servizio Tecnico
035 4874077

www.guastallo.com

Cividate al Piano
 Stabilimenti di produzione
0363 945187

PRODOTTI RIVESTITI PTFE/PFA



Valvole non ritorno GPC con molla Hastelloy
 Valvole non ritorno GPC con molla Hastelloy



Valvole rivestite PTFE/PFA
 per prelievo campioni vuoto - azoto
 a magazzino



Valvole non ritorno GPC con molla Hastelloy

GOMME e O-RINGS



Un vasto assortimento di O-Rings,
LASSTRE in gomma, **TONDINI** in
 rotolo e tenute oleopneumatiche.
Primi in Italia per magazzino di OR
 incapsulati Fep con anima in
 silicone o Viton®-du Pont.
 Magazzino profili quadrati,
 rettangolari e speciali.

PLASTICI INDUSTRIALI

Per soddisfare le vostre esigenze primarie
 abbiamo un magazzino di semilavorati di
 materie plastiche in tondi, tubi, lastre.
 PVC, PP, NILON PA6, PEEK, PVDF, PTFE,
 che lavoriamo a disegno.



Magazzino semilavorati tondi, tubi, lastre.

BADERNE & GUARNIZIONI pronte



Pronte a
 magazzino
 Baderne per
 premistoppa e
 anelli preformati,
 per pompe,
 valvole, ecc.
 Guarnizioni
 per flange
 UN-ANSI per
 •acque acidi
 •solventi vapore
 •olio alimentari

GUAFLON EXO il primo PTFE ATEX CONFORM, guarnizioni per flange
 e SCAMBIATORI.

Guarnizioni in gomme espanso autoadesivo su flangia.
 Badene e prodotti in gomme espanso autoadesivo su flangia.
 applicativo SEAFLON PTFE espanso autoadesivo su flangia.

LAVORAZIONE MATERIE PLASTICHE

Stampaggio e lavorazione meccanica, mediante **TOURNITURA E FRESATURA**
 a controllo numerico di particolari a disegno e a campione sino al Ø 1200.

Progettazione e consulenza per applicazioni
 speciali dei nostri materiali per i settori:
 meccanici, tessili, alimentari, elettronici,
 chimici e semiconduttori.



Centri di lavoro



Turnitura PTFE

Materiali impiegati:
 •PTFE •NILON PA6 •DELRIN® •PVC •POLITENE •PEEK
 •PVDF •VESPEL •ERTALYTE •PTFE •PP

STAMPAGGIO GOMME

Il nostro reparto **stampaggio** ed
estruzione ci permette la
 produzione di particolari a
 disegno sino a Ø 1200 a
 compressione con mescole
 qualitativamente superiori
 prodotte in ambiente certificato
 ISO 9002. (www.kafion.com)



Estrusione silicone



Reparto prese
 e magazzino mescole



Particolare, Magazzino stampi di
 nostra costruzione o del cliente



Reparto saldatura a prodotti ACCIAIO
 + PTFE (tubi, raccordi, ecc.)



Soffietto PTFE, Flangia/CLAMP
 Scambiatori "GUARDIAN" HP PTFE + SIC



Liucci in
 PTFE/VISION
 trasparente



Reparto stampaggio



GUAFLON EXO il primo PTFE ATEX CONFORM, guarnizioni per flange
 e SCAMBIATORI.



Guarnizioni per flange
 UN-ANSI per
 •acque acidi
 •solventi vapore
 •olio alimentari

LA PRODUZIONE
IL SERVIZIO

Soluzioni ad elevato contenuto tecnologico

Le tenute **Fluiten** offrono sicurezza in termini di progettazione, scelta dei materiali, verifica dei cicli produttivi e di qualità. Tutti i prodotti sono realizzati nel rispetto delle norme DIN o API; sono certificati RINA, FDA, ATEX e PED e impiegati con successo da numerose e prestigiose realtà industriali.



Lo stabilimento di Pero



Il centro di Ricerca & Sviluppo

Fluiten è l'azienda leader italiana che dal 1962 progetta e realizza tenute meccaniche per l'industria, quelle apparecchiature che servono a isolare due ambienti tra i quali vi sia un albero dotato di moto circolare. La società è il punto di riferimento nel mercato italiano e si sta affermando anche in Europa, con oltre 100 collaboratori e sedi commerciali e centri di servizio in Francia, Belgio, Olanda, Germania e Spagna. Le tenute meccaniche Fluiten trovano il loro principale utilizzo nelle industrie chimiche, del petrolio e dell'energia, come anche nel settore farmaceutico, alimentare e navale. Grazie ai cospicui investimenti in ricerca e sviluppo, è una delle poche aziende al mondo a padroneggiare la tecnologia delle tenute a gas, derivata da applicazioni spaziali e quella delle tenute per compressori centrifughi, in alternativa alla tecnologia con liquidi.

Questa tecnologia, che Fluiten ha chiamato Fluilift, prevede che durante la rotazione le superfici di tenuta si distacchino di pochi micron o frazioni di micron con una conseguente riduzione quasi a zero dell'attrito e un notevole risparmio di energia.

Il flussaggio (ossia la circolazione del fluido/gas) avviene con azoto o altro gas inerte in pressione a garanzia del contenimento totale di eventuali perdite, senza inquinare né l'ambiente né il fluido di processo. Rispetto alle tenute flussate a liquido, le tenute a gas richiedono un sistema di pressurizzazione più semplice e di costo inferiore, provocano un minor surriscaldamento, hanno un ridotto assorbimento di coppia, un'alta compatibilità tra fluido di flussaggio e liquido di processo e permettono un risparmio nei costi di flussaggio.

Le aziende che scelgono le tenute Fluiten possono contare anche sul prezioso contributo fornito da un ufficio tecnico specializzato nella progettazione e realizzazione di soluzioni dedicate in funzione di specifici tipi di macchine e particolari condizioni operative e da un laboratorio metrologico dotato di strumenti di moderna concezione che conferiscono elevati standard qualitativi ai prodotti e con i quali si effettuano analisi atte a simulare e comprendere il comportamento dei componenti delle tenute meccaniche. Le tenute a gas GT1911/GT1910 di Fluiten costituiscono una soluzione a elevato contenuto tecnologico e di nuova generazione sviluppata per salvaguardare l'ambiente ed evitare ogni possibile contaminazione del fluido di processo. Gli anelli di tenuta dimensionati con l'ausilio FEM e dotati di cave idrodinamiche realizzate con tecnologia laser Fluilift consentono la pressurizzazione con gas inerte che diviene il fluido barriera tra il processo e l'atmosfera. Anche a basse velocità di rotazione le cave sugli anelli di tenuta consentono il galleggiamento degli stessi, eliminando l'attrito e il calore generato e minimizzando i valori di assorbimento. Il modello GT 1910 A è inoltre dotato di cuscinetto a sfera o a rulli per diminuire il run-out in zona tenuta. Il modello CB4F è invece una tenuta doppia lubrificata a cartuccia con anelli studiati per il funzionamento a gas. Gli anelli progettati con l'ausilio degli elementi finiti garantiscono un'elevata affidabilità ad alte e basse velocità di rotazione dell'albero con minor assorbimento di coppia. Le cave idrodinamiche realizzate con tecnologia laser Fluilift permettono il micro galleggiamento degli anelli e un'ottima tenuta senza inquinare il prodotto ed evitando emissioni.



La tenuta a cartuccia CB4F
doppia lubrificata a gas

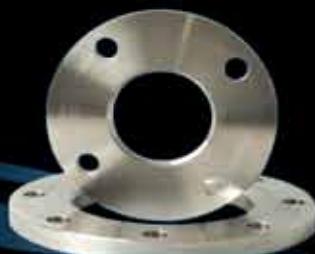


Esempio di cave
idrodinamiche Fluilift



*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.ginox.com
e-mail: info@ginox.com



FLANGE



PIEDINI DI APPOGGIO

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.



PARTICOLARI A DISEGNO



REGGITUBO CIRCOLARI
ED ESAGONALI



DIN



GAROLLA

Ambiente

Energia

R[→]esponsabilità sociale delle imprese

E[→]co- progettazione

In associazione con



Reed Expositions

Informazioni visitatori & stampa: Saloni Internazionali Francesi
Tel.: 02 43 43 531 - Fax: 02 46 99 745
e-mail: info@salonfrancesi.it

Informazioni espositori: Cinzia Mondini
Tel.: 02 43 51 70 89 - Fax: 02 34 53 87 95
e-mail: cinzia.mondini@reedexpo.it

www.pollutec.com



POLLUTEC HORIZONS

Salone delle eco-tecnologie,
dell'energia e dello Sviluppo sostenibile

3 > 6 DICEMBRE 2013
Paris Nord Villepinte FRANCIA

**EMERSON PROCESS MANAGEMENT
KELLER / ITALVACUUM / PEPPERL+FUCHS
BAUMER / DONADON SDD / ENDRESS+HAUSER
MAGNETROL INTERNATIONAL**



**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 particolare 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



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

Nuova generazione di analizzatori di vibrazione

Lo strumento CSI 2140 Machinery Health Analyzer proposto da Emerson Process Management è una soluzione completa che assicura la valutazione e il mantenimento dello stato di salute delle apparecchiature meccaniche.



Emerson Process Management ha recentemente presentato l'analizzatore CSI 2140 Machinery Health Analyzer, prodotto che rappresenta la nuova generazione di strumenti portatili per l'analisi delle vibrazioni delle apparecchiature critiche, in grado di rilevare tutti gli eventuali problemi prima ancora che si possano ripercuotere in fermate non pianificate. Il nuovo analizzatore è stato studiato dall'azienda allo scopo di incrementare le già eccellenti funzionalità dello strumento Emerson CSI 2130 e permette di raccogliere simultaneamente dati da ben quattro differenti canali e di ritrasmetterli attraverso comunicazione wireless e Bluetooth.

Dotato di touchscreen a colori, l'analizzatore CSI2140 è lo strumento più potente attualmente presente sul mercato di riferimento per quanto concerne l'acquisizione dei dati provenienti dalle ronde di analisi, permettendo quindi agli addetti di ridurre drasticamente le tempistiche di acquisizione e di concentrarsi su attività che presentano un maggiore valore aggiunto.

La forma ergonomica del nuovo analizzatore e il suo peso estremamente ridotto consentono un utilizzo ancora più facile da parte degli utenti. La raccolta dati è più rapida del 50% rispetto a quella degli altri strumenti, riducendo il tempo da trascorrere in luoghi pericolosi e permettendo ai tecnici di completare i rilievi nel modo più rapido ed efficace. Lo schermo dello strumento è di facile lettura, sia con sole dirette sia in aree buie, grazie alle funzioni di auto-adattamento che si basano sul rilevamento della luce ambientale. Dal momento che oltre il 50% dei problemi meccanici sembrano essere causati dall'usura di cuscinetti, il monitoraggio dello stato di salute di questi costituisce senza dubbio un componente chiave nei programmi di affidabilità. Con lo strumento che acquisisce dati da quattro diversi canali, gli utilizzatori potranno ottenere letture in senso assiale, verticale e orizzontale contemporaneamente.

Grazie anche alla tecnologia PeakVue™ di Emerson Process Management, i tecnici responsabili dell'affidabilità possono rilevare le prestazioni dei cuscinetti compromessi con largo anticipo rispetto a quanto consentito dalle altre tecnologie. Inoltre, la diagnostica avanzata, di cui l'analizzatore CSI 2140 è dotato, permette agli utenti di effettuare direttamente l'analisi delle cause dei problemi meccanici. La maggior parte degli strumenti di rilevamento delle vibrazioni richiede un cablaggio al database di impianto per scaricare i dati e realizzare le analisi.

Il CSI 2140 può inviare i dati anche tramite wireless, direttamente dal campo all'ufficio. I tecnici possono successivamente continuare la ronda di analisi, oppure iniziare un'altra, senza per questo dover tornare in ufficio. I dati sono ulteriormente messi a disposizione di altre funzioni aziendali, specialisti nel quartier generale oppure in altri stabilimenti. Le ulteriori innovative funzionalità dello strumento CSI 2140 permettono agli utenti di effettuare analisi mono, bi o quadricanale, analisi cross-channel, analisi di transitori e analisi strutturali (ODS), monitoraggio di motori elettrici AC e bilanciamento dinamico su quattro piani. Grazie a queste caratteristiche che lo rendono uno strumento unico nel settore, l'analizzatore CSI 2140 rappresenta dunque uno strumento completo e facile da utilizzare per un'analisi precisa dello stato di salute delle macchine rotanti.

Con le pompe fuori servizio la produzione si ferma.
Capire quali pompe sono in pericolo è una necessità,
il monitoraggio in tempo reale è la soluzione.
Ma come posso permettermi questa innovazione?

E'

IMPOSSIBILE!



Con un'implementazione a basso costo ed una facile integrazione, Emerson Pump Health Monitoring garantisce un risparmio immediato ed a lungo termine. La tecnologia predittiva in tempo reale permette di stabilire che cosa deve essere monitorato e quando, in modo da poter ottimizzare le tempistiche di lavoro, risparmiare risorse e manodopera. Il monitoraggio automatico dell'asset evita i rischi operativi ed aumenta la sicurezza e la conformità ambientale. Il risultato è una maggiore affidabilità dell'impianto. Inoltre l'utilizzo della tecnologia Smart Wireless è facile ed immediata. Per capire come incrementare il potenziale dell'impianto è possibile visitare il sito: www.EmersonProcess.com/PumpHealth. T: +39 0362 2285.1



©2013. Micro Motion, Inc. Tutti i diritti riservati. I logo Emerson e Micro Motion sono marchi di proprietà di Emerson Electric Co. e di Micro Motion, Inc.

EMERSON. CONSIDER IT SOLVED.™

Miniaturizzazione nella tecnologia della misurazione della pressione

Keller, leader mondiale nella produzione di misuratori di pressione, progetta e produce trasmittitori, trasduttori, pressostati, manometri e indicatori digitali e calibratori di pressione.

La sua linea di trasmittori OEM è dotata dell'innovativa tecnologia Chip-in-Oil (CiO), sviluppata da Keller, che assicura estrema compattezza e resistenza alle interferenze elettriche e alle vibrazioni.



I trasmittitori OEM si possono descrivere come sistemi "embedded", ovvero incorporati, in due modi differenti. Il sensore e le componenti elettroniche a valle sono incorporati nella medesima struttura di alloggiamento; inoltre le capsule stesse del trasmittitore sono perfettamente adatte a essere incorporate in sistemi di applicazione specifiche. A seconda delle esigenze, il segnale in uscita è standardizzato e la temperatura è compensata (raziometricamente o digitalmente).

La possibilità di disporre di un sensore miniaturizzato è ora realtà grazie alla tecnologia Chip-in-Oil (CiO) sviluppata da Keller. I vantaggi offerti da questa tipologia di dispositivo sono notevoli: la compattezza, l'elevata resistenza ai campi di interferenze elettriche e infine l'elevata resistenza alle vibrazioni grazie alla massa ridotta e ai corti percorsi di conduzione. Un circuito integrato per applicazioni specifiche (ASIC) viene montato direttamente accanto al sensore della pressione – nella stessa struttura di alloggiamento – per fornire agli utenti una vasta gamma di funzioni utili.

Ciò però non rende affatto più grande la capsula per la misurazione della pressione: le sue dimensioni esterne restano le medesime. Unitamente alla struttura di alloggiamento in acciaio ad alta resistenza, le piastre passanti in vetro fungono da conduttori passanti, formando così una gabbia di Faraday.

Questo rende la tecnologia CiO estremamente resiliente rispetto ai campi elettrici. Persino le intensità di campo di 250 V/m, con frequenze fino a 4 GHz non sono in grado di influenzare il segnale di misurazione. Il circuito integrato per applicazioni specifiche (ASIC) è pensato come un microcontrollore con le unità periferiche corrispondenti, in modo tale da poter registrare i segnali dei sensori con elevata risoluzione e dinamicità (tasso di campionamento: 2 kHz). In aggiunta alla pressione del processo in quanto tale viene rilevata anche la temperatura del sensore di pressione per utilizzarla nella compensazione matematica della temperatura durante l'elaborazione del segnale. I trasmittitori OEM forniscono due segnali di uscita: un'uscita analogica di tensione raziometrica e un'interfaccia digitale del circuito inter-integrato (I2C).

La combinazione unica tra dimensioni minime, prestazioni eccezionali e compatibilità con vari elementi rende questo strumento unico nel suo genere e funzionale in diversi campi di applicazione.

I trasmittitori OEM rappresentano un nuovo capitolo nella storia della tecnologia della misurazione di pressione. Il concetto di Chip-in-Oil sposta l'elaborazione del segnale direttamente all'interno della struttura – in acciaio inossidabile – per l'alloggiamento della capsula di protezione a riempimento di olio che misura la pressione.

La linearizzazione, la compensazione della temperatura e la parametrizzazione vengono gestite da qui. Per l'integrazione nei sistemi di livello superiore o negli strumenti alimentati a batteria sono disponibili versioni con uscita di tensione raziometrica o con interfaccia seriale-digitale I2C. A seconda delle applicazioni specifiche, Keller è in grado di fornire differenti progetti costruttivi.



Serie 4 LC - il più piccolo sensore con un diametro di 11 mm



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



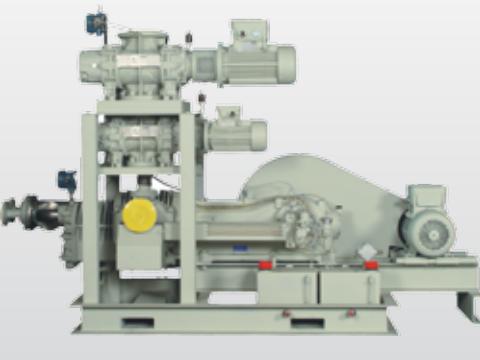
Vuoto incontaminato



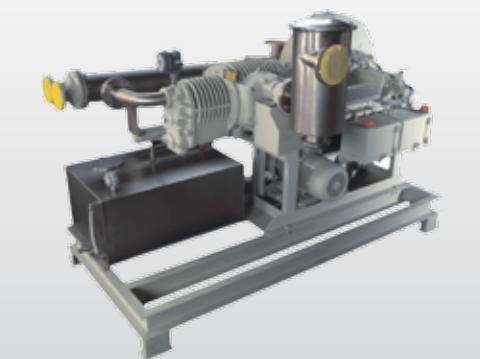
Saurus939 doppio stadio



Saurus939 con 1 root



Saurus939 con 2 root



Saurus939 Skid

Grazie al suo design semplice e tradizionale, abbinato a soluzioni tecniche innovative, quali il nuovo sistema LubriZero® - un kit di materiali in PTFE con cariche speciali che, oltre a essere resistenti alla corrosione, non necessitano praticamente di lubrificazione, permettendo anche l'uso di oli sintetici FDA approved a completa tutela del processo - la rinnovata pompa da vuoto a pistone SAURUS939 di Italvacuum conferma le sue prestazioni in tutti i processi chimici e farmaceutici.

In presenza dei solventi più comuni (Alcol Metilico, Alcol Etilico, Cloroformio, Acetone, Acetato di Etilo, Benzolo, Toluolo) e anche di quelli più aggressivi (Acido Cloridrico, Acido Acetico, Clorobenzene, Dimetilformammide, Dicloroetano, Cicloesano, Acronitrile, ecc.), SAURUS939 garantisce:

- assoluta sicurezza per il processo e gli operatori.
- separazione tra parte di processo e parte meccanica
- elevata resistenza alla corrosione
- elevata sopportabilità alle polveri, ai solventi condensati e ai prodotti secondari della distillazione
- possibilità di utilizzo senza limiti per diversi gradi di vuoto
- bassa velocità di funzionamento (250 rpm)
- bassa temperatura di lavoro
- possibilità di installazione in ambienti pericolosi
- lunga vita e assoluta affidabilità ad elevate prestazioni
- costi operativi molto contenuti:
- consumi d'olio insignificanti
- motori a basso consumo d'energia
- manutenzione semplice ed economica.

La gamma SAURUS939 include modelli mono stadio e modelli a doppio stadio.

I modelli a doppio stadio sono anche disponibili:

- con uno o due compressori volumetrici root per incrementare la capacità di aspirazione della pompa e ottenere un vuoto molto spinto;
- in esecuzione skid completi con tutti gli accessori della pompa (post-condensatore atmosferico per il recupero dei solventi in uscita dalla pompa; serbatoio di raccolta dei condensati in uscita dal post-condensatore; filtro montato sull'aspirazione della pompa; pannello di controllo della pompa in versione ATEX; basamento di supporto per la pompa ed i suoi accessori; condensatore sotto vuoto per garantire il recupero dei solventi di condensazione e le appropriate condizioni di aspirazione della pompa).

La portata nominale va da 80 a 3.800 m³/hr, i livelli di vuoto da 7 a 0,03 mbar. Cilindri, pistoni, fasce elastiche, testata sono fatti in speciale ghisa anti-acido. Le valvole di scarico sono realizzate in bronzo anti-acido, acciaio inox o hastelloy. Gli altri componenti sono fatti in normale ghisa o acciaio speciale. Le pompe sono completamente sigillate. La pompa da vuoto SAURUS939 è conforme alle norme ATEX. Nel suo modello standard, CE ex II 2 G T4, è adatta per un'area classificata come Zona 1 Gas e Classe Temperatura T4 (135°C). Nei modelli speciali la pompa da vuoto è adatta per zona '0' internal-gas, zona '1' external-gas con tre differenti classi di temperatura T4 (135°C) / T 150° C / T3 (200°C), a seconda delle condizioni operative.

Partner ideale per la realizzazione delle interfacce di processo

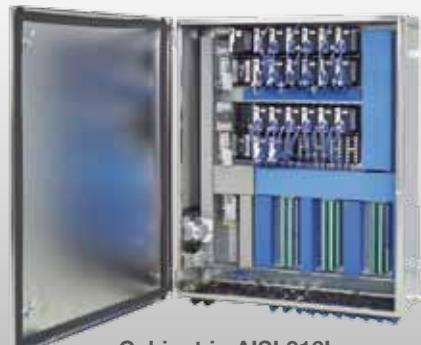
La complessità della protezione contro le esplosioni negli impianti di produzione nell'ambito della industria di processo richiede una profonda conoscenza della materia e una comprovata esperienza sul campo. Pepperl+Fuchs offre queste peculiarità assieme a prodotti di elevata qualità e tecnologia e massima affidabilità, unite a uno stretto rapporto con il cliente che è supportato, in ogni singolo progetto, dalla valutazione iniziale fino alla consegna della soluzione finale.



Nell'ambito di aree pericolose, Pepperl+Fuchs è in grado di proporre tutti i metodi di inibizione dell'esplosione riducendo la soglia di pericolosità e consigliando al cliente la soluzione ideale per le sue necessità. Le numerose proposte comprendono: sicurezza intrinseca (Ex i), sicurezza aumentata (Ex e), esecuzioni antideflagranti (Ex d), sistemi pressurizzati (Ex p), sistemi a encapsulamento (Ex m), sistemi di segregazione con sabbia (Ex q) e i modi di protezione semplificata (Ex n). Inoltre, spesso, i gestori degli impianti di processo devono attenersi a ulteriori specifici standard di protezione e best practices: in questo caso la capacità dei tecnici di Pepperl+Fuchs di integrare le due necessità spesso diventa elemento preferenziale nella scelta del partner.



Cabinet demo con le varie proposte Pepperl+Fuchs



Cabinet in AISI 316L

Grazie alla propria rete internazionale di specialisti e a più di sessant'anni di esperienza nella realizzazione di moduli per la gestione di segnali da e per aree con pericolo di esplosione, Pepperl+Fuchs è la società leader a livello internazionale quando si tratta di aree classificate Ex. Lo stretto contatto con gli operatori degli impianti ha portato infatti a ricercare soluzioni innovative per rispondere alle esigenze dei gestori e quindi a sviluppare nuovi prodotti e nuove tecnologie. Un recente esempio è stata l'invenzione del DART (Dynamic Arc Recognition and Termination), che costituisce il prossimo sviluppo della sicurezza intrinseca.

La linea Fieldconnex® è stata arricchita di numerosi prodotti DART Fieldbus e da moduli di diagnostica avanzata, ma anche i sistemi di I/O remoto in esecuzione Ex e non Ex, e i moduli a sicurezza intrinseca sono costantemente rinnovati per incontrare al meglio le nuove esigenze di mercato. Inoltre gli specialisti di Pepperl+Fuchs organizzano corsi sui principi di protezione contro le esplosioni e sulle direttive che regolano la materia, con lo scopo di orientare gli utilizzatori e i tecnici consulenti attraverso le numerose norme. I Solution Engineering Center (SEC) dell'azienda, distribuiti in tutto il mondo, di cui uno presente in Italia presso l'unità produttiva di Burago di Molgora (MB), offrono consulenza e supporto di ingegneria sin dalla fase iniziale del progetto in stretta collaborazione con l'utilizzatore.

Presso il SEC si analizzano le necessità del cliente, elaborando una proposta di progetto che, se approvata, si trasforma in progetto esecutivo, che può prevedere l'utilizzo di sistemi basati su barriere a sicurezza intrinseca, trasmissione di segnali mediante sistemi di I/O remoti oppure gestire architetture completamente digitali di bus di campo. La realizzazione pratica passa attraverso l'assemblaggio di cabinet, cassette di giunzione utilizzando i prodotti dell'ampia gamma di Pepperl+Fuchs, con l'integrazione di componenti forniti dal cliente o da parti terze se richiesto. In Italia tutto ciò è realizzato presso l'unità produttiva di Burago, dove tecnici ingegneri, installatori e certificatori garantiscono una completa sinergia di tutte le fasi realizzative del progetto con possibilità di ispezioni in loco da parte del cliente. Anche la parte di certificazione a corredo della fornitura è seguita in ogni dettaglio dai tecnici dell'azienda, in modo che tutta la fornitura possa essere spedita sull'impianto assicurando al cliente che è pronta per il commissioning.

Il massimo dell'efficienza in solo due formati

Baumer ha ampliato la serie NextGen, introducendo dopo la O500 il nuovo O300. O300 è adatto soprattutto per impianti dagli spazi ristretti, mentre l'O500 si distingue nelle applicazioni che richiedono un campo di lavoro maggiore.



Le prestazioni offerte dal nuovo O300 non hanno pari sul mercato: il sensore offre i massimi campi di lavoro per le sue dimensioni e un'elevata affidabilità, grazie alla sua ampia riserva di segnale. L'immunità alla luce ambientale permette il perfetto funzionamento di O300 anche in condizioni luminose difficilissime. L'Opto-ASIC di Baumer di ultima generazione lo rende indipendente dal colore nel rilevamento degli oggetti.

Come per l'O500, lo spot già allineato su supporti specifici e la boccola metallica di montaggio è in grado di ridurre al minimo i tempi d'installazione. Anche il concetto di teach-in senza contatto contribuisce all'affidabilità del prodotto nel tempo: grazie all'innovativo qTeach la serie O300 è immune ai problemi di usura e di tenuta a cui sono soggetti i più comuni sistemi meccanici costituiti da elementi mobili. Per poter programmare il sensore è sufficiente sfiorare la superficie di teach-in con un utensile ferromagnetico, come per esempio un cacciavite. Una luce LED blu ha la funzione di fornire un feedback ottico visibile da tutti i lati grazie al posizionamento in vista sulla testa del sensore. Anche la nuova famiglia O300 è disponibile in tre tecnologie: soppressione di sfondo, immune da colori e con campi di lavoro fino a 300 mm; retro-riflessione che funziona anche con superfici a specchio e si distingue per la prolungata affidabilità anche in presenza di sporco; la SmartReflect, tecnologia sviluppata da

Baumer, grazie a cui non ha bisogno di un riflettore dedicato nonostante sia affidabile come un sensore a sbarramento, che la rende la soluzione universale anche in presenza di vibrazioni. Per esempio, può essere utilizzato su nastri trasportatori, impiegando il tappeto stesso come riferimento. Infine, un altro plus della serie O300 è rappresentato dalla capacità di rilevare oggetti attraverso fori di piccole dimensioni, come un sensore coassiale, già nella versione base.

Dischi di rottura interamente prodotti con tecnologia laser

Donadon SSD propone un nuovo processo per la produzione dei dischi di rottura. La serie di dischi di rottura NS Nanoscored comprende sia dischi a tensione (convessi), come i dischi Donadon SCD/NS, sia dischi a compressione (reverse) come i dischi Donadon SCR/NS (a spicchi) o i dischi Donadon Y90/NS (ad apertura sulla circonferenza).

I dischi di rottura della serie NS Nanoscored sono completamente metallici e adatti a tutte le applicazioni. Principali vantaggi:

- accuratezza e affidabilità;
- resistenza alla frammentazione anche per pressione di scoppio elevata;
- pressione di rottura inferiore a 0,5 bar g (7 psi g) anche per DN 25;
- disponibile in diametri da DN 10 a DN 600;
- flessibilità di materiali: acciaio inossidabile, Nickel, Inconel, Monel, Hastelloy, Titanio, Tantalo;
- flessibilità di disegno:
 - a. A compressione (reverse buckling) con 6 o più incisioni radiali (modello SCR/NS)
 - b. A compressione (reverse buckling) con incisione perimetrale (modello Y90/NS)
 - c. A tensione (forward acting) con 6 o più incisioni (modello SCD/NS);
- per portadischi standard o sanitari (Tri-clamp);
- tolleranza +/- 5% su tutta la gamma.

La nuova tecnologia di produzione permette di fabbricare dischi di rottura incisi anche con materiali di spessore molto basso (qualsiasi spessore disponibile industrialmente) mantenendo alta affidabilità e bassa tolleranza. È quindi possibile estendere il campo di pressioni di rottura disponibili a pressioni più basse di quelle tradizionali.



Misura della portata per il trattamento delle acque reflue

Il nuovo Promag 400 di **Endress+Hauser** unisce un design ottimizzato per l'uso nel mercato delle acque con l'esperienza e l'innovazione. La conformità con le linee guida per la misura fiscale (OIML R49 e MID MI-001) e per l'utilizzo con acque per uso alimentare lo rende uno strumento ancora più completo.

All'interno del nuovo Promag 400 è facile caricare e scaricare i parametri per backup dati e mettere in servizio velocemente più punti di misura identici. La memorizzazione automatica dei dati (HistoROM) con analisi delle tendenze assicura un veloce ripristino dei dati del dispositivo durante la manutenzione, senza alcuna ritaratura.

Le nuove funzioni auto-diagnostiche garantiscono livelli di sicurezza più elevati e la tracciabilità dei risultati di misura si basa su concetti di verifica tracciabili. Altre caratteristiche importanti del prodotto sono il rilevamento dei guasti permanenti e una chiara categorizzazione delle attività specifiche di manutenzione.

Le uscite analogiche con protocollo HART®, PROFIBUS DP, EtherNet/IP consentono, grazie alla totale compatibilità, la perfetta integrazione di Promag 400 in sistemi di controllo di processo esistenti. Inoltre, la gestione del ciclo di vita avviene attraverso il nostro portale W@M studiato per la progettazione, la manutenzione e l'assistenza tecnica. Promag 400 è resistente e garantisce misure affidabili anche in condizioni estreme; misura sia sommerso sia interrato, anche in condizioni climatiche molto variabili, senza ulteriori protezioni. È dotato infine di sensore robusto completamente saldato, classe di protezione IP 68, e di scatola di giunzione resistente alla corrosione, con guarnizione multipla.



Trasmettitore radar a onda guidata

Magnetrol International fornisce strumenti per il controllo di livello nelle più svariate applicazioni industriali: dispositivi intelligenti, affidabili e facili da utilizzare, progettati per migliorare la sicurezza e l'efficienza in campo industriale.

Magnetrol International ha recentemente presentato il nuovo trasmettitore radar a onda guidata ECLIPSE 706, uno strumento completamente innovativo in grado di garantire performance elevate ed estrema sicurezza.

Con un'affidabilità senza precedenti se confrontato agli altri prodotti presenti sul mercato, il modello ECLIPSE 706 di Magnetrol International rappresenta una soluzione all'avanguardia nel campo del controllo di livello.

Fornisce infatti eccezionali prestazioni ed eccellenti caratteristiche di precisione e sicurezza in pressoché qualsiasi processo industriale. Un segnale più chiaro, che facilita ulteriormente l'utente nell'uso del prodotto, una linea completa di sonde con protezione troppo pieno e una diagnostica avanzata consentono all'utente di ottenere in qualunque applicazione industriale una misura di livello del liquido o dell'interfaccia non solo sicura, ma anche efficace e molto economica, risultando praticamente immune alle variabili del processo. Il nuovo trasmettitore radar a onda guidata garantisce un rendimento molto elevato e si basa su una tecnologia ampiamente collaudata, la cui efficacia è riconosciuta dal mercato. Utilizzando la tecnologia di commutazione del diodo, con la sonda più completa che offre sul mercato, questo singolo trasmettitore può essere usato in un'ampia gamma di applicazioni che variano dagli idrocarburi ai mezzi a base d'acqua.

SOSTENIBILITÀ, DECOMISSIONING E SALUTE



Dal 18 al 20 settembre, alla Fiera di Ferrara, la settima edizione del Salone più specializzato su bonifiche e riqualificazione dei siti contaminati, che sarà inaugurato dal Ministro dell'Ambiente Andrea Orlando



Anche quest'anno il target di RemTech Expo (www.remtechexpo.com) – PA, professionisti, università, industria, comparto petrolifero, settore immobiliare e della pianificazione – troverà un'area espositiva altamente qualificata, eventi paralleli, incontri tecnici promossi dalle aziende espositrici, prove pilota e dimostrazioni sul campo, delegazioni straniere dei principali buyer e premi. In primo piano è la sostenibilità, al centro del convegno di apertura “Sostenibilità, tecnologie innovative e impatti economici”. Inoltre il salone presenterà quattro nuove “call for proposal” – “for pilot test”, “from Exhibitor”, “for Public Administration” e “for University and Research” –, che mettono in luce le innovazioni nel settore delle bonifiche, i casi applicati virtuosi, i lavori di ricerca disponibili nel nostro paese e all'estero. Inediti anche la “RemTech Training School” – che, insieme al prestigioso “Corso di Alta Formazione sull'accertamento di illeciti ambientali”, conferma la vocazione formativa di RemTech – e la focalizzazione del tema della salute in rapporto ai contaminanti, affrontato nel convegno “Interferenti endocrini e salute umana”.

Anche per questa edizione, RemTech sarà un interlocutore privilegiato del mondo industriale: il coinvolgimento delle imprese, specialmente del comparto energetico, avverrà attraverso il Focus industriale e i convegni “Decommissioning nucleare”, “Bonifica dei siti di distribuzione carburante” e “Analisi di rischio e monitoraggio”. Bonifiche e tecnologie di remediation saranno, invece, trattate negli incontri “Gestione e bonifica dei sedimenti”, “Bonifica dei terreni contaminati”, “Pubblica amministrazione e piani di bonifica” e “Bonifica delle acque contaminate”, con la presentazione di case histories. Tra le sezioni speciali, Coast Expo, l'evento più specializzato sulla gestione e tutela della fascia costiera e del mare, Esonda, il nuovo focus sul dissesto idrogeologico e il rischio idraulico, Inertia, il salone più qualificato sui rifiuti inerti e gli aggregati naturali, riciclati e artificiali, e la XVII edizione dell'Interforum Recycling.

APPUNTAMENTO CON L'ECO-INNOVAZIONE

POLLUTEC HORIZONS 2013 *Si avvicina l'apertura di Pollutec Horizons (3-6 dicembre), la vetrina internazionale delle soluzioni ambientali che si annuncia molto ricca di eventi e novità*



Questa nuova edizione affronta tutte le tematiche di riferimento dal punto di vista della ricerca e dell'innovazione: gestione dei rifiuti, trattamento dell'acqua, energie rinnovabili, efficacia energetica, qualità dell'aria, prevenzione dei rischi e biodiversità. Oltre all'approccio settoriale, Pollutec Horizons 2013 porrà l'accento su numerose tematiche trasversali come la gestione intelligente delle città, le proposte per un'azienda più performante e, per la prima volta, lo sviluppo sostenibile nelle aziende ospedaliere. Accanto ai topic delle eco-tecnologie innovative, il salone ripropone inoltre la tematica legata all'industria sostenibile in collaborazione con la Federazione francese per le scienze chimiche (FFC). Presenterà una selezione di soluzioni innovative

inserendosi nel necessario cambiamento dei nostri modelli di produzione, in particolare nei campi dell'ottimizzazione della performance dei processi, dell'efficacia energetica, della sobrietà nell'utilizzo dei materiali e dell'eco-socio-progettazione.

Inoltre, gli organizzatori del salone hanno deciso di lanciare quest'anno un focus “Strutture Ospedaliere e Sviluppo sostenibile”. Principalmente focalizzato sulla gestione ambientale delle strutture ospedaliere, gli acquisti responsabili ospedalieri, l'impatto degli ospedali sull'ambiente e il benessere sul posto di lavoro dei dipendenti, questo nuovo focus è proposto in collaborazione con CD2S, H360, IHF, Inéris, SFSE e Uniclima. Anche in questa edizione Pollutec Horizons si presenta come un evento di portata internazionale, accogliendo il 30% di espositori e oltre 5000 visitatori provenienti da differenti paesi del mondo.

CRU

30 October - 01 November 2013 - Shangri-La Hotel, Singapore

Syngas | Ammonia | Urea | Nitrates | Methanol

2013 | Asian Nitrogen + Syngas

The 2nd International Conference & Exhibition

Your guide to the Asian
nitrogen + syngas markets

Part of the
ASIAN SYNGAS FORUM

Operator/
Producer rate
US\$ 950

Part of CRU's
Nitrogen
portfolio

Commercial
rate just
US\$1400
before 16
September



Register today at www.nitrogenasia.com

Commercial speakers include:

Keynote address: **Satish Chander**, Director General, The Fertiliser Association of India (FAI)

- **Mark Chung**, Senior Manager Energy Analytics, BENTEK Energy
- **Vijay Laghate**, Independent Management Consultant, Deepak Fertilisers and Petrochemicals Corporation Limited
- **T Satyanarayana**, Deputy Director (Southern India & Sri Lanka), International Plant Nutrition Institute (IPNI)
- **Murari Mohan Rakshit**, General Manager, Fertilizer Division, Olam International Ltd
- **Michelle Gomez**, Researcher, Douglas-Westwood

PLUS - Nitrogen and EGAN market outlooks
Alistair Wallace, Senior Consultant, CRU
Marina Simonova, Senior Consultant, CRU

Technical session highlights include:

- New technologies
- CO₂ removal and recovery
- Ammonia and urea operations and technology
- Materials and equipment
- Methanol process technology
 - > Including operational experience and case studies

PLUS - Pre-Conference Workshop*

Maintaining, operating and revamping ammonia / urea plants

Organised by ureaknowhow.com

Simultaneous English/Mandarin interpretation 中英文同声传译

Sponsored by:



CLARIANT

Official publications:

CRU FERTILIZERWEEK

nitrogen
syngas

Media Partners:

AgroPages.com

CNIC
Fertilizer

Fertilizer
INTERNATIONAL

Organised by CRU Events



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".



RECENSIONI

ATTUALITA'

DALLE RIVISTE

PARLIAMO DI ...

SCIENCE & TECHNOLOGY

CHIMICA &.....

HIGHLIGHTS

FLASHBACK

SCI INFORMA

ATTUALITÀ



Carlo Ciotti
PVC Forum Italia
carlociotti@pvcforum.it

CENTO ANNI DI PVC: SVILUPPO ED INNOVAZIONE PER RIMANERE SEMPRE GIOVANE

Quest'anno ricorre il centesimo anniversario del primo brevetto per la polimerizzazione del PVC. Questa ricorrenza è stata ricordata in diversi modi dalla filiera del PVC europea e tra questi da un comunicato emesso da ECVM, l'associazione europea dei produttori PVC, in cui vengono descritti, oltre alla storia del PVC, i suoi sviluppi in termini di innovazione e la sempre maggior importanza che ha avuto per l'economia mondiale.

L'evoluzione

Lungo è il cammino percorso dal polivinilcloruro da quando in Germania lo scienziato Friedrich Klatte lo scoprì e da quando, il 4 luglio 1913, gli fu rilasciato il brevetto.

Ma il materiale che Klatte aveva brevettato era difficile da lavorare ed aveva davanti a sé un lungo cammino prima di diventare quel materiale versatile che poi si è dimostrato. Sembra infatti che solo nel 1920, ed in America, si cominciò a pensare di utilizzare il PVC come sostituto della gomma naturale che era diventata troppo costosa.

Ed è alla fine degli anni Venti che il nuovo materiale cominciò ad essere sempre più studiato; nel 1926 vi fu un utilizzo a livello industriale da parte sempre di aziende tedesche come IG Farben e Wacker (Fig. 1, 2).

Negli anni Trenta cominciarono ad apparire sul mercato i primi esempi di pavimenti, tubi e membrane in PVC. La domanda del materiale poi cominciò ad aumentare durante la seconda guerra mondiale, quando fu utilizzato come isolante per i cavi utilizzati sulle navi militari grazie alle sue proprietà elettriche e alla sua non-infiammabilità.

Subito dopo la guerra iniziò la prima produzione industriale dei famosi dischi musicali in "vinile", che hanno accompagnato i giovani dagli anni Sessanta agli anni Novanta.

Nei decenni successivi molte aziende cominciarono a produrre PVC. Si verificò così un significativo aumento nei volumi prodotti, oltre che un forte sviluppo in termini di innovazione, con nuove applicazioni che lo avrebbero portato ad essere il materiale più versatile ed uno dei materiali leader nel settore delle costruzioni.

Si arriva così ai primi sessant'anni del PVC che, come materiale plastico, si è imposto sul mercato grazie a diverse caratteristiche quali:

- eccellenti proprietà meccaniche;

- elevata durezza;
- buone capacità isolanti;
- eccellente resistenza al fuoco;
- resistenza agli oli e agli agenti chimici;
- eccellente processabilità;
- buona stampabilità.

Queste caratteristiche possono essere assunte incorporando nella sua matrice polimerica additivi, quali plastificanti, stabilizzanti, lubrificanti ed altri modificanti.

Ma l'evoluzione del PVC non è finita qui: il materiale e la sua industria hanno sempre continuato ad evolvere e a seguire le indicazioni provenienti dalle istituzioni, dal consumatore e dal mercato. Così, oltre a mettere a punto nuovi prodotti sempre più prestazionali, gli ultimi quarant'anni sono serviti per migliorare la sostenibilità, prima degli impianti di produzione e poi dei prodotti e delle lavorazioni.

Negli anni Settanta/Ottanta fino all'inizio degli anni Novanta tutti i produttori di PVC hanno sviluppato nuove tecnologie di produzione del monomero (CVM) e del polimero (PVC) per migliorare le prestazioni degli impianti in termini di impatto ambientale ed esposizione dei lavoratori alle sostanze chimiche presenti nel ciclo produttivo.

A partire dal 1990, i maggiori sforzi si sono concentrati sul miglioramento della sostenibilità del ciclo di vita dalla fase di produzione alla fase di trasformazione del PVC in articolo finito ed al riciclo del PVC post consumo. Così l'industria europea del PVC, a partire dai produttori del polimero fino ai produttori dell'articolo finale, hanno siglato due "Impegni Volontari":

- il Vinyl 2010, nel decennio 2001-2010, che ha completato con successo il suo percorso, raggiungendo sostanzialmente tutti i principali obiettivi che la filiera si era volontariamente imposta (vedere all'interno del sito www.vinylplus.eu);



Fig. 1 - Il primo reattore di polimerizzazione Wacker



Fig. 2 - I reattori di polimerizzazioni di oggi a Vinnolit, l'evoluzione industriale di Wacker

- il VinylPlus, per il periodo 2011-2020, che, come evoluzione logica del precedente Impegno, ha ampliato gli obiettivi di sostenibilità in aree molto più complesse, quali sono l'utilizzo di energia e materie prime da risorse rinnovabili e impegnandosi a riciclare fino a 800 mila t/a entro il 2020 (www.vinylplus.eu).

Il mercato oggi

Nonostante il perdurare della crisi, la domanda mondiale di PVC, che era di 22 milioni di t nel 2000, è stata di 32 milioni di t nel 2011.

Ancor oggi, quindi, il PVC è un materiale in continua evoluzione e l'innovazione in termini di prestazioni e sostenibilità lo ha reso ancor più importante nella nostra vita quotidiana ed utilizzato in innumerevoli manufatti. In Fig. 3 viene riportata l'attuale ripartizione dei settori in cui viene utilizzato sia a livello mondiale che in Europa.

L'importanza, ancor oggi dopo 100 anni dalla nascita, di questo polimero per le nostre vite è stata messa in evidenza nel comunicato di ECVM, l'associazione dei produttori di PVC europei, pubblicato nella sua versione originale sul sito del PVC Forum Italia (www.pvcforum.it) in cui si conferma che il PVC:

- è un materiale sostenibile, riciclabile e riciclato;
- permette di ottenere articoli di elevate prestazioni con un ottimo rapporto costi/benefici;
- contribuisce alla riduzione dei consumi di energia, alla riduzione delle emissioni di gas serra, all'ottimizzazione nell'utilizzo, nel trasporto e nel contenimento dell'acqua, potabile e non;
- continua a rinnovarsi nonostante sia un materiale che viene definito maturo, ed ad ampliare i settori applicativi dove può essere utilizzato;
- di conseguenza, nonostante i suoi 100 anni di età, è un materiale sempre nuovo con un importante futuro davanti a sé.

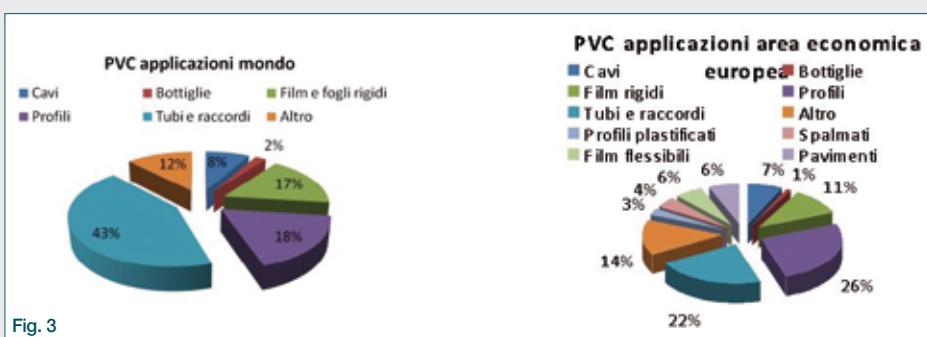
Questo è confermato dalle previsioni del mercato che evidenziano come, nonostante il perdurare della crisi, la produzione del PVC continuerà a crescere a livello mondiale in modo significativo dai 32 milioni di t del 2011, fino a raggiungere i 49 milioni di t nel 2020.

La situazione italiana

Nonostante l'importanza del PVC e le previsioni positive di crescita a livello mondiale, l'Italia è purtroppo passata negli anni da Paese produttore, con elevato know-how, a Paese importatore di PVC polimero.

Fortunatamente a questo trend negativo delle produzioni di PVC polimero non è corrisposta un'equivalente riduzione del settore della trasformazione nazionale che, seppur con un certo declino, comunque identico a quello degli altri materiali competitori plastici e non, è riuscito a mantenersi ad un buon livello, continuando ad essere in Europa secondo alla sola Germania. L'industria di trasformazione italiana ha sempre avuto una parte attiva nell'applicare quei miglioramenti formulativi e produttivi previsti all'interno dei programmi volontari Vinyl 2010 e VinylPlus (www.vinylplus.eu) messi a punto dall'industria europea. Sul nuovo PVC e sul suo cammino verso una sempre maggiore sostenibilità sono disponibili numerosi documenti e articoli reperibili sul sito del PVC Forum Italia o su precedenti pubblicazioni de *La Chimica e L'Industria*.

Vogliamo questa volta porre l'attenzione invece sugli altri due punti che hanno un impatto importante sulla crescita e sullo sviluppo di tutto il mondo ma anche delle singole nazioni compresa l'Italia. Essendo un settore, quello del PVC, che ha come "core business" l'edilizia e le infrastrutture, la sua sopravvivenza è legata agli investimenti nel settore delle costruzioni. Dopo anni di crisi nell'edilizia è importante quindi promuovere in Italia investimenti in questo settore, che comporterebbe la "salvezza" di una filiera produttiva che è sempre stata uno dei pilastri delle PMI italiane. Il nuovo PVC deve essere un materiale di scelta da parte sia del settore privato sia del settore pubblico. Questo non solo perché il nuovo PVC è un materiale sostenibile che rispetta e talvolta supera la più stringente normativa mondiale sull'uso delle sostanze (il regolamento europeo Reach), e non solo perché è coerente con gli Impegni Volontari Vinyl 2010 e VinylPlus siglati dalle aziende produttrici e di trasformazione europee, ma anche perché gli articoli in PVC hanno un minor costo totale rispetto agli altri materiali competitori. Infatti un'analisi di Althesys Strategic Consulting su tre settori applicativi diversi, quali finestre, tubazioni e pavimenti, ha dimostrato che, quando si considerano tutti i vari costi per l'acquisto e la gestione del prodotto (manutenzione, utilizzo, smaltimento), gli articoli in PVC hanno un costo totale (TCO - Total Cost of Ownership) favorevole rispetto agli altri materiali. Scegliere il PVC permette quindi, sia al settore privato sia al settore pubblico, di risparmiare denaro, cosa questa ancora più importante in un periodo di forte crisi e di forte riduzione delle spese e degli investimenti anche da parte dello Stato, come quello che stiamo vivendo.





L'assenzio (*Artemisia absinthium L.*)

Giovanni Appendino, Federica Pollastro
Dipartimento di Scienze del Farmaco
Università del Piemonte Orientale
“Amedeo Avogadro”
giovanni.appendino@pharm.unipmn.it

LA MEDICALIZZAZIONE DEL GUSTO

Esiste evidenza crescente che la manipolazione dei recettori olfattivi e del sapore espressi ectopicamente in tessuti non-sensoriali ha implicazioni sistemiche, di cui vengono discusse le potenziali applicazioni in campo metabolico, respiratorio, oncologico e infettivo.

Medicina e alimentazione hanno sempre avuto relazioni molto strette, non solo a livello di prevenzione di malattie specifiche (avitaminosi) e di mantenimento della salute, ma anche a livello di scoperta di nuovi farmaci [1]. Le ragioni sono ovvie: la maggior parte dei farmaci sono, almeno per il momento, molecole a basso peso molecolare (*small molecules* nel tecnicismo farmaceutico) e le piante edulci contengono una miriade di composti di questo tipo che possono mimare l'attività di farmaci di sintesi od ispirarne la scoperta. L'oleocantale dell'olio d'oliva, gli antocianosidi del mirtillo e l'apigenina del sedano sono, a livello di bersagli molecolari, analoghi biologici a bassa potenza di farmaci molto noti quali, rispettivamente, ibuprofene, captopril e diazepam [1]. Queste relazioni sono state identificate a posteriori, cioè sulla scia dello sviluppo di farmaci sintetici e dell'identificazione dei loro bersagli molecolari, ma sono anche possibili relazioni a priori, cioè casi di farmaci ispirati a composti di origine alimentare. Il caso più importante è quello delle statine, analoghi sintetici della lovastatina del lievito rosso del riso e la classe di farmaci di maggior successo commerciale di tutti i tempi [1], mentre quello più recente è quello delle glifozine, una classe di analoghi sintetici della florizina, il principio antidiabetico della mela [2].

I confini fra alimentazione e medicina sono sempre stati vaghi, ma l'equivalente culturale del Grand Canyon le ha sempre separate dal gusto. Fino a pochi anni fa, il dogma era che alimentazione e medicina hanno a che fare con la prevenzione e la cura delle malattie, mentre il gusto (*flavor*) è essenzialmente edonico e le sue implicazioni sono esclusivamente gastronomiche. Eventuali associazioni fra gusto e medicina sarebbero solo indirette, mediate cioè da preferenze alimentari specifiche, quali diversità nel consumo di frutta e verdura, associate ad una diversa espressione di specifici geni del sapore [3]. Tuttavia, nel corso degli ultimi due decenni, si

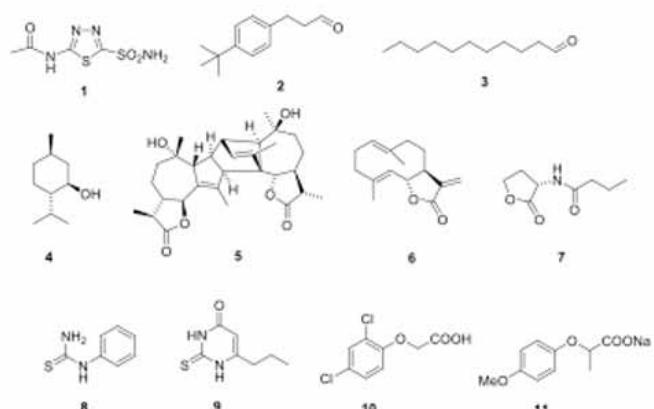
è accumulata evidenza crescente che la chemorecezione, cioè l'interazione dei composti sardi, profumati e trigeminali con i loro recettori specifici, rappresenta un'opportunità importante per la ricerca farmaceutica, in quanto i chemorecettori hanno un ruolo fisiologico ed una localizzazione che trascendono sostanzialmente il gusto e l'area oro-nasale [4]. Le potenzialità farmaceutiche della chemorecezione sensoriale riguardano patologie quali asma, cancro alla prostata, diabete e obesità, tutte aree di estremo interesse per la ricerca farmaceutica, e dove esiste un'enorme esigenza di nuovi farmaci. In generale, nel gusto (*flavor*) distinguiamo tre componenti: il sapore propriamente detto (*taste*), l'olfatto (*odour*) e la trigeminalità (*trigeminality*). Il sapore è concettualmente semplice, e si coniuga nei cinque sapori fondamentali (dolce, amaro, salato, acido e umami). Viceversa l'olfatto è combinatoriale e molto più complicato, essendo basato su oltre novecento recettori specifici, mentre per trigeminalità si intendono tutte quelle sensazioni legate alla fisicità del cibo (temperatura, forma, consistenza) [4]. La base del gusto è rappresentata dalla chemorecezione, cioè l'interazione, intesa nel senso farmacologico di riconoscimento di complementarietà di forma e polarizzazione, fra legandi e recettori gustativi specifici, detti chemorecettori, che, dal punto di vista funzionale, possono essere di natura ionica (canali ionici) o metabotropica (recettori accoppiati a proteine G). I recettori trigeminali sono dei canali ionici la cui rilevanza clinica è stata subito evidente, come indicato dal numero di progetti di drug discovery centrati sui termo-TRPS, cioè sui recettori trigeminali della temperatura (TRPV1-V4, TRPM8, TRPA1) [4]. Meno noto è il fatto che anche i recettori dell'olfatto e del sapore hanno rilevanza per il drug discovery, e questo articolo si focalizzerà esclusivamente su questo tipo di chemorecettori. L'interazione dei farmaci con la chemorecezione è nota da tempo. Molti farmaci sono amari e altri possono interferire con i meccanismi fisiologici

della chemorecezione, provocando disgusie. La disgusia farmaco-indotta è sovente associata al danno cellulare indotto da agenti citotossici, ma sono anche noti casi di disgusie specifiche associate ad un meccanismo molecolare ben preciso. Il caso più noto è il cosiddetto «champagne blues» indotto da inibitori dell'anidrasi carbonica. La percezione del frizzante è complessa e mediata dall'attivazione di vari recettori trigeminali da parte non dell'anidride carbonica, ma dell'acido carbonico, prodotto alla superficie delle cellule gustative dall'enzima anidrasi carbonica. Il blocco dell'anidrasi carbonica associato a farmaci anti-glaucoma come l'acetazolamide (1) porta all'incapacità, o ad una diminuzione significativa, della capacità di distinguere l'acqua frizzante da quella naturale [5].

L'interesse per le connessioni farmaceutiche della chemorecezione è stato stimolato dalla scoperta che, oltre alla localizzazione canonica nella cavità oro-nasale, questi recettori sono anche espressi in modo atopico, cioè in localizzazioni diverse, dove la loro stimolazione non evoca sensazioni gustative, ma è invece associata a processi fisiologici vitali, quali riproduzione, respirazione e nutrizione [6].

I recettori olfattivi

L'olfatto è normalmente associato alla minuscola area (circa 2 cm²) dell'epitelio olfattivo dove sono localizzate le terminazioni nervose che contengono i recettori olfattivi. L'olfatto è un sistema molto complesso, basato sull'espressione di oltre 900 distinti recettori, la maggiore famiglia del proteoma umano, i cui geni rappresentano il 3% del nostro genoma. I recettori dell'olfatto sono recettori accoppiati a proteine G (GPCR) e presentano una certa capacità di riconoscere determinati elementi strutturali presenti in un composto [7]. Tuttavia, le molecole olfattive sono generalmente promiscue e in grado di attivare una gamma (*bouquet*) di recettori olfattivi; la percezione qualitativa di uno stimolo odoroso è il risultato di un processo combinatoriale associato ad un profilo di attivazione specifico per ogni composto [7]. Per questa ragione, e nonostante alcuni esempi importanti, è molto difficile definire precise relazioni struttura-odore e prevedere il profumo di un composto specifico. I recettori olfattivi sono localizzati su cellule neuronali e non epiteliali, e, diversamente da tutti gli altri sensi, l'olfatto riferisce direttamente alla sua area cerebrale specifica senza la mediazione intermedia di circuiti neurali. L'olfatto è quindi il più "innato" dei nostri sensi.



Schema 1

Alcuni specifici recettori olfattivi sono espressi in modo ectopico nella prostata e nella testa degli spermatozoi [8]. In particolare, il recettore olfattivo OR1D2 è implicato nella chemotassi, cioè il processo con cui, seguendo presumibilmente una traccia chimica, gli spermatozoi raggiungono l'ovocita nelle tube uterine, percorrendo il canale cervicale ed attraversando l'utero. La natura di questa traccia chimica, emessa dall'ovocita e/o dal tessuto delle tube uterine, è tuttora sconosciuta, ma è probabile che il recettore olfattivo OR1D2 abbia un ruolo critico nel guidare gli spermatozoi verso l'ovocita [9]. Il burgeonale (2), un composto sintetico usato in profumeria per mimare il profumo del mughetto ed in grado di attivare OR1D2, stimola infatti la chemotassi spermatica, che è, viceversa, inibita da antagonisti di OR1D2 come l'undecanale (3) [9]. Le implicazioni di queste scoperte per lo sviluppo di nuovi mezzi non-ormonali di controllo delle nascite sono ovvie. La sensibilità al burgeonale, caso unico fra tutti i composti odorosi, è più spiccata nell'uomo rispetto alle donne [10] e una ridotta sensibilità olfattiva al burgeonale è associata ad infertilità maschile idiopatica [11]. La minore (o mancata) espressione del recettore OR1D2 a livello dell'epitelio nasale sarebbe in pratica correlata ad un analogo difetto negli spermatozoi, che non riuscirebbero quindi a captare bene i segnali che l'ovocita invia loro per guiderne il percorso fino alle tube uterine, dove avviene la fecondazione. Ma le cose non finiscono qui. Per ragioni sconosciute, la trasformazione tumorale delle cellule prostatiche è associata ad un'aumentata espressione di due recettori chemosensoriali, quello olfattivo OR1D2 [12] del burgeonale, e quello trigeminale TRPM8 [13] del mentolo (4). Questa particolarità biochimica è stata sfruttata per sviluppare delle sonde molecolari per l'identificazione non-biopatica di metastasi tumorali prostatiche a livello dei linfonodi. Coniugando il burgeonale con coloranti fluorescenti, è infatti possibile visualizzare selettivamente cellule tumorali prostatiche, differenziandole nettamente da quelle prostatiche non trasformate e da quelle non prostatiche, apendo la strada alla visualizzazione di linfonodi metastatizzati nel corso del trattamento chirurgico del tumore [12]. Sonde fluorurate basate su esteri del mentolo sono state sviluppate in modo analogo per la rivelazione delle metastasi prostatiche con la PET [13].

Le molecole olfattive hanno anche un secondo recettore negli spermatozoi, il canale ionico CatSper, attivato non solo dal burgeonale, ma anche dal progesterone e da alcune prostaglandine [14]. Questo canale controlla il livello intracellulare di calcio e sembrerebbe avere un ruolo maggiore rispetto al recettore olfattivo OR1D2 nel governare la motilità degli spermatozoi, agendo da sensore polimodale per una serie di tracce chimiche che assistono la "navigazione" degli spermatozoi nel canale genitale femminile. Non ultimo fra i misteri del burgeonale è la straordinaria sensibilità olfattiva nei suoi riguardi che è stata evidenziata nel ratto, che riesce a riconoscere il profumo di questo composto alla concentrazione omeopatica di 0,1 ppq (1×10^{-16}), la più bassa soglia olfattiva mai registrata [15].

I recettori olfattivi stanno anche ricevendo un'attenzione crescente come mezzo di indagine genetica, in quanto l'espressione alterata di alcuni di essi è collegata, in modo non chiaro, alla predisposizione a certe malattie. Uno dei casi più interessanti è, ad esempio, quello della correlazione fra un'abnorme espressione del recettore OR14J1C e la predisposizione al diabete di tipo 1 [16].



Il mughetto (*Convallaria majalis L.*)

I recettori del sapore

Rispetto all'olfatto, il sapore è molto più semplice, dato che si coniuga in un numero limitato di recettori. Sorprendentemente, i sapori apparentemente più semplici, cioè il salato e l'acido, sono anche i meno caratterizzati a livello molecolare, mentre sono stati identificati recettori specifici di tipo metabotropico, cioè associati a proteine G, per il dolce (uno solo), l'amaro (almeno 26 recettori funzionali nell'uomo) e l'umami (un singolo recettore principale). Il ruolo di questi chemorecettori è tradizionalmente associato all'identificazione di alimenti ricchi dal punto di vista nutrizionale (zuccheri e proteine) e al respingimento di alimenti tossici, visto che molti veleni sono amari [17]. La situazione è tuttavia più complessa, o per lo meno articolata, in quanto esistono tossine mortali che sono dolci, come l'atrattiloside, e composti amarissimi, come l'absintina (5) dell'assenzio, che non hanno invece un'apparente tossicità. La localizzazione classica dei recettori dell'amaro è nella cavità oro-faringea, in strutture anatomiche specifiche (papille gustative) che contengono 80-100 cellule gustative che, per depolarizzazione indotta da leganti, liberano neurotrasmettitori, principalmente ATP, innescando una risposta neurale. L'identificazione di recettori specifici per il sapore è stata accompagnata dall'osservazione sorprendente della loro espressione in tessuti non gustativi, quali le cavità nasali, le vie aeree superiori e tutto il canale intestinale. In queste localizzazioni ectopiche, l'attivazione dei recettori del sapore non evoca sensazioni gustative ma "sistemiche".

I recettori dell'amaro

Poi sonò il terzo angelo, e cadde dal cielo una grande stella, ardente come una torcia, e cadde sopra la terza parte dei fiumi e sopra le fonti delle acque. Il nome della stella era Assenzio, e la terza parte delle acque divenne assenzio e molti degli uomini morirono di quelle acque che erano diventate amare. Apocalisse, 8:10,11.

Sono noti i geni di oltre 40 recettori dell'amaro, dei quali almeno 26 sono funzionali nell'uomo. Oltre che nella cavità oro-faringea, alcuni recettori dell'amaro sono altamente espressi nell'epitelio sino-nasale, in particolare i

recettori hTAS2R46 e hTAS2R38. La loro stimolazione attiva il battito ciliare e promuove l'eliminazione meccanica di batteri e corpi estranei, un'azione utile in caso di infezioni [19]. Il recettore hTAS2R46 è attivato da numerosi composti amari strutturalmente diversi, ma presenta una sorprendente affinità per i γ -lattoni sesquiterpenici tipici di liquori amari, come il costunolide (6) del genepe e l'absintina (5) dell'assenzio [20]. L'osservazione è sorprendente, ma priva di significato fisiologico, in quanto questi composti non sono volatili, e, dopo ingestione orale, non possono raggiungere l'epitelio nasale per via retronasale. I leganti fisiologici di hTAS2R46 sono probabilmente dei γ -lattoni batterici implicati nel *quorum sensing*, la comunicazione batterica essenziale per coordinarne la crescita e iniziare quello che, dal nostro punto di vista, diventerà poi un'infezione [21]. Solo quando la densità batterica raggiunge una soglia critica vengono infatti attivati i geni associati all'infettività. Per i batteri Gram negativi, questo segnale è rappresentato da γ -lattoni della serie acilomoserinica, come, ad esempio l'*N*-butilomoserin-lattone (7), e la loro rivelazione da parte di sensori specifici, quali hTAS2R46 e hTAS2R38, permette di renderci conto che, in un certo senso, si sta tramando qualcosa nei nostri riguardi. Questi recettori ci permettono, in pratica, di origliare il dialogo fra i batteri, e rappresentano, indubbiamente, un mezzo di difesa contro le infezioni delle vie aeree. Ma hTAS2R38 fa anche di più. La sua attivazione stimola infatti la produzione di ossido d'azoto (NO), un agente antimicrobico volatile, che diffonde nelle vie aeree contribuendo a disinfeccarle [22]. hTAS2R38 si comporta, per certi versi, come una vera e propria combinazione di uno spray antimicrobico e di una spazzola, dato che uccide e poi rimuove i batteri. I recettori dell'amaro si qualificano quindi come un'importante elemento dei sistemi difensivi sino-nasali contro le infezioni, e la genetica ha fornito un supporto importante al riconoscimento del loro ruolo fisiologico. hTAS2R38 è uno dei recettori del sapore più studiati, e forse il più famoso, dato che il suo polimorfismo è alla base di uno dei maggiori caratteri ereditari mendeliani dell'uomo, cioè la sensibilità al sapore amaro della feniltiourea (o feniltiocarbammide, PTC) (8). Nel 1932 si scoprì, in modo accidentale, che la sensibilità al sapore amaro di questo composto varia enormemente nell'uomo. In saggi sensoriali il PTC è oggi sostituito dal *n*-propiltouracile (PROP, 9) per ragioni tossicologiche, in quanto il PROP è stato a lungo usato come farmaco anti-tiroideo e la sua tossicità è meglio conosciuta di quella di PTC. La popolazione può essere distinta in tre classi a seconda della sensibilità a PROP, ad alta sensibilità, a media sensibilità e insensibile, a seconda del carattere omozigote o eterozigote di un carattere dominante che si esprime a livello molecolare nella presenza di una triade amminoacidica dominante ai siti 49, 262 e 296 di hTAS2R38 dal punto di vista del riconoscimento di PTC (prolina, alanina, valina) o recessiva e inattiva dal punto di vista del riconoscimento di PTC (quella alanina, valina, isoleucina) [23]. Anche se la biologia molecolare ha evidenziato una situazione non così perfettamente "mendeliana" nella sensibilità a PTC, la suddivisione in questi tre gruppi è ancora ampiamente usata in studi genetici. Il ruolo di sentinella che hTAS2R38 esercita sulle infezioni batteriche delle vie aeree è stato confermato da uno studio in cui la sensibilità alla PTC, valutata in modo genomico in reperti chirurgici di operazioni sino-nasali, è stata correlata alla frequenza di dover ricorrere a questi interventi come conseguenza di severe infezioni batteriche [22].

Le persone altamente sensibili al PROP sarebbero quindi in grado di resistere meglio alle infezioni, almeno quelle mediate da batteri Gram negativi, che producono acilomoserinlattoni amari come *quorum sensing*, e questo perché hanno maggiore capacità di rivelare queste molecole e di eliminarle. La connessione fra piante amare e protezione delle vie aeree è ben radicata nella medicina tradizionale, con un testimonial di eccezione in Jean Jacques Rousseau. hTAS2R46, un recettore dell'amaro ampiamente espresso nella mucosa nasale, è attivato dal lattone sesquiterpenico costunolide, contenuto in alta concentrazione nell'*Artemisia umbelliformis* Lam. e nell'*A. Genipi* Weber, le piante utilizzate (o meglio, che andrebbero utilizzate, vista la sofisticazione presente in mercato) per la produzione di questo liquore [24]. Rousseau nelle *Memorie* ricorda infatti il caso del giardiniere Claude Anet, che, mandato in alta montagna a raccogliere il genepy, s'échauffa tellement qu'il gagna une pleurésie dont le genipi ne peut le sauver, quoiqu'il y soit, dit-on, spécifique [25]. La morte di Anet, che introdusse Rousseau alla botanica, fu un evento chiave nella vita del filosofo, come racconta, senza reticenze, nella sua vita.

I recettori dell'amaro sono anche altamente espressi nei bronchi, dove il loro ruolo è stato al centro di una polemica che ha coinvolto alcune delle maggiori riviste scientifiche. Riassumendo una lunga storia dalle sfaccettature variegate, la stimolazione dei recettori bronchiali dell'amaro provoca un potente rilassamento della muscolatura, addirittura superiore, in alcuni modelli, a quello indotto da adrenalina e farmaci adrenergici [26]. Questo effetto è paradossale per due ragioni. La prima è che la broncodilatazione da composti amari è contro-intuitiva, dato che facilita l'ingresso di composti potenzialmente tossici nel nostro organismo. La seconda è che l'attivazione dei recettori dell'amaro bronchiali porta ad un aumento intracellulare del calcio, normalmente associato a contrazione muscolare [27]. La rilevanza fisiologica dell'espressione dei recettori dell'amaro a livello bronchiale è indicata dal fatto che sono iper-espressi nell'asma in modo proporzionale alla gravità della patologia, probabilmente come tentativo estremo di mantenere un minimo di pervietà delle vie aeree [28], ed è stato suggerito che i composti amari potrebbero effettivamente rappresentare una nuova classe di agenti anti-asmatici [27].

I recettori dell'amaro sono espressi in tutto il canale intestinale, dallo stomaco al colon, dove la loro attivazione induce risposte metaboliche anticipatorie (stomaco ed intestino) o, a livello del colon, potrebbe monitorare lo status del microbioma, la popolazione batterica che vi ospitiamo, in risposte medicate da lattoni batterici [17]. L'attivazione dei recettori gastrici dell'amaro induce la liberazione di grelina, l'ormone della fame, seguita da una prolungata depressione dell'appetito mediata dalla liberazione di un altro ormone intestinale, la CCK [29]. La connessione fra recettori gastrici dell'amaro e secrezione di grelina è nota da tempo [30] ed è stato suggerito che potrebbe essere alla base dell'abitudine di consumare vermouth come Martini e Campari, preparati da piante contenenti attivatori terpenici di hTAS2R46, prima dei pasti importanti. L'effetto è apparentemente paradossale, in quanto, in caso di ingestione di una tossina amara, indurrebbe fame, e quindi un prolungamento del consumo di un cibo tossico. È tuttavia possibile che differenti classi di recettori dell'amaro inducano la produzione selettiva di grelina, stimolando l'appetito, o di CCK, stimolan-

do la sazietà. Ad esempio, i glicosidi pregnanini, una classe di saponine amare tipiche di alcune piante succulente usate nella medicina tradizionale per combattere i morsi della fame, indurrebbero selettivamente la secrezione di CCK mediante l'attivazione di uno specifico recettore dell'amaro (hTAS2R14) [31]. La selezione agronomica ha sistematicamente ridotto la presenza di metaboliti secondari, molti dei quali sono amari, nelle piante eduli, ma sembra sempre più evidente che palatabilità e salubrità non vanno sovente d'accordo. In questo contesto, la via al dimagrimento non è soltanto faticosa, ma potrebbe anche diventare "amarra" [17].

Il recettore del dolce

Our limbic brains love sugar, fat, salt.... So formulate products to deliver these. Perhaps add low-cost ingredients to boost profit margins. Then 'supersize' to sell more... And advertise/promote to lock in 'heavy users.'
Bob Drane, il creatore dei *Lunchables*

In contrasto con l'infinita varietà degli odori e la complessa sottigliezza dell'amaro, esiste un unico recettore per il dolce (T1R2/T1R3), che, dal punto di vista cellulare è una sensazione metabotropica, legata cioè all'attivazione di un recettore accoppiato a proteina G (GPCR) [32]. Rispetto ai recettori dell'amaro, che sono sensibili a concentrazioni sub-micromolari di substrati, quello del dolce ha relativamente bassa affinità con i suoi leganti fisiologici, gli zuccheri, dato che sono necessarie concentrazioni millimolari per la loro rivelazione. Oltre che nell'area oro-faringea, il recettore del dolce è espresso a livello gastrico, dove induce la secrezione di incretine (GLP-1), avvisando, per così dire, il pancreas dell'arrivo di zuccheri e quindi della necessità di secernere insulina [33]. Lo sbilanciamento di questo equilibrio è stato implicato nell'induzione di obesità e resistenza insulinica indotta dai dolcificanti artificiali, che disconnettono l'attivazione della sensazione dolce dalle sue implicazioni caloriche. Esiste infatti una stretta correlazione epidemiologica fra il consumo di soft drink contenenti dolcificanti non calorici e la comparsa di obesità e diabete [33]. Correlazione non vuol dire rapporto causa-effetto, ma la deregolazione del sistema T1R2/T1R3-GLP-1 potrebbe fornire una spiegazione meccanicistica per questa associazione. Un'altra associazione inquietante è quella legata all'inquinamento da diserbanti della classe dell'acido fenossiacetico, come il 2,4-D (10) e l'insorgenza del diabete. Esiste una stretta correlazione fra l'insorgenza di diabete e l'utilizzo in agricoltura di questa classe di diserbanti ad azione auxinica, usata tipicamente per le graminacee, data la loro relativa specificità d'azione sulle piante dicotiledoni. I composti di questa classe sono analoghi strutturali e sensoriali del lattosio (11), un agonista inverso del recettore del dolce isolato dal caffè [34]. Pur essendo privi di sapore, questi composti riducono l'attivazione fisiologica di fondo dei recettori del dolce, con la conseguente capacità di rendere l'acqua dolce. L'acqua rimuove infatti l'agonista inverso dal recettore del dolce, ed il ritorno allo stato fisiologico di attivazione è percepito come una sensazione dolce prolungata. Un effetto simile è presumibilmente implicato nell'effetto dolcificante del carciofo, che, pur non avendo sapore dolce, rende dolce l'acqua. La suscettibilità a questo effetto, riportato per la prima volta su *Science* nel 1972 [35], ha una componente genetica ed ha da sempre reso difficile accoppiare vino e carciofi, un argomento sul qua-

le esiste una consistente letteratura gastronomica. È interessante notare che le versioni umane e murine del recettore del dolce sono diverse, e che il lattisolo e gli erbicidi del tipo 2,4-D non hanno alcun effetto sulla versione murina del recettore del dolce. Eventuali effetti diabetogeni di questi erbicidi non avrebbero quindi potuto essere evidenziati negli studi, pur estesi, di tossicità animale effettuati prima della loro immissione in commercio. È anche interessante osservare che le cellule gustative del dolce esprimono il recettore dei cannabinoidi CB1, amplificando la risposta indotta dalla stimolazione del recettore del dolce. Questa è la ragione per cui la "fame chimica" associata al consumo di marijuana è diretta principalmente verso dolciumi, e, in generale, verso il cibo-spazzatura [36].

Conclusioni

La manipolazione dei chemorecettori sensoriali ha finora riguardato soprattutto i recettori trigeminali del calore, i cosiddetti termo-TRP (TRPV1-V4, TRPA1 e TRPM8), una serie di canali ionici deorfanizzati in termini di leganti utilizzando composti speziati di origine alimentare, come la capsaina del peperoncino, l'allilisocianato del rafano ed il mentolo della menta [37]. Esi-

ste tuttavia evidenza crescente che la manipolazione dei recettori olfattivi e del sapore ha implicazioni sistemiche in campi di rilevanza medicinale, quali cancro, asma, diabete e infezioni delle vie aeree. In questo contesto, il sapore più medicalizzato è decisamente l'amaro. Anche se molti farmaci sono amari, numerosi composti naturali amari, soprattutto di natura isoprenoidica, non hanno azioni farmacologiche spiccate e si qualificano quindi come prototipi per lo sviluppo di farmaci in grado di manipolare selettivamente la risposta non gustativa dell'amaro a livello respiratorio e intestinale. Particolamente affascinanti sono, infine, le connessioni fra l'espressione di specifici recettori olfattivi e trigeminali e la trasformazione tumorale prostatica. Il gusto è stato a lungo trascurato negli studi nutrizionali, dimenticando il fatto che un individuo non assume nutrienti, ma consuma un pasto e mangia del cibo, soddisfacendo un imperativo corporeo ed un bisogno fisiologico. I recettori del gusto rappresentano una sorta di scanner sensoriale che ci permette di valutare la palpabilità e la salubrità del cibo. La scoperta della loro espressione ectopica dimostra che non siamo solo quello che mangiamo, ma, per certi versi, anche quello che percepiamo con i nostri sensi.

Bibliografia

- [1] G. Appendino, F. Pollastro, in *Natural Products for Drug Discovery*, S. Neidle *et al.* (Eds.), RSC Publishing, 2009, 140.
- [2] T.C. Hardman *et al.*, *Curr. Pharm. Des.*, 2010, **16**, 3830.
- [3] A. Drewnowski *et al.*, *J. Am. Diet. Assoc.*, 2000, **100**, 191.
- [4] B. Nilius, A. Appendino, *EMBO Rep.*, 2011, **12**, 1094.
- [5] M. Gruber, S. Kelleher, *Am. J. Med.*, 1988, **84**, 979.
- [6] M. Behrens, W. Meyerhof, *Physiol. Behav.*, 2011, **105**, 4.
- [7] J. Lötsch, G. Geisslinger, T. Hummel, *Trends Pharmacol. Sci.*, 2012, **33**, 193.
- [8] N. Kang, J. Koo, *BMB Rep.*, 2012, **45**, 612.
- [9] M. Spehr *et al.*, *Science*, 2003, **299**, 2054.
- [10] P. Olsson, M. Laska, *Chem Senses*, 2010, **35**, 427.
- [11] C. Sinding *et al.*, *Chem Senses*, 2013, **38**, 439.
- [12] A. Sturzu *et al.*, *Invest New Drugs*, 2013, in corso di stampa.
- [13] B. Beck *et al.*, *Cell Calcium*, 2007, **41**, 285.
- [14] C. Brenker *et al.*, *EMBO J.*, 2012, **31**, 1654.
- [15] L. Larsson, M. Laska, *Neurosci. Res.*, 2011, **71**, 355.
- [16] M.M. Jahromi, *Autoimmun. Rev.*, 2012, **12**, 270.
- [17] P.A.S. Breslin, *Curr. Biol.*, 2013, **23**, in corso di stampa.
- [18] M. Behrens, W. Meyerhof, *Results Probl. Cell. Differ.*, 2010, **52**, 87.
- [19] A. Prince, *J. Clin. Invest.*, 2012, **122**, 3847.
- [20] A. Brockhoff *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 2007, **55**, 6236.
- [21] M. Tizzano *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2010, **16**(107), 3210.
- [22] R.J. Lee *et al.*, *J. Clin. Invest.*, 2012, **122**, 4145.
- [23] S. Wooding, *Genetics*, 2006, **172**, 2015.
- [24] G. Appendino *et al.*, *J. Nat. Prod.*, 2009, **72**, 340.
- [25] J.J. Rousseau, *Confessions*, livre 5.
- [26] D.A. Deshpande *et al.*, *Nat. Med.*, 2010, **16**, 1299.
- [27] R.L. Clifford, A. Knox, *J. Am. J. Physiol. Lung Cell. Mol. Physiol.*, 2012, **303**, L953.
- [28] C.O. Pietras *et al.*, *Eur. Respir. J.*, in corso di stampa.
- [29] I. Kaji *et al.*, *Am. J. Physiol. Gastrointest. Liver Physiol.*, 2009, **296**, G971.
- [30] G.J. Dockray, *J. Physiol. Pharmacol.*, 2003, **54**(4), 9.
- [31] B. Le Nevé *et al.*, *Am. J. Physiol. Gastrointest. Liver Physiol.*, 2010, **299**, G1368.
- [32] P.A. Temussi, *Int. Rev. Cell. Mol. Biol.*, 2011, **291**, 191.
- [33] A.G. Renwick, S.V. Molinary, *Br. J. Nutr.*, 2010, **104**, 1415.
- [34] E.L. Maillet, R.F. Margolskee, B. Mosinger, *J. Med. Chem.*, 2009, **52**, 6931.
- [35] L.M. Bartoshuk, C.-H. Lee, R. Scarpellino, *Science*, 1972, **178**, 988.
- [36] M. Jyotaki, N. Shigemura, Y. Ninomiya, *Endocr. J.*, 2010, **57**, 467.
- [37] B. Nilius, G. Appendino, *Rev. Physiol. Biochem. Pharmacol.*, 2013, in corso di stampa.

ABSTRACT

Manipulation of Taste

There is a growing awareness that the manipulation of olfactory and taste receptors ectopically expressed in non-gustatory tissues has important systemic implications, whose potential application in the realm of metabolic, respiratory, oncologic, and infectious diseases is discussed.



Paolo Bondioli
INNOVHUB - SSI Divisione SSOG
Servizio Tecnologie
Milano
paolo.bondioli@mi.camcom.it

OLI DI SEMI DI SPREMITURA: UN NUOVO PRODOTTO NEL PANORAMA OLEARIO

Produrre e commercializzare oli di semi di sola spremitura rappresenta una delle possibili innovazioni per il sistema oleario internazionale. Si discutono motivazioni, tecnologie e limiti per questa classe di prodotti diversi da quelli in uso, in termini di caratteristiche sensoriali e nutrizionali.

I panorama dell'offerta di oli alimentari nel nostro Paese è consolidato e poco sensibile all'innovazione. Se ci soffermiamo ad osservare gli scaffali di un qualsiasi supermercato possiamo vedere che la maggior parte dello spazio disponibile è occupato da oli di oliva nelle tre categorie merceologiche oggi disponibili (olio extra vergine di oliva, olio di oliva, olio di sansa di oliva) e da oli di semi raffinati. Quest'ultima famiglia è rappresentata peraltro da un insieme molto limitato di varietà, comprendendo oli di soia, di girasole, di mais. Uno spazio di nicchia spetta all'olio di vinaccioli, tradizionalmente utilizzato nel nord Italia, alle miscele di oli utilizzati per la frittura, generalmente costituiti da miscele girasole/palma o girasole/oleina di palma e agli oli di semi vari, miscele di due o più oli di semi. Sugli scaffali del supermercato generalmente non è presente la seconda qualità degli oli di oliva vergini (olio di oliva vergine, con acidità sino a 2% in acido oleico) e nemmeno l'olio di colza raffinato. Quest'ultimo fatto non trova riscontro in nessun'altra nazione al mondo; altrove l'olio di colza è considerato un validissimo alimento con una composizione in acidi grassi che molto si avvicina a quella considerata ottimale. Questo non accade in Italia, molto probabilmente a causa di uno scandalo risalente agli anni Sessanta, che portò alla scomparsa di questo prodotto dal mercato italiano e di uno molto più grave che portò alla strage di alcune migliaia di consumatori spagnoli.

In entrambi i casi l'olio di colza non era assolutamente responsabile:

- nel caso italiano degli anni Sessanta alcuni studi dell'epoca volevano dimostrare l'effetto dannoso dell'acido erucico verso alcuni tessuti del corpo umano. Questi studi furono in seguito smentiti e addirittura fu, al contrario, dimostrata l'azione positiva dell'acido erucico nel trattamento di alcune sindromi degenerative. Molti lettori ricorderanno "l'olio di Lorenzo" [1], preparato da due genitori dopo anni di studi per curare la sindrome degenerativa (adrenoleucodistrofia) del figlio Lorenzo, storia vera che diede anche luogo ad un film di successo, interpretato da Susan Sarandon e Nick Nolte;

- il caso spagnolo, che ha visto come protagonista involontario anche in questo caso l'olio di colza portò a morte numerosi consumatori spagnoli a causa di un'irresponsabile frode alimentare, paragonabile per stupidità al caso italiano del vino al metanolo. In questo caso un olio di colza di bassa qualità e per questo destinato all'uso industriale era stato denaturato per aggiunta di anilina e ricondotto fraudolentemente nel circuito alimentare. L'anilina in presenza di trigliceridi diede luogo alla formazione di anilidi di acidi grassi, composti dalla tossicità molto pronunciata che provocarono una strage di consumatori spagnoli prima che le autorità di controllo e sorveglianza riuscissero a venire a capo dell'enigma.

ALIMENTI

Da queste situazioni il mercato dell'olio di colza italiano è uscito in maniera disastrosa, in pratica scomparendo dalla circolazione. Gli ultimi vagiti dell'olio di colza si sono registrati quando un famoso blogger poi divenuto politico di successo suggeriva di diluire il combustibile diesel con questo olio di basso prezzo per ragioni ambientali ed economiche. Probabilmente, come in seguito dimostrò un articolo apparso su *Quattroruote*, l'olio di colza sano, onesto e mercantile nella sua storia ha prodotto più danni ai motori delle auto che agli esseri umani. Da non dimenticare che, a seguito del problema segnalato a carico dell'acido erucico, dagli anni Settanta la composizione degli oli di colza è profondamente cambiata grazie alle pratiche di breeding degli studiosi canadesi che hanno fatto in modo di modificare la composizione in acidi grassi per avere 60% di acido oleico, 20% di acido linoleico e 10% di acido linolenico, con solo 1% di acido erucico residuo. A partire quindi dagli anni Settanta il mondo occidentale ha potuto disporre di olio di colza con composizione acidica ottimale, mentre i Paesi al tempo appartenenti al blocco orientale, non avendo accesso a queste sementi da ibridi, hanno continuato consumare olio di colza ad alto erucico, senza evidenti problemi di salute delle popolazioni.

Un altro importante fatto che regola il mercato degli oli e che rappresenta una situazione peculiare per il mercato italiano è costituito da una vecchissima legge, tuttora vigente, che obbliga alla decolorazione di tutti gli oli alimentari non di oliva. Questa prescrizione non esprime alcuna necessità oggettiva di ordine igienico sanitario, ma rappresenta una misura protezionistica nei confronti dell'olio di oliva. In altre parole l'unico olio alimentare che ha titolo di mostrare il proprio colore naturale è l'olio di oliva, mentre tutti gli altri devono essere il più possibile simili all'acqua. La prescrizione di legge per gli oli di semi raffinati recita: *"gli assorbimenti spettrofotometrici, misurati sull'olio diluito con un ugual volume di esano, in vaschetta da 1 cm, con riferimento all'esano normale, non devono superare a 420 e 453 nm i valori di 0,20 e 0,10 rispettivamente"*.

Ho preparato questa lunga e forse noiosa premessa per inquadrare nella situazione attuale ciò che andremo a discutere: la categoria merceologica degli oli di semi ottenuti per spremitura meccanica, da



Fiori di lino

consumare tal quali, preparati utilizzando tecnologie di sola spremitura, senza fare uso di solventi e senza fare ricorso alla raffinazione per la standardizzazione e la rimozione di caratteristiche indesiderate. In effetti la commerciabilità di questi prodotti sul mercato italiano non dovrebbe essere consentita, tuttavia è possibile mettere in commercio questi prodotti come prodotti biologici, provenienti da filiere certificate. Qual è la ragione secondo la quale dovrebbe esserci una spazio per la commercializzazione di questi prodotti? Numerose sono le motivazioni che proverò ad elencare e discutere di seguito:

- l'estrema "naturalità" dei prodotti proposti: esiste un gruppo numericamente in crescita di consumatori che richiedono prodotti alimentari il più possibile naturali, che abbiano subito minime manipolazioni tecnologiche, se possibile di basso impatto sull'ambiente e sulla struttura dell'alimento stesso. È la categoria di consumatori che si rivolge ai prodotti biologici, integrali, di forte *appeal* salutistico. È anche la categoria più consapevole nei suoi consumi, sicuramente la più informata e la più sensibile alla divulgazione di tipo nutrizionale;
- la possibilità di aprire una porta su note organolettiche sconosciute o dimenticate: gli oli alimentari raffinati oggi disponibili sul mercato, pur essendo prodotti ottimi e sicuri, non sono organoletticamente distinguibili dal consumatore medio, che opera la sua scelta in modo emotivo e *marketing driven*, non considerando assolutamente le caratteristiche sensoriali. Al contrario iniziare a consumare oli di semi di spremitura non raffinati apre la porta ad un universo di sensazioni olfattive e visive che meritano di essere esplorate. Come dicevamo tutti gli oli raffinati sul mercato non possono essere distinti a prima vista per diverse proprietà olfattive, di gusto o di aspetto. Al contrario i corrispondenti oli di spremitura e non raffinati hanno colori molto spiccati ed attraenti, quali ad esempio: l'olio di vinaccioli, verde intenso; l'olio di palma, rosso; l'olio di germe di mais, arancione; mentre altri oli di spremitura assumono tutte le gradazioni del giallo, quali ad esempio lino, colza, noci, girasole ecc. Un caso del tutto particolare, che però rappresenta un'interessante esperienza sensoriale è rappresentato dall'olio di semi di zucca, preparato in Stiria (Austria) per spremitura dei semi tostati. Si ottiene in questo caso un olio piuttosto viscoso molto scuro e fortemente aromatico, con un profumo che in parte deriva dal seme ed in parte dall'operazione di tostatura del seme stesso, a seguito della quale si sviluppano numerose reazioni di Maillard tra aminoacidi e zuccheri riduttori;
- ultimo ma non ultimo, probabilmente primo in ordine di importanza ma assolutamente non evidente, è la possibilità di utilizzare alcuni di questi oli per colmare il deficit in acidi grassi omega 3 a media catena, quali gli acidi α - e γ -linolenico [2]. Questi due acidi sono due isomeri di posizione dell'acido ottadecatrienoico, il primo della famiglia degli ω 3 (altrimenti definiti come acidi grassi della serie n-3), mentre il secondo appartiene alla famiglia degli ω 6 (serie n-6). L'acido α -linolenico, essenziale, si trova in buona quantità negli oli di soia, colza, noci e lino, mentre il secondo, meno diffuso, si può trovare nell'olio di canapa, *Ribes nigrum* e *Oenothera biennii*.

Tutti gli esperti di nutrizione sono concordi nell'affermare che nel corso

Tab. 1 - Composizioni in acidi grassi di oli e grassi alimentari

Italiano	Nome comune Inglese	Nome sistematico	Acidi grassi saturi, %	Acidi grassi monoinsaturi, %	Acido α -linolenico, % (ALA)	Acido γ -linolenico	Acido linoleico, % (LA)	LA/ALA
Canapa	Hemp	<i>Cannabis sativa</i>	11	13	16	3	57	4
Bella di notte	Evening primrose	<i>Oenothera bienniis</i>	9	7	1	10	73	73
Borragine	Borage	<i>Borago officinalis</i>	12	25	0	24	17	--
Ribes	Blackcurrant	<i>Ribes nigrum</i>	9	10	15	18	48	3
Lino	Linseed/Flax	<i>Linum usitatissimum</i>	9	19	58	-	14	0.25
Colza	Rapeseed	<i>Brassica napus</i>	7	61	11	-	21	2
Noce	Walnut	<i>Juglans regia</i>	14	24	11	-	54	5
Cartamo	Safflower	<i>Carthamus tinctorius</i>	10	14	Tr	-	76	76
Vinaccioli	Grapeseed	<i>Vitis vinifera</i>	10	17	1	-	72	72
Girasole	Sunflower	<i>Helianthus annuus</i>	12	16	1	-	71	71
Germe di mais	Corn germ	<i>Zea mays</i>	13	29	1	-	57	57
Sesamo	Sesame	<i>Sesamum indicum</i>	15	40	1	-	43	43
Oliva	Olive	<i>Olea Europaea</i>	15	75	1	-	9	9
Soia	Soybean	<i>Glycine max</i>	15	23	8	-	54	8
Germe di grano	Wheat germ	<i>Triticum aestinum</i>	19	17	7	-	55	8
Arachide	Peanut	<i>Arachis hypogaea</i>	19	48	Tr	-	33	33
Sacha Inchi	Maya's gold	<i>Plukenetia volubilis</i>	6	9	51	-	34	0.7
Palma	Palm	<i>Elaeis guineensis</i>	51	39	Tr	-	10	10
Cocco	Coconut	<i>Cocos nucifera</i>	94	7	0	-	2	-

dei secoli le abitudini alimentari e le tecnologie volte a preservare il più possibile i prodotti alimentari dalla degradazione ossidativa hanno causato una progressiva e drastica riduzione del consumo di acidi grassi a struttura ω 3. Attualmente il rapporto tra il consumo di acidi grassi ω 6 ed ω 3 è aumentato a tal punto da iniziare a sollevare più di un allarme sulla salute pubblica. Questi oli potrebbero consentire di colmare questo gap, somministrando alla popolazione limitate quantità degli oli citati per raggiungere quel rapporto ω 6/ ω 3 pari a 5, da molti considerato ottimale per un buono stato di salute. Questo discorso si presenta come complementare e non alternativo alla necessità di utilizzare acidi grassi polinsaturi a lunga catena, quali l'acido eicosapentaenoico (C20:5 - EPA) e docosaecanoico (C22:6 - DHA) che esplicano numerose azioni positive sia a livello del sistema nervoso che in quello circolatorio [3-5]. Attualmente queste due importanti molecole possono essere assunte con la dieta e principalmente attraverso i pesci grassi (salmone, acciughe, sardine etc.) o alimenti fortificati con oli preparati da alghe, come nel caso di latte e uova. I due acidi grassi a lunga catena della serie ω 3 citati non sono essenziali per l'uomo: esiste la fondata e dimostrata possibilità di biosintetizzarli a partire da acido α -linolenico, mediante reazioni di elongazione e desaturazione della catena. Purtroppo il sistema metabolico a nostra disposizione non è molto efficiente e ben difficilmente è possibile coprire il fabbisogno giornaliero di EPA e DHA per biosintesi dall'acido linolenico. È necessario integrare l'apporto con fonti esogene, di origine alimentare o mediante l'assunzione di integratori specifici.

La tecnologia di produzione degli oli di spremitura è assai semplice e prevede l'impiego di macchine per la pulizia del seme oleoso e per la sua macinazione. Cuore dell'impianto è la cosiddetta pressa a coclea,

macchina continua dotata di una vite senza fine che raccoglie il seme macinato attraverso una tramoggia di carico per portarlo verso una uscita di calibro ridotto. Lo sforzo in uscita del materiale contribuisce ad aumentare la pressione esercitata sul materiale stesso ed a provocare la fuoruscita dell'olio che sgronda attraverso le doghe affiancate che costituiscono il corpo della macchina. Generalmente sopra la pressa è collocato un cuocitore, denominato "fornella", che ha lo scopo di preriscaldare il seme macinato prima dell'entrata in pressa. Questo trattamento consente un *bleaching* del patrimonio enzimatico del seme, una riduzione della viscosità dell'olio ed una parziale denaturazione delle proteine, fattori che concorrono a migliorare resa e qualità dell'olio estratto.

L'olio in uscita pressa si presenta come un liquido torbido per la presenza di importanti quantità di frammenti del seme. Queste impurezze devono essere al più presto allontanate dall'olio per evitare fenomeni di degradazione idrolitica e ossidativa. L'olio torbido, dopo una decantazione per rimuovere la maggior parte dei sedimenti viene brillantato su filtro pressa e talvolta asciugato sotto vuoto per ridurre il contenuto di umidità a livelli inferiori allo 0,05%. Questo trattamento è consigliato per evitare un intorbidamento del prodotto a seguito del raffreddamento a temperatura ambiente che provoca smiscelazione dell'acqua presente e per una stabilizzazione dell'olio nei confronti degli incrementi di acidità, che hanno luogo per liberazione degli acidi grassi per idrolisi dei trigliceridi. Talvolta gli oli di semi di spremitura posseggono note olfattive troppo pronunciate e può essere necessario fare ricorso ad una correzione del *flavour*. L'operazione di *steam washing*, che viene realizzata mediante insufflazione di vapore diretto nella massa dell'olio mantenuta ad una temperatura di 100-120 °C sotto alto vuoto, con-

CHIMICA & ALIMENTI

sente di mitigare le caratteristiche organolettiche in caso di necessità. Dobbiamo comunque ricordare che per queste speciali categorie di olio sono consentite solo operazioni fisiche e non è possibile realizzare rimozioni dell'acidità o decolorazioni del prodotto. In altre parole è necessario destinare alla preparazione di oli di semi di spremitura soltanto materiali oleoginosi di ottima qualità, in quanto appunto nessuna correzione può essere realizzata, con la sola esclusione del lavaggio con acqua, dello *steam washing* e della filtrazione. In ogni caso i trattamenti eseguiti non devono apportare modificazioni alla struttura chimica dei costituenti dell'olio, cosa che può essere verificata mediante determinazione degli acidi grassi trans-isomeri e degli idrocarburi derivanti da disidratazione dei fitosteroli.

Dalla descrizione sopra riportata si può comprendere come gli investimenti necessari per la messa in funzione di un'unità produttiva per oli di semi di spremitura non siano assolutamente proibitivi ed alcune aziende italiane hanno messo sul mercato piccole unità che hanno le dimensioni di un container per l'intero processo. L'alloggiamento dell'impianto in un container consente inoltre il facile spostamento dell'unità, che può essere in questo modo diversamente dislocata e condivisa. Sono ormai parecchi anni che nei Paesi di lingua tedesca assistiamo alla nascita ed alla proliferazione di microfrantoi destinati principalmente alla produzione dell'olio di colza [6, 7]. Le iniziative si sono diffuse ed apprezzate dai gourmet in modo così interessante da stimolare anche la formazione dei primi panel professionali per la valutazione organolettica dell'olio di colza di spremitura.

Diversa è la situazione sul mercato italiano. Le iniziative che hanno avuto luogo negli anni passati sono miseramente fallite per scarso consenso del mercato, che non accetta gusti diversi dall'olio di oliva e rimane sconcertato quanto al palato arrivano sensazioni differenti che vengono sempre associate a caratteristiche negative. Tuttavia una buona politica di informazione nutrizionale circa la complementarietà delle fonti lipidiche, unita ad una corretta divulgazione gastronomica di piatti e accoppiamenti carne/verdure con oli di semi di spremitura, dovrebbe consentire di valorizzare nuove esperienze alimentari con vantaggi per tutti gli attori della filiera. Dall'esperienza di chi scrive è necessario partire da alcuni oli molto particolari, dimenticando quelli di girasole e soia che hanno le caratteristiche organolettiche meno accettate dal consumatore e oggettivamente poco gradevoli. La lista ristretta di questi prodotti potrebbe essere costituita da:

- olio di vinaccioli, dalla colorazione verde intensa, caratterizzato da un buon contenuto in tocoferoli e tocotrienoli (vitamina E) ma poco interessante dal punto di vista della composizione acidica. Infatti l'acido grasso principale, l'acido linoleico (ottadecadienoico, della serie $\omega 6$) è ampiamente diffuso negli oli correnti e la sua assunzione dovrebbe essere ridotta. Dal punto di vista organolettico l'olio si presenta con spiccate note verdi, talvolta con flavour alcoolico (che può essere corretto per *steam washing*) e nei campioni peggiori con forte odore di acido acetico;
- olio di germe di mais, arancione per la presenza di importanti quantità di caroteni, dotato anch'esso di buone quantità di vitamina E e di una

composizione in acidi grassi simile all'olio di vinaccioli. Interessante per questo prodotto è il particolare flavour di mais tostato, molto simile a quello della polenta. Ottimo è il suo accoppiamento con le verdure crude;

- olio di colza, di colore giallo oro, con buon contenuto in vitamina E e composizione in acidi grassi, come già detto in precedenza, ottimale. Le caratteristiche gustative di questo olio richiamano i profumi del rafano e della rucola, essendo la colza componente della stessa famiglia botanica;

- olio di lino, molto interessante per il suo elevato contenuto in acido α -linolenico, che lo rende ottimo integratore ed equilibratore dell'apporto lipidico. Peraltro la presenza di elevatissime concentrazioni di questo acido grasso molto insaturo rende il prodotto molto sensibile all'azione dell'ossigeno atmosferico, per cui l'olio di lino deve essere venduto in confezioni di volume ridotto, che, una volta aperte e private dell'atmosfera protettiva di gas inerte, devono essere conservate in frigorifero, e consumate in tempi ridotti. Le caratteristiche organolettiche dell'olio di lino non sono a tutti gradite, un forte sapore che ricorda la vernice e talvolta un retrogusto amaro non lo rendono molto accettabile. Per questo motivo e per il significato nutrizionale connesso all'olio di lino il suo impiego principale è come integratore, da assumere a cucchiai o in perle. Un'interessante ed esotica alter-



Pressa a coclea in funzione

nativa all'olio di lino è rappresentata dall'olio di *Plukenetia volubilis*, olio molto simile al lino per composizione e ottenuta da una oleaginosa che cresce nell'Amazzonia peruviana [8, 9];

- olio di zucca, già citato in altra parte di questo articolo, è sicuramente il prodotto caratterizzato dalla maggiore tradizione gastronomica in Stiria dove è apprezzato e molto ben valorizzato per il condimento di verdure crude e cotte, legumi, patate e carni bollite. Anche in questo caso dal punto di vista nutrizionale non compaiono particolari ragioni di eccellenza, fatti salvi i luoghi comuni popolari che normalmente accompagnano il consumo di alimenti a distribuzione locale;

- olio di canapa, molto interessante per la sua composizione in acidi grassi, che comprende acido ottadecatrienoico nelle forme $\omega 3$ e $\omega 6$, dal colore giallo verde, privo di particolari note gustative. La coltura della canapa è vietata in molti Paesi e sottoposta a forte controllo nel nostro per via dell'impiego illecito delle foglie come droga. La canapa da olio, così come quella da fibra, non contiene se non in tracce il principio attivo della canapa da droga (9-tetraidrocannabinolo - THC). Nonostante ciò sfortuna ha voluto che le foglie delle diverse varietà siano tutte uguali, rendendo indistinguibile le colture da droga dalle altre e richiedendo per la discriminazione il dosaggio del THC. Nel nostro Paese in questi anni è attivo un importante progetto di ricerca volto a reintrodurre e rivalutare la coltura della canapa per la produ-



Seme di *Plukenetia volubilis*

zione di olio e fibra [10]. In passato l'Italia era uno dei maggiori produttori di questa pianta dalle mille potenzialità.

Per concludere possiamo affermare che gli oli di semi di spremitura rappresentano un'interessante prospettiva per il mercato alimentare italiano, al momento tutto da esplorare e percorrere, con interessanti potenzialità in termini economici di sviluppo. Appare inutile rammentare che questi prodotti, per la bassa intensità tecnologica necessaria per la loro preparazione e per l'impossibilità di fare ricorso a miglioramenti mediante pratiche chimico-fisiche diverse da quelle espressa-

mente autorizzate debbono essere prodotti da materie prime irreprensibili dal punto di vista qualitativo. Questa prescrizione non è tuttavia sufficiente in quanto grande attenzione deve essere prestata anche alla presenza di contaminanti ambientali o tecnologici, per i quali non esiste, considerata la classica destinazione dei semi oleosi alla raffinazione, la necessaria sensibilità. Esiste la possibilità infatti di inserire nella catena alimentare, mediante l'impiego di prodotti naturali e non modificati tecnologicamente, metalli, oli minerali, pesticidi, aflatossine, idrocarburi policiclici aromatici. È in questo senso che si inserisce la cultura alimentare, chimica ed ambientale che, attraverso l'azione di tecnici altamente specializzati, deve portare allo sfruttamento delle caratteristiche positive degli alimenti, tutelando il consumatore dai rischi potenziali e reali. Per chi volesse approfondire l'argomento è disponibile una recente monografia edita da American Oil Chemists Society [11].

Bibliografia

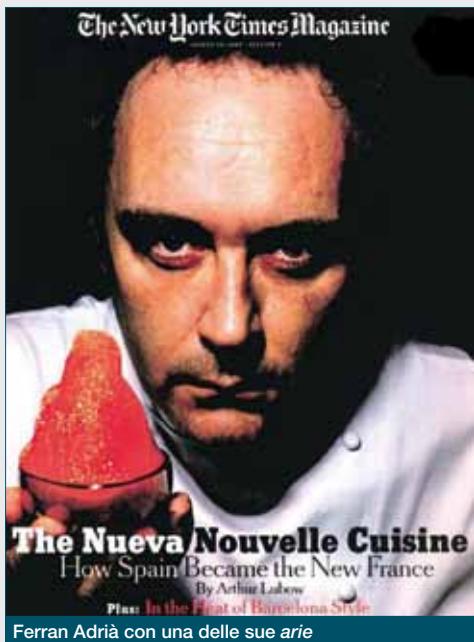
- [1] C. Watkins, *Inform*, 2003, **14**(1), 38.
- [2] *OCL - Oleagineux, Corps Gras et Lipides*, 2004, special issues n. 1 e 2
- [3] C. Watkins, *Inform*, 2004, **15**(10), 638.
- [4] P. Barberger-Gateau, *OCL - Oleagineux, Corps Gras et Lipides*, 2007, **14**, 198.
- [5] A.P. Simopoulos, *OCL - Oleagineux, Corps Gras et Lipides*, 2010, **17**(5), 267.
- [6] B. Matthaus, L. Bruhl, *Inform*, 2004, **15**(4), 266.
- [7] B. Matthaus, *Oils and Fats International*, 2009, May issue, 33.
- [8] L.F. Gutierrez, L.M. Rosada, A. Jimenez, *Grasas y Aceites*, 2011, **62**(1), 76.
- [9] P. Bondioli, L. Della Bella, P. Rettke, *Riv. It. Sostanze Grasse*, 2006, **83**, 120.
- [10] Progetto di ricerca VeLiCa (Vegetali Lino e Canapa), www.velica.org
- [11] R.A. Moreau, A. Kamal-Eldin (Ed.), *Gourmet and health-promoting specialty oils*, AOCS Press, Urbana (IL), 2009, ISBN 978-1-893997-97-4.

ABSTRACT

Seed Oils from Mechanical Pressure: a New Product in the Oil Panorama

The possibility of processing and sell seed oils prepared by simple pressing represents one of the possible innovation for the oil international system. In this paper reasons, available technologies and barriers existing for this new class of oil products are discussed. There are several reasons to promote these products, that are different from the refined oils actually available on the market. The main differences are based on flavor, color and nutritional reasons. The possibility to fill the existing gap on $\omega 3$ polyunsaturated fatty acids, by means of the consumption of flax, hemp, rapeseed, walnut.

In every case the consumption of these oils has a number of health benefits but it cannot substitute the supply of long chain polyunsaturated fatty acids of the $\omega 3$ series coming from fish and algae oils.



Davide Cassi
Laboratorio di Fisica Gastronomica
Università di Parma
cassi@fis.unipr.it

COOKING HACKERS. L'EPOPEA DELLA CUCINA MOLECOLARE

Nell'ultimo ventennio la cucina ha subito una profonda evoluzione grazie al contributo della ricerca scientifica. In queste pagine ripercorriamo le tappe fondamentali di questa collaborazione ed esaminiamo le innovazioni più importanti che sono state introdotte.

La cucina ha mille sfumature: dal gesto quotidiano, motivato dalla necessità di sfamarsi, fino alle vette artistiche dell'*haute cuisine*. Nel mezzo, troviamo trattorie, mense, ristoranti, pizzerie, ma anche i negozi di gastronomia e il vasto mondo dell'industria alimentare che, con l'avvento dei prodotti di quarta e quinta gamma, può essere considerata, a tutti gli effetti, un attore gastronomico. Tutte queste attività condividono un punto comune: se l'uomo, a differenza degli animali, cucina, di certo non lo fa solo per esigenze fisiologiche. In altri termini: il cibo deve soddisfare i sensi, perché solo così può essere origine di quel benessere psicologico che, ormai lo sappiamo, è inscindibile dal benessere fisico.

Non dovete stupirvi, quindi, se quello che sto per raccontarvi inizia proprio dal vertice più alto di questa piramide: da quei grandi ristoranti stellati, che in pochi frequentano, ma di cui tutti parlano, grazie all'impatto sociale di giornali, internet e tv. L'alta cucina è, più o meno, l'equivalente gastronomico dell'alta moda o della formula uno: il luogo privilegiato delle sperimentazioni, dove prendono forma le nuove tendenze e si plasma la quotidianità futura.

Questo mondo dell'alta cucina, nell'ultimo ventennio, è stato protagonista di una grande rivoluzione, la più grande della sua storia. Non si tratta di opinioni personali o di valutazioni arbitrarie. Uno studio della fondazione spagnola Alicia (che sta per "Alimentacion y Ciencia") ha riscontrato che il numero di nuove ricette elaborate negli anni Novanta e 2000 è superiore a quello di tutte le ricette prodotte in tutti i secoli precedenti messi insieme. Non solo. Anche la quantità di nuove tecniche, nuove attrezzature e nuovi ingredienti risulta impressionante, se paragonata ai lenti progressi che la tecnologia culinaria era solita compiere in passato. Ma, soprattut-

to, è cambiato il modo d'intendere la cucina. Semplificando, potremmo dire che, in poco tempo, si è passati dalla trasformazione moderata degli alimenti naturali alla creazione pura, in cui il legame tra il prodotto gastronomico e gli animali e i vegetali che ne stanno all'origine diventa talmente complesso ed indiretto da essere, molto spesso, impercettibile.

Se ci troviamo a disquisire di questa rivoluzione su una rivista di chimica, non è per puro svago. I mutamenti radicali cui facevamo cenno sono stati prodotti, fondamentalmente, da un'intensa e inusitata interazione tra scienza e cucina.

A scanso di equivoci, va detto che le interazioni tra scienza e cucina non sono nuove. Anzi, sono antiche quanto la scienza stessa. Tanto per citare qualche esempio eclatante, nel 1679, il fisico Denis Papin inventò la pentola a pressione e nel 1874 i chimici Ferdinand Tiemann and Wilhelm Haarmann sintetizzarono la vanillina. Per non parlare di quell'altro famoso chimico, Justus von Liebig, che, dopo aver messo a punto il metodo di produzione dell'estratto di carne, arrivò a fondare una compagnia, dedita a quest'attività, che sopravvive ancor oggi. Così come sopravvive in commercio un'altra sua invenzione gastronomica: il concentrato di lievito noto come Marmite.

La novità degli ultimi lustri consiste nel rapporto peculiare che è stato definitivamente stabilito tra scienza e cucina. Non si tratta più di collaborazioni sporadiche, né di prodotti creati e realizzati in laboratorio. Gli scienziati passano giornate intere nelle cucine vere, che siano di ristorante o casalinghe, e considerano il cibo sotto tutti i suoi aspetti, non esclusi quelli estetici. I cuochi, da parte loro, non si accontentano di recepire passivamente le novità tecniche, ma partecipano alla loro ideazione e cercano di capire la visione scientifica che ne è alla base.

Viene da chiedersi perché tutto questo sia avvenuto solo in tempi recentissimi: le ragioni sono tutte scientifiche. Dobbiamo considerare che, nonostante gli imponenti progressi degli ultimi due secoli, la scienza è in grado di capire a fondo le complesse strutture e trasformazioni che avvengono nel cibo solo da alcuni decenni. Fino a poco tempo fa, chimica, fisica, biologia, istologia sapevano descrivere alcuni aspetti dei processi culinari, ma mancava una vera visione d'insieme. Quest'ultima è arrivata con lo sviluppo della biochimica e della fisica della materia soffice. La prima disciplina, di fatto, studia i mattoni fondamentali di ogni edificio gastronomico. La seconda si occupa della sua architettura, ovvero delle strutture meso e macroscopiche che con questi mattoni si possono creare.

Il sentore che qualcosa stava cambiando nei rapporti tra scienza e cucina si era avuto già a metà degli anni Ottanta, con l'uscita di un libro che è considerato a tutt'oggi una pietra miliare: si tratta di *On Food and Cooking: The Science and Lore of the Kitchen* di Harold McGee [1]. L'opera, voluminosa, si differenzia nettamente dalle pubblicazioni precedenti sul tema proprio per il suo carattere di sistematicità. Non si tratta più di semplici curiosità scientifiche sul cibo, raccolte insieme ma slegate tra loro, bensì di un vero trattato, con ambizioni di completezza.

Negli anni Ottanta, tuttavia, la cucina è ancora considerata un argomento "frivolo" nel mondo scientifico. Le poche conferenze organizzate sul tema si presentano come simpatiche iniziative di ricercatori un po' eccentrici che, nella vita quotidiana, si occupano di tutt'altro.

Certo, esiste da tempo la cosiddetta *food science* o, come la chiamiamo in Italia, la *scienza e tecnologia degli alimenti*. Ma si tratta di qualcosa di molto diverso: quella si occupa di processi fondamentalmente industriali, che si realizzano in condizioni controllate e standardizzate e forniscono prodotti che devono essere il più possibile stabili nel tempo. La cucina è un mondo diverso: le proprietà degli ingredienti cambiano spesso, i processi

non sono troppo controllabili ed i prodotti, spesso, hanno una vita media di pochi minuti. Eppure, è questo il tipo di trasformazioni degli alimenti che regna nella nostra quotidianità alimentare, dalla tavola di casa al grande ristorante. Studiarlo non è impossibile, ma occorre adottare un punto di vista diverso, fondamentalmente statistico.

È così che le scienze cosiddette dure entrano in gioco: i progressi compiuti proprio in quegli anni ci mettono in grado di elaborare teorie e modelli anche per il mondo effimero dei fornelli.

Con l'arrivo degli anni Novanta gli eventi subiscono un'accelerazione improvvisa.

Nel 1991 Pierre Gilles De Gennes vince il Premio Nobel per la Fisica. La sua Nobel Lecture si intitola *Soft Matter*. Nel 1992, ad Erice, si tiene un workshop intitolato "Molecular and physical gastronomy", che è all'origine del termine "gastronomia molecolare" (Fig. 1).

La scelta di quel nome, destinato ad un'imprevedibile popolarità, è alquanto curiosa. Il convegno,

molto informale, raccoglieva insieme scienziati, cuochi, scrittori e giornalisti e, nelle intenzioni degli organizzatori, doveva chiamarsi semplicemente *Science and Cooking*. Pochi mesi prima del suo annuncio, però, il direttore del centro Majorana, Antonino Zichichi, espresse la sua perplessità per un titolo che suonava estremamente frivolo in mezzo a tanti congressi dal nome serio ed altisonante. Così fu deciso di ribattezzarlo, scherzosamente, "Molecular and physical gastronomy", perché gastronomia suonava più aulico di cucina e perché "molecular biology" era un termine molto *trendy* all'epoca. L'aggettivo *physical* fu voluto da uno degli organizzatori, Nicholas Kurti, fisico di fama e appassionato gourmet. Dopo la scomparsa di quest'ultimo, per scelta di un altro organizzatore, il chimico francese Hervé This, il titolo fu abbreviato a "Molecular Gastronomy".

Il workshop fu ripetuto per altre cinque edizioni, nel 1995, 1997, 1999, 2001 e 2004. A causa della sua estrema informalità, non esistono atti di convegno. Non esisteva nemmeno un programma molto dettagliato. Ogni giornata o mezza giornata aveva un tema. Ci si sedeva tutti quanti attorno a un grande tavolo e, dopo una breve introduzione, si iniziava a discutere. Quando lo si riteneva necessario, ci si trasferiva in cucina a fare esperimenti.

Nessuno, all'epoca, pensava all'invenzione di nuovi piatti e nuove tecniche: eravamo troppo impegnati a cercare di capire scientificamente la grande vastità di piatti e tecniche già esistenti. Né il convegno di Erice era particolarmente conosciuto o reputato nell'ambiente della cucina e della gastronomia. Ricordo di aver inviato, dopo la seconda edizione, una lettera al Gambero Rosso, proponendo di scrivere un breve resoconto del workshop, senza ricevere nemmeno una risposta.

Probabilmente la serie di convegni si sarebbe esaurita senza lasciare tracce evidenti se, nel frattempo, non fosse iniziata la rivoluzione catalana nel mondo dell'alta cucina.

Nel 1994, nel suo ristorantino El Bulli, sul mare della Costa Brava, il giovane chef Ferran Adrià inventa un piatto destinato a cambiare la storia della gastronomia. Dopo aver utilizzato a lungo il sifone ad ossido di diazoto, destinato alla produzione della panna montata, Adrià pensa di poter ottenere una spuma stabile anche con altri ingredienti, purché si tratti di liquidi sufficientemente viscosi. Nasce l'idea di aggiungere gelatina alimentare ad una purea di verdure prima di introdurla nel sifone. Prova e riprova, riesce a produrre una spuma di barbabietola. La serve sul piatto insieme ad un sorbetto di mandorle, una mousse di mais, una mousse di cavolfiore, una purea di pomodoro, una granita di pesca, una gelatina di basilico e "semicirconferenze" di avocado. Nasce la *menestra de verduras en texturas* e, con lei, la cucina destrutturata (Fig. 2).

Vale la pena di spendere due parole in più su quest'idea. Adrià aveva a disposizione ingredienti di prima qualità, dal sapore eccellente, ma aveva



Fig. 1



Fig. 2

notato che le loro consistenze, o testure, come si dice tecnicamente, erano poco abbinabili. Voleva mantenere i gusti cambiando le testure: per farlo aveva bisogno di nuove tecniche e di aggiungere ingredienti. L'unico vero ingrediente aggiunto (additivo...) per il momento è la gelatina. La tecnica, invece è veramente innovativa, perché fino ad allora nessuno aveva mai sifonato qualcosa di diverso dalla panna. Il sifone esisteva da tempo, ma Adrià lo usa in modo innovativo e creativo, esattamente come fa un hacker con i computer che tutti abbiamo sottomano.

La cucina destrutturata, tutta basata sull'idea di cambiare le consistenze mantenendo aromi e sapori, ha un successo crescente e strepitoso. I giovani chef spagnoli seguono le orme di Adrià e lo scelgono come maestro. Occuparsi scientificamente di nuove consistenze nel cibo richiede la biochimica e la fisica della materia soffice. Sarebbe perfetto per i convegni di Erice. Ma ad Erice nessuno sa di Adrià. Non solo. Davanti alla proposta dei fisici di organizzare una sessione sulle testure, molti cuochi rispondono: quelle le conosciamo già, parliamo piuttosto di aromi...

La resistenza, però, non dura all'infinito. Il penultimo degli incontri di Erice si intitolerà *Textures of Food: How to Create Them?* Le cose, nel frattempo, sono cambiate. Il sifone è diventato popolare tra i cuochi ed Adrià ha dichiarato che una seria collaborazione tra cuochi e scienziati potrebbe aprire porte infinite all'evoluzione della cucina.

Con l'inizio degli anni 2000 nascono le prime collaborazioni strette cuoco-scienziato. Si tratta di poche coppie, sparse per l'Europa, che svolgono però un'attività di ricerca e sperimentazione molto intensa. In quegli anni, mi trovo a collaborare con Ettore Bocchia, cercando una via italiana alla nuova cucina sposata alla scienza. Una via che riuscisse ad introdurre innovazioni senza stravolgere la tradizione. Alla fine del 2002 presentiamo un primo menù "Scienza e Cucina" e, nella presentazione parliamo, come è naturale di "gastronomia molecolare", intendendo, con questo termine, una generica applicazione della scienza alla gastronomia.

I quotidiani italiani, però, sono creativi, ed il giorno successivo utilizzano il neologismo "cucina molecolare", destinato anch'esso ad inaspettato successo. Dopo un iniziale scetticismo, decidiamo di fare nostra questa defi-

nizione: in fondo "cucina" esprime molto meglio di "gastronomia" l'attività reale che si svolge tra i fornelli.

Il termine diventa popolare dopo la nostra presentazione ad un convegno in Spagna nel 2004 e comincia ad essere utilizzato genericamente da tutti coloro che applicano la scienza all'elaborazione di nuove ricette. Così, nel 2005, decidiamo di riassumere in un libro [2] la nostra esperienza dichiarando espressamente qual è la via italiana e in che cosa si differenza dalle altre sperimentazioni. I punti fondamentali sono raccolti nel *Manifesto della Cucina Molecolare Italiana* (Fig. 3)

La popolarità del nuovo connubio scienza-cucina, in quegli anni, porta l'Unione Europea a finanziare un progetto chiamato INICON (Introduction of Innovative Technologies in Modern Gastronomy for Modernisation of Cooking), cui partecipano soprattutto produttori di additivi alimentari, ma che vede tra i partner anche qualche grande chef, tra cui lo stesso Adrià. Il progetto, che dura dal 2003 al 2005, ha come principale risultato la popolarizzazione in cucina di molti additivi alimentari. I cuochi sono affascinati da questi nuovi ingredienti, che permettono di creare testure assolutamente innovative. Dal canto loro, le industrie sono ben felici di allargare il loro mercato. Potreste pensare che il mercato della ristorazione sia quantitativamente trascurabile rispetto al business to business, in questo campo. In realtà, un terzo del volume d'affari mondiale legato all'alimentazione è dovuto alla ristorazione. Ed i prezzi a cui vengono venduti gli additivi al dettaglio sono normalmente superiori di ordini di grandezza a quelli dell'ingrosso.

La rapida diffusione dei testurizzanti nel mondo della ristorazione diventa presto incontrollabile. Qualche cuoco inesperto ne fa cattivo uso, senza rispettare le dosi di sicurezza, e provoca effetti spiacevoli sui clienti (molti testurizzanti, non va dimenticato, a dosi elevate sono lassativi). Nascono così le prime polemiche sull'uso dei nuovi ingredienti e, più in generale, sulla cucina cosiddetta molecolare.

Purtroppo l'Italia è il Paese in cui queste polemiche si fanno più accese, soprattutto a causa di una serie di servizi, decisamente poco obiettivi, trasmessi da una trasmissione di informazione satirica. L'effetto immediato è il forte rallentamento delle sperimentazioni gastronomiche in Italia. Tutto questo, però, avviene nel 2009, anno in cui il grande periodo dell'avanguardia inizia a concludersi. Ormai si è provato tutto e il contrario di tutto. La nuova cultura gastronomica in alta cucina è dominante. I maggiori *top restaurant* del mondo, in un modo o nell'altro, si richiamano alla cucina molecolare. Lo scenario sta cambiando. Con l'estate subentra la crisi, e la ristorazione ne soffre. Molti convegni di settore vengono annullati o ridimensionati. Nell'estate del 2011 chiude anche El Bulli, che si trasformerà in una fondazione di ricerca.

MANIFESTO DELLA CUCINA MOLECOLARE ITALIANA

La Cucina Molecolare Italiana si propone di sviluppare nuove tecniche di cucina e di creare nuovi piatti restando saldamente fedele a questi principi:

- 1) Ogni novità deve ampliare, non distruggere, la tradizione gastronomica italiana.
- 2) Le nuove tecniche e i nuovi piatti devono valorizzare gli ingredienti naturali e le materie prime di qualità.
- 3) Sarà una cucina attenta ai valori nutrizionali e al benessere di chi mangia, non solo agli aspetti estetici e organolettici.
- 4) Realizzerà i suoi scopi creando nuove texture di ingredienti scelti in base ai criteri sopra enunciati. Creerà le nuove texture studiando le proprietà fisiche e chimiche degli ingredienti e progettando, a partire da queste, nuove architetture microscopiche.

Fig. 3

Comincia un periodo nuovo. I risultati delle sperimentazioni degli ultimi anni iniziano ad uscire dall'ambiente ristretto dell'alta cucina e ad essere popolarizzati. Alcuni sono già quotidianità. Altri, probabilmente, lo diventeranno. A questo punto, si fa interessante analizzare sinteticamente le principali innovazioni introdotte dalla moderna collaborazione tra scienza e cucina. Per comodità, distingueremo le innovazioni in tre categorie: nuovi ingredienti, nuove strumentazioni, nuove tecniche con ingredienti e strumentazioni tradizionali [3].

Alla prima appartengono fondamentalmente i testurizzanti. Adrià iniziò ad utilizzare l'agar agar al posto delle gelatina per la sua capacità di sopportare temperature relativamente alte senza fondere. Cominciò a servire le gelatine calde e poi si mise alla ricerca di nuovi gelificanti per esplorarne le qualità gastronomiche. Da allora è molto comune trovare, nelle grandi cucine, carragenine e alginato di sodio. Quest'ultimo viene utilizzato in particolare nella tecnica denominata sferificazione, per la sua capacità di formare gel in presenza di ioni calcio, che fungono da ponti fra le catene, sostituendosi al sodio. Il primo piatto basato sulla sferificazione risale ormai a dieci anni fa. Si tratta del caviale di melone servito al Bulli. Per realizzarlo, si unisce l'alginato al succo di melone, poi si fanno cadere gocce della miscela in una soluzione acquosa di cloruro di calcio. Per effetto della tensione superficiale, le gocce, prendono una forma perfettamente sferica, mentre l'alginato di sodio, in superficie, gelifica formando una pellicola elastica ed impermeabile che racchiude il succo al suo interno. Non ci dilunghiamo, per ragioni di spazio, nelle varie declinazioni di questa tecnica. Ma aggiungiamo un altro ingrediente che si sta diffondendo sempre di più, appartenente alla categoria degli addensanti. Si tratta della gomma xantana, utilizzabile a freddo e in grado di aumentare notevolmente la viscosità dei liquidi anche se usata a piccole dosi: una vera magia per i cuochi, che riescono a trasformare succhi e brodi in salse senza alterarne o diluirne il sapore.

Popolarissimi sono anche gli emulsionanti, ad iniziare dalla lecitina di soia, con cui si creano salse cremose, ma anche schiume estremamente raffinate, simili a quelle degli shampoo o dei detersivi, denominate arie. Altri emulsionanti molto diffusi in cucina sono i sucroesteri e i mono e digliceridi degli acidi grassi.

Parlando di nuove strumentazioni, tralasciamo i bagni termostatici per le cotture sottovuoto, che ormai sono considerati preistoria (risalgono agli anni Settanta). Molto più interessanti sono le versioni da cucina del rotavapor (Rotaval), che permettono di distillare a freddo aromi molto delicati. Con questa tecnica, Joan Roca ha realizzato un piatto estremo, in cui un'ostrica cruda viene servita su un distillato di terra umida di bosco. Anche le "pentole a depressione" (Gastrovac), sono piuttosto utilizzate. Abbassando la pressione, l'acqua bolle a temperature basse, consentendo di ridurre e concentrare brodi e succhi senza alterarne gli aromi.

Tra le strumentazioni, includiamo anche l'azoto liquido: si tratta infatti di un mezzo di raffreddamento rapido insuperabile, piuttosto che di un ingrediente. Oltre a produrre gelati in poche decine di secondi, è in grado di rendere inutili gli addensanti ed emulsionanti normalmente utilizzati nelle basi da mantecare: il raffreddamento rapido genera microcristalli di ghiaccio tanto fini da fungere essi stessi da addensante. In questo modo diventa possibile realizzare anche sorbetti decisamente alcolici. Inoltre, attraverso il congelamento rapido, diventa possibile irrigidire temporaneamente strutture morbide per trasformarle in polveri fini (farina di carne cruda, di basilico fresco, di baccalà, ecc.).

Citiamo per ultime le tecniche innovative con strumenti ed ingredienti tradizionali. Queste costituiscono il tratto distintivo della cucina molecolare italiana. Un esempio tipico è la cagliata d'uovo, realizzata con Bocchia nel 2002, in cui si sfrutta la capacità dell'alcool etilico di far coagulare le proteine dell'uovo, trasformandolo in una sorta di ricotta.

In anni successivi, Carlo Cracco, ora celebre chef televisivo, inventò l'uovo marinato. In questo caso, la denaturazione delle proteine del tuorlo è dovuta alla disidratazione indotta da sale e zucchero. Il risultato è una struttura plasmabile, che può servire come materiale per realizzare tagliatelle di puro tuorlo. Sempre nel 2002, nacque l'idea di utilizzare zuccheri fusi come liquidi di cottura alternativi ai grassi. Nacque così un piatto emblematico della cucina molecolare italiana: il rombo assoluto, creato insieme a Bocchia, in cui i filetti di rombo, avvolti in foglie di porro venivano "fritti" nel glucosio fuso. L'ultima tecnica che vi racconto mi è particolarmente cara. Si tratta del trattamento termico delle farine di legumi, che le rende impastabili anche in assenza di glutine. Il processo è una denaturazione a secco delle proteine vegetali, ottenuta in forno ventilato a 90 °C circa. Aggiungendo acqua fredda ed impastando, le proteine creano un network che rende l'impasto lavorabile e trafileabile. La successiva ebollizione, genera nuovi legami conferendo alla pasta una testura "al dente" addirittura migliore di quella tradizionale. Con questa tecnica, insieme al grande chef Fulvio Pierangelini, realizzammo nel 2007 i ravioli di ceci ripieni di gamberi. Estendendola ad altri vegetali, nel 2008 nacquero i bignè di castagne, base del Mont Blanc invertito. Lo spazio mi impone di fermarmi qui. Vi rimando alla bibliografia se volete approfondire e vi invito a contattarmi se siete interessati alle attività del nostro laboratorio di Fisica Gastronomica!

Bibliografia

- [1] H. McGee, *On Food and Cooking: The Science and Lore of the Kitchen*, New York, Scribner, 1984.
- [2] D. Cassi, E. Bocchia, *Il gelato estemporaneo ed altre invenzioni gastronomiche. Mangiare sano e gustoso con la cucina molecolare*, Milano, Sperling & Kupfer, 2005.
- [3] D. Cassi, *EMBO Reports*, 2011, **12**, 191.

ABSTRACT

Cooking Hackers. The Epic of Molecular Cuisine

During the last twenty years cooking art has evolved significantly thanks to the contribution of scientific research.

In these pages we retrace the milestones of this collaboration and look at the most important innovations that have been introduced.



Lanfranco Conte, Giorgia Purcaro,
Lorena Pizzale, Erica Moret
Dipartimento di Scienze degli Alimenti
Università di Udine
lanfranco.conte@uniud.it

LE MOLECOLE DEL GUSTO: METODI DI ANALISI DELLA FRAZIONE AROMATICA DEGLI ALIMENTI

Lo studio della frazione volatile degli alimenti è da sempre un argomento di ricerca di elezione per l'applicazione delle tecniche separate. In questo articolo vengono riportati esempi di valutazione della frazione volatile di alimenti, quali il prosciutto crudo e l'olio extra vergine di oliva, e vengono riportate esperienze di valutazioni sensoriali e chimiche accoppiate.

Introduzione

Si usa dire che "si mangia prima con gli occhi" e sicuramente un aspetto gradevole o invitante di un alimento invoglia ad assaggiarlo, ma altrettanto sicuramente al secondo posto viene la sensazione olfattiva suscitata dall'alimento, sensazione che può anche negare la possibilità che l'alimento venga introdotto in bocca, così come invece può coadiuvarla, infine, una volta che l'alimento si trovi nel cavo orale, interviene di nuovo la sensazione olfattiva per suscitare quello che viene chiamato "retrogusto".

In qualsiasi modo l'olfatto entri in gioco, è necessario che le sostanze in grado di interagire con i nostri organi di senso siano adatte a farlo: "adatte" vuole dire abbastanza volatili, ma "adatte" anche in termini di dimensioni e forma.

L'analisi sensoriale è quella disciplina che porta su base scientifica l'uso degli organi di senso per definire un alimento, e, in alcuni casi,

essa è entrata a far parte di metodi previsti dalle normative vigenti, così come è stata inserita nei protocolli di controllo dell'industria alimentare.

La valutazione sensoriale dei prodotti alimentari è ormai entrata a far parte della serie di valutazioni di qualità che si applicano a differenti alimenti, in alcuni casi prevedendo procedure standardizzate per determinati alimenti, quali mieli [1], burro, olio extra vergine di oliva, che, nel caso degli ultimi due, sono entrate anche a far parte della normativa comunitaria [2, 3] e quindi hanno affiancato con valore di legge le determinazioni chimico analitiche già previste.

Negli anni, l'analisi sensoriale è stata inoltre applicata alla maggior parte degli alimenti, anche se non sempre seguendo procedure standardizzate, solo in tempi recenti si sta cercando di codificare i differenti approcci uniformandosi alle norme ISO [4, 5]. Se l'analisi sensoriale complessivamente ha raggiunto ottimi livelli di

affidabilità, sicuramente nei ricercatori è rimasta la "curiosità" di capire quali molecole siano responsabili di peculiari attributi sensoriali e ciò ha messo in moto le ricerche sulla frazione "aromatica" degli alimenti.

Le ricerche in tal senso hanno avuto un'enorme accelerazione negli anni, grazie alla progressiva semplificazione e contemporaneo miglioramento delle tecniche analitiche e ciò che nei primi anni Settanta si faceva in un giorno, oggi si può ottenere in circa un'ora.

Per l'analisi della frazione volatile degli alimenti (e non solo), sono stati sviluppati, negli anni, approcci strumentali che hanno via via affrancato dall'uso dei solventi e contemporaneamente hanno ridotto enormemente la possibilità della formazione di artefatti analitici.

Tecniche analitiche per l'analisi della frazione volatile

In letteratura sono reperibili numerosissimi esempi di tecniche analitiche dedicate alla valutazione della frazione volatile di differenti alimenti; esse hanno seguito l'evolversi dei progressi della strumentazione scientifica utilizzata, e l'aumento di sensibilità di quest'ultima ha consentito la diminuzione delle quantità di campione di partenza e dei singoli analiti da portare all'analisi finale. Gli approcci più antichi prevedevano l'estrazione delle sostanze volatili mediante estrazione con solventi organici, quali pentano, miscele pentano/diclorometano e simili, utilizzate, ad esempio nelle indagini sugli aromi dei vini [6-8].

In seguito, vennero sviluppati anche approcci che eliminavano l'uso dei solventi organici, ma richiedevano apparecchiature complesse e lunghi tempi di estrazione. Nella Fig. 1 [9] è riprodotto l'impianto ad alto vuoto utilizzato nei primi anni Settanta presso l'Istituto di Indu-

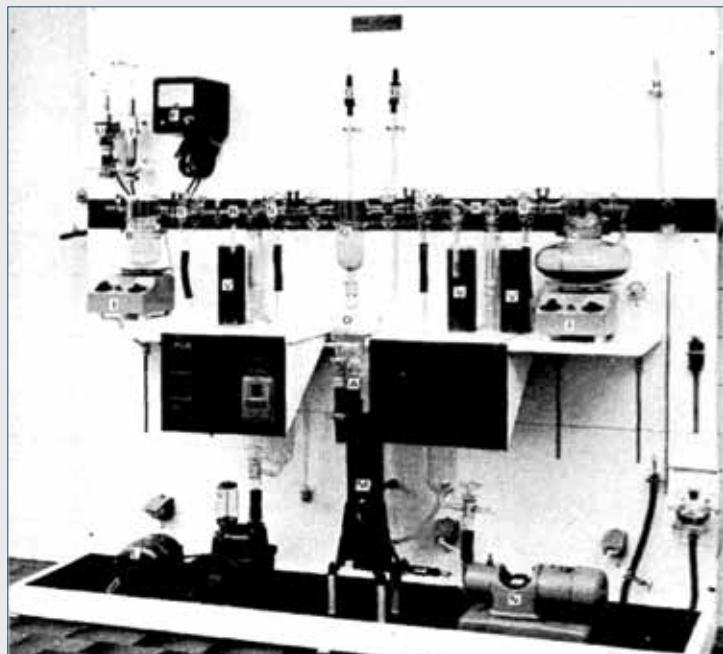


Fig. 1 - Apparato ad alto vuoto utilizzato per l'estrazione delle sostanze volatili negli alimenti, nei primi anni Settanta [9]

strie Agrarie dell'Università di Bologna per l'estrazione della frazione volatile degli alimenti. Si trattava di un sistema che, pur non facendo uso di solventi, risultava piuttosto oneroso in termini di tempo e di gestione complessiva.

L'estrazione poteva protrarsi per alcune ore e si doveva partire da quantità rilevanti di campione, l'efficienza dell'estrazione era tuttavia elevata riuscendo, in quelle condizioni, a portare ad ebollizione un olio vegetale a temperatura ambiente.

In seguito, Solinas mise a punto un micrometodo che strippava le sostanze volatili dell'olio extra vergine di oliva in flusso di azoto, intrappolandole quindi su una cartuccia di carbone attivo, dalla quale venivano desorbite con piccole quantità di solvente per passare all'analisi gascromatografica.

Da questi primi approcci, si passò ad una generalizzata applicazione del campionamento dello spazio di testa (Headspace - HS) che consentì l'eliminazione quasi totale dei solventi: questa tecnica consiste nel prelievo dello spazio di testa del campione, opportunamente termostatato, in condizioni statiche o dinamiche.

Nel primo caso il campione (solido o liquido) viene posto in un sistema chiuso (per esempio vial con setto a tenuta) e termostatato opportunamente, quindi si procede al prelievo della fase vapore all'equilibrio e si inietta in gascromatografia. All'equilibrio, raggiunto nelle condizioni di incubazione isoterma del campione, la ripartizione tra le fasi è funzione della concentrazione iniziale degli analiti, quindi, se si conosce il coefficiente di ripartizione e la concentrazione di un analita nello spazio di testa, se ne può calcolare la concentrazione nel campione di partenza.

Il problema principale dei sistemi basati sullo spazio di testa statico è che non operando alcuna riconcentrazione della frazione campionata, la sensibilità è bassa per analiti presenti in bassa concentrazione nel campione di partenza.

Lo spazio di testa dinamico, invece, opera una riconcentrazione della frazione campionata e consente un notevole aumento di sensibilità; in questi sistemi, infatti, un flusso di gas inerte strippa gli analiti volatili dal campione e li intrappola o in un sistema freddo o su materiale adsorbente; in seguito gli analiti intrappolati vengono desorbiti innalzando la temperatura della trappola ed avviati all'analisi gascromatografica ed eventualmente GC-MS.

Nei primi anni Ottanta divenne commercialmente disponibile un sistema denominato "purge and trap", che, accoppiato a sistemi gascromatografici (GC) o gascromatografici interfacciati a spettrometri di massa (GC-MS), consentiva un buon livello di automazione delle analisi. Tutto ciò diede un formidabile impulso all'analisi della frazione volatile degli alimenti ed in quegli anni si assistette ad un vero "boom" di pubblicazioni sulla frazione volatile dei miele, dei vini ecc. Nei primissimi anni Novanta, Januz Pawlinsky, dell'Università dell'Ontario sviluppò una tecnica "rivoluzionaria" denominata "microestrazione in fase solida" (SPME) che eliminava completamente l'uso di solventi, miniaturizzava le dimensioni dell'apparato campionatore e riduceva a pochi grammi la presa di saggio del campione.

Tab. 1 - Alcuni composti e relativa caratterizzazione sensoriale

Composto	Origine	Caratteristica sensoriale
2 e 3-metil butanale	Degradazione amminoacidi	Nutty, formaggio, nota salina
2-metilpropanolo, 2 e 3 metil butanolo, dimetil disolfuro e trisolfuro	Degradazione amminoacidi	
Esanale, alcani e alcheni, alcoli lineari, chetoni, furani	Ossidazione lipidica	Verde, erba appena tagliata, vegetale, ma anche rancido
Esteri	Possibile origine batterica	Floreale, fruttato, burro
Alcoli a 5 e 6 atomi di carbonio	Varie	Verde maturo, foglia
Aldeidi a 9 atomi di carbonio	Ossidazione dei grassi	Rancido
γ -ottalattone	Ossidazione dei grassi	Cocco, cremoso
2-pentifurano		Note aromatiche vegetali
2,3-butandione		Burroso
2-metil butanale		Formaggio, cremoso
metil-2-metilpropanoato		Fruttato
2-pentanone		Sulfureo, pesce
1-penten-2-olo		Cipolla tostata
3-idrossi-2-butanon		Dolce, caramello
dimetildisolfuro		Calzini sporchi
3-metil-1-butanol		Verde penetrante
3-metil-2-butenolo		Frutta
2-esanone		Mela
esanale		Verde, rancido, erbaceo
metilpirazina		Nutty
etil-2-metil butanoato		Fragola
nonano		Crackers
metil-esanoato		Carne bollita
2-pentifurano		Prosciutto

Era facilmente prevedibile che la disponibilità di un così semplice strumento avrebbe ulteriormente incrementato gli studi sulle sostanze volatili degli alimenti, anche se in realtà la semplificazione è apparente, trattandosi comunque di una tecnica la cui messa a punto è assai meno semplice di quanto si possa superficialmente pensare; in ogni modo, la determinazione finale restava legata all'uso della GC-FID o GC-MS.

Oggi si è arrivati all'applicazione di tecniche analitiche multidimensionali, in grado di offrire un potere separatore enormemente più elevato delle tecniche tradizionali cosiddette "monodimensionali": queste tecniche consistono nell'accoppiamento in serie di due colonne con differente potere separativo, collegate tramite un'apposita interfaccia.

Applicazioni dell'analisi delle sostanze volatili agli alimenti

Nel settore del prosciutto, è ben noto come una delle valutazioni venga eseguita da personale esperto, forando la coscia con un osso di cavallo e valutando olfattivamente gli aromi rilasciati; nonostante ciò o forse a causa di ciò, il prosciutto non è stato uno degli

alimenti sul quale la "curiosità" chimica si è maggiormente esercitata: una ricerca bibliografica in tal senso reperisce solo 42 lavori, principalmente dedicati a prosciutti spagnoli (10 lavori), Parma (4 lavori), francesi (2 lavori), dalmati (1 lavoro), cinesi (1 lavoro) e 27 generici: si sono indagate le correlazioni tra composizione della frazione volatile e caratteristiche sensoriali, così come tra composizione della frazione volatile e tempo di stagionatura, per non parlare delle caratteristiche impartite da eventuali processi di affumicatura.

A molti composti chimici è stato possibile attribuire una ben precisa caratteristica sensoriale (Tab. 1).

Le varie classi di composti mostrano una differente distribuzione nei prosciutti in funzione di molte variabili. In prosciutti spagnoli sono stati separati ed identificati più di 100 composti, appartenenti alle famiglie chimiche di chetoni, aldeidi, idrocarburi alifatici, alcoli, acidi organici, furani, composti azotati e solforati, e per molti di essi si è trovata una spiegazione alla loro presenza: degradazione ossidativa dei lipidi, degradazione degli amminoacidi e così via. Gli studi sui prosciutti francesi, hanno invece consentito di mettere in evidenza la preponderanza di chetoni ed alcoli [12-14].

Analogamente, un'ottantina di composti sono stati caratterizzati nel prosciutto dalmata, mentre nel Parma, tra gli altri risultati, la compo-

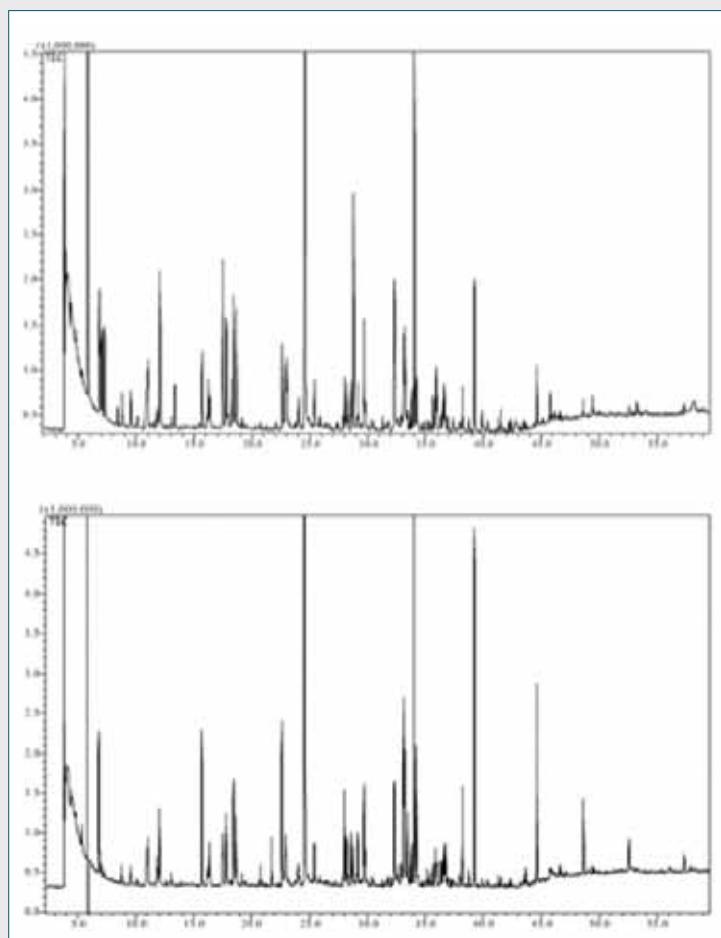


Fig. 2 - Tracciato Head Space GC-MS del prosciutto crudo di S. Daniele a 15 mesi di stagionatura: in alto frazione grassa, in basso frazione magra

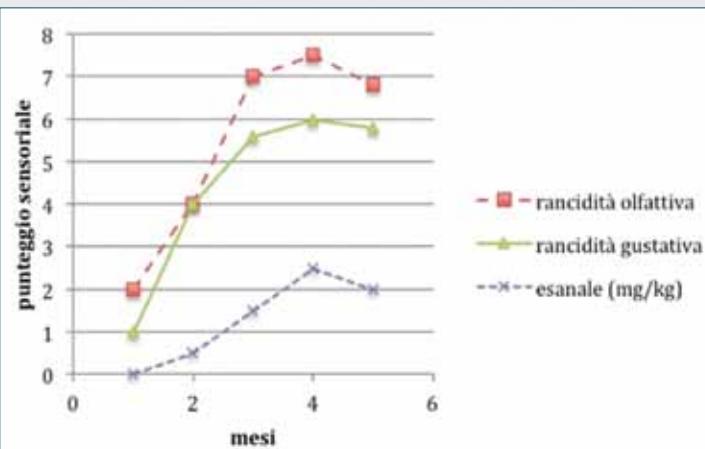


Fig. 3 - Andamenti del punteggio sensoriale attribuito a fette biscottate in funzione della concentrazione di esanale misurata mediante gascromatografia capillare con detector FID, concentrazioni di esanale tra 0 e 3 mg/kg

sizione della frazione volatile è stata posta in relazione alla dieta del suino quando la frazione lipidica era costituita prevalentemente da grasso animale, da olio di mais o da olio di colza [15].

Bolzoni *et al.* (1996) [16] hanno valutato la frazione volatile in funzione della stagionatura ed è risultato possibile identificare differenti "cluster" in base alla composizione della frazione volatile, legati alla differente stagionatura (si sono considerati 6, 9 e 12 mesi di stagionatura).

Anche l'origine geografica è stata considerata come fonte di variazione per la composizione della frazione volatile ed una settantina di composti sono risultati utili alla discriminazione dei prosciutti tra nord e sud Europa [17]; in alcuni casi, l'elaborazione statistica dei dati analitici ottenuti ha consentito di pervenire ad una discriminazione ancor più precisa e si sono distinti i prosciutti spagnoli da quelli francesi; il confronto tra Serrano e Parma [18] ha messo in evidenza un maggior contenuto di alchenali con catena da C5 a C11 e di aldeidi insature a 9 e 10 atomi di carbonio nel primo.

Nella Fig. 2 è riprodotto il tracciato ottenuto analizzando la componente volatile del prosciutto crudo di San Daniele, campionata mediante *solid phase microextraction* e analizzata mediante gascromatografia-spettrometria di massa: appare ben evidente la complessità del tracciato e la numerosità dei composti separati.

Se l'applicazione al prosciutto è sta-

ta sviluppata principalmente nell'ambito della caratterizzazione del prodotto, essendo in opera in genere un'attenta valutazione della qualità della materia prima che limita la frequenza di prodotti con off-flavors, nel caso di problemi di conservazione di lipidi alimentari o di alimenti complessi nella cui formulazione vi sia un'importante componente lipidica, il monitoraggio degli off-flavors riveste un ruolo importante sia come controllo di qualità interno sia come mezzo per acquisire informazioni sulla vita commerciale del prodotto in condizioni di conservazione spesso non ideali in termini di luce e temperatura.

Uno dei problemi principali di questa categoria di prodotti è lo svilupparsi del difetto di rancido, legato, come è noto, alla formazione di composti volatili responsabili di off-flavors.

Sono stati proposti molti metodi per la valutazione della rancidità negli alimenti [19-21], in genere basati sulla valutazione di singoli composti o classi di composti la cui origine è in relazione con i meccanismi delle reazioni attraverso le quali la rancidità si è sviluppata; tra i più studiati vi sono quelli derivanti, ad esempio, dalla rottura omolitica degli idroperossidi degli acidi grassi, quali la nonanale, derivante dall'idroperossido dell'acido oleico (Δ -9 ottadecenoico), l'esanale dall'acido linoleico (Δ -6,9 ottadecadienoico), la esenale dall'acido linolenico (Δ -6,9,12 ottadecatrienoico).

Anche a causa della sua soglia sensoriale [22-29], la concentrazione di esanale è stata posta in relazione con l'accettabilità sensoriale per le patatine fritte [30] e per i prodotti da forno [31].

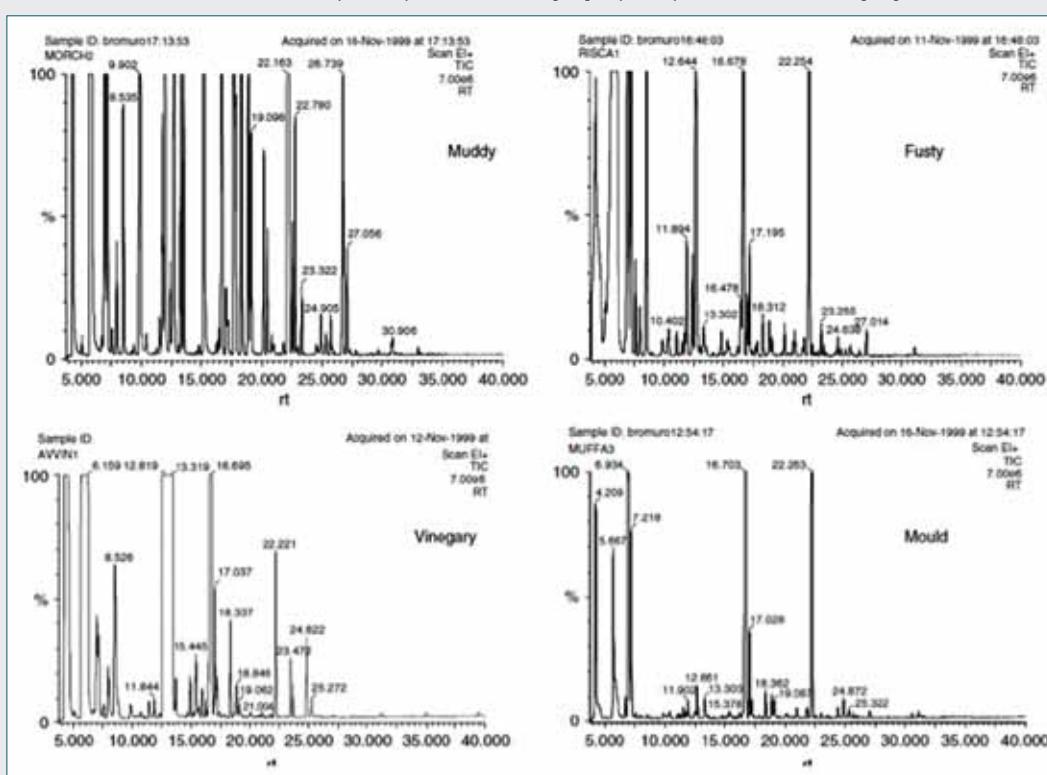
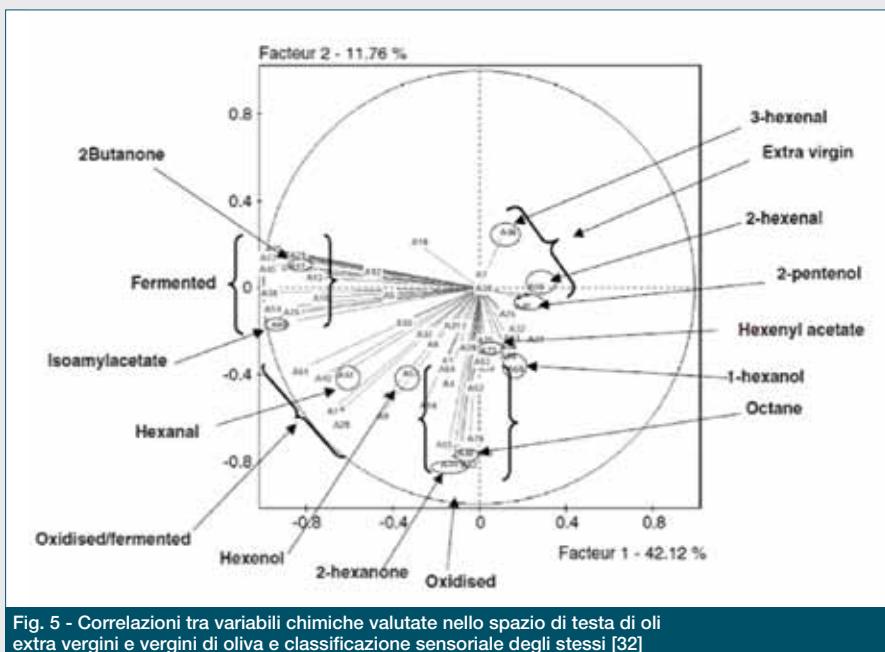


Fig. 4 - Tracciati GC-MS dello spazio di testa campionato in maniera dinamica di oli vergini di oliva, recanti i principali difetti sensoriali, standardizzati dal Consiglio Oleicolo Internazionale [32].
Legenda: Muddy = morchia, Fusty = riscaldo, Vinegary = avvinato, agro, inacetito, Mould = Muffa



ma qual è la relazione, se esiste tra concentrazione di un analita volatile in un alimento e stimolo sensoriale? Grosch ha proposto il parametro "Odor Activity Value" (OAV), come rapporto tra la concentrazione del composto odoroso e la sua soglia sensoriale, basato sulla soglia sensoriale in soluzione acquosa.

Questo sembra essere oggi l'approccio più promettente, che mette insieme aspetti chimici, quali la concentrazione di un analita misurabile strumentalmente, e aspetti sensoriali, quali la soglia di percezione. In un lavoro non ancora pubblicato, Moret e Conte (2009) [37] hanno sottoposto ad analisi sensoriale per il descrittore "rancido" oli privi di sostanze volatili a cui erano state aggiunte quantità crescenti

sia di esanale che di nonanale, dosate mediante HS-SPME-GC-FID; i risultati hanno evidenziato una correlazione più che buona (r^2 rispettivamente 0,86 e 0,87), come evidenziato dai grafici della Fig. 6; in seguito, campioni di olio extra vergine di oliva sono stati sottoposti ad ossidazione forzata in stufa a 80 °C per 2 ore; in questo caso le concentrazioni di esanale e nonanale aumentano, ma solo la prima viene percepita dagli assaggiatori: la correlazione in questo caso risulta altamente significativa ($r^2 = 0,9755$). La mancata percezione della nonanale dipende con ogni probabilità dalla sua più elevata soglia di percezione sensoriale (esanale = 75 µg/kg, nonanale 13.000 µg/kg).

Bibliografia

- [1] M. Guccione *et al.*, Istituto Nazionale di Apicoltura di Bologna, Istituto Sperimentale per la Zoologia Agraria - Sezione Operativa di Apicoltura di Roma, Osservatorio Nazionale della Produzione e del Mercato del Miele di Castel San Pietro Terme (BO), 1991.
- [2] Regolamento (CE) N. 213/2001 della Commissione del 9 gennaio 2001 che stabilisce modalità di applicazione del regolamento (CE) n. 1255/1999 per quanto riguarda i metodi per le analisi e la valutazione qualitativa del latte e dei prodotti lattiero-caseari e modifica i regolamenti (CE) n. 2771/1999 e (CE) n. 2799/1999, Gazzetta Ufficiale della Comunità Economica Europea, L37, 7/02/2001.
- [3] Regolamento (CE) N. 2568/1991 della Commissione dell'11 luglio 1991 relativo alle caratteristiche degli oli d'oliva e degli oli di sana d'oliva nonché ai metodi ad essi attinenti Gazzetta Ufficiale delle Comunità Economiche Europee L 248, 5/09/1991.
- [4] UNI ISO 4121:1989: Analisi sensoriale. Metodologia. Valutazione dei prodotti alimentari con metodi che utilizzano scale.
- [5] UNI ISO 6658:1987: Analisi sensoriale. Metodologia. Guida generale.
- [6] A. Amati *et al.*, *Sci. Tecnol. Alimenti*, 1973, **3**, 29.
- [7] A. Borea-Carnacini *et al.*, *Amer. J. Enol. Viticolt.*, 1980, **31**, 313.
- [8] U. Pallotta, *Amer. J. Enol. Viticolt.*, 1980, **31**, 219.
- [9] G. Lercker *et al.*, *Sci. Tecnol. Alimenti*, 1973, **5**, 299.
- [10] M. Solinas *et al.*, *Riv. It. Sostanze Gr.*, 1987, **64**, 137.
- [11] C.L. Arthur, J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 2145.
- [12] A.I. Andres *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 2002, **963**, 83.
- [13] G. Luna *et al.*, *Food Chem.*, 2006, **97**, 625.
- [14] L. Martin *et al.*, *Meat Sci.*, 2000, **54**, 333.
- [15] G. Pastorelli *et al.*, *Meat Sci.*, 2003, **65**, 571.
- [16] L. Bolzoni *et al.*, *Meat Sci.*, 1996, **43**, 301.
- [17] P. Dirinck *et al.*, *Meat Sci.*, 1997, **59**, 511.
- [18] C.M. Sanchez-Pena *et al.*, *Meat Sci.*, 2005, **69**, 635.
- [19] R. Guillen-Sans, M. Guzman-Chozas, *Crit. Rev. Food Sci.*, 1998, **38**, 315.
- [20] T. Gomes, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1992, **69**, 1219.
- [21] C. Gertz, S. Klostermann, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, 2000, **102**, 329.
- [22] E.N. Frankel, *Prog. Lipid. Res.*, 1982, **22**, 1.
- [23] M. Solinas *et al.*, *Riv. Soc. Ital. Sci. Aliment.*, 1985, **14**, 361.
- [24] M. Solinas *et al.*, *Riv. It. Sostanze Gr.*, 1985, **64**, 137.
- [25] J. Löliger, *Rev. Fr. Corps Gras.*, 1989, **36**, 301.
- [26] M. Solinas *et al.*, *Riv. It. Sostanze Gr.*, 1988, **65**, 567.
- [27] a) F. Angerosa *et al.*, *Riv. Merceol.*, 1990, **29**, 275;
b) F. Angerosa, L. Di Giacinto, Proc. of the International Symposium "Olive Oil Quality", Firenze, Italy, 1992. p. 253.
- [28] F. Angerosa, L. Di Giacinto, *Rev. Fr. Corps Gras.*, 1993, **40**, 41.
- [29] F. Angerosa *et al.*, *Riv. Merceol.*, 1993, **32**, 243.
- [30] A. Sanches-Silva *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 2005, **1064**, 239.
- [31] G. Purcaro *et al.*, *Eur. Food Res. Technol.*, 2008, **227**, 1.
- [32] G. Procida *et al.*, *J. Sci. Food. Agric.*, 2005, **85**, 2175.
- [33] S. Vichi *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 2003, **983**, 19.
- [34] S. Vichi *et al.*, *J. Sci. Food. Agric.*, 2003, **51**, 6572.
- [35] S. Vichi *et al.*, *J. Sci. Food. Agric.*, 2003, **51**, 6564.
- [36] W. Grosch, *Flavour Fragrance J.*, 1994, **9**, 147.
- [37] E. Moret, L. Conte, 2009, risultati non pubblicati (Università degli Studi di Udine, A.A. 2009-2010, E. Moret, Relazione di tirocinio).

ABSTRACT

Flavor Molecules: Analytical Methods of Volatile Fraction of Foods

Foods usually undergo to sensory evaluation: in some cases (olive oils, butter) it has become a legal evaluation within the frame of EU regulations, in some other cases (e.g. honeys) they have reached a fully standardized level. Analytical chemistry applied to foods, however since a number of years devoted efforts to characterize food volatile compounds which are responsible of the so said "flavor". In this paper some details will be described concerning improvements and trends in foods volatile compounds, enclosing trials carried out to study relationships between these and sensory evaluation.

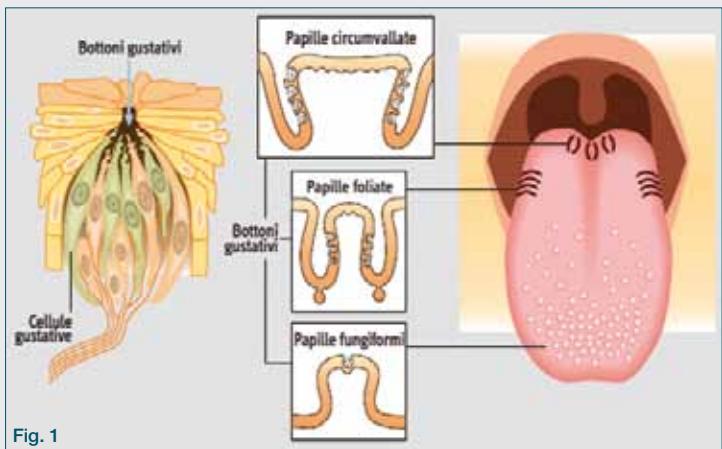


Fig. 1

Gabriella Morini

Università degli Studi di Scienze Gastronomiche

Pollenza - Bra (CN)

g.morini@unisg.it

IL GUSTO: DARE UN SENSO ALLA CHIMICA

Siamo in grado di percepire un'ampia gamma di entità chimiche, ma qualitativamente esse suscitano un numero limitato di sensazioni gustative, gradevoli o meno, attraverso l'attivazione di recettori specifici. Indubbio è il ruolo dei fattori genetici (innati) nel determinare i nostri comportamenti alimentari, ma le esperienze alimentari possono modificarli, a causa della rilevanza del cervello nello stabilire cosa ci piace o meno.

I binomio alimentazione e chimica, data la diffusa chemofobia della società moderna, è visto quasi sempre in chiave negativa, dimenticando che l'uomo è un organismo *chemoeterotrofo*, cioè che si nutre attraverso l'ingestione e digestione di composti chimici, organici e non, utilizzati come tali (minerali, vitamine e altri nutrienti essenziali) o ossidati per ottenere energia. Quindi, il nostro cibo è e deve essere *chimico*.

Per riconoscere la sua composizione due dei nostri sensi sono, appunto, sensi chimici: l'olfatto e il gusto. L'olfatto ci permette di identificare alcuni composti, quelli volatili, a distanza, mentre il gusto è determinante nella scelta finale di ingoiare o meno un certo alimento, a seconda che questo ci piaccia o non ci piaccia. La componente edonica è così importante al punto che, in fondo, mangiamo solo quello che ci piace. In natura le necessità appagate generano piacere per spingerci a soddisfare un bisogno, mentre quanto può esserci dannoso genera dolore o avversione. Nel caso del cibo, il piacere è funzione delle complesse sensazioni generate dal "buon sapore" di un certo alimento che ci piace e quindi introduciamo nell'organismo, mentre l'avversione è legata al "cattivo sapore" di un altro alimento che, una volta assaggiato non ci piace e quindi ci rifiutiamo di introdurre [1]. A complicare il problema del piacere è la sua natura composita e le diverse cause che lo determinano. Nelle sue molteplici manifestazioni rientrano non solo fattori culturali, sociali e rituali, ma anche altri motivi, più soggettivi e psicologici, i quali fanno sì che solo l'attività cerebrale renda complessivamente ragione del gusto.

Sapore e gusto

Quanto viene comunemente indicato come "sapore" è il risultato di un insieme di sensazioni tra loro connesse che il cibo induce e che possiamo schematicamente suddividere in sensazioni fisiche (temperatura, consistenza, umidità, frizione), sensazioni chimiche (gusto e olfatto) e sensazioni chemestetiche^a.

Ciascuna sensazione è rilevata da specifici recettori, pertanto, in senso stretto, il termine gusto andrebbe utilizzato solo per le sensazioni chimiche rilevate da cellule specializzate presenti nella cavità orale, le cellule gustative, sulle quali sono presenti recettori sensibili alle molecole contenute negli alimenti. Malgrado siamo in grado di percepire un'ampia gamma di entità chimiche, qualitativamente esse suscitano un numero limitato di sensazioni gustative, attivando recettori specifici: dolce, umami, salato, grasso, amaro e acido [3]. Umami è una parola derivata dal giapponese "umai", che significa delizioso, ed è il gusto associato al sale sodico degli amminoacidi L-glutammato (MSG) e L-aspartato (e a pochi altri composti). Spesso viene indicato come l'ultimo gusto, il che non può essere vero, in quanto ciò presupporrebbe un nuovo recettore. Ad essere nuovo, è il termine umami, scelto dal ricercatore giapponese che all'inizio del secolo scorso ha identificato i composti in grado di esercitare una sensazione diversa da quelle fino a quel momento descritte [4]. Pur essendo poco noto, l'umami è forse il gusto che più differenzia l'essere umano dagli altri animali a noi molto vicini nella scala evolutiva [5], in quanto sensibili quan-

^aLe sensazioni chemestetiche sono sensazioni indotte chimicamente che non implicano l'attivazione dei recettori del gusto e dell'olfatto. Coinvolgono altri recettori che possono essere attivati sia dalla temperatura (stimolo fisico) che da sostanze contenute in alcuni alimenti. Ad esempio il recettore dei vanilloidi TRPV1 è sensibile a temperature maggiori di 43 °C e a composti quali la capsaicina e la piperina, mentre TRPM8 è attivato da stimoli freddi (temperature comprese tra 8 e 28 °C) e dal mentolo e l'eucaliptolo. Quindi la chemestesi può essere definita come l'attivazione chimica di sensori per stimoli fisici, che segnalano un inesistente aumento di temperatura nella sensazione di piccante, o un abbassamento di temperatura, nel caso del mentolo e di altri composti freschi [2].

tità di MSG ed altri composti umami vengono rilasciate solo in seguito ad idrolisi proteica in carni fermentate e stagionate, a lunghe cotture, o in alimenti, quali i formaggi e altre preparazioni ottenute per fermentazione, quindi in alimenti prettamente *umani*. Per comprendere quanto rilevanti nel gradimento di un alimento siano i composti umami, ecco cosa scrive Brillat-Savarin nella sua *Fisiologia del gusto* sull'osmazoma, nome di origine greca con cui veniva indicato quello che oggi sappiamo essere il glutammato ed altri composti dal gusto umami: "Il maggior servizio che la chimica abbia reso alla scienza degli alimenti è la scoperta o piuttosto la determinazione dell'osmazoma ... scoperto dopo aver formato così a lungo la delizia dei nostri padri, può paragonarsi all'alcool, che ha ubriacato molte generazioni prima che si sapesse che poteva prodursi per mezzo della distillazione" (Brillat-Savarin, *Fisiologia del gusto*, meditazione V, 1826).

Il codice del gusto

Il codice del gusto può sinteticamente essere così descritto: le sostanze dolci sono in genere gradite e di esse fanno parte i carboidrati, importante fonte energetica; l'umami è apprezzato e gli amminoacidi che costituiscono le proteine sono fondamentali per il nostro metabolismo (oltre che apportare calorie sono la sola fonte di azoto). L'apprezzamento del gusto salato è stato sviluppato dai mammiferi durante la loro evoluzione lontano dal mare per mantenere la concentrazione dello ione sodio (non molto diffuso in natura) a livelli accettabili. I grassi sono un'importante fonte calorica, apportando circa il doppio delle calorie/g degli altri macronutrienti, oltre che il mezzo per introdurre i nutrienti essenziali liposolubili.

Invece, le sostanze amare possono essere accettate, ma solo in bassissime concentrazioni. La maggior parte delle sostanze amare sono prodotte dalle piante, le quali hanno evoluto la strategia di accumulare metaboliti secondari amari (quali polifenoli, flavonoidi, isoflavoni, terpeni, glucosinolati ecc.) per difendersi dagli erbivori e dai patogeni. Infine anche il gusto acido, che può essere segnale di frutti non maturi e di cibo avariato, può essere tollerato e gradito solo fino a un certo livello.

È da notare che siamo in grado di rilevare sostanze amare in concentrazioni nell'ordine del micromolare, mentre dobbiamo arrivare a concentrazioni millimolari per rilevare il sapore dolce di zuccheri: perciò il sistema che permette la percezione dei diversi gusti si è evoluto in modo da rispondere a stimoli potenzialmente tossici a concentrazioni molto basse, ma rispondendo agli zuccheri solo a livelli ai quali possono apportare una discreta quantità di calorie.

I recettori del gusto si trovano all'apice di cellule gustative strutturate a formare i bottoni gustativi (50-100 cellule in ciascuno), i quali sono distribuiti nelle diverse papille della lingua e del palato molle. Le papille circumvallate si trovano al fondo della lingua e nell'uomo contengono circa un migliaio di bottoni gustativi; le papille foliate sono presenti al limite latero-posteriore della lingua e contengono una dozzina di bottoni gustativi, mentre le papille fungiformi contengono pochi bottoni gustativi e si trovano principalmente sulla punta e, in quantità minore, fino ai 2/3 della lingua. Le papille



Fig. 2

filiformi (le più abbondanti) non hanno bottoni gustativi, ma sono coinvolte nelle percezioni tattili (Fig. 1).

Recenti dati molecolari e funzionali hanno dimostrato che le diverse papille non sono selettive per un certo sapore e quindi la vecchia mappa dei sapori fondamentali va abbandonata (Fig. 2).

I recettori del gusto sono proteine transmembrana in grado di connettere l'esterno della cellula gustativa a contatto con la cavità buccale - dove si trovano le sostanze sapide - con l'interno della cellula nella quale, in seguito all'attivazione del recettore stesso, avvengono

altri cambiamenti che generano lo stimolo nervoso che viene poi trasmesso al cervello. Ci sono due tipi di recettori transmembrana importanti per il gusto che differiscono nel modo in cui il segnale è trasmesso all'interno della cellula e tradotto in stimolo nervoso: i canali ionici e i recettori accoppiati a proteine G (G Protein Coupled Receptors, GPCRs) (Fig. 3, da ref. 3). Appartengono alla classe dei canali ionici il recettore per il salato (sensibile allo ione Na^+ ed in misura minore a K^+) e il recettore per l'acido (sensibile allo ione H^+).

Maggiori sono le nostre conoscenze dei recettori di dolce, amaro e umami, che appartengono alla classe delle GPCRs. Per quanto riguarda il gusto dolce, è da notare che i composti dolci presenti in natura non sono molti, ma sono strutturalmente molto diversi tra loro, andando da piccole molecole, quali zuccheri semplici, disaccaridi, amminoacidi e peptidi, alle proteine (quali brazzeina, taumatina e monellina). A questi si aggiungono alcuni composti di sintesi e loro derivati appartenenti ad altre classi di composti organici che pure sono dolci: saccarina, ciclammato, acido sucruronico per citarne alcuni. La variabilità strutturale dei composti dolci ha per lungo tempo alimentato la discussione se vi fosse un solo recettore in grado di legare tutti questi composti o più recettori. Il dubbio ha trovato

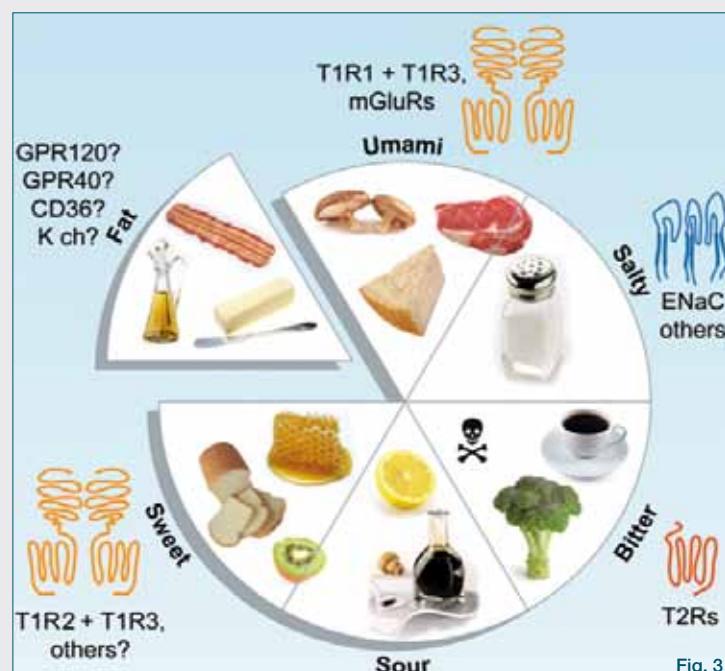


Fig. 3

risposta solo dopo che la sequenza del genoma (umano e di altri mammiferi) è divenuta di pubblico dominio. Ad oggi è stato identificato un solo recettore per il sapore dolce, formato da due proteine (T1R2 e T1R3) che solo quando formano un eterodimero sono in grado di rispondere a tutte le sostanze dolci con cui il recettore è stato testato. Esso è in grado di fare ciò in quanto presenta diversi siti di legame che possono ospitare i vari ligandi [6]. Inoltre è stato dimostrato che è sempre il recettore T1R2-T1R3 a essere coinvolto nell'azione di sostanze in grado di inibire la percezione del sapore dolce, come il lactisolo, il quale si lega alla parte transmembrana del recettore stesso, impedendone il corretto funzionamento (Fig. 4, da ref. 6). È stato anche possibile speculare su un altro fenomeno particolarmente importante quale la sinergia che alcuni composti dolci presentano quando usati in miscele [7]: un composto è attivo se si lega al suo sito di legame generando una certa risposta in termini di dolcezza relativa^b, ma se nella cavità buccale è presente un altro composto che si lega a un sito diverso, la contemporanea occupazione dei due siti nel recettore porta all'esaltazione della risposta in modo sinergico. Questo fenomeno è particolarmente importante perché permette di usare quantità minori di sostanze dolcificanti per ottenere una stessa dolcezza relativa.

Il recettore del gusto umami è anch'esso un dimero, in analogia con quello del sapore dolce. Addirittura una subunità è in comune: infatti il recettore dell'umami è costituito da T1R1 e T1R3. I composti in grado di stimolare questo recettore nell'uomo non sono molti: l'L-glutammato e l'L-aspartato, mentre nel ratto tutti gli amminoacidi sono in grado di attivare il recettore del gusto umami. Anche nucleotidi purinici, quali IMP e GMP (inosina-5'-monofosfato e guanosina-5'-monofosfato), hanno un blando gusto umami, ma soprattutto esercitano una notevole sinergia con l'L-glutammato, fatto scoperto e utilizzato dall'industria alimentare nella formulazione dei dadi ben prima dell'identificazione del recettore specifico. L'identificazione del recettore del gusto grasso è recente ed ancora speculativa. A differenza del gusto dolce e umami, che si sono evoluti per selezionare positivamente un numero limitato di molecole, il gusto amaro ha dovuto assolvere al compito di prevenire l'ingestione di un numero molto elevato di composti tra loro diversi strutturalmente. Per il gusto amaro sono stati identificati circa 30 recettori funzionali appartenenti alla classe delle GPCR, indicati con T2Rs [8]. Questi recettori sono alquanto diversi tra loro, con una variabilità negli amminoacidi che li compongono che va dal 10 al 75%. È proprio questa variabilità che consente a pochi recettori di rispondere a migliaia di composti amari strutturalmente molto diversi. È importante notare che recentemente i recettori di dolce, umami e amaro sono stati identificati anche nell'apparato digerente e nelle vie respiratorie [9], dove la loro funzione è probabilmente di regolazione della digestione e della respirazione ed attualmente oggetto di molti studi.

Variabilità genetica ed ecologia del gusto

Non tutti percepiscono i gusti nello stesso modo e ciò dipende dalla variabilità genetica, dall'età e da fattori ambientali. L'uomo è un onnivoro ed un buon onnivoro deve sapersi adattare a mangiare cose diverse a secon-

da dell'habitat e delle situazioni. Le variazioni genetiche che riguardano i recettori del gusto (polimorfismi) sono molto frequenti e particolarmente studiate sono quelle del recettore del dolce [10], dell'amaro [11], soprattutto in relazione alla loro possibile influenza sul tipo di dieta, la quale a sua volta, nel lungo termine, può portare a delle modificazioni genetiche. Uno dei più eleganti esempi di adattamento è rappresentato da quanto è stato scoperto in alcune popolazioni dell'Africa sub-sahariana, dove lo *staple food* è costituito dalla manioca, la quale contiene glucosidi cianogenici, tossici e molto amari. La preparazione tradizionale della manioca è complessa per poter eliminare questi composti rendendola edibile. La detossificazione è raramente completa, quindi l'alimento ottenuto è ancora amaro. È da notare che i glucosidi cianogenici sono tossici anche per il parassita della malaria. Si è scoperto che il recettore dell'amaro che riconosce questi composti (T2R16) è mutato e poco attivo nelle popolazioni che vivono in queste zone, quindi il gusto amaro di questo cibo è da loro meglio tollerato, aumentandone il loro consumo, così conferendo una certa resistenza verso la malaria, dove questa malattia è endemica [12]. Altro classico esempio della variabilità tra individui è la sensibilità all'amaro di sostanze, quali la feniltiocarbamide (PTC) e il 6-n-propiltouracile (PROP), dovuta alla presenza e funzionalità di un particolare recettore dell'amaro, TAS2R38 [13]. Si è anche scoperto che chi è sensibile a queste due sostanze presenta una maggiore densità di papille fungiformi [14] e quindi è in grado di percepire maggiormente sia l'amaro che il dolce [15].

Preferenze innate ed educazione del gusto

Volendo fare un semplice esperimento per capire qual è il bagaglio gustativo di un uomo dovuto al suo patrimonio genetico, possiamo osservare un neonato e le sue espressioni facciali quando vengono offerti stimoli gustativi diversi per concludere che vi è una generale innata preferenza per il gusto dolce, umami, grasso e salato mentre sono sgraditi l'amaro e l'acido. Anche nei bambini più grandi possiamo notare un'attrazione particolare al dolce, al grasso e al salato, con avversione per l'amaro e l'astringente, fatto che rende difficile far accettare loro le verdure che contengono metaboliti secondari che sono

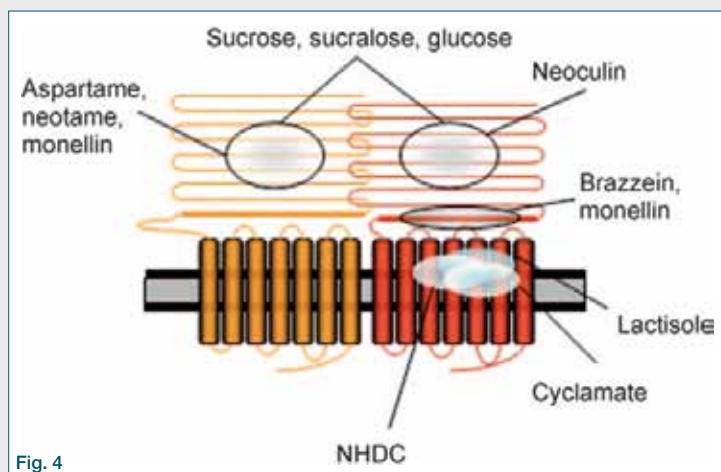


Fig. 4

^bLa dolcezza relativa viene definita come $[S]/[X]$ in cui $[S]$ è la concentrazione di una soluzione standard di saccarosio e $[X]$ è la concentrazione del composto in esame che risulta isodolce a quella dello standard.

amari o astringenti^c. È però anche facile notare come l'avversione verso questi gusti diminuisca con l'età e la consuetudine a mangiare alimenti da essi caratterizzati, quasi che il nostro organismo impari ad apprezzare questi composti via via che ne ha più bisogno, dato che molti di essi hanno funzione positiva nel nostro organismo. Infatti nell'uomo le preferenze innate e le tendenze comportamentali (i fattori genetici) sono modificate dall'esperienza. Anche i cibi tradizionali - in particolare le piante non domesticate alle quali, tra l'altro, sono spesso riconosciute proprietà medicinali - sono connotati da particolari sapori che li rendono unici, ma anche graditi solo a chi è stato abituato ad assumerli.

La possibilità di educare il gusto è particolarmente importante in quanto è stato dimostrato [17] come la percezione individuale di dolce e amaro associata all'assunzione di vegetali sia la principale forza motrice al consumo dei vegetali stessi, favorendo o meno il consumo di cibi ricchi di micronutrienti e antiossidanti di cui il nostro organismo necessita con l'invecchiamento e ai quali di recente la scienza si sta notevolmente interessando [18]. Il percorso di educazione del gusto inizia già durante la gravidanza, in quanto i gusti degli alimenti mangiati dalla madre arrivano al feto attraverso il liquido amniotico, continua con l'allattamento e lo svezzamento [19] ed oggi molta rilevanza viene data a questo lungo percorso che porta a determinare le preferenze individuali di ciascuno, al punto da essere considerato come una via "alternativa" all'educazione alimentare classica per contrastare l'obesità [20]. Potremmo pensare che questo sia vero anche per altri animali, ma l'uomo, oltre ai suoi sensi e alla sua memoria, ha una cultura, un patrimonio personale e collettivo che conserva l'esperienza di quanti sono venuti prima di lui, favorendo i processi di adattamento. Il cibo è uno degli elementi principali di questo puzzle di stimoli e conseguenti risposte che portano all'adattamento essendo il legame più

profondo che abbiamo con il mondo esterno. L'uomo ha imparato ad utilizzare quanto il territorio in cui viveva gli offriva, in alcuni casi solo dopo opportuni trattamenti che rendessero commestibile un alimento tossico, e/o mettendo a punto preparazioni culinarie che rendessero assimilabili e appetibili alcune derrate (per esempio le granaglie trasformate in pasta). La cucina è, da questo punto di vista, un processo di assimilazione culturale conseguente ad un'assimilazione corporea. Per questo è più corretto dire che l'uomo è un onnivoro che mangia selettivamente di tutto, selezionando non solo in base ai suoi recettori gustativi, ma anche tenendo conto dell'elaborazione del cervello che, come abbiamo detto, decide cosa è buono e cosa non lo è.

Conclusioni

Il senso del gusto ha avuto una grande rilevanza nel guidare le nostre scelte alimentari che ci hanno portato ad essere ciò che siamo, data l'importanza che la selezione (positiva o negativa) di alimenti ha (e ha avuto) sull'adattamento ad un determinato ambiente e quindi sull'evoluzione [21], nonché sullo stato di nutrizione e quindi nel definire uno stato di salute o di malattia. Ma il nostro passato, anche prossimo, è sempre stato del fabbisogno e ci ha portato verso il gradimento e la ricerca di cibi ricchi di energia, nonché alla capacità di saper gestire anche a livello metabolico la scarsità di cibo [22].

La società dei consumi e dell'abbondanza ci ha trovato impreparati nella gestione dell'eccesso: i nostri sensi si sono evoluti meno velocemente di quanto sia cambiato il modo di approvvigionarci, di mangiare e di vivere. Comprendere questo significa educare il gusto di conseguenza, richiamando quindi in causa l'importanza dell'attività del nostro cervello nel determinare cosa ci piace o non ci piace.

Bibliografia

- [1] C.B. Saper *et al.*, *Neuron*, 2002, **36**, 199.
- [2] B. Nilius, A. Appendino, *EMBO Rep.*, 2011, **12**, 1094.
- [3] N. Chaudari, S.D. Roper, *J. Cell. Biol.* 2010, **190**, 285.
- [4] K. Kurihara, *Am. J. Clin. Nutr.* 2009, **90** (suppl), 719S.
- [5] G. Hellekant, Y. Ninomiya, *Physiol. Behav.*, 1991, **49**, 927.
- [6] T. Hofmann *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 2220.
- [7] G. Morini *et al.*, *J. Med. Chem.*, 2005, **48**, 5520.
- [8] W. Meyerhof *et al.*, *Flavour Frag. J.*, 2011, **26**, 260.
- [9] T.E. Finger, S.C. Kinnamon, *F1000 Biology Reports*, 2011, **3**, 20.
- [10] A. Bachmanov *et al.*, *Flavour Frag. J.*, 2011, **26**, 286.
- [11] J.E. Hayes *et al.*, *Chem. Senses*, 2011, **36**, 311.
- [12] N. Soranzo *et al.*, *Curr. Biol.*, 2005, **15**, 1257.
- [13] J.E. Hayes, R.S.J. Keast, *Physiol. & Behav.*, 2011, **104**, 1072.
- [14] L.M. Bartoshuk *et al.*, *Physiol. & Behav.*, 2004, **82**, 435.
- [15] L.M. Bartoshuk *et al.*, *Physiol. & Behav.*, 2000, **69**, 161.
- [16] M.R. Bajec, G.J. Pickering, *Crit. Rev. Food Sci.*, 2008, **48**, 858.
- [17] V.B. Duffy *et al.*, *Physiol. & Behav.*, 2006, **87**, 304.
- [18] A. Drewnowski *et al.*, *J. Am. Diet. Assoc.*, 2000, **100**, 191.
- [19] A.K. Ventura, J. Worobey, *Curr. Biol.*, 2013, **23**, R401.
- [20] T.B. Cornwell, A.R. McAlister, *Appetite*, 2011, **56**, 428.
- [21] P.A.S. Breslin, *Curr. Biol.*, 2013, **23**, R409.
- [22] M.S. Westerterp-Platenga *et al.*, *Obesity Rev.*, 2012, **13**, 910.

ABSTRACT

The Taste: to Give a Sense to Chemistry

We are able to perceive a wide range of chemical entities but, qualitatively, they evoke a few distinct taste sensations, pleasant or unpleasant, through the activation of specific receptors. Although innate preferences are important, food experience may mold eating behaviours, due to the relevance of brain in determining what we like or dislike.

^cL'astringenza è dovuta alla presenza di sostanze, tra cui i polifenoli (classe alla quale appartengono i tannini) che, interagendo con alcune proteine della saliva, ne riducono le proprietà lubrificanti [16].



Nadia Mulinacci

Centro Interdipartimentale di Ricerca
per la Valorizzazione degli Alimenti (CeRA)
e Dipartimento di Neuroscienze, Psicologia,
Area del Farmaco e Salute del Bambino
(NEUROFARBA)

Università di Firenze
nadia.mulinacci@unifi.it

IL TRATTAMENTO TERMICO DISTRUGGE I “PHYTOCHEMICALS”?

I trattamenti termici applicati agli alimenti sia in ambito industriale che domestico non sono così deleteri come ci potremmo attendere sulla stabilità dei metaboliti bioattivi, quali carotenoidi, glucosinolati e soprattutto fenoli, e di seguito saranno discussi alcuni esempi particolarmente per questa ultima classe di composti.

Oggi più che nel passato gli alimenti non sono più visti come una semplice fonte di macro-(proteine, lipidi, carboidrati) e micro-(vitamine e minerali) nutrienti ma anche un'interessante fonte di “phytochemicals”, cioè metaboliti secondari bioattivi di origine vegetale derivanti dal metabolismo secondario delle piante e noti per le loro numerose attività, *in primis* quella antiossidante. Un gran numero di alimenti oggi sul mercato è sottoposto a trattamenti tecnologici nell'ambito dei quali è spesso presente almeno un trattamento termico. Questo può avvenire sia come semplice processo di essiccamiento ma anche mediante passaggi più o meno complessi di riscaldamento in ambienti diversi (mezzi acquosi, oleosi, aria, in assenza di ossigeno...), a temperature e per tempi variabili. In funzione della natura chimica dei componenti questi processi possono comportare delle perdite più o meno consistenti a carico di quelle molecole riconosciute oggi sempre più importanti perché responsabili di effetti protettivi nell'uomo. L'alimento inoltre è per definizione un sistema complesso con struttura

e composizione molto variabili e quindi non deve stupire il fatto che la stabilità termica dei “phytochemicals” sia dipendente anche dal contesto, cioè dalla natura del mezzo in cui si trovano ad essere veicolate queste molecole. Quando parliamo di “phytochemicals” solitamente si fa riferimento a classi chimicamente differenti di composti fra cui, i più importanti e quelli maggiormente studiati anche per i loro effetti *in vivo*, sono i carotenoidi, i glucosinolati ed i fenoli o biofenoli. I carotenoidi, particolarmente il beta carotene ed il licopene (Fig. 1), responsabili del rosso pomodoro, e le zeaxantina o carotenoidi ossigenati, fra cui la luteina (oggi nota quale agente protettivo nelle maculopatie dell'occhio) sono una classe di componenti molto lipofili e sensibili alla luce ed all'ossigeno. Tuttavia la loro stabilità al calore risulta solitamente elevata e, nel caso specifico del pomodoro, è oramai consolidato il fatto che la concentrazione di licopene nella salsa di pomodoro sia addirittura maggiore rispetto a quella presente nel pomodoro fresco. Uno degli ultimi lavori in materia ha visto l'applicazione di un disegno sperimentale come quello riassunto in

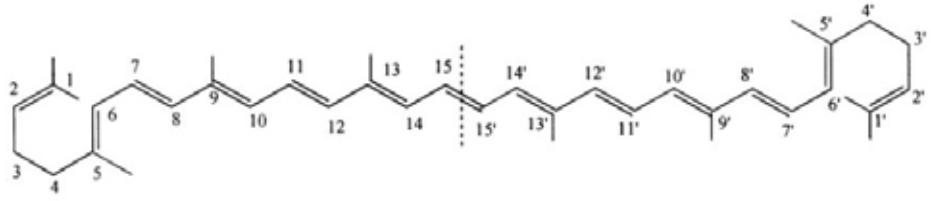


Fig. 1 - Struttura del lycopene con le parti terminali della catena in una conformazione simile alla struttura del beta-carotene

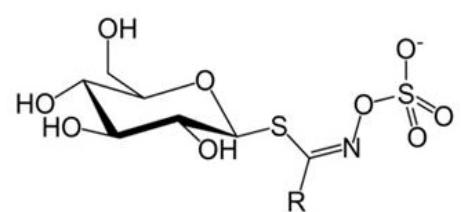


Fig. 3 - Struttura chimica dei glucosinolati

Fig. 2 [1], per valutare gli effetti di alcune fasi del processo industriale di preparazione del pomodoro, il trattamento termico, sulla biodisponibilità o "bioaccessibilità" del lycopene. Il processo in generale prevede diversi step a temperature elevate come pure l'aggiunta di ingredienti specifici, di alte pressioni e l'uso delle microonde. Fra i risultati principali ottenuti vi è il fatto che l'aggiunta di olio prima del processo, veicolando meglio il lycopene, ne aumenta la biodisponibilità, mentre è poco importante il tipo di grasso aggiunto. Il dato finale interessante è che dopo trattamento del prodotto per 20 min. a 120 °C è stato osservato un marcato incremento della "bioaccessibilità" del lycopene misurato attraverso studi *in vitro* idonei a valutarne la digeribilità.

È di pochi mesi fa un lavoro in cui si evidenzia come, in soggetti giovani e sani, l'assunzione quotidiana di salsa di pomodoro ad alto lycopene determini una riduzione delle LDL ossidate ed un aumento della capacità antiossidante plasmatica [2].

Piuttosto noti sono anche i "glucosinolati" (Fig. 3), molecole azotate e solforate contenenti un gruppo glucosidico e derivanti dal metabolismo degli amminoacidi. Questi composti sono tipicamente presenti nelle *crucifere*, cioè in molte varietà di cavoli, vegetali presenti largamente non solo nella nostra dieta mediterranea ma anche nelle diete delle popolazioni del Nord Europa. In questi alimenti i glucosinolati

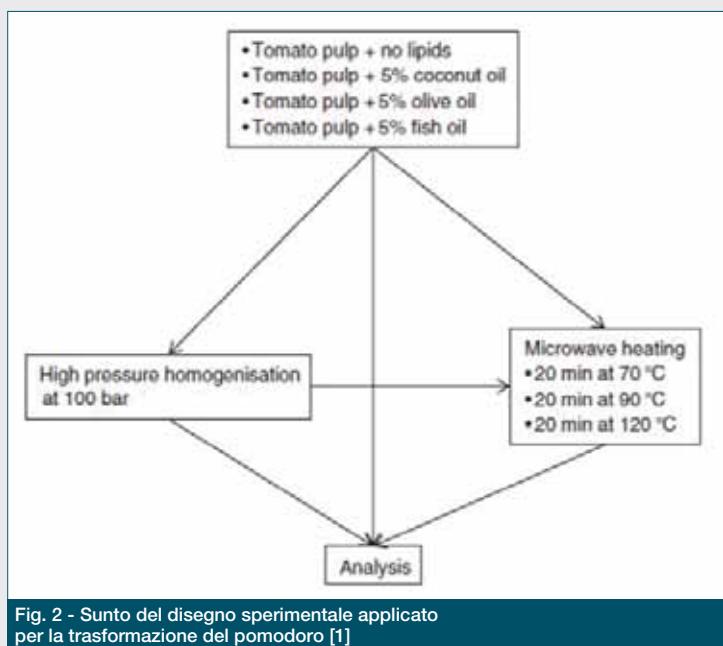


Fig. 2 - Sunto del disegno sperimentale applicato per la trasformazione del pomodoro [1]

rappresentano sicuramente le molecole più importanti in termini di potenzialità salutistiche e sono peculiari di questi alimenti.

Naturalmente la cottura di questi vegetali può avere un grande impatto sui glucosinolati ed in questi anni stanno comparendo diversi lavori sul tema. Uno studio condotto dal gruppo di Spagnolo [3] ha valutato questo effetto sottoponendo alcune brassicacee (*Brassica rapa*) a diversi processi termici. I risultati hanno evidenziato come il trattamento a vapore sia quello ottimale per preservare non solo i glucosinolati ma anche i flavonoidi contenuti nelle foglie. Contrariamente la bollitura convenzionale e la cottura ad alte pressioni determinano effetti negativi simili. Ma l'aspetto interessante è che le maggiori perdite in realtà sono dovute all'effetto di dilavamento dell'acqua di cottura che quindi potrebbe essere utilizzata per aumentare l'assunzione di questi metaboliti nella dieta.

Fra tutti i "phytochemicals", una vasta classe di molecole, sicuramente una fra le più studiate e diffuse nel regno vegetale e nelle piante edibili, sono i fenoli. A questa categoria appartengono numerose sottoclassi e si stima che oggi siano state identificate oltre 8.000 diverse strutture, comprendendo le molecole libere (agliconi) ed i loro derivati variamente glicosilati. In Tab. 1 sono riportati solo alcuni dei fenoli più diffusi e la loro distribuzione negli alimenti. Da qualche anno è accessibile anche un sito web (www.phenol-explorer.eu) che nasce dalle collaborazioni nell'ambito di un progetto europeo e fa riferimento ad oggi ad oltre 1.300 referenze scientifiche dalle quali è

Tab. 1 - Principali classi fenoliche, alcune delle molecole più diffuse e loro presenza in alimenti e materie prime vegetali.

Classi fenoliche	Esempi di molecole	Alimenti
Fenoli semplici	tirosolo, idrossitirosolo	olive, olio extra vergine
Acidi cinnamici	gallico, caffeoico, cloro genico, acido cicorico	carciofi, cicoria, patata, radicchio
Secoiridoidi	oleuropeina e suoi derivati	olive, olio extra vergine
Flavonoli	queracetina, rutina, canferolo	frutti vari, cipolla, vegetali a foglia verde
Flavanoni	naringina, esperidina	agrumi in generale
Antociani	cianidina, malvina, keracianina	piccoli frutti, uva, vino, arance rosse, patate pigmentate, radicchio rosso
Isoflavoni	genisteina, daidzeina, biocanina, formononetina	soia, trifoglio
Tannini	punicagine, procianidina	melograno, vinaccioli



Fig. 4 - A dx: Highland Burgundy Red; a sx: Vitelotte Noire

stato possibile costruire un ampio database sui polifenoli presenti in oltre 400 diversi alimenti.

Visto l'ampio interesse verso queste molecole è lecito chiedersi cosa rimane di questi "nutraceuticals" dopo i trattamenti termici necessari per stabilizzare alimenti che li contengono oppure dopo i normali processi di cottura applicati anche in ambito domestico.

A questo quesito cercherò di rispondere illustrando alcuni dei risultati emersi da studi applicati a diverse matrici, quali frutta, patate a polpa pigmentata ed alcune verdure a foglia verde.

Un interessante lavoro di questi ultimi anni [4] ha valutato per la prima volta cosa accade a procianidine e antocianosidi presenti in "impasti" a base di semi, pellicole e peduncoli di mirtillo e uve rosse, a seguito di processi di essiccamento a tempi (da 8 a 72 ore) e temperature (da 40 a 125 °C) variabili.

La classe delle procianidine rimane inalterata anche dopo 3 giorni di essiccamento se le temperature non superano i 40 °C, mentre già a 60 °C anche per tempi più brevi si hanno perdite consistenti. In generale è emerso quindi che per ottenere una buona materia prima essiccata, sia da uve che da mirtillo, è necessario evitare un innalzamento delle temperature anche se applicate per tempi brevi (intorno alle 8 ore), mentre si mantiene alta la qualità del prodotto essiccato lavorando sotto i 40 °C.

Un altro esempio è lo studio effettuato sul succo di pompelmo, un prodotto regolarmente consumato da molte popolazioni, per valutare gli effetti sui flavonoidi sia dopo un trattamento termico convenzionale che a seguito di trattamenti con microonde [5]. Questi autori hanno rilevato come per preservare i componenti fenolici del succo, tipicamente naringina, narirutina, quercentina e naringenina, l'utilizzo delle microonde può essere considerato un'alternativa interessante al trattamento termico della pastorizzazione.

Nella nostra dieta quotidiana consumiamo comunemente patate a polpa bianca o giallo chiara ma le popolazioni del Sudamerica tradizionalmente consumano patate pigmentate a polpa rosso-viola. Questo tubero conosciuto in Europa fin dalla scoperta dell'America, è entrato nell'alimentazione umana solo oltre 200 anni dopo, quando in Francia si scoprì come cucinarlo e renderlo quindi edibile per l'uomo. In altre parole per la patata non abbiamo alternative: il consumo è obbligatorio solo dopo cottura, spesso, quindi, dopo bollitura. Queste patate, di cui in Fig. 4 si riportano due esemplari,

sono caratterizzate da un più elevato tenore in fenoli, particolarmente acidi cinnamici e soprattutto antocianine glicosilate ed acilate, a loro volta, con un gruppo cinnamoilico (Fig. 5). In un lavoro del nostro gruppo di ricerca [6] si è dimostrato che questo trattamento termico, applicato alle patate intere ed ancora dotate di buccia, non degrada in alcun modo gli acidi fenolici e riduce solo in misura ridotta (dal 16 al 29%), la concentrazione degli antocianosidi; queste due classi per alcune *cultivar*,

come la Highland Burgundy Red, quando sommate arrivano anche ad oltre 2 g/kg nel tubero dopo bollitura e quindi possono essere una fonte interessante di queste molecole nella nostra dieta. L'aspetto interessante, è che questa stabilità pur essendo *cultivar* dipendente è stata confermata anche da altri lavori, in alcuni dei quali addirittura si è misurato un incremento significativo del contenuto totale di antociani nei campioni dopo cottura rispetto ai tuberi freschi [7]. Naturalmente si ottiene un diverso impatto dei vari metodi di cottura considerati sul tenore di questi composti; recentemente, studiando sei diverse *cultivar* a polpa rossa, viola e gialla, è stato osservato come la massima riduzione nel tenore fenolico, ma anche di altri micronutrienti si ha dopo cottura al forno, mentre riduzioni minime si osservano per le patate bollite [8].

In accordo con i lavori precedenti, anche l'attività antiossidante misurata *in vitro* per 14 diverse selezioni di patate a polpa colorata, si riduce significativamente in seguito a trattamenti di cottura, quali microonde e cottura al forno, mentre tali perdite sono ridotte al minimo utilizzando la bollitura, cioè il metodo tradizionalmente più usato anche in ambito domestico. Infine anche in questo studio le selezioni a polpa rossa e viola mostrano ancora una più alta attività antiossidante nel tubero dopo cottura [9].

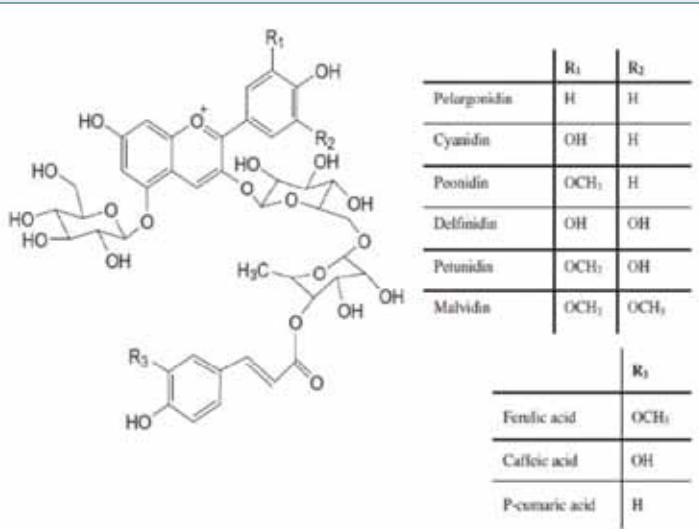


Fig. 5 - Struttura chimica generale degli antocianosidi presenti nelle patate pigmentate

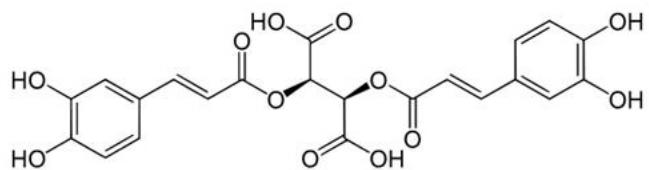


Fig. 6 - Struttura chimica dell'acido cicorico

Durante la cottura, spesso condotta per bollitura, dei vegetali a foglia verde si osserva non tanto una degradazione delle molecole fenoliche ma piuttosto un loro passaggio all'interno del mezzo acquoso, determinando quindi una perdita complessiva nell'alimento.

Questo fenomeno in passato lo abbiamo osservato confrontando le rese in fenoli totali ottenute mediante un'estrazione classica a freddo condotta con etanolo/acqua ed un'estrazione per decozione (bollitura fino a 30 min.) di alcuni campioni di cicoria [10].

La varietà catalogna, tradizionalmente consumata dopo bollitura, ha perso praticamente tutti i costituenti fenolici che tuttavia si ritrovano inalterati nell'acqua di cottura che potrebbe essere utilizzata come fonte ad esempio di acido cicorico (Fig. 6), un derivato dell'acido caffeoico noto anche per le sue proprietà antinfiammatorie e di immunomodulatore *in vivo* [11].

Più recentemente risultati simili sono stati ottenuti lavorando anche su alcune piante nigeriane a foglia verde usate dalle popolazioni locali come alimento, ma anche come piante ad uso officinale [12]. In particolare sono state analizzate: *Ocimum gratissimum*, *Vernonia amygdalina*, *Corchorus olitorius L.* and *Manihot utilissima*, dopo applicazione di un blanching (15 min a 100 °C) che riproducesse il trattamento a cui tradizionalmente queste piante sono sottoposte prima del loro consumo. Dall'indagine HPLC/DAD/MS è emersa una notevole riduzione del contenuto fenolico nel vegetale cotto, per tutte le piante eccetto per l'*Ocimum gratissimum* in cui si è avuto

Bibliografia

- [1] I.J.P. Colle *et al.*, *Food Research International*, 2013, **51**, 32.
- [2] I. Abete *et al.*, *Journal of Functional Foods*, 2013, **5**, 28.
- [3] M. Francisco *et al.*, *Food Research International*, 2010, **43**, 1455.
- [4] R.C. Kanal *et al.*, *Food Research International*, 2010, **43**, 1464.
- [5] M. Igual *et al.*, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2011, **12**, 153.
- [6] N. Mulinacci *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 2008, **56**, 11830.
- [7] J. Lachman *et al.*, *Food Chem.*, 2012, **133**, 1107.
- [8] J. Lachman *et al.*, *Food Chem.*, 2013, **138**, 1189.
- [9] V. Perla *et al.*, *Food Science and Technology*, 2012, **45**, 161.
- [10] M. Innocenti *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 2005, **53**, 6497.
- [11] K. Kour, S. Bani, *Neuropharmacology*, 2011, **60**, 852.
- [12] O. Salawu Sule *et al.*, *Natural Product Communications*, 2008, **3**, 2037.
- [13] N. Pellegrini *et al.*, *Int. J. Food Sciences and Nutrition*, 2009, **60**, 12.

ABSTRACT

Does the Thermal Treatment Destroy the Phytochemicals?

The thermal treatments commonly applied during the food processing or the domestic cooking are not so detrimental as supposed for the phytochemicals in foods. Several health-promoting bioactive compounds, well known for their antioxidant activity and not only, are carotenoids, glucosinolates and a large numbers of phenolic compounds. Herein some examples are illustrated, particularly on the anthocyanins in flesh pigmented potatoes and other phenolic components in green vegetables.

addirittura un incremento dei fenoli totali, particolarmente dell'acido rosmarinico, rispetto al campione fresco. Infine vorrei citare il lavoro di un gruppo italiano che ha pubblicato una serie di dati finalizzati a valutare la TAC (Total Antioxidant Capacity) di numerose verdure di uso comune nella nostra dieta dopo cotture di tipo domestico, in particolare bollitura, cottura in padella e frittura per immersione. Esprimendo i dati rispetto al peso secco del vegetale, la bollitura risulta incrementare i valori di TAC particolarmente per patate e carciofi, mentre una generale riduzione si è osservata per le verdure saltate in padella [13].

Di nuovo i dati scientifici evidenziano come la cottura non sempre comporti una perdita di bioattività, in questo caso di azione antiossidante del prodotto, ma addirittura la può incrementare.

Ciò che colpisce leggendo quindi i numerosi lavori che negli anni si sono susseguiti è che l'effetto dei processi termici sui cosiddetti "phytochemicals" non è così deleterio come spesso immaginiamo ma anzi in alcuni casi può addirittura risultare positivo.





Stefano Sforza

Dipartimento di Scienze degli Alimenti

Università di Parma

stefano.sforza@unipr.it

LE MOLECOLE DELL'AUTENTICITÀ

L'autenticità degli alimenti può essere oggettivamente verificata impiegando composti organici presenti negli alimenti stessi da utilizzarsi come "marcatori molecolari". DNA, proteine, peptidi, metaboliti secondari possono oggi essere determinati con elevata sensibilità e accuratezza mediante tecniche che ci consentono di certificare l'autenticità dell'alimento.

La qualità di un dato alimento, e soprattutto la qualità percepita dal consumatore, è un parametro fondamentale che influenza profondamente la scelta dei prodotti alimentari. "Qualità" è però una parola di difficile definizione in tutti i contesti e quello alimentare non fa eccezione. Anche la norma ISO ("Grado con cui un insieme di caratteristiche intrinseche soddisfano i requisiti", ISO 9000:2005) non aiuta a definire oggettivamente quanto e come un prodotto alimentare possa essere considerato di qualità. Il concetto di qualità è infatti molto vasto ed include dati oggettivi e soggettivi. Tra i dati oggettivi certo vi è la composizione molecolare degli alimenti e per i chimici, per loro natura interessati alle molecole, la domanda sorge spontanea: si può misurare la qualità di un alimento associandola al contenuto di una particolare sostanza chimica, naturalmente presente o meno?

Tra i parametri di qualità possiamo includere la sicurezza e la qualità nutrizionale. Tali caratteristiche sono spesso facilmente ed oggettivamente misurabili in relazione a composti chimici, poiché sono spesso associate al contenuto di una particolare sostanza spesso normata per legge o comunque identificata con valori ottimali generalmente riconosciuti. Per esempio, la presenza (o meglio l'assenza) di pesticidi in un alimento è un parametro di qualità facilmente misurabile e certificabile. Analogamente, il contenuto di acidi grassi

insaturi omega 3 ed omega 6 può essere facilmente misurato e confrontato con i valori ottimali. Si tratta quindi in questi casi di una qualità "oggettiva" che può essere facilmente misurata e certificata. Accanto ad essa esiste una qualità totalmente soggettiva, di difficile, se non impossibile, misurazione. Si tratta della qualità collegata alle caratteristiche che potremmo definire edonistiche, in primo luogo le proprietà sensoriali di un alimento (l'essere o non essere "buono" nel senso più tradizionale del termine), che sono molto variabili da persona a persona. Inoltre un alimento ha caratteristiche di qualità spesso legate alla percezione psicologica e sociale. Basti pensare ad esempio a quanto l'essere considerato un alimento "nobile" contribuisca alla fama del caviale come alimento di qualità. Anche se alcuni tentativi sono stati fatti, in particolare per quel che riguarda le proprietà sensoriali, tutte queste proprietà sono difficilmente oggettivabili mediante la misura del contenuto di composti specifici. Vi è però un ulteriore aspetto della qualità, che è quella che prenderemo in considerazione in questo articolo, che potremmo definire l'autenticità e la genuinità dei prodotti alimentari, intesa come l'adesione a specifiche caratteristiche legate alla loro produzione, quali luogo di produzione, ingredienti, metodologie di processo. Vini ottenuti da uve selezionate, formaggi e prosciutti DOP stagionati, formaggi prodotti a partire dal latte di specie ben definite (come pe-

corino o mozzarella di bufala), olio d'oliva ottenuto da particolari varietà di olive, prodotti tipici locali, passate prodotte a partire da una varietà di pomodoro ben definita, sono solo alcuni degli esempi di caratteristiche percepite dal consumatore come parametri di qualità, spesso, giustamente o meno, anche percepiti come superiori dal punto di vista sensoriale (cioè "più buoni"). Quando questi *claim* di "autenticità" si trovano sull'etichetta, implicitamente il produttore suggerisce al consumatore che queste caratteristiche denotano effettivamente un prodotto superiore, affermazione che spesso si traduce in un maggiore prezzo sul mercato.

Se confrontiamo queste caratteristiche di qualità con le precedenti, la domanda sorge spontanea: è possibile trovare metodi oggettivi per valutare queste caratteristiche di qualità? Nel caso specifico, guardando agli alimenti con l'occhio del chimico, è possibile individuare molecole che fungano da "marcatori" della caratteristica di autenticità vantata in etichetta? O, per dirla in modo più brutale, si possono identificare composti che ci consentano di poter dire se il produttore dichiara il vero oppure il falso (come nel caso piuttosto ovvio della foto di apertura, il "Prosciutto di Parma originale spagnolo")? La risposta è che oggi in molti casi le moderne tecniche di analisi rendono possibile (almeno in teoria) misurare oggettivamente la caratteristica di "autenticità" dichiarata in etichetta, e questa "misurazione della qualità" può essere ottenuta identificando e quantificando molecole organiche contenute nel prodotto alimentare [1]. Le tecniche a disposizione comprendono, per quanto riguarda la separazione dei vari composti, tutte le tecniche cromatografiche, per il loro elevato potere separativo in miscele complesse, e per l'identificazione soprattutto la spettrometria di massa ed in alcuni casi l'NMR, per il loro elevato potere identificativo. Queste tecniche consentono oggi di "vedere" miscele complesse come sono gli alimenti nel fine dettaglio molecolare [2].

Si è oggi quindi in grado, in molti casi, di utilizzare una o più molecole contenute negli alimenti come marcatori di autenticità. Naturalmente determinare questi marcatori non è una misura diretta della qualità, ma semplicemente la conferma o meno che quanto rivendicato dal produttore come *claim* di autenticità sia effettivamente vero. Spetta poi al consumatore decidere, in maniera totalmente soggettiva, se questo parametro per lui corrisponda ad un'effettiva qualità del prodotto o no.

Nella letteratura chimica si trovano sempre più lavori in cui l'approccio molecolare è utilizzato per la determinazione dell'autenticità degli alimenti, anche se occorre prestare una particolare attenzione alla definizione di questi marcatori. In questi casi, due approcci principali possono essere utilizzati: analizzare un gran numero di campioni "autentici" e "falsi" al fine di identificare, senza nessuna ipotesi a priori, molecole che differenzino i due gruppi (potremmo chiamare questo approccio "untargeted analysis"), o alternativamente applicare un approccio "razionale" volto alla determinazione di molecole per le quali esiste un motivo logico ed oggettivo che le possa rendere buoni marcatori ("targeted analysis"). È chiaro che il secondo

metodo sarebbe in genere preferibile, ma ovviamente non sempre è applicabile, per cui molto spesso si utilizzano metodi basati sul primo approccio. In entrambi i casi, ma ovviamente soprattutto nel caso dell'"untargeted analysis", è molto importante assicurarsi che i campioni utilizzati come "training set" siano sufficientemente numerosi da coprire tutta la variabilità dei prodotti autentici (anche in termini di stagionalità di produzione ed intrinseca variabilità legata eventualmente ai prodotti artigianali) e tutta la variabilità dei prodotti non autentici. Tale copertura, come è ovvio attendersi, risulta molto spesso impossibile da realizzare praticamente, esponendo gli approcci basati sulla "untargeted analysis" a non essere sufficientemente adeguati qualora si analizzino campioni estremamente dissimili da quelli utilizzati nella messa a punto del metodo. Perciò, ai fini di una robusta valutazione dell'autenticità del prodotto, sarebbe sempre preferibile non solo osservare che una particolare molecola possa funzionare come un marcitore, ma anche compiere uno sforzo al fine di spiegare perché sia così. L'"untargeted analysis" ha però anche l'ovvio vantaggio di prendere in considerazione ed eventualmente utilizzare un elevato numero di composti organici, rendendo quindi più robusta, a patto di usare adeguati strumenti statistici, l'autenticazione.

La molecola che possiede un posto di onore nella classifica di quelle utilizzate come marcatori di autenticità è ovviamente il DNA. Essendo le sequenze di DNA specie-specifiche, ed in molti casi anche varietà-specifiche, è chiaro che l'analisi del DNA può consentire di

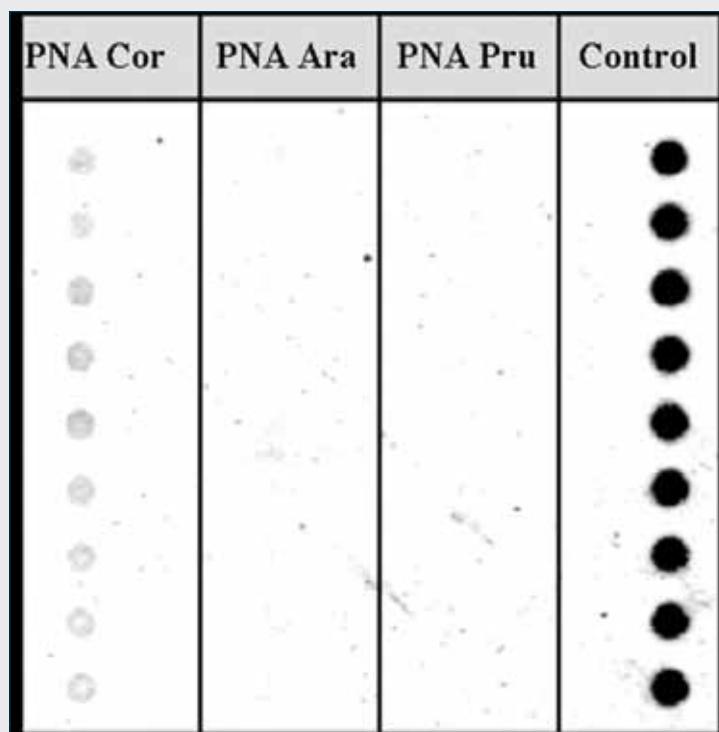


Fig. 1 - Microarray a sonde PNA usato per la rivelazione di DNA di nocciola (cor), arachide (ara) e mandorla (pru), mostrante un segnale specifico per il DNA di nocciola (colonna a sinistra) dopo ibridazione con DNA estratto e amplificato da olio di oliva contenente il 5% di olio di nocciola (riprodotto con il permesso di The Royal Society of Chemistry da S. Sforza et al., *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 211)

CHIMICA & ALIMENTI



identificare con accuratezza le specie animali o vegetali presenti in un prodotto alimentare, consentendo quindi un'identificazione certa dell'autenticità dell'alimento per quanto riguarda le materie prime utilizzate. Inoltre possiede il vantaggio di offrire un'autenticazione basata su un "razionale" estremamente oggettivo e robusto, in quanto legato a precise sequenze genetiche che caratterizzano univocamente l'ingrediente cercato. Per questi motivi, ed anche per la stabilità chimica della molecola ai diversi processi tecnologici in uso nella produzione alimentare, l'analisi del DNA è uno dei più potenti mezzi di autenticazione oggi a disposizione. Esistono numerose tecniche di analisi che possono essere applicate, ma tutte quelle più utilizzate oggi si basano sull'amplificazione del DNA tramite un processo noto come Reazione a Catena della Polimerasi (Polymerase Chain Reaction, PCR), amplificazione che può essere casuale (ottenendo un'impronta digitale genetica) o specifica, seguita da un'analisi delle sequenze amplificate tramite diverse tecniche, tra cui principalmente elettroforesi [3].

È quindi possibile confrontare "impronte digitali" di diversi DNA o verificare la presenza di ben determinate sequenze note per essere specifiche, per determinare la presenza o meno di materie prime diverse da quelle dichiarate (Fig. 1).

Diversi promettenti studi oggi sono in corso per ottenere una rivelazione del DNA senza preventiva amplificazione, utilizzando tecniche ultrasensibili.

L'analisi del DNA presenta tuttavia alcuni svantaggi intrinseci, il più importante dei quali è che ovviamente non può essere applicata per quanto riguarda l'autenticazione di processo o di origine geografica, essendo limitata ad un'autenticazione genetica degli ingredienti utilizzati. La stessa varietà di pomodoro coltivata in Italia ed in Cina potrebbe risultare molto diversa organoletticamente ed anche morfologicamente, in base alle caratteristiche agronomiche dei due luoghi di produzione, ma un'analisi del DNA indicherebbe (sbagliando) che si tratta sempre dello stesso prodotto. Una seconda limitazione riguarda la possibilità di quantificare accuratamente l'ingrediente cercato. Il processo di amplificazione tramite PCR ovviamente altera, incrementandolo esponenzialmente, il contenuto iniziale di DNA.

Tramite un processo chiamato Real Time PCR è possibile, verificando quanti passaggi di amplificazione sono necessari per superare una certa soglia di rivelabilità, determinare il contenuto quantitativo del DNA, ma tale procedura richiede una calibrazione accurata.

Inoltre, anche ammettendo di riuscire a quantificare accuratamente il DNA (e per questo le tecniche ultrasensibili che riescono a fare a meno della PCR saranno estremamente preziose in futuro), la relazione tra quantità di DNA e quantità di ingrediente ad esso collegato è comunque estremamente variabile nei prodotti alimentari.

Nonostante queste limitazioni, in alcuni casi tuttavia l'analisi del DNA è diventata la tecnica di scelta, anche dal punto di vista legislativo, per l'autenticazione di prodotto, come ad esempio nel caso degli organismi geneticamente modificati (OGM).

Il regolamento CE 1830/2003 ammette come limite nei prodotti OGM-free una percentuale di OGM non superiore allo 0,9% ed il rispetto di tale soglia è in genere verificato tramite un'analisi eseguita mediante Real Time PCR, che consente di autenticare il prodotto appunto come OGM-free.

Naturalmente una valutazione oggettiva e razionale di autenticità può essere eseguita anche con la determinazione di sequenze proteiche. Le sequenze proteiche sono infatti geneticamente determinate e quindi contengono la stessa valenza informativa del DNA. In più, nei campioni biologici e quindi anche negli alimenti, le proteine sono più abbondanti del DNA e si prestano maggiormente ad un'analisi diretta, anche molto più accurata dal punto di vista quantitativo. Tuttavia la determinazione delle proteine come tali, essendo composti molto variabili per dimensioni e polarità, pone limiti oggettivi alle possibilità analitiche.

Anche utilizzando la spettrometria di massa, la tecnica per eccellenza per l'identificazione di molecole organiche, i risultati possono essere limitati, poiché la spettrometria di massa risulta poco sensibile per composti ad alto peso molecolare. Una maniera piuttosto ovvia di aggirare tale problema consiste nell'analizzare sequenze peptidi-



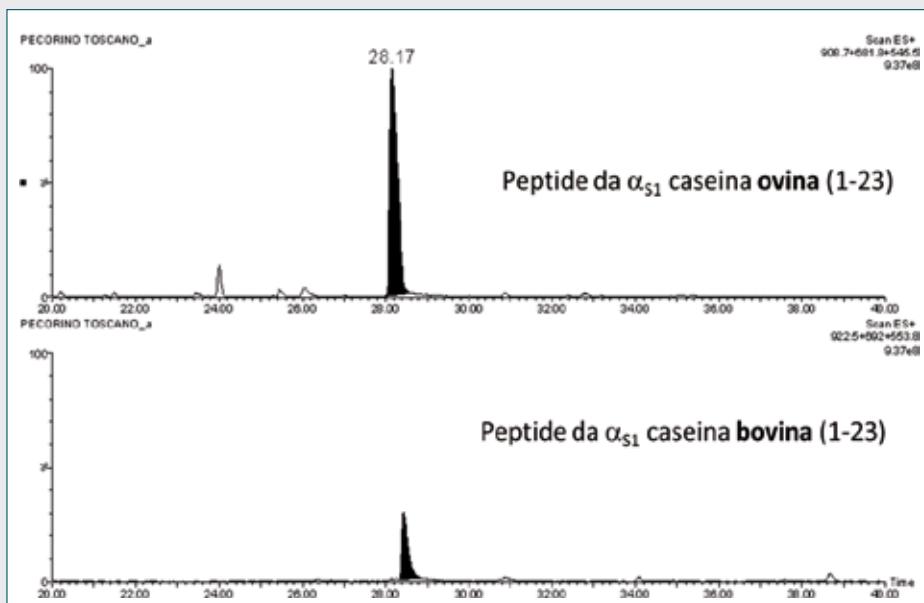


Fig. 2 - Cromatogrammi LC/MS ottenuti monitorando specificamente i peptidi corrispondenti alla porzione 1-23 dell'αS1 caseina bovina ed ovina, in un campione ottenuto da un pecorino DOP presente nel commercio. La presenza del peptide proveniente dalla caseina bovina indica l'uso (non dichiarato in etichetta) di latte vaccino (adattato con il permesso dell'American Chemical Society da S. Sforza *et al.*, in *Progress in Authentication of Food and Wine, ACS Symposium Series*, American Chemical Society, Washington (DC, USA), 2011, **1081**, 215)

che specifiche, piuttosto che l'intera proteina. Tali sequenze peptidiche possono essere generate per idrolisi enzimatica prima dell'analisi, o, in alternativa, essere già naturalmente presenti a causa di processi proteolitici presenti nell'alimento, come nel formaggio o nei salumi stagionati. L'analisi qualitativa e quantitativa dei peptidi può essere agevolmente eseguita mediante tecniche ifenate LC/MS [4]. L'esempio del formaggio è particolarmente caratteristico. Le proteine più abbondanti presenti nei formaggi sono le caseine, che precipitano nella cagliata. Durante la produzione del formaggio, le caseine vengono in parte scisse per proteolisi in peptidi e amminoacidi. Di conseguenza, ogni formaggio è una miscela complessa di amminoacidi, peptidi e proteine e l'esatta composizione di questa miscela è strettamente correlata agli ingredienti, alla tecnologia di produzione, alla flora batterica, al tempo di maturazione, tutti parametri di autenticità per i formaggi. Per esempio, le caseine di vacca e di pecora, seppur molto simili, hanno alcuni amminoacidi che le differenziano, per cui i peptidi che si formano durante il processo proteolitico che contengono questi amminoacidi sono diversi per sequenza, e quindi per massa molecolare e, in uno spettrometro di massa, generano diversi frammenti caratteristici, per cui possono essere differenzialmente rivelati in un sistema LC/MS.

È chiaro quindi che se in un formaggio dichiarato prodotto da puro latte di pecora si trova un peptide avente una sequenza tipica di una parte della caseina vaccina, tale peptide deriva da un'aggiunta di latte vaccino (Fig. 2). Peraltro, il confronto tra due peptidi omologhi provenienti da specie diverse ci indica anche, in maniera quantitativamente accurata, la percentuale di aggiunta di latte non dichiarato [5]. Poiché la composizione della frazione peptidica ed amminoacidi-

ca non è costante in un formaggio, ma si modifica continuamente al procedere della stagionatura, appare evidente che uno studio attento di questa frazione, accompagnato da una calibrazione accurata, permette anche di ottenere una stima piuttosto precisa del tempo di stagionatura, un parametro di autenticità che, ad esempio nei formaggi a pasta dura (quali Parmigiano-Reggiano e Grana Padano), incide fortemente sul costo commerciale del prodotto ed è in genere considerato un parametro di qualità.

Un esempio analogo, ma basato sulla generazione pre-analisi di peptidi specifici che possano fungere da marcatori molecolari, riguarda la presenza di grano tenero in semola di grano duro, presenza che per la legge italiana non può superare il 3%. L'estrazione delle gliadine seguita dalla loro digestione enzimatica *in vitro* genera peptidi caratteristici, alcuni in comune tra grano tenero e grano duro, altri presenti solo nel grano tenero, che possono essere agevolmente analizzati mediante LC/MS. Questi peptidi possono essere

utilizzati, tramite opportuna calibrazione del rapporto peptidi specifici/peptidi comuni, come marcatori della quantità di grano tenero in grano duro [6].

Di fianco a DNA e proteine/peptidi, vi sono numerose molecole organiche che possono fungere da marcatori di autenticità degli alimenti.

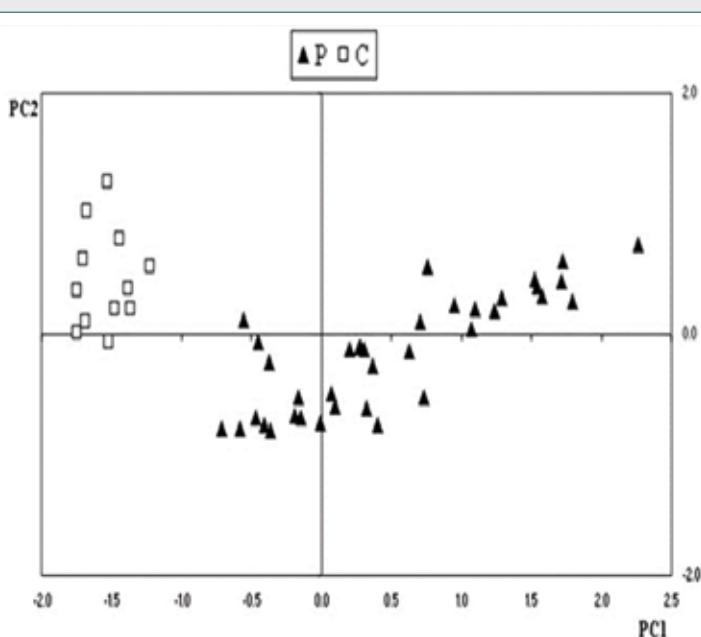


Fig. 3 - Score plots di un'analisi PCA ottenuta processando le integrazioni dei segnali NMR protonici (ottenuti con sequenza eCPMG con probe HRMAS) su campioni di mozzarele di bufala prodotte a Paestum (P-triangoli) o a Caserta (C-quadrati), che evidenzia la possibilità di discriminare il luogo di produzione (riprodotto con il permesso di Elsevier da P. Mazzeia, A. Piccolo, *Food Chemistry*, 2012, **132**, 1620)

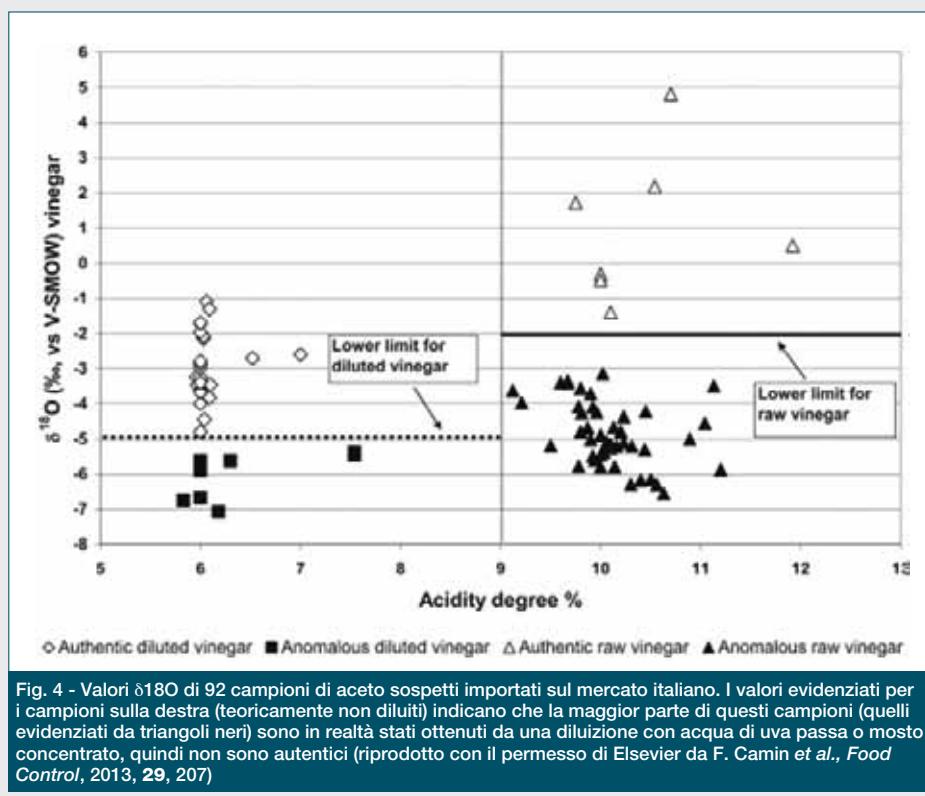


Fig. 4 - Valori $\delta^{18}\text{O}$ di 92 campioni di aceto sospetti importati sul mercato italiano. I valori evidenziati per i campioni sulla destra (teoricamente non diluiti) indicano che la maggior parte di questi campioni (quelli evidenziati da triangoli neri) sono in realtà stati ottenuti da una diluizione con acqua di uva passa o mosto concentrato, quindi non sono autentici (riprodotto con il permesso di Elsevier da F. Camin *et al.*, *Food Control*, 2013, **29**, 207)

Terpeni nei prodotti agrumari, steroli negli oli di oliva, componenti volatili nei vini, sono solo alcuni degli esempi di molecole organiche naturalmente presenti negli alimenti che possono essere utilizzate a fini autenticativi.

Questi composti, che generalmente ricadono nella categoria dei metaboliti secondari, possono essere determinati attraverso strumentazioni cromatografiche eventualmente ifenate con spettrometria di massa (LC/MS o GC/MS), ma in questo campo sta anche acquistando una rilevanza sempre maggiore la risonanza magnetica nucleare (NMR), che sta assumendo sempre di più, come la spettrometria di massa nel campo della proteomica, un ruolo centrale in quella che viene chiamata la metabolomica.

La metabolomica è il campo per eccellenza di applicazione dell'approccio basato sull'“untargeted analysis” e l'elevato contenuto informativo degli spettri NMR li rende particolarmente adatti, tramite l'utilizzo di opportuni software statistici, alla creazione di banche dati da utilizzarsi per l'autenticazione di alimenti, come ad esempio l'origine botanica del miele [7] o il luogo di produzione di formaggi DOP (Fig. 3).

statistici opportuni è oggi possibile estrarre dalle molecole questa “storia” ed utilizzarla per determinare l'autenticità dell'alimento stesso. Il chimico può quindi affiancare e supportare il consumatore nella sua scelta di prodotti alimentari veramente “autentici” ed aiutare le aziende produttrici nelle procedure di controllo qualità.

Bibliografia

- [1] S. Sforza, *Food Authentication using Bioorganic Molecules*, Destech Publisher, Lancaster, PA, USA, 2013.
- [2] S. Primrose *et al.*, *Trends Food Sci Tech.*, 2010, **21**, 582.
- [3] R. Corradini, R. Marchelli, in *Food Authentication using Bioorganic Molecules*, Destech Publisher, Lancaster, PA, USA, 2013, 1.
- [4] V. di Stefano *et al.*, *J. Chrom. A*, 2013, **1259**, 74.
- [5] S. Sforza *et al.*, *Int. Dairy J.*, 2008, **18**, 1072.
- [6] B. Prandi *et al.*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2012, **403**, 2909.
- [7] E. Schievano *et al.*, *Metabolomics*, 2012, **8**, 679.
- [8] G. Vinci *et al.*, *J. Sci. Food Agr.*, 2013, **93**, 439.

ABSTRACT

The Molecules of Authenticity

The authenticity of a given food can be objectively assessed by using organic compounds present in it as “molecular markers”. DNA, proteins, peptides, secondary metabolites, can nowadays be determined with high sensitivity and accuracy by chromatographic techniques, mass spectrometry and nuclear magnetic resonance, allowing to determine food composition at a level of molecular detail impossible only few years ago. The molecules present in a given food tell its story and allow to certify its authenticity.



Giovanna Speranza^a, Lucia Bagnasco^a, Marco Biagiotti^a,
M. Elisabetta Cosulich^b, Pierangelo Francescato^a,
Carlo F. Morelli^a, Valeria M. Pappalardo^a,
Marco Rabuffetti^a, Daniela Ubiali^c
^aDipartimento di Chimica, Università di Milano
^bDipartimento di Biologia e Biotecnologie
“Lazzaro Spallanzani”, Università di Pavia
^cDipartimento di Scienze del Farmaco,
Università di Pavia
giovanna.speranza@unimi.it

ALIMENTI

CHIMICA DEI NUOVI SAPORI: COMPOSTI UMAMI E KOKUMI

L'importanza applicativa delle sostanze umami e kokumi non è dovuta tanto al contributo che esse forniscono al gusto complessivo di un cibo, quanto piuttosto alla capacità di aumentare notevolmente gli effetti sensoriali di altre componenti aromatiche, di agire cioè da flavor enhancer.

I sistema gustativo è in grado di distinguere cinque sapori: dolce, amaro, salato, acido o aspro e umami [1, 2]. Mentre i primi quattro gusti sono noti a tutti e comunemente accettati da tempo, il quinto gusto, umami, è stato ufficialmente riconosciuto come tale solo a partire dal 2000, quando sono stati identificati nelle cellule gustative recettori specifici per il glutammato, che di questo gusto è la sostanza più rappresentativa [2, 3].

Se umami è una parola sconosciuta alla maggior parte dei consumatori, certamente non lo sono le peculiari sensazioni di sapidità tipiche degli alimenti ricchi di sostanze umami che da sempre fanno parte della nostra alimentazione quotidiana, ad esempio il pomodoro o il parmigiano reggiano. Noi consumatori abbiamo cioè grande familiarità con il gusto umami ma non con il termine che lo descrive, importato dal giapponese in tutte le lingue occidentali [1, 4].

L'umami è stato scoperto nel 1908 da Kikunae Ikeda, professore dell'Imperial University di Tokyo. Egli percepì un gusto mai identificato prima e distinto da qualsiasi combinazione degli altri quattro in

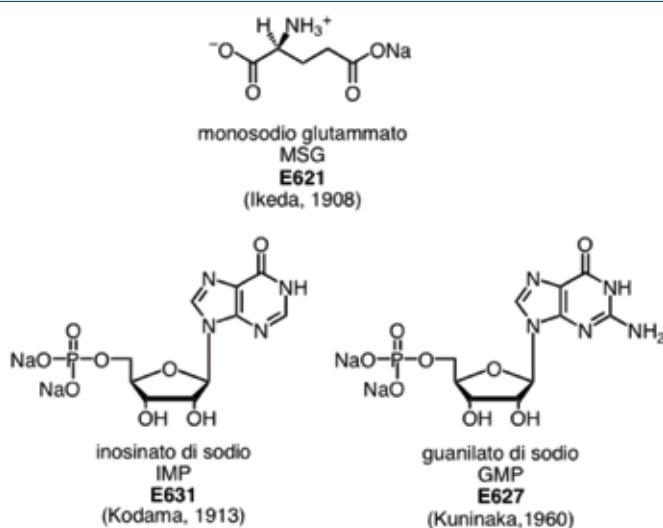


Fig. 1 - Principali composti umami

CHIMICA & ALIMENTI

alcuni tipici cibi giapponesi, in particolare nel brodo preparato con tonno essiccato (*katsuobushi*) e con alghe marine (*kombu*). Defini questa nuova sensazione gustativa il “quinto sapore”, chiamandolo *umami*, termine derivato dalla parola giapponese *umai* che significa saporito (in inglese *brothy, meaty* e *savory*) e si pose subito l’obiettivo di isolare le sostanze che ne erano responsabili [5, 6].

La prima sostanza umami identificata, da parte dello stesso Ikeda, fu il glutammato monosodico (MSG); seguirono alcuni 5'-ribonucleotidi, in particolare l’inosina-5'-monofosfato (IMP), nel 1913 da parte di Kodama, un allievo di Ikeda e, molto più recentemente, nel 1960, la guanosina-5'-monofosfato (GMP) da parte di Kuninaka [7] (Fig. 1).

I composti umami, e in particolare il MSG, sono dotati di un proprio gusto caratteristico che di per sé non è particolarmente piacevole e che peraltro poche persone conoscono. Tuttavia hanno una caratteristica che è alla base della loro importanza applicativa: anche al di sotto della soglia di percezione, senza quindi conferire al cibo un gusto specifico, sono in grado di potenziare gli effetti sensoriali (*flavor*) di altre componenti dell’alimento, con conseguente aumento dell’appetibilità e del gradimento del cibo stesso. Da qui la denominazione di “esaltatore (o potenziatore) di aroma” attribuita all’MSG e ad altri composti dotati di analoghe proprietà organolettiche [7-9]. In effetti, fino agli anni Settanta queste sostanze erano conosciute in Oriente come composti umami e in Occidente come *flavor enhancer*, cioè condimenti per esaltare o migliorare il gusto complessivo di un alimento. Secondo la definizione di Kuninaka, umami è quindi “il sapore di un esaltatore di aroma a una concentrazione superiore alla soglia di percezione” [10].

La proprietà più interessante di MSG e dei 5'-ribonucleotidi è senza dubbio la loro capacità di interagire sinergicamente. È stato infatti osservato che la soglia di percezione di MSG è marcatamente ridotta in presenza di IMP o GMP e viceversa (Tab. 1).

Ad esempio, se valutata in una soluzione di IMP allo 0,25%, essa risulta 100 volte più bassa che in acqua. E, analogamente, la soglia di percezione di una miscela 1:1 di IMP e GMP in una soluzione acquosa di MSG allo 0,8% è circa 100 volte più bassa di quella valutata in acqua. Ciò comporta che l’effetto umami prodotto dall’impiego congiunto di MSG e di uno o entrambi i ribonucleotidi risulta di gran lunga maggiore di quello atteso come somma degli effetti dei singoli composti umami, vale a dire la presenza di entrambi i tipi di sostanze in un cibo produce un aumento più che additivo del sapore [11, 12].

Questo fenomeno di sinergismo è di estrema rilevanza pratica perché consente di diminuire sensibilmente le concentrazioni di esaltatori di sapore da aggiungere ai cibi per ottenere l’effetto desiderato, con una sostanziale riduzione (25-30%) dei costi di produzione e senza conseguenze sulle proprietà organolettiche dell’alimento. Per cui nei prodotti commerciali, MSG e uno o entrambi i ribonucleotidi sono generalmente usati in combinazione. Per esempio, 100 g di MSG possono essere ridotti a 17 g in presenza di 0,9 grammi di una miscela 1:1 di IMP e GMP [13].

	soglia di percezione (g/dl)
MSG	1.2×10^{-2}
IMP	2.5×10^{-2}
GMP	1.25×10^{-2}
MSG in 0,25% IMP	1.5×10^{-4}
IMP + GMP (1 : 1)	6.3×10^{-3}
IMP + GMP (1 : 1) in 0,8% MSG	1.3×10^{-5}

Tab. 1 - Sinergismo tra MSG e 5'-ribonucleotidi in soluzione acquosa [11, 12]

Alimento	Nucleotidi			
	MSG	IMP	GMP	AMP
Carne bovina	33	90	4	8
Carne di pollo	44	115	2,2	13,1
Carne suina	23	200	2,5	9
Prosciutto crudo	340	-	-	-
Anguilla	10	165	-	20,1
Cappasanta	140	-	-	172
Ostrica	265	-	-	-
Riccio di mare	300-400	2	2	-
Sardina	288	188	-	0,8
Sgombro	40-60	150-190	-	6,4
Tonno Bonito essiccato	268	630-1310	-	tracce
Tonno pinna gialla	4-9	286	-	5,9
Vongola	150-250	-	-	12
Latte materno	22	-	-	-
Latte vaccino	1,9	-	-	-
Formaggio Cheddar	182	-	-	-
Formaggio Emmental	308	-	-	-
Parmigiano Reggiano	1680	-	-	-

Tab. 2 - Composti umami in alimenti di origine animale (mg/100 g) [11, 12, 15]

Alimento	Nucleotidi			
	MSG	IMP	GMP	AMP
Asparagi	106	-	tracce	4
Broccoli	30	-	-	-
Carote	33	-	1,5	-
Cavolfiore	46	-	-	-
Cipolle	102	tracce	-	1
Fagioli	39	-	-	-
Mais dolce	100	-	-	-
Melanze	1-2	-	3	-
Patale	180	-	2,3	-
Piselli	106	-	-	2
Pomodoro	256	-	10	21
Sedano	51	-	4-5	-
Spinaci	48	-	-	-
Verza	50	-	-	-
Zucchine	16	-	7,5	-
Alga Nori	1608	-	13	-
Funghi Shiitake	1060	-	216	321
Porcini essiccati	77	-	10	-

Tab. 3 - Composti umami in alimenti di origine vegetale (mg/100 g) [11, 12, 15]

Il cambiamento delle abitudini alimentari, sempre più rivolte al consumo di piatti pronti, ha contribuito alla crescita della produzione di MSG e IMP/GMP registrata negli ultimi anni e stimata, rispettivamente, in 2,1 milioni e 22 mila tonnellate nel 2010 [1]. Leader del mercato è Ajinomoto Co., Inc. l'azienda giapponese che per prima, nel 1909, commercializzò il glutammato con il nome di "essenza del sapore" e che successivamente ne assunse il nome. "Creare condimenti buoni ed economici per trasformare un piatto semplice e nutriente in una prelibatezza" fu la motivazione che spinse Ikeda a mettere in commercio il monosodio glutammato ed è ancora oggi l'"aspiration" di Ajinomoto [14].

Poiché l'umami è prodotto da un insieme di sostanze che interagiscono sinergicamente, per capire se, e in che quantità, l'umami è presente nei cibi è necessario esaminare i livelli sia di MSG, sia di IMP e GMP. Mentre l'acido inosinico si trova essenzialmente negli alimenti di origine animale, l'acido guanilico è molto abbondante nei vegetali. Un altro ribonucleotide molto diffuso nei cibi è l'acido adenilico (adenosina 5'-monofosfato, AMP) che però ha un'attività umami molto meno intensa di IMP e GMP.

Prodotti particolarmente umami sono le carni, il prosciutto, il riccio di mare, lo sgombro, il tonno essiccato, le vongole (Tab. 2). I livelli di glutammato e in generale degli amminoacidi liberi aumentano notevolmente in seguito alla maturazione o alla stagionatura degli alimenti come conseguenza dell'idrolisi delle proteine. Ad esempio, nel parmigiano reggiano, uno dei formaggi a più lunga stagionatura, il contenuto di glutammato è particolarmente alto.

Nel latte materno il contenuto di MSG risulta fino a 10 volte superiore a quello del latte bovino (Tab. 2). Tra gli alimenti di origine vegetale, il contenuto di acido glutammico libero è elevato negli asparagi, nelle patate e nei piselli, ma soprattutto nel pomodoro, che può essere considerato il vegetale più umami della dieta mediterranea (Tab. 3) [11, 12, 15].

A partire dalla scoperta di Ikeda presero il via numerose ricerche che, almeno inizialmente, rimasero confinate in Giappone, e che erano volte sia all'identificazione di nuovi composti umami, sia alla definizione del meccanismo di percezione di questo gusto. Le ricerche di nuovi composti umami si sono particolarmente intensificate in questi ultimi anni anche in considerazione dell'aura negativa che circonda il MSG, ritenuto (a torto) responsabile di una serie di reazioni allergiche e intolleranze collettivamente note come "sindrome da ristorante cinese", nonostante l'assoluta mancanza di dati scientifici che supportino questa ipotesi [1, 16].

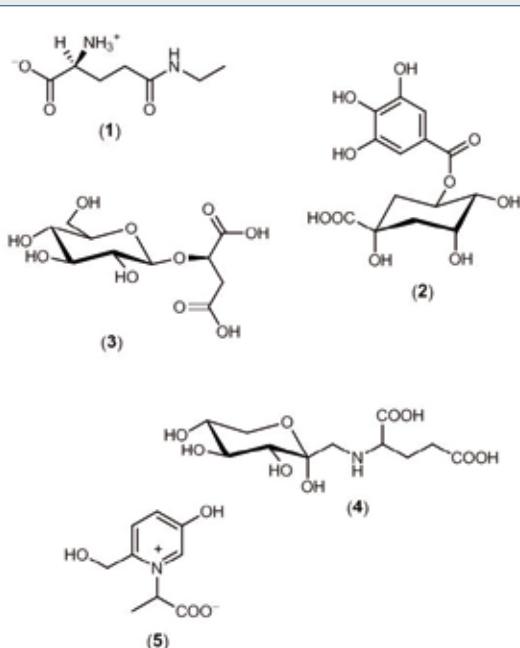


Fig. 2 - Composti umami recentemente identificati [15, 16]

Molti nuovi composti umami sono stati isolati da alimenti trasformati, in particolare in seguito a essiccamiento, processo che, come è noto, aumenta la sapidità dei cibi. L'approccio utilizzato è quello della cosiddetta "sensomica", cioè il frazionamento guidato da analisi sensoriale finalizzato a individuare composti con proprietà gustative e molecole con attività di esaltatori di aroma in cibi complessi e trasformati. Tecniche di analisi avanzata di sostanze naturali e strumenti analitici di tipo psico-fisico consentono infatti di identificare, catalogare e quantificare sistematicamente e comprensivamente i metaboliti chiave *taste active* prodotti in seguito al *food processing* [15].

Alcuni composti umami recentemente identificati sono la teanina (1) e la teogalilina (2), responsabili del gusto umami del

cosiddetto "mat-cha", un thé verde giapponese; l'(S)-morelido (3), rivelatosi un composto chiave nella definizione del profilo aromatico dei funghi morella; l'acido *N*-(1-deossi-D-fructo-1-il)-L-glutammico (4), presente nei pomodori essiccati in quantità significative (fino all'1,5% in peso) e prodotto dalla reazione di Maillard tra acido L-glutammico e glucosio nel corso dell'essiccamiento, oppure l'alapiridaina (5), un sale di piridinio prodotto dalla reazione di Maillard tra L-alanina e glucosio (Fig. 2) [15, 16].

Anche numerosi peptidi quali, ad esempio, alcuni di- e tri-peptidi contenenti acido glutammico (Glu-Asp, Glu-Ser, Glu-Glu, Glu-Thr e Asp-Glu-Ser, Glu-Asp-Asn, Glu-Gly-Ser, Glu-Gln-Gln, Ser-Glu-Glu) oppure acido piroglutammico (pGlu-Pro-Ser, pGlu-Pro, pGlu-Pro-Glu, pGlu-Pro-Gln), sono caratterizzati da attività umami più o meno intensa che viene significativamente incrementata in presenza di IMP e/o GMP [15-18].

Alcuni di questi peptidi sono stati isolati da lisati di proteine animali (per esempio di pollo o di pesce), ma la maggior parte deriva dai cosiddetti idrolizzati di proteine vegetali, comunemente indicati con

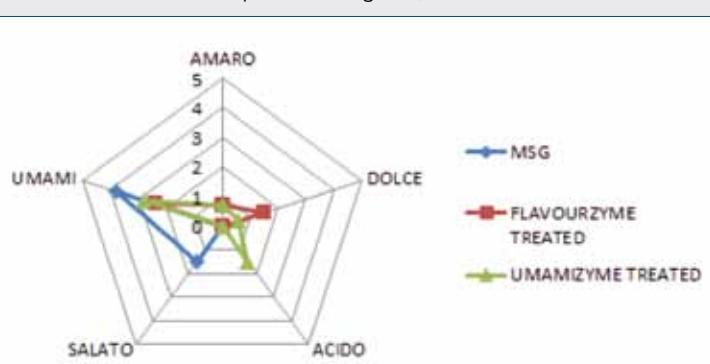


Fig. 3 - Profilo sensoriale di idrolizzati proteici ottenuti da farinaccio di riso [19]

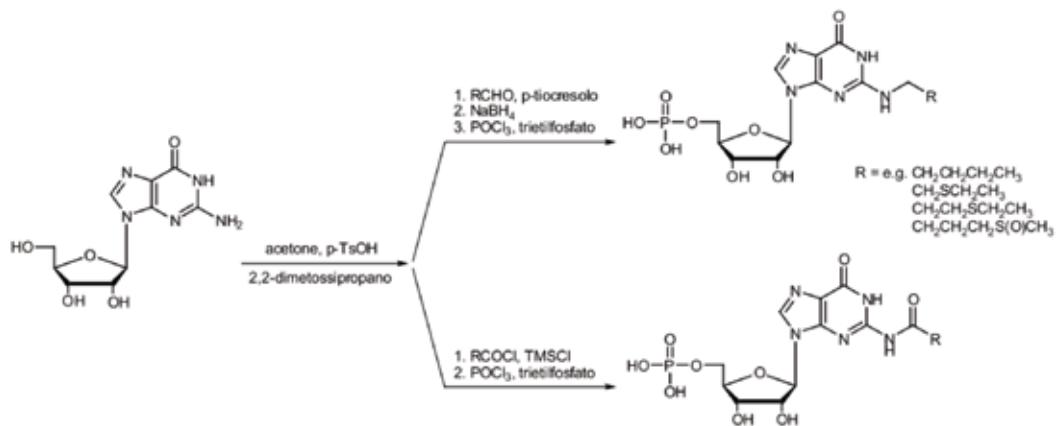


Fig. 4 - Sintesi di acidi N^2 -alchil e N^2 -alcanoil-5'-guanilici [21, 22]

l'acronimo HVP (Hydrolyzed Vegetable Proteins). Gli HVP, che si ottengono per idrolisi chimica e/o enzimatica di materie prime di origine vegetale ricche in proteine, quali grano, mais, soia, arachidi, girasole, sono sempre più frequentemente utilizzati al posto del glutammato (o in associazione ad esso) come *flavor enhancer* nell'industria alimentare poiché hanno frequentemente il sapore umami tipico di MSG e la capacità di esaltare il *flavor* dei cibi a base salata. L'uso di HVP in preparazioni alimentari proviene dalla tradizione culinaria orientale che si avvale da secoli di questi prodotti come principi aromatizzanti e condimenti in una dieta essenzialmente vegetariana. La loro nota aromatica fondamentale, infatti, è quella di carne con sfumature variabili tra il bollito e l'arrosto, a seconda dell'origine del materiale di partenza e del modo di preparazione dell'idrolizzato [18].

Umami è la nota aromatica prevalente delle miscele di peptidi che abbiamo ottenuto per idrolisi enzimatica del cosiddetto farinaccio di riso [19], un materiale di scarto della lavorazione del riso che viene in genere utilizzato per l'alimentazione del bestiame.

L'analisi sensoriale riportata in Fig. 3 si riferisce agli idrolizzati ottenuti dopo 24 ore di incubazione con due miscele di eso- ed endo-peptidasi (Umamizyme® e Flavourzyme®) considerate safe per applicazioni in campo alimentare. Il lavoro sul riso è parte di una ricerca più ampia che ha come obiettivo la valorizzazione di materiale di scarto a elevato contenuto proteico, come i panelli derivanti dalla spremitura dei semi oleaginosi. In questo ambito si colloca il progetto "VeLiCa" [20] che si propone di studiare la possibile reintroduzione di colture tradizionali, quali canapa e lino, sul territorio italiano (in particolare in Lombardia), rendendone nuovamente remunerativa la coltiva-

zione attraverso l'uso razionale di tutti i bioprodotti ottenibili dalle varie parti della pianta, in accordo con il moderno concetto di bioraffineria.

Tra i nucleotidi naturali, IMP e GMP rimangono attualmente gli unici composti prodotti industrialmente e utilizzati come additivi alimentari.

Approfonditi studi SAR volti a indagare l'attività sinergica di nucleotidi modificati sono stati realizzati negli anni Settanta da

ricercatori giapponesi e molto più recentemente dal nostro gruppo [12, 21, 22]. In particolare è stata sottoposta ad analisi sensoriale una serie di derivati N^2 -sostituiti dell'acido 5'-guanilico preparati mediante alchilazione e acilazione del gruppo amminico esociclico della guanosina e successiva fosforilazione in posizione 5' dell'unità di ribosio (Fig. 4). Usando un *panel* di assaggiatori addestrati e il metodo Probit per rendere le risposte degli assaggiatori statisticamente significative è stata valutata quantitativamente la capacità di incrementare l'intensità di gusto del MSG di ogni ribonucleotide sintetizzato.

È stato osservato che l'effetto sinergico è correlato alla lunghezza della catena del sostituente in posizione 2 del nucleo purinico e dipende sia dalla presenza e posizione di un atomo di zolfo lungo la catena, sia dal suo stato di ossidazione [21, 22]. Studi recenti hanno confermato le nostre osservazioni, dimostrando inoltre la forte influenza della stereochimica del sostituente legato al gruppo amminico esociclico sull'attività di *flavor enhancer* di derivati N^2 -sostituiti

della guanosina 5'-monofosfato ottenuti mediante reazione di Maillard [23, 24].

In combinazione con il *flavor enhancement* proprio delle sostanze umami, è stato evidenziato un altro effetto sensoriale il cui nome, kokumi, corrisponde al vocabolo inglese *yummy* (*nice to eat*). Le sostanze kokumi contribuiscono alla formazione del *flavor* generando in bocca sensazioni di pienezza, rotondità, persistenza del sapore d'impatto e, più in generale, di prolungamento della percezione gustativa [25, 26]. Per questo motivo sono particolarmente apprezzate dall'industria alimentare.

La sostanza più rappresentativa di queste sensazioni gustative è il glutatione (γ -glutamilmisteinilglicina, GSH), presente in grande quantità negli estratti

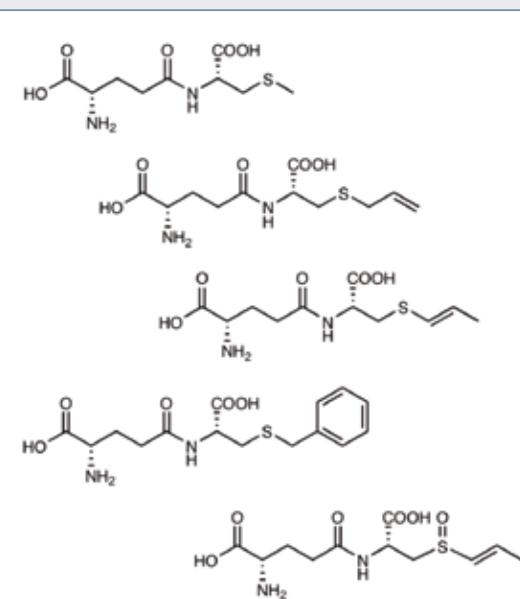
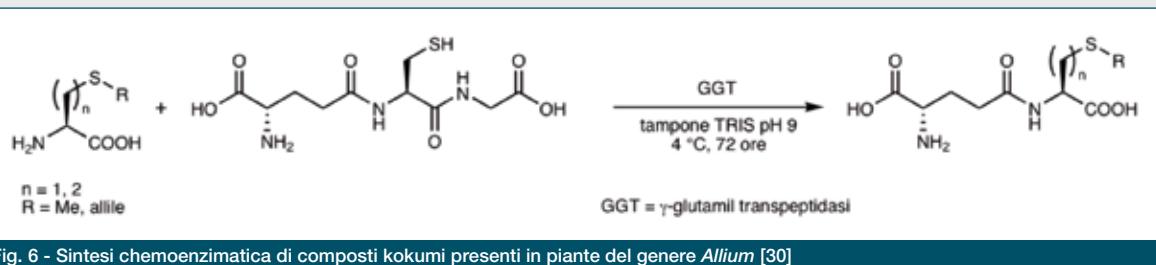


Fig. 5 - Composti kokumi in *Allium* spp. [29]



ti di lievito utilizzati come agenti aromatizzanti a uso alimentare, e la maggior parte delle sostanze kokumi finora individuate sono γ -glutamilm derivati di ammino acidi (o ammino acidi modificati) e γ -glutamilm peptidi. Caratteristica comune dei composti kokumi è di essere per lo più insaporì di per sé, ma di avere la capacità di esaltare enormemente il sapore dei cibi in cui sono presenti, di agire cioè da *flavor enhancer* [26].

A differenza dell'umami, il kokumi non è considerato un gusto base e i meccanismi fisiologici che ne determinano la percezione non sono stati ancora chiariti [26], sebbene sia stato recentemente evidenziato il coinvolgimento di un recettore extracellulare del calcio (CaSR) [27].

γ -Glutamilm derivati con proprietà kokumi sono stati isolati da formaggi, funghi, legumi, spezie e vegetali del genere *Allium*, quali aglio e cipolla [25-29]. In quest'ultimo caso l'attività kokumi è

dovuta alla presenza di una serie di γ -glutamilm derivati di S-alchile e S-alchenilcisteine e/o dei corrispondenti S-ossidi (Fig. 5) [29]. In considerazione del potenziale interesse applicativo di questi composti come *flavor enhancer* e della difficoltà di reperimento da fonti naturali, abbiamo messo a punto una sintesi chemoenzimatica dei composti kokumi dell'aglio basata sull'uso dell'enzima γ -glutamiltranspeptidasi (GGT) come catalizzatore per il trasferimento del gruppo γ -glutamile dal glutathione a cisteine S-sostituita (Fig. 6) [30]. L'utilizzo di una GGT di origine microbica recentemente isolata da *Bacillus subtilis*, microrganismo classificato GRAS (*Generally Regarded As Safe*), ne garantisce l'idoneità per applicazioni in campo alimentare.

Bibliografia

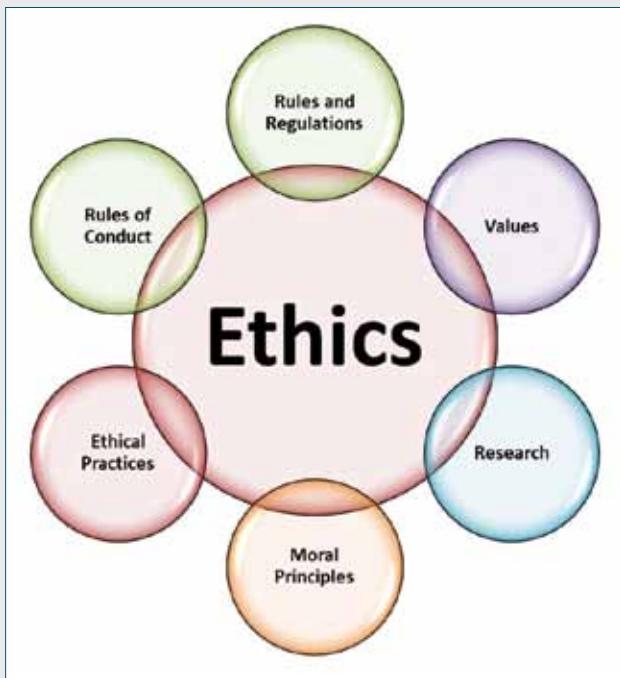
- [1] R. Wyers, *World Food Ingredients*, 2010, 30.
- [2] F. Zhang *et al.*, *PNAS*, 2008, **105**, 20930.
- [3] N. Chaudari *et al.*, *Nat. Neurosci.*, 2000, **3**, 113.
- [4] J.B. Marcus, *Food Technol.*, 2009, **63**, 23.
- [5] K. Ikeda, 1908, Japanese Patent 14805.
- [6] K. Ikeda, *Chem. Senses*, 2002, **27**, 847
(translated from *J. Tokyo Chem. Soc.*, 1909, **30**, 820).
- [7] S. Yamaguchi, K. Ninomiya, *J. Nutr.*, 2000, **130**, 921S.
- [8] S. Yamaguchi, *Food Rev. Int.*, 1998, **14**, 139.
- [9] S. Yamaguchi, K. Ninomiya, *Food Rev. Int.*, 1998, **14**, 123.
- [10] A. Kuninaka *et al.*, *Agric. Biol. Chem.*, 1980, **44**, 1437.
- [11] Y-H. Sugita, in *Food Science and Technology*, Marcel Dekker, New York, 2002, 409.
- [12] A. Kuninaka, in *Flavor Research-Recent Advances*, Marcel Dekker, New York, 1981, 305.
- [13] J. Löliger, *J. Nutr.*, 2000, **130**, 915S.
- [14] www.ajinomoto.com/en/aboutus/principles/#page
- [15] M. Behrens *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 2220, e riferimenti in esso contenuti.
- [16] C. Winkel *et al.*, *Chem. Biodiversity*, 2008, **5**, 1195.
- [17] R. Schlichtherle-Cerny, J. Amadò, *J. Agric. Food Chem.*, 2002, **50**, 1515.
- [18] T.W. Nagodawithana, Savory Flavors, Esteekay Associates, Milwaukee, 1995, 225.
- [19] L. Bagnasco *et al.*, *Food. Res. Int.*, 2013, **50**, 420.
- [20] www.velica.org
- [21] P. Cairoli *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 2008, **56**, 1043.
- [22] C.F. Morelli, P. Manitto, G. Speranza, *Flav. Fragr. J.*, 2011, **26**, 279.
- [23] D. Festring, T. Hofmann, *J. Agric. Food Chem.*, 2011, **59**, 665.
- [24] D. Festring *et al.*, *J. Agric. Food Chem.*, 2011, **59**, 8875.
- [25] S. Toelstede, T. Hofmann, *J. Agric. Food Chem.*, 2009, **57**, 3738.
- [26] T. Yamamoto *et al.*, *Chem. Senses*, 2009, **34**, 809.
- [27] T. Ohsu *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 2010, **285**, 1016.
- [28] A. Dunkel, J. Köster, T. Hofmann, *J. Agric. Food Chem.*, 2007, **55**, 6712.
- [29] Y. Ueda *et al.*, *Agric. Biol. Chem.*, 1990, **54**, 163.
- [30] G. Speranza, C.F. Morelli, *J. Mol. Catal. B, Enzymatic*, 2012, **84**, 65.

ABSTRACT

Taste-active Components in Foods: Umami and Kokumi Compounds

Umami taste is imparted by monosodium L-glutamate (MSG) and disodium salts of 5'-ribonucleotides such as inosine 5'-monophosphate (IMP) and guanosine 5'-monophosphate (GMP). Peculiar characteristics of the umami substances are their ability to enhance the flavor of savory dishes and their mutual taste synergism. Kokumi, which is distinct from the five basic tastes and is typically represented by glutathione (GSH), refers to mouthfulness, thickness and increasing continuity of food taste perception.

CHIMICA & ETICA



Quintiliano Valenti
qvalenti.mia@libero.it



L'AZIENDA ETICA - MODULO 3. LA CORRUZIONE

Questo modulo 3 del saggio "L'azienda etica" tratta il fenomeno della corruzione, il grande nemico dell'etica che pervade tutti i campi delle attività umane.

Nei precedenti moduli abbiamo delineato il processo di formazione dei valori aziendali dopo aver determinato la missione-visione e la cultura aziendale.

Nell'azienda può scegliere il criterio di scelta etica fra il criterio utilitaristico, il criterio di Kant ed il criterio della regola d'oro. La scelta etica fra valori positivi e negativi è semplice (rubare/non rubare).

La scelta etica fra due valori entrambi positivi è più difficile e la si effettua con il ricorso al criterio scelto.

La corruzione è il valore negativo per eccellenza e pertanto non deve trovarsi posto nell'azienda etica.

La corruzione

La corruzione è l'abuso di poteri istituzionali per vantaggi privati.

La corruzione è l'abuso di poteri istituzionali per vantaggi privati. Lo storico De Sismondi così definiva lo stato etico e lo stato corrotto nel Rinascimento italiano: *"Non appena si entrava in uno Stato libero si poteva contare di trovarvi la lealtà nei negoziati e nei trattati, lo zelo per il bene di tutti nelle alleanze, il coraggio e la costanza nelle avversità, la liberalità dei più ricchi verso i più poveri nelle calamità, l'energia del popolo per reprimere le ingiustizie e le violenze"; e poi: "Al contrario entrando negli Stati dei tiranni, si trovava un governo che si sosteneva attraverso il crimine, la perfidia e la corruzione; delle spie sorvegliavano e denunziavano i sentimenti generosi, abusavano dei legami familiari e di vicinato per tramutarli in trappole, insegnavano che la prudenza*

del suddito consiste nel diffidare di tutti e nel non immischiarci negli affari altrui. L'assassinio, l'avvelenamento e la corruzione vi erano mezzi comuni di governo”.

La corruzione è sempre esistita. Degli studiosi olandesi hanno trovato, durante i loro scavi presso l'antica Babilonia, incisioni cuneiformi con la lista delle persone di corte, che avrebbero potuto essere "di aiuto". Parliamo del 1300 avanti Cristo ed ora come allora si cercavano favori e raccomandazioni che sono atti corruttivi.

La corruzione è un fenomeno mondiale che genera uno spreco di risorse valutabile al 3% del reddito mondiale. Se aggiungiamo alla cor-





ruzione il riciclaggio del danaro sporco e l'economia sommersa le stime più recenti indicano nel 5% del PIL (prodotto interno lordo) mondiale lo sperpero di risorse.

Per risolvere i problemi della povertà e della fame nel mondo, c'è un programma delle Nazioni Unite denominato "Millennium Development Goals". Questo programma di aiuti ai Paesi poveri, per ottenere questi "Millennium Goals", assorbirà, se le Nazioni più ricche (inclusa l'Italia) manterranno i loro impegni, circa 200 miliardi di dollari all'anno: pari, dunque, ad una piccola frazione di tutto quel denaro sprecato addebitabile alla corruzione.

Le cause della corruzione

La corruzione è favorita dal grado del "monopolio" del mercato e dal grado di "discrezionalità" delle scelte ed è inversamente proporzionale alla "rendicontazione" e all'"etica". Un'eventuale equazione qualitativa potrebbe essere così formulata:

$$C = (M \times D) : (R \times E)$$

dove: C, corruzione; M, monopolio; D, discrezionalità; R, rendicontazione; E, etica.

Dovunque ci sia una situazione di monopolio, è facile agire illegalmente o, come minimo, senza etica. I dittatori sono corrotti per definizione. La governance manca in tali contesti e la corruzione è facilitata.

La discrezionalità (il potere discrezionale) consente di decidere su certe scelte senza un sistema di controllo adeguato. Si pensi alle mazzette degli uffici di approvvigionamento, oggetto di accordi con i fornitori di prodotti e servizi, così diffusi in Italia. Il potere di discrezionalità è deletorio dal punto di vista della corruzione.

Se invece le persone hanno il dovere della rendicontazione allora è difficile poter fare degli accordi che portino alla corruzione: infatti, i corruttori ed i corrotti stessi debbono "riportare" a qualcuno, ad un'altra entità, e ne sono controllati. La rendicontazione, se ben effettuata, è un antidoto anticorruzione notevolissimo.

E infine l'etica. Non c'è bisogno di spiegazioni: in un ambiente in cui c'è attenzione all'etica, la corruzione non riesce ad allignare.

Di conseguenza ogni persona corrotta (vedi la nostra lista di politici corrotti), ben sapendo che se l'etica del Paese si abbassa, ogni suo atto di corruzione passerà più facilmente impunito, si opporrà ad ogni legge che tenda a migliorare la legalità generale. Inoltre cercherà di aumenta-

re i fattori del *numeratore* della formula (monopolio e discrezionalità) e diminuire i fattori al *denominatore* (responsabilità ed etica).

Dove prospera la corruzione? La corruzione prospera dove il "libero mercato" è proibito, e c'è il potere discrezionale dell'autorità non bilanciato da qualche altro meccanismo di controllo.

Quando un certo potere politico o amministrativo deve rendicontare sulle sue azioni (è controllato da autorità più alte) e quando l'educazione etica è forte, la corruzione può essere messa "sotto controllo": una corruzione limitata (minor corruption) può essere anche tollerata.

Vediamo gli effetti della corruzione.

Gli effetti della corruzione

I poveri sono i più danneggiati: dalle nostre statistiche risulta che una famiglia del Congo (una delle regioni più povere del mondo (non poche di risorse naturali, ma poche come qualità di vita della popolazione locale) spende il 3% del suo reddito mensile per pagare la corruzione (il dottore, il poliziotto ecc.): su redditi di uno o due dollari al giorno, le conseguenze sono dirompenti.

Distorce il mercato: la concorrenza basata sulla mazzetta è una cosa, la competitività tecnica e commerciale è ben altra cosa. Al Comune di Milano prima dell'introduzione dei "Patti d'Integrità" (un innovativo sistema di contrattualistica trasparente, introdotto da "Transparency International"), alcuni fornitori che andavano per la maggiore in campo mondiale si rifiutavano di presentare offerte al Comune di Milano perché sapevano che c'era la "cosca dei vincenti"; cosicché il Comune perdeva le migliori offerte tecnico-commerciali per raggiungere i propri obiettivi. Con l'introduzione dei *Patti di Integrità*, questa possibilità di connivenza mafiosa è stata debellata: le migliori aziende quotano a Milano le loro offerte migliori, con il risultato che 1 km di metropolitana è sceso di prezzo del 30%. Grazie a quel 30% risparmiato, il Comune ha potuto ridurre il peso della tassa ICI ai suoi cittadini. Il Sindaco Moratti ha elogiato pubblicamente i Patti di Integrità messi a punto con *Transparency International*.

Riduce la crescita economica: se invece di spendere in "infrastrutture" si sprecano i fondi disponibili in "mazzette", la crescita economica viene penalizzata.

Scoraggia gli investimenti stranieri nel Paese: in Italia, per esempio, viviamo questo problema in modo evidente. Abbiamo calcolato che una diminuzione del "Corruption Perception Index" (Indice di percezione della corruzione con una scala da 0 a 10) di un punto (per esempio, da 6 a 5), comporta una diminuzione degli investimenti stranieri del 16%. Un investimento fatto da multinazionali in Messico ha un IRR (ritorno interno) del 20% superiore a quello dello stesso investimento a Singapore a causa del maggior rischio di corruzione in Messico.

Aumenta il debito nei Paesi poveri: il Congo è una nazione di per sé molto ricca di materie prime. Le multinazionali estraggono le materie prime usando il criterio utilitaristico incuranti dei problemi ambientali e sociali da loro generati. I capi locali vengono accontentati con il pagamento di tangenti al loro conto bancario di Londra. Le riserve naturali di materie prime vengono così depauperate, il territorio avvelenato. Il

Congo non riceve adeguati ricavi dalla vendita dei suoi beni a causa della corruzione dei suoi governanti. Un Paese ricchissimo, è alla fame e con territorio inquinato. Le multinazionali con il loro atteggiamento predatorio ne sono la causa. Il debito non può diminuire.

Limita i fondi del Governo per le esigenze sociali: le risorse che dovrebbero andare in una certa direzione, vanno ad essere spurate in corruzione. Fondi per l'infanzia, pensioni, controllo ambientale vengono distratti dal loro uso previsto. I più poveri sono i più colpiti.

Demotiva il personale: sia nella pubblica amministrazione, sia nelle aziende locali, il fatto che un'azienda sia profittevole o meno dipende molto dalla "motivazione del personale": sapere che il management vince le gare pagando le mazzette, rende la situazione ingestibile a lungo termine e, in ogni caso, non motiva il personale. Non si riesce, quindi, a tirar fuori dalle "persone impiegate" il rendimento potenzialmente disponibile. "Lo spirito della cattedrale "di cui si è parlato, nel modulo 2, non si può diffondere.

Mette l'azienda a rischio: se un'azienda per prendere una commessa ha pagato la mazzetta, l'azienda rischia grosso. Il management diventa perseguitabile penalmente. A livello internazionale si stanno costruendo delle "white lists" per poter partecipare a gare (appalti, acquisti materiali) che richiedono delle caratteristiche minime di protezione sociale ed etico ambientali. Le aziende non etiche non sono ammesse alle gare. Le norme anticorruzione emesse dalle Nazioni Unite e recepite dagli Stati Membri costituiscono uno schermo alla illegalità e fanno sentire il loro effetto in modo pesante. Basta pensare al caso Siemens, la casa tedesca che negli ultimi anni ha cambiato il proprio management ed ha dovuto pagare fortissime multe per comportamenti corruttivi. Il nuovo management è impegnato in una strategia di recupero della credibilità etica su tutta l'organizzazione mondiale. Il mercato scaccia le aziende corrotte. Studi recenti indicano che le aziende etiche a lungo termine fanno più profitti delle non etiche. Il filosofo polacco Zygmund Bauman afferma che la bancarotta etica è preludio certo alla bancarotta finanziaria.

Limita la creazione di nuove imprese: in quanto un Paese corrotto non consente di fare previsioni attendibili sul futuro e la regola della legge è carente. Non esistono le condizioni essenziali per decidere l'investimento in nuove imprese. Il rischio corruzione è troppo grande.

Riduce la fiscalità per il governo del Paese: l'azienda che non paga tangenti in condizioni normali dovrebbe fare più profitti non avendo fra i suoi costi le tangenti. Quindi la corruzione distrae all'erario i fondi destinati a coprire le esigenze sociali del Paese.

La dura realtà

In conclusione la corruzione non è più rappresentata da borse piene di banconote che passano furtivamente di proprietà. È piuttosto rappresentabile come un insieme complesso di aziende protette, di fiduciarie costituite da un esercito di avvocati, finanziari, possessori di azioni e consiglieri d'amministrazione. Il riciclo di denaro sporco e i paradisi fiscali in esotiche postazioni finanziarie maneggiano ogni giorno volumi grandissimi di transazioni illegali che consentono l'arricchimento dei più forti a scapito dei più deboli. Nel contesto generale di corruzione le

aziende multinazionali prosperano con le loro ottimizzazioni finanziarie dei progetti che vengono eseguiti distribuendo i prezzi delle forniture fra i vari paesi in modo artificioso (transfer prices). Le tasse vengono minimizzate ed i profitti sono molto elevati.

La banca centrale di Kabul in Afghanistan è stata derubata di un ammontare pari al 6% del prodotto interno lordo del Paese. Ciò è avvenuto tramite prestiti elargiti a società anonime di schermo legate allo staff della banca.

La Banca Mondiale afferma che la corruzione è il più grande ostacolo per alleviare la povertà. Le società anonime sono uno dei più diffusi meccanismi usati dai corrotti. Se vogliamo ridurre la povertà dobbiamo ridurre la corruzione. L'anonimato dei conti bancari nei Paesi denominati paradisi fiscali è un ostacolo alla trasparenza che le Nazioni Unite debbono eliminare.

In tutte le considerazioni fatte spicca la dimensione delle somme coinvolte nella corruzione: il dittatore Abacha ha asportato dal suo Paese, la Nigeria, 5 milioni di dollari, sua moglie è stata arrestata quando stava lasciando il Paese portando con sé 38 bauli pieni di tesori vari.

Suharto in Indonesia ha accumulato 30 milioni di dollari.

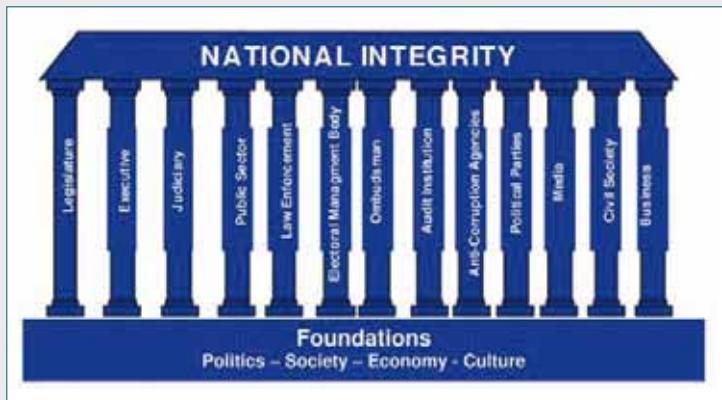
Le tangenti che si pagano in Russia sono valutate al 2,5% del PIL russo. Sono cifre da capogiro che ci fanno riflettere: "Come mai le istituzioni mondiali non intervengono?". Se non riusciamo ad affrontare questi scempi con un minimo di razionalità, il destino dell'umanità sarà sempre più grigio, perché queste ingiustizie originano violenza.

Sviluppare una risposta

In effetti si sta sviluppando una risposta del "movimento anticorruzione" internazionale. Secondo tale risposta, la lotta deve essere "realistica" e "sostenibile", perché non si può pensare che la corruzione si possa sconfiggere dall'oggi al domani: serve una "programmazione": siamo esseri umani e lo sradicamento della corruzione sembra, all'inizio, irrealistico. L'uomo è pieno di egoismi, e, se c'è l'egoismo che non riusciamo a debellare, ci sarà sempre corruzione. Nonostante ciò, il "nostro compito", resta quello di combattere questo tipo di interessi personali, che portano all'abuso del potere istituzionale per scopi privati. Il fine è quello di trovare delle persone che siano "credibili" in questa lotta e di cercare di mettere in piedi una coalizione degli *stakeholder* ("chi ha in mano le carte del gioco", ovvero i "portatori di interesse", i "decisori"), in modo che a livello mondiale effettivamente ci sia un movimento etico, con l'autorità morale di affermare: "Basta con la corruzione!".

Transparency International, che è l'organizzazione mondiale no-profit contro la corruzione, ha proprio questo compito/statuto/missione: di assicurare che la corruzione sia combattuta in tutte le sue forme e





che prevalga nei Paesi l'onestà e l'integrità di governo, facendo leva sul programma che si chiama "National Integrity System" (NIS). Il programma consiste nell'assicurarsi che esistano le "premesse" politico-organizzative perché il sistema paese sia ben strutturato per resistere alla corruzione.

Per l'Italia il NIS ha individuato i seguenti 13 pilastri sui quali si deve concentrare l'attenzione:

- potere legislativo
- potere esecutivo
- giustizia
- settore pubblico
- forze dell'ordine
- servizi elettorali
- difensore civico
- corte dei conti
- autorità anticorruzione
- partiti politici
- media
- società civile
- settore privato.

Si effettua una valutazione delle singole istituzioni in termini di funzionalità, governance, ruolo e si studiano i rimedi perché le singole strutture rispondano efficacemente alla corruzione.

Per l'Italia si è notato:

- 1) opacità normativa - Si è riscontrato in molti casi un sistema normativo sovabbondante, contraddittorio, opinabile. È eccessivo il ricorso alla giustizia. Semplificazioni e razionalizzazioni sono necessarie;
- 2) scarso accesso alle informazioni - Le informazioni disponibili non sono affidabili. I media sono controllati e tramite essi si determina il conflitto d'interesse;
- 3) deboli sistemi di controllo - L'attività di controllo è il vero tallone d'Achille del nostro Paese. La cosiddetta governance, che consente la condivisione del potere, non è applicata sistematicamente. Vi sono situazioni di controllore/controllato e la rendicontazione non è efficiente, specialmente nella pubblica amministrazione. Nell'ambito del *financial management*, bisogna poter avere la certezza che i "numeri che scriviamo" siano ufficialmente riconosciuti come esatti. Facendo

una particolare attenzione quando, al "controllo", i risultati sono diversi da quelli attesi; quando ci accorgiamo che le nostre opere pubbliche sgarrano del doppio sul tempo e sul budget iniziale è chiaro che si genera un incredibile spreco di denaro pubblico: ogni volta che viene deciso un fermo e ogni volta che ritardiamo nell'esecuzione delle opere previste, sperperiamo miliardi di euro. Non è accettabile che il lavoro della PA manchi di sistemi di controllo efficienti. Nella nebulosità del lavoro della PA nascono le contestazioni formali e dispute per la cui risoluzione in tempi accettabili la PA non è strutturalmente efficiente;

4) stato di conflitto d'interessi - La conflittualità fra i poteri ha raggiunto livelli mai sperimentati. Il premier Berlusconi sempre al fianco del suo legale che inveisce contro la magistratura è un'immagine corrente. Il conflitto d'interesse di Berlusconi che monopolizza i media privati (tv, carta stampata) è noto anche fuori dei confini nazionali. La violenza verbale è la norma nei talk show televisivi e radiofonici.

Dopo tali analisi il NIS progetta i rimedi perché i pilastri siano forti e possano reggere bene l'architrave dell'etica. Ne dovrà risultare un piano pluriennale con l'obiettivo di eliminare o rendere meno pericolosi i difetti riscontrati nell'analisi. In tale piano l'autorità anticorruzione deve avere un ruolo di responsabile ultimo in modo che la burocrazia non sia d'intralcio ad un lavoro essenziale per costruire un Paese migliore. Tali proposte dall'analisi NIS dell'Italia sono state in parte recepite dalla nuova legge per la lotta alla corruzione legge 190/2012.

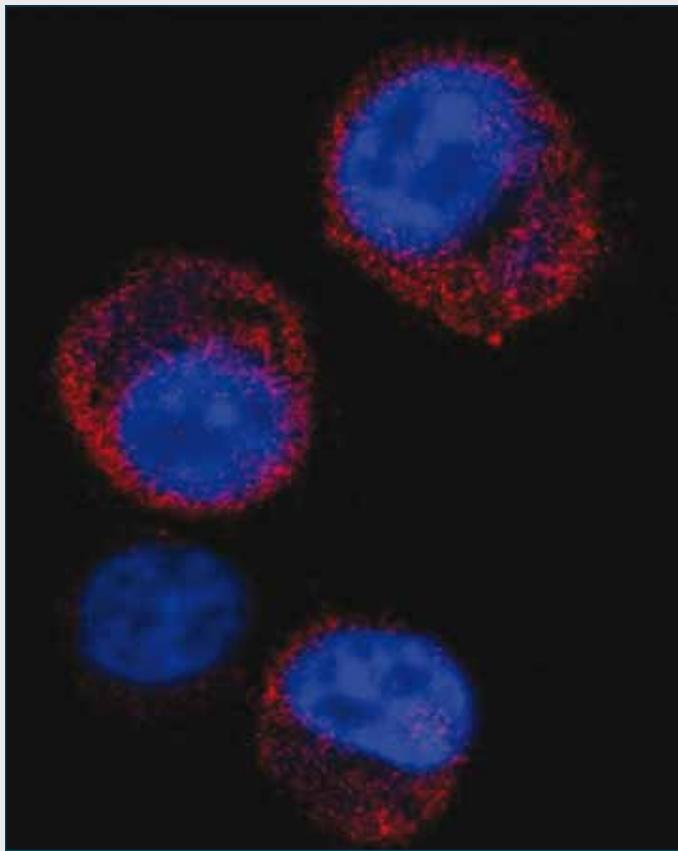
Conclusioni

Queste sono le "pratiche" per la lotta alla corruzione: è una "battaglia senza fine" (*never ending fight*). Però, senza questa lotta sociale, non faremmo alcun passo in avanti. Se non abbiamo la certezza che questa lotta sia essenziale, le fondamenta della nostra "costruzione etica" crollano. C'è il pericolo di una regressione del nostro vivere.

Il NIS tratta aspetti assolutamente generali, che valgono per tutti i Paesi. Naturalmente, nel Congo, la società civile sarà meno evoluta, e quindi bisognerà contribuire a rafforzarla. Comunque, per i Paesi dove non ci sono ancora tutti questi "pilastri", dobbiamo far sì che, quando si danno gli aiuti, essi vengano condizionati e che questi "pilastri" siano costruiti immediatamente.

Lo scetticismo che abbiamo in Italia sulla possibilità di fare interventi efficaci in tempi brevi, pone la domanda: "Cosa mi potrà succedere da questo sconquasso?". Dobbiamo enfatizzare che questo "obiettivo anticorruzione" non è "a costo zero" all'inizio: né per la comunità, né per i singoli individui. Il pubblico è abituato a chiedersi: "Ma, a me personalmente, che me ne viene?". "Perché devo farlo?" La risposta dovrebbe essere: "Perché sei cittadino italiano ed europeo! Perché è tuo dovere proteggere il prossimo applicando i valori universali scelti. Perché a lungo termine viene soddisfatto anche il criterio economico!".

La società civile si è mossa efficacemente e le norme UNCAC (United Nations Convention Against Corruption) vengono applicate nella maggioranza dei Paesi. La collaborazione internazionale viene incoraggiata e la politica di "nessuna impunità ai corrotti" ci consente di essere fiduciosi per il futuro.



Anna Bernardi
Dipartimento di Chimica
Università di Milano
anna.bernardi@unimi.it

PROGETTAZIONE E SINTESI DI GLICOMIMETICI

Le interazioni carboidrato-proteina sono determinanti nelle fasi iniziali dei processi di infiammazione e di infezione. La presentazione discute due casi in cui molecole glicomimetiche, interferendo con l'azione dei recettori DC-SIGN e MBL, hanno un effetto protettivo nelle infezioni da HIV e nell'ictus cerebrale.

carboidrati sono di gran lunga i più abbondanti prodotti naturali. Non solo costituiscono una fonte importante di energia metabolica, ma sono anche ampiamente espressi come glicoconiugati sulla superficie delle cellule, dove giocano un ruolo chiave in processi biologici fondamentali [1-3].

Questo ruolo è stato apprezzato in modo crescente negli ultimi due decenni grazie ai risultati della glicobiologia: è ormai chiaro che i glicani codificano nella loro struttura importanti informazioni biochimiche che vengono "lette" da appositi recettori proteici, noti collettivamente sotto il nome di *lectine* [4]. In questo contesto, la sintesi di molecole glicomimetiche che possono interferire con la formazione di complessi zucchero-proteina può fornire importanti strumenti per

lo studio di processi biologici e generare nuove idee per la medicinal chemistry [5].

Finora, la maggior parte di questo lavoro è stato diretto verso gli enzimi, glicosidasi e glicosiltransferasi, che determinano la biosintesi e il metabolismo dei glicani [6-8]. Meno è noto riguardo all'inibizione del riconoscimento zuccheri/lectine. Si definiscono *lectine* quei recettori proteici che riconoscono carboidrati con elevata specificità, ma mancano di attività enzimatica sui loro ligandi. Esse sono implcate nei processi di riconoscimento cellula-cellula, nell'interazione tra cellule e matrice extracellulare, nella fecondazione dei gameti, nello sviluppo embrionale, nella crescita e differenziazione cellulare, nell'adesione cellulare, nella migrazione, nell'apoptosi, nell'immu-

Relazione presentata alla giornata "Incontro con l'Università, il CNR e l'Industria - VIII Edizione". Milano, 28 febbraio 2013.



Lectine di tipo C nel sistema immunitario

- Le lectine tipo C sono recettori Ca-dipendenti che riconoscono carboidrati
- Possono essere circolanti o espresse sulla superficie di specifiche cellule
- Nel sistema immunitario funzionano come sensori degli agenti patogeni, legandosi ai pathogen-associated molecular patterns (PAMPs)

Lectina	Specificità
MBL attiva il pathway delle lectine (risposta immunitaria innata) Ruolo nel danno da riparazione dopo ictus cerebrale (ref 34)	Man, ManNAc
Langerin Azione protettiva nell'infezione da HIV	Man, Slex
DC-SIGN Promuove l'infezione da HIV, Ebola e Dengue	Man, Le ^x (Fuc)

Fig. 1 - Lectine di tipo C

nomodulazione e nell'infiammazione. Le lectine controllano anche gli stadi iniziali di molte infezioni (interazioni ospite-patogeno), nonché il folding e il routing delle glicoproteine [9]. Pertanto, in linea di principio, le lectine possono evidentemente essere considerate come potenziali targets terapeutici [5a, 10, 11], ma sono state raramente sfruttate come tali. In effetti, i carboidrati come classe di molecole sono stati per lo più trascurati dalla medicinal chemistry. Alcuni casi di successo sono noti, ad esempio l'inibizione di α -glicosidasi con acarbose o voglibose per il trattamento del diabete di tipo 2 [12], l'inibizione della neuramidasi virale nel trattamento dell'influenza (Relenza, Zanamivir) [7], l'inibizione dell'adesione virale all'epitelio [13]. Tuttavia, l'alta densità di gruppi funzionali e l'immen- sa varietà strutturale dei glicani complessi rappresentano una grande sfida per lo sviluppo di antagonisti innaturali, mentre i carboidrati stessi sono troppo idrofili per avere buona biodisponibilità. A queste difficoltà si aggiunge il fatto che il riconoscimento zuccheri/lectine è intrinsecamente un processo a bassa affinità.

Tipicamente, le lectine possiedono siti di binding ampi e poco profondi, esposti al solvente sulla superficie della proteina e quindi dotati di bassa affinità per i singoli oligosaccaridi. Ciò non toglie che le lectine possano raggiungere livelli molto alti di specificità e anche di affinità, che vengono generalmente raggiunti attraverso il principio della multivalenza, che aumenta l'avidità dell'interazione [14].

Un ulteriore limite all'applicazione dei carboidrati come farmaci è la labilità dei legami glicosidici all'azione degli enzimi idrolitici (glicosidasi) *in vivo*. Questo può essere aggirato sviluppando nuovi composti glicomimetici, dotati di stabilità chimica e metabolica, ma capaci di mimare l'attività biologica di specifici oligosaccaridi. I progressi nello sviluppo di mimici di oligosaccaridi sono stati oggetto di varie ras- segne bibliografiche [5, 10, 11]. Ulteriori esempi recenti includono lo sviluppo di antagonisti delle selectine [18], della tossina colerica [16], inibitori dell'adesione di *E. coli* uropatogenica mediata da FimH [17], MAG antagonisti e altri leganti delle Siglec [18], C-glicosidi come le- ganti della lectina PA-IL di *Pseudomonas aeruginosa*, implicata nella formazione e stabilizzazione del biofilm [19].

Negli ultimi anni molta della nostra attività si è indirizzata verso pro- gettazione, sintesi e caratterizzazione di antagonisti monovalenti e polivalenti della lectina DC-SIGN (dendritic cell-specific intercellular adhesion molecule 3-grabbing non integrin) [20], implicata in vari processi di infezione virale, e della lectina MBL (Mannose Binding Lectin), coinvolta nell'attivazione del complemento (risposta immunitaria innata) [21]. Ambedue queste proteine appartengono alla fami- glia delle lectine di tipo C e presentano una comune specificità per il mannosio (Fig. 1).

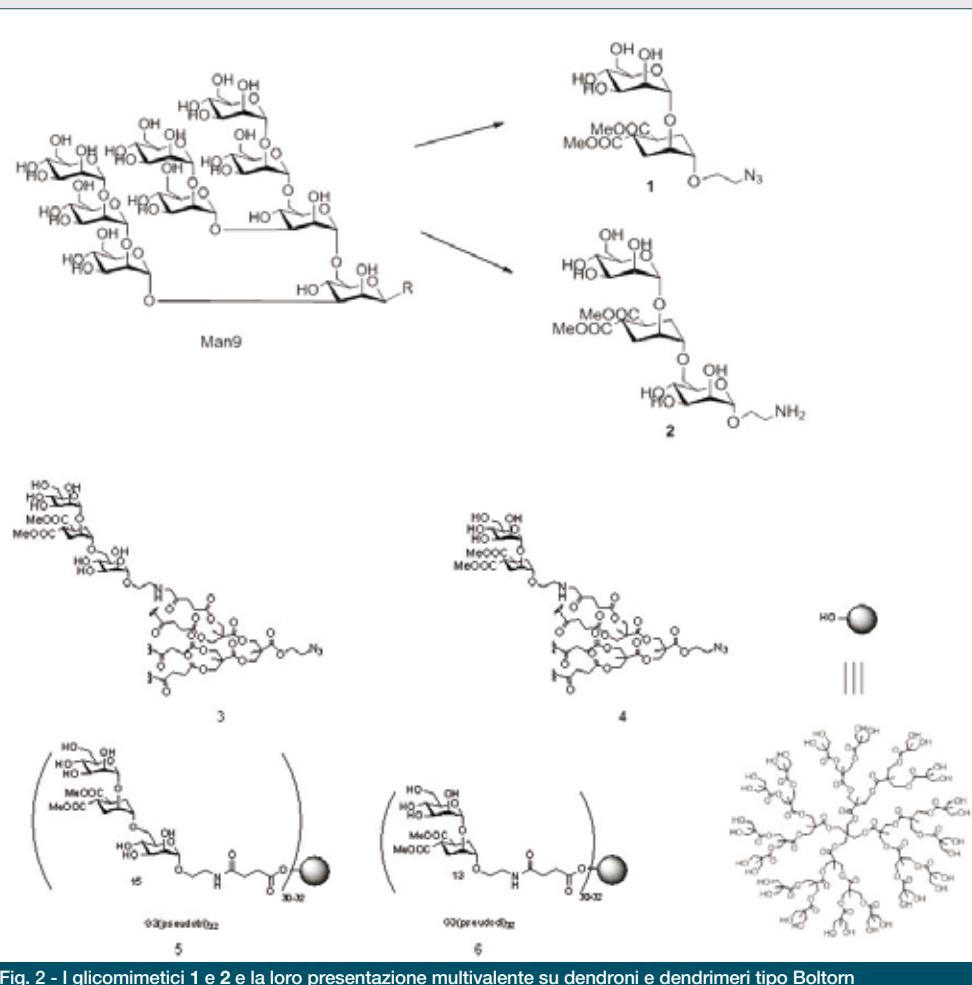


Fig. 2 - I glicomimetici 1 e 2 e la loro presentazione multivalente su dendroni e dendrimeri tipo Boltorn

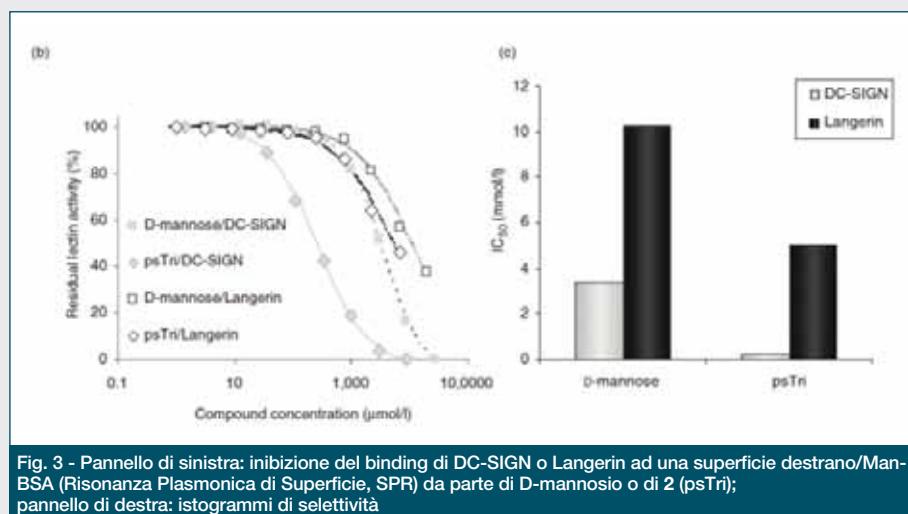


Fig. 3 - Pannello di sinistra: inibizione del binding di DC-SIGN o Langerin ad una superficie destrano/Man-BSA (Risonanza Plasmonica di Superficie, SPR) da parte di D-mannosio o di 2 (psTri); pannello di destra: istogrammi di selettività

DC-SIGN è una C-lectina di transmembrana di tipo II, presente come tetramero sulla membrana della cellule dendritiche. Questa struttura consente la presentazione simultanea di quattro domini di riconoscimento dei carboidrati (CRD) [22], che vengono impiegati dalla cellula dendritica per riconoscere e legare glicoconiugati specifici alla superficie di diversi agenti patogeni, tra cui virus (HIV, Ebola, Citomegalovirus, Dengue, Sars) [20, 23], batteri (*M. tuberculosis*, *S. pneumoniae*) [24], funghi (*C. albicans*, *A. fumigatus*) [25] e parassiti (*Leishmania*, *S. mansoni*) [26]. Normalmente, questa azione ha una funzione protettiva per l'organismo: il patogeno riconosciuto viene internalizzato nella cellula dendritica e degradato nei comparti lisosomiali, generando così i frammenti antigenici che danno origine, attraverso un meccanismo complesso, alla risposta anticorpale. Nel 2000 il gruppo di van Kooyk ha riportato che HIV soverte questa normale funzione, in quanto esso viene riconosciuto da DC-SIGN, ma sfugge alla degradazione.

La trasmissione sessuale dell'infezione, quindi, avviene a livello delle mucose (vaginali o anali) dove le cellule dendritiche si caricano di virus e vengono utilizzate come un cavallo di Troia per invadere l'ospite [20]. Per questo bloccare l'interazione tra virus e DC-SIGN con antagonisti sviluppati per uso topico è una possibile strategia per inibire la trasmissione sessuale dell'infezione virale [27, 5].

Il principale glicano riconosciuto da DC-SIGN è il cosiddetto "high mannose", o Man9 (Fig. 2), un oligosaccaride ramificato presentato in copie multiple da gp120, la proteina di envelope di HIV. DC-SIGN può anche riconoscere strutture ramificate fucosilate recanti residui di galattosio terminali, come ad esempio gli antigeni Lewis. L'interazione primaria tra oligosaccaridi e DC-SIGN avviene per coordinazione di uno dei residui dello zucchero ad uno ione Ca^{2+} esposto alla superficie della proteina [28].

Usando Man9 come template, abbiamo progettato i due leganti psDi (**1**) e psTri (**2**) (Fig. 2), mimici rispettivamente di un di- e di un trimannoside e corrispondenti alle estremità terminali di Man9 e abbiamo studiato la loro interazione con la proteina [29]. I risultati più interessanti sono stati ottenuti con i costrutti multivalenti **3-6** (Fig. 2),

in cui **1** e **2** sono stati coniugati a supporti polivalenti (dendrimeri o dendroni) sintetizzati a partire da acido bis-idrossimetilpropionico.

I risultati raccolti in Fig. 3 mostrano che psTri (**2**) lega DC-SIGN con un'affinità superiore di un ordine di grandezza a quella del mannosio. Questa molecola, inoltre, a differenza del mannosio, si lega selettivamente a DC-SIGN e non interagisce con Langerin (Fig. 1), una seconda lectina del sistema immunitario che ha un'azione protettiva contro le infezioni da HIV. Nella presentazione tetravalente **3** psTri inibisce l'infezione da HIV sia in un modello cellulare che in espianti di tessuto cervicale a concentrazioni micromolari [29b, 30]. Attività anche superiori sono state osservate in un modello di infezione di Ebola:

in particolare i dendrimeri **5** e **6** a valenza 32 sono attivi con IC_{50} circa 20 nM [31].

Per certi versi, la selettività contro Langerin di **2** e dei suoi derivati è la caratteristica più interessante di questa molecola, molto promettente per reali applicazioni biomediche. Il nostro lavoro di ottimizzazione, svolto nell'ambito della rete europea Carmusys (www.carmusys.iiq.csic.es/) sta proseguendo nella direzione di semplificare la complessità strutturale e sintetica, con interessanti risultati [32].

Nell'ambito dei nostri studi sulla selettività di **2** e **3** abbiamo compiuto recentemente un'altra interessante osservazione: queste due molecole, infatti, interagiscono con buona affinità anche con MBL. MBL è una proteina del siero che agisce come recettore dei cosiddetti PAMPs, Pathogen Associated Molecular Patterns, e DAMPs, Damage Associated Molecular Patterns, cioè carboidrati esposti rispettivamente alla superficie di patogeni o di cellule morenti o danneggiate. Il legame di MBL ai suoi target cellulari porta all'attivazione del complemento, una parte del sistema immunitario innato, la cui cascata conduce all'attivazione di un potente sistema di distruzione cellulare [21].

Dati recenti, ottenuti presso l'Istituto Farmacologico Mario Negri di Milano, suggeriscono fortemente che MBL svolga un ruolo importante nel danno cerebrale da riparazione che si osserva in seguito ad un evento ischemico [33].

In collaborazione con il gruppo del Mario Negri abbiamo testato l'attività di **3** (Polyman2) in un modello di ischemia cerebrale nel topo e osservato che questo dendrone, intercettando MBL circolante, riesce a ridurre il danno del tessuto cerebrale. I risultati, pubblicati recentemente nella prestigiosa rivista *Circulation*, mostrano che Polyman2 ha un effetto protettivo anche se somministrato diverse ore dopo l'evento ischemico, il che costituisce un grande vantaggio rispetto alle terapie attualmente disponibili [34].

Globalmente i nostri risultati mostrano che è possibile interferire selettivamente con il riconoscimento carboidrati/proteine usando semplici mimici di oligosaccaridi e che questi antagonisti possono avere applicazioni terapeutiche importanti.

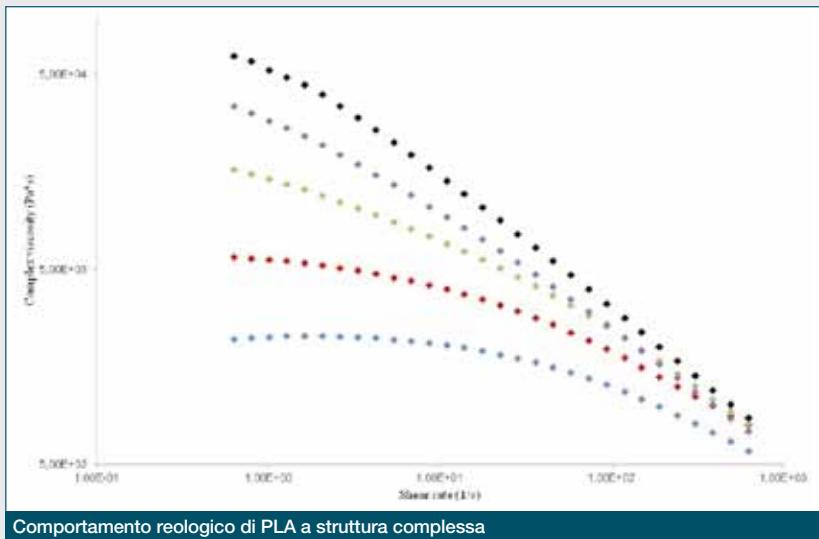
Bibliografia

- [1] J.P. Kamerling, Comprehensive Glycoscience. From Chemistry to System Biology, Vol. 3, 4, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [2] a) H.-J. Gabius *et al.*, *Trends in Biochemical Sciences*, 2011, **36**, 298; b) H.J. Gabius *et al.*, *ChemBioChem*, 2004, **5**, 740.
- [3] a) Structural Medicine: The Importance of Glycomics for Health and Disease, European Science Foundation, Strasbourg, 2006; b) D.B. Werz, P.H. Seeberger in Chemical Biology: From Small Molecules to Systems Biology and Drug Design, S.L. Schreiber *et al.* (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2007, 668; c) K.T. Pilobello, L.K. Mahal, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, 2007, **11**, 300; d) J.C. Paulson *et al.*, *Nat. Chem. Biol.*, 2006, **2**, 238; e) T. Luetke *et al.*, *Glycobiology*, 2006, **16**, 71R.
- [4] C.R. Bertozzi, L.L. Kiessling, *Science*, 2001, **291**, 2357.
- [5] a) B. Ernst, J.L. Magnani, *Nat. Rev. Drugs Discovery*, 2009, **8**, 661; b) P. Cheshev, A. Bernardi, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 7434.
- [6] a) B. Winchester, G.W.J. Fleet, *Glycobiology*, 1992, **2**, 199; b) M.S.M. Pearson *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, 2005, 2159 and references therein; c) Y. Nishimura, in Iminosugars: From Synthesis to Therapeutic Applications, P. Compain, O.R. Martin (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2007, p. 269; d) M. Aguilar-Moncayo *et al.*, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, **9**, 3698 and references therein.
- [7] M. von Itzstein, *Nat. Rev. Drug Discovery*, 2007, **6**, 967.
- [8] B.J. Gross *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 440.
- [9] a) H. Ghazarian *et al.*, *Acta Histochemica*, 2011, **113**, 236; b) W.I. Weis *et al.*, *Immun. Rev.*, 1998, **163**, 19; c) H.J. Gabius *et al.*, *Biochem. Biophys. Acta*, 2002, **1572**, 165; d) R.J. Pieters, *ChemBioChem*, 2006, **7**, 721; f) N. Sharon, H. Lis, *Glycobiology*, 2004, **14**, 53R; e) H. Sanchez-Ruderisch *et al.*, *FEBS J.*, 2010, **277**, 3552.
- [10] L. Cipolla *et al.*, *Expert. Opin. Drug Discov.*, 2010, **5**, 1; L. Cipolla *et al.*, *Fut. Med. Chem.*, 2010, **2**, 587.
- [11] J.J. Reina, A. Bernardi, *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, 2012, **12**, 1434.
- [12] a) A. Varki, *Glycobiology*, 1993, **3**, 97; b) R.A. Dwek, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 683; c) Y.C. Lee, R.T. Lee, *Acc. Chem. Res.*, 1995, **28**, 321; d) P.H. Seeberger, D.B. Werz, *Nature*, 2007, **446**, 1046.
- [13] K. Aplander *et al.*, *J. Med. Chem.*, 2011, **54**, 8627.
- [14] C. Fasting *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, **51**, 10472.
- [15] F.P.C. Binder, B. Ernst, *Chimia*, 2011, **65**, 210.
- [16] a) P. Cheshev *et al.*, *Chemistry Eur. J.*, 2010, **16**, 1951; b) H.-A. Tran *et al.*, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, **9**, 3658.
- [17] a) T. Klein *et al.*, *J. Med. Chem.*, 2010, **53**, 6670; b) O. Schwardt *et al.*, *Bioorg. Med. Chem.*, 2011, **19**, 6454; c) M. Hartmann, T.K. Lindhorst, *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, 3583 and references therein.
- [18] a) S. Mesch *et al.*, *ChemMedChem*, 2012, **7**, 134; b) Y. Zeng *et al.*, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2011, **21**, 5045; c) O. Schwardt *et al.*, *Bioorg. Med. Chem.*, 2010, **18**, 7239.
- [19] Y.M. Chambre *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 6545.
- [20] T.B.H. Geijtenbeek *et al.*, *Cell*, 2000, **100**, 575.
- [21] W.K. Ip *et al.*, *Immunol. Rev.*, 2009, **230**, 9.
- [22] a) G. Tabarani *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 2009, **284**, 21229; b) D. Serrano-Sierra-Gomez *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 2008, **283**, 3889; c) H. Feinberg *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 2005, **280**, 1327; d) D.A. Mitchell *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 2001, **276**, 28939.
- [23] a) P.-Y. Lozach *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 2003, **278**, 20358; b) C.P. Alvarez *et al.*, *J. Virol.*, 2002, **76**, 6841; c) D.P. Han *et al.*, *J. Virol.*, 2007, **81**, 12029.
- [24] a) L. Tailleux *et al.*, *J. Exp. Med.*, 2003, **197**, 121; b) Y.S. Kang *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2004, **101**, 215.
- [25] a) A. Cambi *et al.*, *Eur. J. Immunol.*, 2003, **33**, 532; b) D. Serrano-Gomez *et al.*, *J. Immunol.*, 2004, **173**, 5635.
- [26] a) M. Colmenares *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 2002, **277**, 36766; b) I. van Die *et al.*, *Glycobiology*, 2003, **13**, 471.
- [27] a) J.J. Reina *et al.*, *Fut. Med. Chem.*, 2010, **2**, 1141 and references cited therein; b) M. Sánchez-Navarro, J. Rojo, *Drugs News & Perspectives*, 2010, **23**, 557.
- [28] a) H. Feinberg *et al.*, *J. Biol. Chem.*, 2007, **282**, 4202; b) Y. Guo *et al.*, *Nat. Struct. Mol. Biol.*, 2004, **11**, 591; c) H. Feinberg *et al.*, *Science*, 2001, **294**, 2163.
- [29] a) J.J. Reina *et al.*, *ChemMedChem* 2007, **2**, 1030; b) S. Sattin *et al.*, *ACS Chem. Biol.*, 2010, **5**, 301.
- [30] A. Berzi *et al.*, *AIDS*, 2012, **26**, 127.
- [31] J. Luczkowiak *et al.*, *Bioconjugate Chemistry*, 2011, **22**, 1354.
- [32] N. Varga *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2013, **19**, 4786.
- [33] R. Gesuete *et al.*, *Ann. Neurol.*, 2009, **66**, 332.
- [34] F. Orsini *et al.*, *Circulation*, 2012, **126**, 1484.

ABSTRACT

Design and Synthesis of Glycomimetics

Carbohydrate-protein interactions play a major role in the initial steps of infection and inflammation. The presentation showed two cases of glycomimetic molecules that exert a protective effect against HIV infection and ischemic brain damage by antagonizing two different sugar receptors (DC-SIGN and MBL).



Giuseppe Di Silvestro, Hermes Farina, Marco Aldo Ortenzi, Cuiming Yuan, Luca Basilissi
Dipartimento di Chimica
Università di Milano
giuseppe.disilvestro@unimi.it

MATERIALI INNOVATIVI E FUNZIONALI DI INTERESSE INDUSTRIALE

Nell'articolo vengono presentati i recenti brevetti su poliammidi antifiamma e PLA a struttura complessa insieme con i progetti finanziati dalla Fondazione Cariplo nei quali il gruppo è impegnato. Viene anche data una visione generale delle conoscenze del gruppo, specie sui metodi di controllo della struttura dei polimeri, attivo da anni nell'area dei polimeri di interesse industriale e di alcuni risultati connessi a collaborazioni con aziende del settore.

La perdurante crisi economica impone alle aziende la ricerca di nuovi mercati cui proporre prodotti o soluzioni innovative a più basso impatto ambientale; d'altra parte, la costante decrescita dei finanziamenti pubblici alle università spinge queste ultime a cercare o a rafforzare i rapporti con il mondo esterno. Questa valutazione è valida in special modo nel settore dei materiali polimerici, in cui si assiste a questa duplice realtà. Da una parte le grandi aziende hanno la necessaria cultura di base, ma l'innovazione va fatta tenendo conto dei grandi volumi di produzione di prodotti a basso valore aggiunto e per i quali la concorrenza è soprattutto con i Paesi emergenti (si pensi alle poliolefine prodotte nei Paesi del Golfo proprietari del petrolio grezzo di partenza); al contrario, le PMI hanno spesso alta capacità di adattamento ma scarsa cultura di base, essenziale per fare innovazione in concorrenza con i Paesi dell'Estremo Oriente che investono moltissimo in ricerca di base ed applicata.

Da queste convinzioni nacque la presentazione fatta dal nostro gruppo alla giornata "Incontro con l'Università, il CNR, l'Industria" - Milano, 28

febbraio 2013, promossa ed organizzata dal Dipartimento di Chimica dell'Università di Milano, in cui il nuovo Dipartimento Chimico e le componenti del CNR presenti in esso incontrarono le aziende. In questo articolo seguiremo le tracce di quell'intervento, presentando la cultura di base presente storicamente nel gruppo e le più recenti collaborazioni con gruppi di ricerca accademici ed industriali; particolare risalto sarà data alla lunga collaborazione con la Snia/Rhodia, perché questa ci permise di ottimizzare un rapporto tra università ed industria che ha dato ottimi risultati negli ultimi vent'anni.

Basi della cultura in chimica macromolecolare all'Università di Milano

L'inizio della Chimica Macromolecolare all'Università di Milano si ebbe con l'arrivo del prof. Mario Farina nel 1971. Farina era uno dei collaboratori del prof. Natta e portò in università, nella didattica e nella ricerca, gli elementi caratterizzanti di quella che è stata definita la "Scuola Natta", che in quel momento era leader indiscussa nel campo delle polimeriz-

Relazione presentata alla giornata "Incontro con l'Università, il CNR e l'Industria - VIII Edizione". Milano, 28 febbraio 2013.



Fig. 1 - Il gruppo di Natta festeggia il premio Nobel. Il giovane Farina è l'ultimo a destra

zazioni stereospecifiche, cioè nel controllo del modo di crescere della catena polimerica (Fig. 1). Natta chiedeva e dava ai suoi collaboratori un elevato rigore scientifico, una capacità di vedere le potenziali ricadute industriali dei risultati e, dal punto di vista della formazione alla ricerca, la capacità di lavorare in gruppo e, contemporaneamente, cercare aree di ricerca innovative e personali.

È del '63 la scoperta da parte di Farina del peridrotrifenilene (PHTP), nato per avere un criterio predittivo della possibilità di ottenere polimeri stereoregolari ed otticamente attivi dallo studio degli oligomeri ciclici del monomero [1]. Ma il PHTP (Fig. 2) ebbe ricadute culturali diverse e per lungo tempo: esso fu la prima molecola organica con assi di simmetria ad essere risolta nei due antipodi ottici. All'epoca non si aveva alcun modello teorico che ne prevedesse l'esistenza, come pure il valore del potere rotatorio osservato [2, 3].

Un'altra ricaduta era legata alla possibilità che aveva il PHTP di costruire composti di inclusione con molecole potenzialmente polimerizzabili [4]: furono ottenuti diversi polidieni stericamente ordinati [5, 6], fu eseguita la prima polimerizzazione radicalica vivente per la quale fu coniato il concetto di induzione asimmetrica attraverso lo spazio [7, 8] e, soprattutto, quei polimeri sono esempio, ora scolastico, per l'interpretazione degli spettri NMR di polidieni a struttura complessa [9, 10]. Con Farina si studiò la termodinamica dei composti di inclusione la cui applicazione è possibile anche in sistemi non contenenti il PHTP [11-13].

Il risultato accademico di gran lunga più interessante fu la sintesi del polipropilene emiisotattico [14-16]; il suo spettro ^{13}C NMR è uno degli spettri essenziali per il riconoscimento della microstruttura del polipropilene [17-18], ma esso fu il punto di contatto tra i polipropileni ottenuti con i classici catalizzatori derivati dal brevetto originario di Natta ed i catalizzatori metallocenici. John Ewen riconobbe la microstruttura di polipropilene emiisotattico in un suo polimero ottenuto con un particolare ca-

talizzatore metallocenico dal confronto del suo spettro NMR con quello da noi pubblicato. Il polipropilene emiisotattico è stato definito la chiave di volta per la comprensione del meccanismo di crescita della catena con i nuovi catalizzatori [19-18].

L'ultimo contributo di Farina alla stereochimica macromolecolare fu la proposta di un criterio predittivo della microstruttura del polipropilene prendendo in considerazione la stereochimica del sito catalitico (la chirotopicità), l'effetto della chiralità dell'ultima unità di propilene entrata in catena e la presenza della cosiddetta *skipped insertion* (inserzione mancata) [20]. Il modello matematico costruito su queste basi puramente stereochimiche permette di effettuare una misura quantitativa degli elementi di controllo della crescita della catena a partire dall'analisi qualitativa e quantitativa dello spettro ^{13}C NMR del polimero ottenuto.

Farina morì nel luglio del 1994 a soli 64 anni e non vide la verifica sperimentale di questa proposta, il cui studio costituisce, anche per gli studenti più preparati, un banco di prova non facile per la comprensione di dettaglio di qualunque modello di crescita della catena polimerica [21-23]. Un altro banco è lo studio dei lavori e delle review di Farina sulla stereochimica dei polimeri [24-28]; la review del 1987 è ancora considerata di riferimento per qualsiasi approccio alla stereochimica macromolecolare.

Farina iniziò a lavorare con Natta nel 1954 e fece parte del gruppo di giovani laureati che la Montecatini selezionava a livello nazionale per formarli alla ricerca. Egli fu tra quelli che Natta scelse come suo collaboratore per la carriera accademica. Questo ingresso nel mondo del lavoro costituì per Farina una linea di condotta nel rapporto con le aziende: ad esse Farina diede sempre il meglio della sua cultura, ne formò i ricercatori ma dalle aziende accettò stimoli sia per la didattica sia per la ricerca. Ovviamente i risultati scientifici delle collaborazioni non furono pubblicati se non con poche eccezioni.

Una significativa è quella con l'allora Max Mayer che aveva chiesto un modo per ottenere vernici ad alto solido; le vicissitudini economiche dell'azienda non portarono all'industrializzazione dei risultati, che invece furono oggetto di un approfondimento accademico: si ottennero per la prima volta polimeri a stella con processo radicalico e si propose un metodo per studiare la crescita della catena copolimerica usando la gaschromatografia accoppiata alla spettrometria di massa [29, 30]. Il modello può essere usato per una sintesi razionale di prepolymeri funzionali. La collaborazione più significativa per il modo di collaborare tra università ed industria è stata quella con la Snia/Rhodia; iniziò nel 1973 e fu chiusa in coincidenza con la chiusura del Centro Sperimentale di

Ceriano Laghetto. In altra occasione è stato illustrato uno dei risultati accademici ed industriali di questa collaborazione e qui viene ripreso in parte perché utile nel prosieguo [31]. Il modello da noi sviluppato [32] è in grado di stimare la distribuzione delle specie presenti in un policondensato a stella (Fig. 3, polimero con 6 braccia) ottenibile per policondensazione d'equilibrio di un monomero di tipo AB (per esempio caprolat-

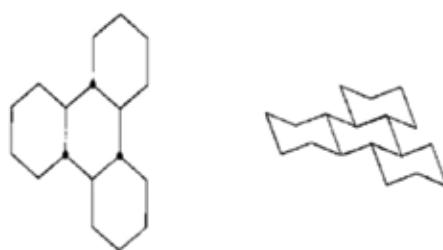


Fig. 2 - Struttura del PHTP

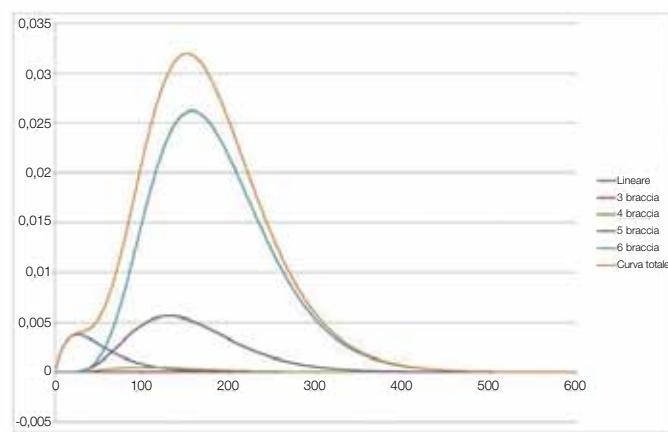


Fig. 3 - Distribuzione delle specie in un policondensato a stella a 6 braccia

tame, lattidi, lattoni ecc.) e mostra che, anche a conversione elevata dei gruppi funzionali, il polimero presenta una complessità compositazionale molto maggiore di quanto sino allora indicato sia dalla trattazione di Flory [33] che in quella più semplificata di Farina [34]. Nella figura la curva in alto presenta la distribuzione complessiva del campione mentre le altre curve danno i contributi specifici delle specie a 3-6 braccia e quello delle specie lineari ancora presenti. Il modello fu verificato con lo studio degli oligomeri ma, soprattutto, fu indispensabile nella fase di sviluppo industriale del Technylstar, commercializzato dalla Rhodia nel 2000. Lo sviluppo industriale fu ottenuto in soli cinque anni dal brevetto e questo fu premiato nel 2002 con il premio Siemens per l'innovazione tecnologica. L'aspetto più interessante è il seguente: lo sviluppo di un modello teorico di crescita di una catena polimerica è un lavoro tipicamente accademico, ma questo lavoro fu stimolato e reso necessario per l'innovazione tecnologica del materiale e può essere usato in molti altri casi [35]. Il modello è di validità generale e può essere usato, ad esempio, per razionalizzare il comportamento reologico o meccanico dei polimeri a stella da policondensazione in quanto, per ogni campione ottenuto, è possibile, dall'alimentazione usata, dal tipo e dalla quantità di regolatore multifunzionale impiegato e dalla conversione ottenuta nel processo, calcolare la composizione in termini di quantità e di caratteristiche macromolecolari delle specie componenti il materiale. Un'ultima notazione importante è la seguente: policondensati a struttura lineare, policondensati a stella, in accordo con il modello sopraesposto, e policondensati a struttura ad albero statistico, in accordo con un altro modello di crescita di catena da noi sviluppato, possono essere ottenuti nello stesso impianto usato per il polimero lineare; da ciò deriva una forte riduzione di impatto ambientale complessivo ed un significativo risparmio di risorse.

Recenti collaborazioni accademiche ed industriali del gruppo

L'impianto culturale del gruppo è normalmente impiegato sia nelle collaborazioni accademiche sia con le aziende.

Sommariamente saranno ora descritti gli obiettivi di tre

progetti finanziati dalla Fondazione Cariplo nell'ultimo biennio e di una collaborazione con una piccola azienda.

Il primo progetto (Organic and Hybrid Nanostructures for Solar Energy Conversion (SOLCO)) è coordinato da Chiara Botta del CNR di Milano ed ha l'obiettivo di verificare l'interazione fotoottica tra una struttura inorganica (un *quantum dot*) con un altro sistema, organico, costituito da un composto di inclusione tra una ciclodestrina ed un opportuno dye. Il progetto nacque dalla scoperta che in un composto di coinclusione di differenti ed opportuni dye in PHTP è possibile avere un processo fotoottico di trasferimento energetico per cui luce a maggiore energia può essere convertita in quella a minore energia ma trasferibile, ad esempio, ad una cella fotovoltaica [36, 37]. La Fig. 4 illustra come avviene questo processo in un coincluso del PHTP. La razionalizzazione del processo fotoottico deriva dallo studio della termodinamica dei composti di inclusione dei monomeri che era stata usata per la comprensione della polimerizzazione allo stato incluso e dallo studio degli spettri di assorbimento e di emissione dei singoli addotti PHTP/dye.

Il secondo progetto (Biodegradable Polymers with Controlled Macromolecular Architecture as New Polyfunctional Agent for ^{19}F NMR Imaging) è coordinato da Maurizio Benaglia e si propone di ottenere una struttura polimerica complessa (Fig. 5 a sinistra) in grado di avere legati sia principi attivi che molecole fluorurate usate come traccianti in NMR Imaging del ^{19}F (Fig. 5 a destra). In questo progetto si realizzava l'interazione interdisciplinare tra polimeristi in grado di progettare e costruire strutture polimeriche complesse e definite, chimici organici esperti nella chimica del fluoro con un gruppo del Mario Negri che misurava l'efficienza della risposta in NMR imaging e la compatibilità biologica della struttura.

Il terzo progetto (Non Fluorinated Polymeric Membranes and Platinum Free Catalytic System for Fuel Cells (PEMFCs) with Low Cost and High Efficiency) è coordinato da Di Silvestro ed ha come obiettivo lo studio di membrane polimeriche non fluorurate in grado di operare in celle a combustibile a temperature superiori a quelle del Nafion. Queste strutture polimeriche potrebbero essere combinate con catalizzatori di riduzione dell'ossigeno non contenenti metalli nobili sviluppati, ed ora brevettati,

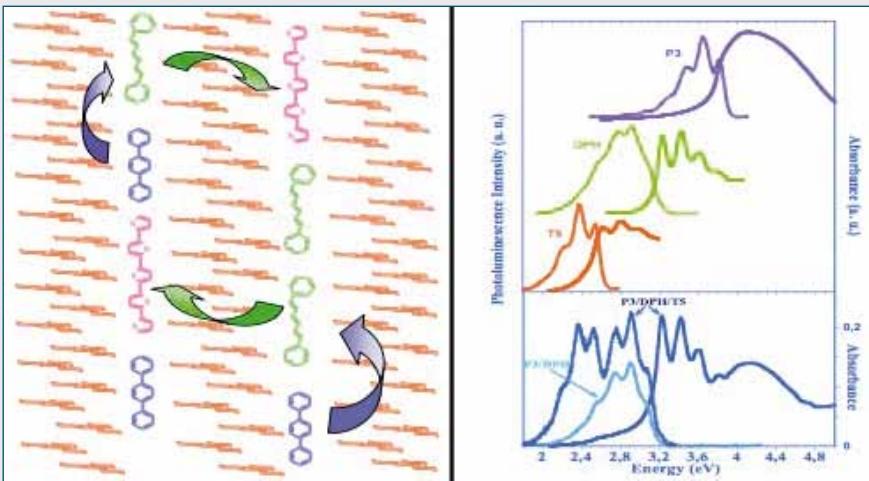


Fig. 4 - Rappresentazione del processo di trasferimento di energia in un composto di inclusione (a sinistra) e spettri di eccitazione e di luminescenza dei singoli addotti (a destra)

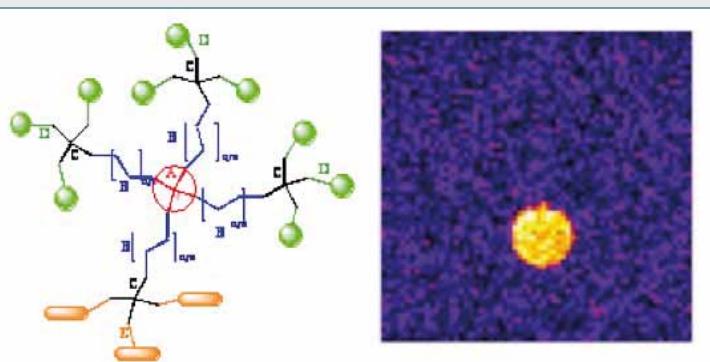


Fig. 5 - Struttura obiettivo (a sinistra) ed esempio di NMR imaging del ^{19}F ottenuto

dal gruppo di Leonardo Formaro e di Mariangela Longhi. Per ragioni di riservatezza la Fig. 6 presenta solamente la struttura polimerica complessa progettata: essa è costituita da due reticolati polimerici interpenetrati costituiti uno su base polisilossanica e l'altro da un copolimero organico la cui struttura è ad elevata stabilità chimica e termica. Ambedue i componenti (polisilossanica ed organica) contribuiscono alla stabilità termica ed alla conducibilità ionica necessaria per il funzionamento della cella. Alcune delle strutture copolimeriche ottenute sono nuove, presentano possibilità applicative anche in ambiti diversi dalle fuel cell e ne è prevista la brevettazione.

Tra le collaborazioni con le aziende, ci sembra rappresentativa quella attiva con la Policrom Screens di Carvico. La Policrom prepara membrane polimeriche che poi vengono usate nel trasferimento di immagine con la tecnologia detta "sublimatica". La formulazione della membrana era frutto di aggiustamenti successivi e di composizione piuttosto complessa; questa complessità non derivava dalla necessità di avere proprietà ben definite ma, come in molte PMI, da aggiustamenti di cui si perde nel tempo la memoria. La necessità della Policrom era quella di trovare una razionalità nel processo sublimatico per arrivare ad una formulazione gestibile razionalmente ed economicamente vantaggiosa. La collaborazione con l'azienda è stata, per noi, estremamente istruttiva ed interessante in quanto si sono visti potenzialità e limiti del processo sublimatico, si è trovata una formulazione più semplice e modificabile con la dovuta razionalità e con il risultato, non trascurabile, di aumentare la produttività delle macchine.

In quest'ultima parte saranno presentati brevemente i risultati, brevettati e di cui l'Università di Milano ha la proprietà industriale, riguardanti nuovi polimeri antifiamma e PLA con struttura complessa e proprietà migliorate.

È nota la tacita polemica tra chimica verde rispettosa dell'ambiente e chimica non verde che sarebbe colpevole dell'inquinamento ambientale o di altri misfatti. Come per le altre scienze, la chimica è un insieme di regole da conoscere, di per sé neutrali e sta al chimico

ed all'utilizzatore farne un uso ambientalmente sostenibile o criminale. Come conseguenza di una maggiore sensibilità verso l'ambiente, nel campo dei materiali polimerici si sta diffondendo l'idea che bisogna tener conto di tutti i costi che, direttamente o indirettamente, vengono scaricati sull'ambiente in tutta la vita del polimero, sia esso da fonte naturale o dal petrolio; produrre, trasformare, riciclare o smaltire un polimero ha un costo in energia e, di conseguenza un costo per l'ambiente. Un polimero ideale dovrebbe perciò derivare da fonte rinnovabile, essere riutilizzabile infinite volte e, a fine vita, essere compostabile. Poiché non esiste un siffatto polimero ideale, bisogna trovare l'equilibrio tra le proprietà necessarie al materiale ed il suo impatto globale sull'ambiente. Gli esempi che brevemente illustreremo, nascono dalla combinazione di questo approccio più ampio verso l'ambiente con la capacità di costruire strutture polimeriche complesse ed ottenibili nei normali processi produttivi; due articoli illustrativi di questi risultati sono in preparazione per la pubblicazione su *La Chimica e l'Industria*.

Il primo esempio (WO2012080304, Star- and Tree-Shaped Branched Polymers Having Flame-Retardant Properties) si riferisce, in particolare, a un nylon antifiamma. Le attuali formulazioni antifiamma prevedono l'impiego di quantità significative di additivi (organici od inorganici) che influenzano le proprietà del polimero, ne rendono difficoltoso il riutilizzo e il cui smaltimento finale può essere problematico. In aggiunta, gli additivi organici possono, in qualche modo, migrare verso l'esterno del polimero ed inquinare l'ambiente a contatto.

Il nostro materiale supera queste difficoltà poiché la quantità di specie molecolare che impedisce la proprietà antifiamma è molto inferiore rispetto agli additivi ora usati, è legata al polimero e, di conseguenza, non può dare problemi di migrazione. Il polimero può essere prodotto con le attuali tecnologie e, data la bassa quantità di specie attiva usata, anche le altre proprietà di interesse tecnologico rimangono sostanzialmente non modificate, con l'interessante conseguenza che il polimero tal quale potrebbe essere riutilizzato molte volte ed alla fine della sua vita non

porre problemi di smaltimento diversi da quelli del nylon vergine. Il polimero da solo ma anche sue miscele con nylon vergine dà ottimi risultati agli usuali test antifiamma (UL-94, GWFI, GWIT) senza la necessità di dover introdurre additivi.

Il secondo esempio si riferisce all'acido polilattico; il PLA si ottiene da fonte rinnovabile ed è biodegradabile. Queste due proprietà lo avvicinano al polimero ideale ma, chiunque abbia avuto a che fare con questo polimero, o per interessi accademici o per cercare lo sviluppo industriale, si è imbattuto anche con la scarsa stabilità termica, il difficile controllo del processo di cristallizzazione in fase di lavorazione e con le non brillanti proprietà meccaniche. Tutto ciò impone l'uso di additivi vari che ne facilitino le applicazioni, soprattutto nel campo dell'imballaggio.

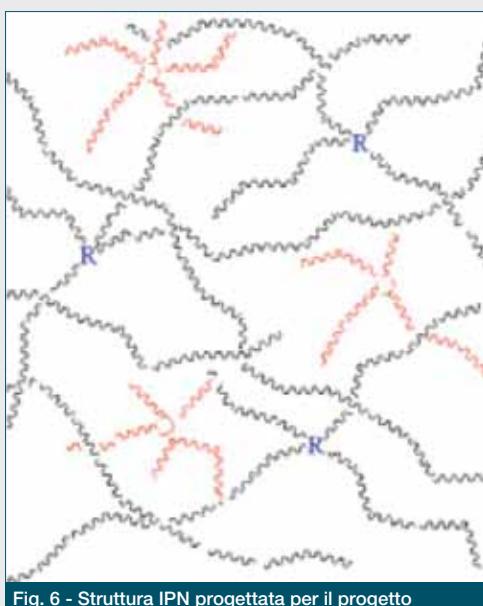


Fig. 6 - Struttura IPN progettata per il progetto

La soluzione da noi trovata (WO2013008156, Branched Lactic Acid Polymers with High Viscosity in the Molten State and High Shear Sensitivity, and Nanocomposites Thereof) è simile nella sua logica a quella dei nylon antifiamma: la struttura del polimero deve essere modificata quel tanto che basta per soddisfare la proprietà (o le proprietà) richiesta usando piccole quantità di modificanti che possano inserirsi nella struttura stessa del materiale e che, pertanto, non possono essere perduti con il tempo o con il riuso del materiale. Si possono sintetizzare, nelle usuali condizioni di processo, differenti PLA ad elevato peso molecolare ma con comportamento diverso per le differenti applicazioni e quindi, ad esempio, adatti allo stampaggio ad iniezione grazie alla bassa viscosità del fuso e all'ottima capacità di cristallizzare. In aggiunta, un incremento nella stabilità termica è di aiuto nei processi di trasformazione sia qualora

si voglia usare questi materiali per applicazioni nell'imballaggio che in processi di stampaggio.

Conclusioni

È stata presentata una visione a largo raggio delle competenze accademiche e delle collaborazioni industriali del gruppo. Le competenze accademiche del gruppo affondano le radici nella "Scuola di Natta" attraverso Mario Farina, con cui Di Silvestro collaborò dal 1970 sino alla morte di Farina nel 1994. Le esperienze di collaborazione con aziende iniziarono con Farina e sono proseguiti negli anni, dando alle aziende i frutti della cultura interdisciplinare sviluppata nello studio dei metodi di controllo della crescita delle catene polimeriche in tutti i suoi aspetti e ricevendo da esse gli stimoli necessari per aprire l'università al mondo produttivo e produrre insieme innovazione.

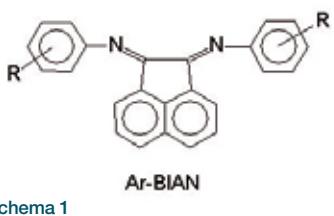
Bibliografia

- [1] M. Farina, G. Natta, *Tetrahedron Lett.*, 1963, 2097.
- [2] G. Natta, M. Farina, *Tetrahedron, Lett.*, 1963, **11**, 703.
- [3] M. Farina, G. Audisio, *Tetrahedron*, 1970, **26**(8), 1827.
- [4] M. Farina, G. Di Silvestro, P. Sozzani, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, D.D. MacNicol, F. Toda, R. Bishop (Eds.), 1996, **6**, 371.
- [5] M. Farina *et al.*, *Macromolecules*, 1970, **3**(5), 475.
- [6] M. Farina, G. Audisio, G. Natta, *J. Am. Chem. Soc.*, 1967.
- [7] M. Farina, G. Di Silvestro, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1976, **21**, 842.
- [8] M. Farina, G. Di Silvestro, P. Sozzani, *Makromol., Chem.-Rapid*, 1981, **2**(1), 51.
- [9] P. Sozzani *et al.*, *Macromolecules*, 1984, **17**(12), 2532.
- [10] P. Sozzani *et al.*, *Macromolecules*, 1984, **17**(12), 2538.
- [11] M. Farina, G. Di Silvestro, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2: Physical Organic Chemistry*, 1972-1999 (1980), **10**, 1406.
- [12] M. Farina, G. Di Silvestro, A. Colombo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1986, **137**(1-4), 265.
- [13] M. Farina, G. Di Silvestro, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, Volume Date 1987, 161(Pt. B), 177.
- [14] M. Farina, G. Di Silvestro, P. Sozzani, *Macromolecules*, 1982, **15**(5), 1451.
- [15] M. Farina *et al.*, *Macromolecules*, 1985, **18**(5), 923.
- [16] M. Farina, G. Di Silvestro, P. Sozzani, *Prog. Pol. Sci.*, 1991, **16**(2-3), 219.
- [17] A. De Marco *et al.*, *Macromolecules*, 1989, **22**(5), 2154.
- [18] V. Busico, R. Cipullo, *Prog. Polym. Sci.*, 2001, **26**, 443.
- [19] M. Farina, G. Di Silvestro, P. Sozzani, *Macromolecules*, 1993, **26**(5), 946.
- [20] M. Farina, G. Di Silvestro, A. Terragni, *Macromol. Chem. Phys.*, 1995, **196**(1), 353.
- [21] G. Di Silvestro, P. Sozzani, A. Terragni, *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, **197**(10), 3209.
- [22] G. Di Silvestro, in *Metallocene-Based Polyolefins*, J. Scheirs, W. Kaminsky (Eds.), 2000, **2**, 37.
- [23] G. Di Silvestro *et al.*, *J. Mol. Catal. A - Chem.*, 2003, **204-205**, 315.
- [24] G. Natta *et al.*, *Chimica e Industria*, 1961, **43**(2), 161.
- [25] M. Farina, *Chimica e Industria*, 1964, **46**(7), 761.
- [26] M. Farina, *Makromol. Chem.*, 1969, **122**, 237.
- [27] M. Farina, *Chimica e Industria*, 1986, **68**(1-2), 62.
- [28] M. Farina, *Top. Stereochem.*, 1987, **17**, 1.
- [29] C.M. Yuan, G. Di Silvestro, M. Farina, *Macromol. Theor. Simul.*, 1994, **3**(1), 193.
- [30] M. Farina, G. Di Silvestro, P. Sozzani, *Makromol. Chem.*, 1989, **190**(1), 213.
- [31] G. Di Silvestro *et al.*, *Chimica e Industria*, 2005, **87**(6), 44.
- [32] C.M. Yuan *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, **202**(10), 2086.
- [33] a) P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **70**, 1877;
b) R. Scaefgen, P.J. Flory, *Phys. Chem.*, 1948, **70**, 2709.
- [34] R. Filippini, M. Fornaroli, M. Farina, VI Convegno Italiano di Scienza delle Macromolecole dell'AIM, 1979, 107.
- [35] H. Farina *et al.*, *Macromolecular Symposia*, 2004, 218 (Current Topics in Polymer Science and Technology), 51.
- [36] R. Bosisio *et al.*, *Synth. Met.*, 1997, **87**(1), 23.
- [37] G. Bongiovanni *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **345**(5, 6), 386.

ABSTRACT

Functional Innovative Materials Having Industrial Interest

In a broad description of the skills present in the polymer group coordinated by prof. Giuseppe Di Silvestro at the University of Milan a special attention is devoted to the recent patents obtained in the field of Flame Retardant Polymers and of advanced PLA structures. A short description of some research projects granted by Fondazione Cariplo is also done.



**Fabio Ragagni, Marta Viganò, Francesco Ferretti,
Mohamed Hagar^a, Dario Formenti, Matteo Villa**
Dipartimento di Chimica
Università di Milano
fabio.ragagni@unimi.it

LE BASI DI SCHIFF DELLA FAMIGLIA BIAN. L'EVOLUZIONE DI UN LEGANTE

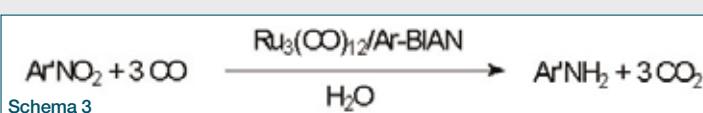
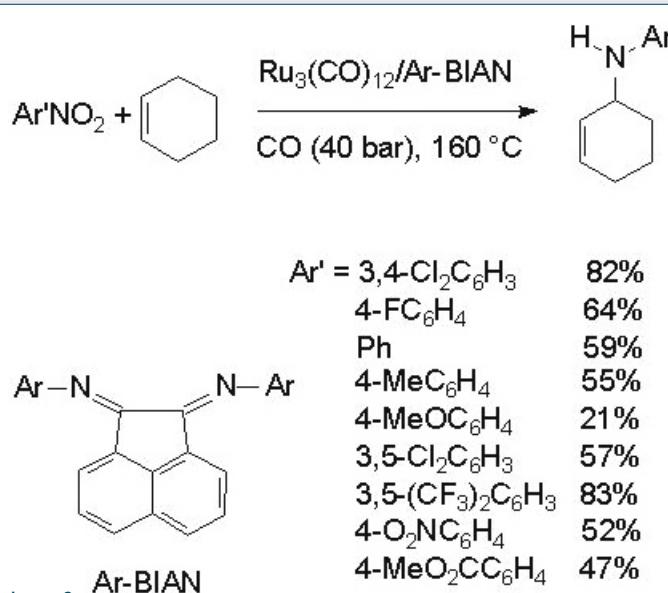
La classe di diimmine Ar-BIAN (bis-aryl imino acenaphthene), inizialmente limitata ai derivati arilici simmetrici con sostituenti elettronondonatori o moderatamente elettronattrattori, è stata estesa nei nostri laboratori ai derivati con sostituenti molto elettronattrattori, ai derivati misti, poi a quelli alchilici, a quelli chirali ed infine a quelli ridotti. Descriviamo qui le idee che hanno permesso questo sviluppo.

Leganti della classe BIAN sono noti da molti anni [1, 2], ma sono stati ignorati fino a che Elsevier e il suo gruppo non li hanno portati all'attenzione generale [3]. Rispetto ad altri leganti diimminici, la presenza della struttura acenaphthenica impedisce al legante una maggior rigidità e soprattutto una maggior stabilità chimica nei confronti di reazioni di rottura del legame centrale C-C (Schema 1).

Oggi gli Ar-BIAN sono usati come leganti per quasi tutti i metalli di transizione e anche per metalli non di transizione e lantanidi a dare specie che sono usate come catalizzatori per una varietà di reazioni così ampia che non se ne può dare qui una lista completa. Menzioneremo solo, perché il più investigato, l'uso, inizialmente riportato da Brookhart, di catalizzatori a base di palladio o nichel con leganti Ar-BIAN per polimerizzare l'etilene a dare polimeri altamente ramificati [4]. Per quanto riguarda lavori condotti nel nostro gruppo, l'uso di leganti Ar-BIAN si è dimostrato essenziale in sistemi catalitici a base di rutenio per la sintesi di ammine aliliche a partire da nitroareni e olefine non attivate (Schema 2) [5-7] e per la riduzione di nitroareni ad ammine da parte di CO/H₂O (Schema 3) [8, 9]. Il nostro gruppo ha contribuito molto a sviluppare e diversificare questa classe di sostanze e riporteremo qui una sintesi dei nostri risultati, cercando di focalizzarci sulle idee, piuttosto che sui risultati, in quanto queste possono risultare di stimolo più generale.

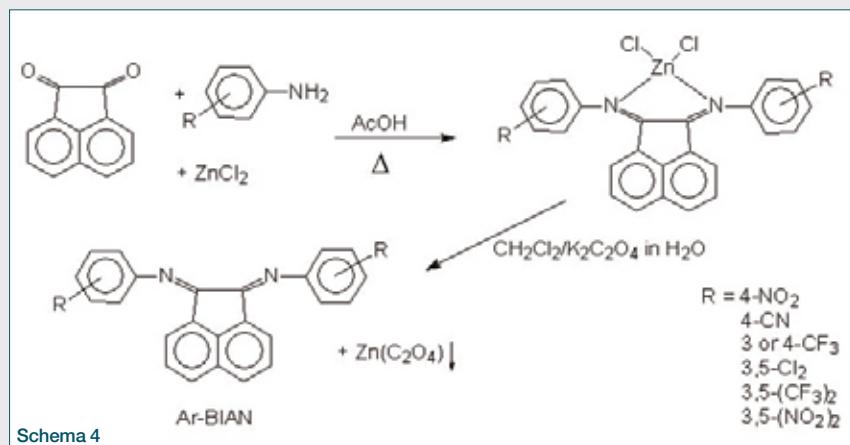
Prima che iniziassimo ad occuparci della sintesi degli Ar-BIAN, questa classe di composti era limitata a quelli simmetrici e aventi sostituenti elettronondonatori o moderatamente elettronattrattori sugli arili. La sintesi prevedeva l'iniziale condensazione dell'ammina con il chinone in acido acetico a caldo e in presenza di cloruro di zinco. Si forma il corrispondente com-

plexo (prima parte dello Schema 4), che precipita dal mezzo di reazione. Successivamente lo zinco veniva eliminato bollendo in etanolo in presenza di carbonato di sodio, per generare ZnCO₃, insolubile. Tuttavia in queste condizioni i derivati con sostituenti molto elettronattrattori sugli



^aIndirizzo attuale: Chemistry Department, Alexandria University, Ibrahimia, Alexandria 21321, Egitto

Relazione presentata alla giornata "Incontro con l'Università, il CNR e l'Industria - VIII Edizione". Milano, 28 febbraio 2013.



Schema 4

arili, che pure possono essere ottenuti come complessi di zinco, venivano idrolizzati. Noi abbiamo considerato che l'anione ossalato forma un sale di zinco meno solubile del corrispondente carbonato e al tempo stesso l'anione ossalato è meno basico del carbonato e promuove meno le reazioni di idrolisi. Inoltre abbiamo messo a punto un protocollo bifasico in cui il complesso di zinco viene sospeso in CH_2Cl_2 e agitato insieme ad una soluzione acquosa di ossalato di sodio o potassio. In questo modo alla fine il legante libero è sciolto nella fase organica, mentre tutti i composti inorganici sono solidi o sciolti in acqua. Il legante è ottenuto in resa quasi quantitativa ed analiticamente puro. Inoltre in queste condizioni non si osserva idrolisi anche nei casi più delicati (Schema 4) [10]. Il protocollo bifasico con ossalato di potassio è ormai diventato la procedura standard di rimozione dello zinco da questi complessi.

Il primo passaggio della sintesi non richiede modifiche nella maggior parte dei casi. Va però notato che il ruolo del cloruro di zinco era considerato essere quello di un acido di Lewis. Ci siamo però resi conto che questa funzione non è essenziale. Il ruolo del cloruro di zinco è quello di generare un composto insolubile. Con il tempo l'eccesso di anilina condensa con l'acido acetico a dare l'acetanilide corrispondente e acqua. Se l'Ar-BIAN non è precipitato, quest'ultima lo idrolizza e la reazione inizia a tornare indietro prima di essere arrivata a completezza. Si può notare che i chimici inorganici sono abituati al fatto che l'identità del prodotto di una reazione possa spesso essere la conseguenza dell'insolubilità di quest'ultimo, ma in chimica organica questo non è molto frequente.

Ci si potrebbe chiedere se sia così importante capire quale ruolo gioca lo zinco e la risposta è che questo aiuta a risolvere i problemi. Ad esempio, i derivati aventi un gruppo CF_3 sull'arile dell'ammina vengono ottenuti in resa molto bassa nelle condizioni standard e quello con due CF_3 non viene ottenuto per niente. Si potrebbe pensare che questo dipenda dalla scarsa basicità di queste ammine, ma è sbagliato. Infatti la diimmina derivata dalla *p*-nitroanilina viene ottenuta senza problemi. Il punto è che i derivati con i gruppi CF_3 sono abbastanza solubili in acido acetico e non precipitano. La soluzione è quella di aggiungere una piccola quantità di toluene alla miscela di reazione. Questa ovviamente non aumenta la nucleofilia dell'ammina, ma facilita la precipitazione

del complesso e permette di ottenere i derivati desiderati in alta resa [10].

La disponibilità di una serie estesa di leganti dello stesso tipo ci ha permesso di analizzare quantitativamente e da un punto di vista sperimentale la loro forza di coordinazione relativa, un parametro molto importante e per il quale esistono pochissimi dati in letteratura anche per altre classi di leganti. I risultati, basati sulla posizione dell'equilibrio di scambio tra due leganti Ar-BIAN, mostrano che c'è una dipendenza lineare tra il logaritmo della K_{eq} per il processo di scambio con il Ph-BIAN e la σ di Hammett dei sostituenti sui gruppi arilici (se sono presenti più sostituenti, le σ_{H} corrispondenti vengono sommate). Il confronto può essere esteso a leganti

di tipo diverso. Una diimmina senza la struttura acenaftenica (Ph-DAB, vedi anche dopo) lega molto più debolmente, ma la 2,2'-bipiridina e soprattutto la 1,10-fenantrolina legano molto più fortemente di qualsiasi Ar-BIAN. Alcuni risultati sono mostrati in Fig. 1.

La correlazione lineare $\text{Log}(K_{\text{eq}})$ vs. σ_{H} è molto buona per diversi frammenti metallici (Tab. 1), ma la pendenza della retta, che abbiamo denominato ρ_{BIAN} , dipende dallo specifico frammento investigato [11]. In generale, leganti più ricchi di elettroni legano più fortemente in tutti i casi investigati, ma la dipendenza dalla σ_{H} è tanto maggiore quanto più

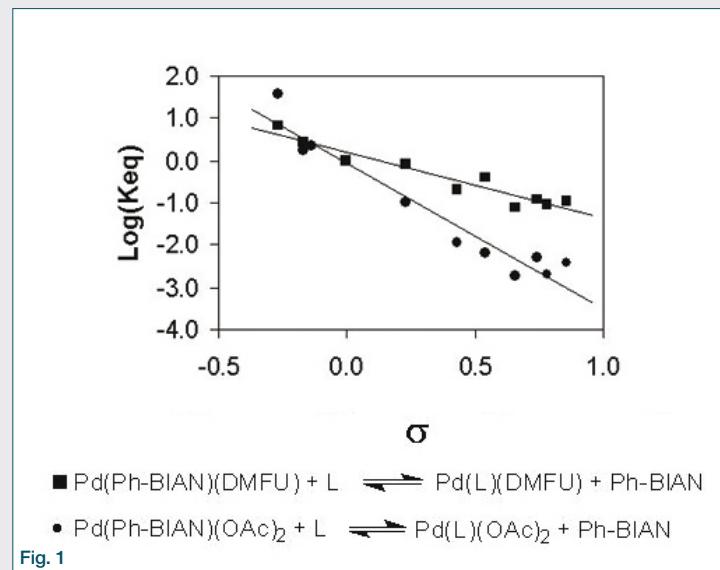
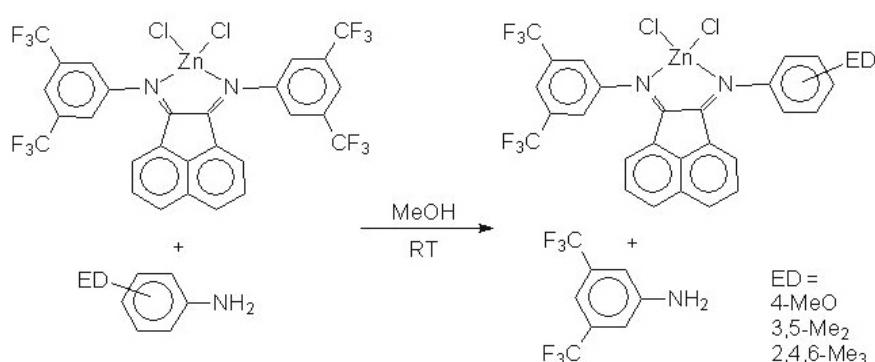


Fig. 1

Tab. 1 - Valori di ρ_{BIAN} per differenti frammenti metallici (a 20 °C in CDCl_3) [11]

Frammento metallico	ρ_{BIAN}	$R^2 (\sigma)$
Pd(dimetilfumarato)	-1,57	0,926
Pd(Me)(Cl)	-2,71	0,989
Pd(anidride maleica)	-2,77	0,961
Pd(fumarodinitriile)	-3,21	0,992
Pd(tetracianoetilene)	-3,16	0,992
Pd(OAc) ₂	-3,44	0,935
Pd(COD-OMe) ⁺	-3,47	0,983
Pd($\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2$)	-3,88	0,998

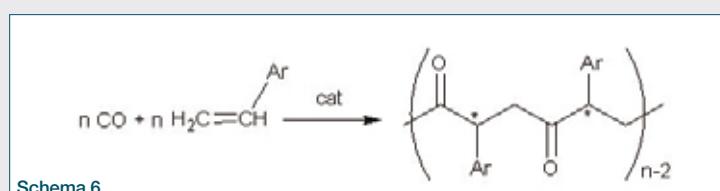


Schema 5

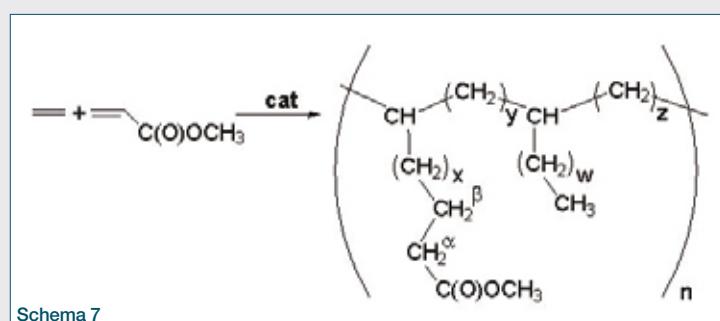
povero di elettroni è il frammento metallico. La scala dei valori di ρ_{BIAN} è quindi una scala di acidità di Lewis di questi ultimi, potenzialmente estendibile anche ad altri metalli e sostituenti.

Tra l'altro, questi valori permettono di dare una risposta sperimentale ad una vecchia questione riguardo al miglior modo di descrivere lo stato di ossidazione di un complesso formalmente in stato di ossidazione zero con una olefina con sostituenti molto elettronattrattori. I valori mostrano chiaramente che un complesso di palladio con il tetracianoetilene ha una acidità di Lewis assolutamente nel campo dei complessi di palladio(II), ma già il corrispondente complesso con il dimetilfumarato mostra un'acidità di Lewis decisamente minore. La miglior descrizione dipende quindi dall'olefina in gioco.

Successivamente abbiamo esteso il campo dei leganti disponibili a quelli aventi due gruppi arilici con sostituenti differenti. In particolare erano interessanti quelli che avessero gruppi elettronondonatori su un anello ed elettronattrattori sull'altro. Una sintesi diretta in cui si usi una miscela delle due ammine dà però quasi esclusivamente i due leganti simmetrici, con solo una piccola quantità in soluzione del legante misto. Abbiamo quindi deciso di ricorrere ad una reazione nota da più di un secolo, ma praticamente dimenticata in tempi recenti, la transimminazione. Il principio base è che se le immine con sostituenti elettronattrattori sono più facilmente idrolizzabili vuol dire che sono meno stabili e quindi



Schema 6



Schema 7

trattando una diimmina di tale tipo con un'ammina più donatrice, la seconda dovrebbe spostare la prima dall'immina. Uno scambio anche del secondo gruppo imminico è possibile, ma dovrebbe essere più lento perché il sistema è coniugato e la prima sostituzione lo ha reso globalmente più ricco di elettroni.

In assenza di acidi di Lewis lo scambio richiede il riscaldamento ed è difficile fermarsi alla monosostituzione, ma se l'Ar-BIAN è coordinato allo zinco la reazione avviene a temperatura ambiente. La selettività non è completa, ma il legante misto viene comunque ottenuto come il prodotto maggioritario (Schema 5).

Vale la pena di mettere in evidenza che questa sintesi procede a temperatura ambiente in metanolo e in assenza di altri acidi o basi, mentre la sintesi tradizionale procede a riflusso in acido acetico. Per questo motivo si presta, ed è stata infatti utilizzata da altri gruppi, per sintetizzare Ar-BIAN anche simmetrici che abbiano gruppi funzionali che non tollererebbero le condizioni drastiche o acide della sintesi tradizionale [12]. Gli Ar,Ar'-BIAN misti non sono solo una curiosità scientifica: essi hanno dimostrato di dare risultati migliori rispetto ai corrispondenti simmetrici quando usati come leganti per catalizzatori a base di palladio per la reazione di copolimerizzazione di CO e stirene a dare polichetoni (Schema 6) [13] e per l'attualissima copolimerizzazione di etilene con metil acrilato (Schema 7) [14].

Dato che la forza di coordinazione delle due metà dei BIAN misti è molto diversa, questi appartengono alla classe molto più vasta dei leganti emilabili. Si parla molto della forza di coordinazione di questi leganti, ma in generale non ci sono dati che confrontino questa forza con quella dei leganti simmetrici corrispondenti. L'uso della stessa strategia di scambio menzionata sopra (vedi Fig. 1) permette di valutare la forza di coordinazione degli Ar,Ar'-BIAN misti senza sostituenti in orto rispetto a quella di una serie di Ar-BIAN simmetrici. Se i nuovi dati vengono aggiunti ai grafici σ_H vs. $\log(K_{eq})$ visti sopra utilizzando come valore di σ_H la media tra quelle dei due gruppi arilici, i nuovi punti stanno sulla stessa retta individuata dagli altri. Un esempio, relativo al frammento Pd(anidride maleica), è mostrato in Fig. 2.

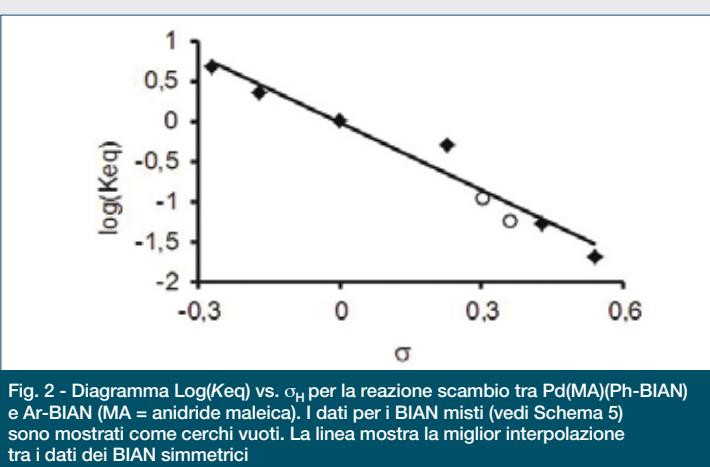
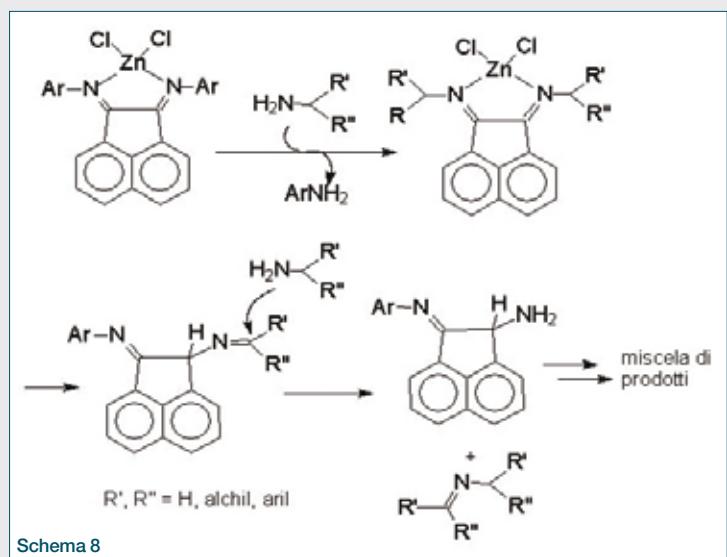


Fig. 2 - Diagramma $\log(K_{eq})$ vs. σ_H per la reazione scambio tra Pd(MA)(Ph-BIAN) e Ar-BIAN (MA = anidride maleica). I dati per i BIAN misti (vedi Schema 5) sono mostrati come cerchi vuoti. La linea mostra la miglior interpolazione tra i dati dei BIAN simmetrici



Questo indica che un legante emilabile ha una forza di coordinazione che è la media tra quella dei due leganti simmetrici corrispondenti, un dato che, per quanto ragionevole, non aveva precedenti in letteratura. Il passaggio successivo è stato quello di sintetizzare leganti alchil-BIAN. Nonostante ciò sembri banale, non lo è affatto. Il primo tentativo, fallito, di preparare composti di questo genere risale al 1936, ma vari fallimenti sono stati riportati in letteratura in seguito [15, 16]. In generale, una reazione avviene sempre, ma si ottiene una miscela di prodotti tra cui non è presente la diimmina desiderata. Questo è sorprendente perché analoghe bisimmine alchiliche in cui la struttura centrale non è parte di anelli sono note da almeno un secolo e stabili.

Inizialmente abbiamo considerato la possibilità che il fallimento fosse dovuto al fatto che la sintesi dei BIAN parta da un chinone, ma i chinoni sono noti ossidanti e le ammine alifatiche sono più facilmente ossidabili di quelle aromatiche. L'uso della strategia di transimminazione sopra descritta poteva quindi forse risolvere il problema, ma così non è stato. Anche in questo caso si ottiene una miscela di prodotti. In tutti i casi, però, è presente tra questi l'immina derivata dalla condensazione dell'ammina alifatica con l'aldeide derivata dalla stessa ammina. La presenza di questo prodotto ci ha portato a ipotizzare che il motivo dei problemi riscontrati sia da identificare con una reazione di isomerizzazione dell'immina inizialmente formata (Schema 8). L'ammina isomerizzata può essere attaccata da una seconda molecola di ammina alchilica a dare l'immina osservata e un composto che evolve poi ad una miscela di prodotti [17, 18].

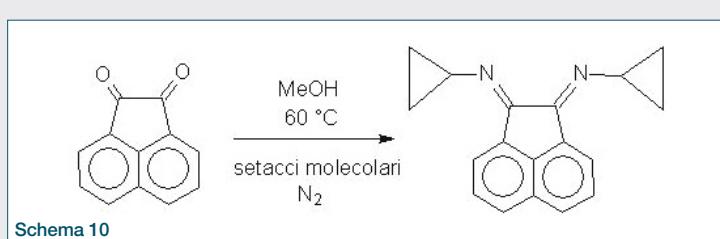
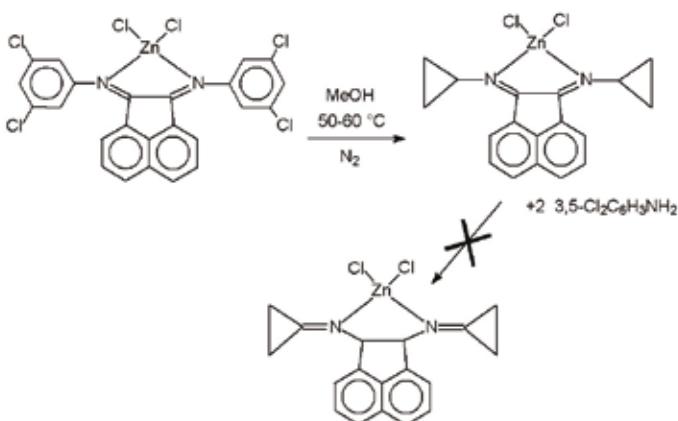
La soluzione più banale potrebbe essere quella di utilizzare ammine in cui l'azoto sia legato ad un carbonio quaternario (*t*-butil, 1-adamantil), per le quali l'isomerizzazione non è possibile, ma queste ultime sono troppo ingombrate stericamente e la condensazione non procede. Solo più recentemente, il gruppo di Cowley è riuscito a ottenere questi derivati, ma utilizzando composti di alluminio molto difficili da maneggiare e diversi per la *t*-butil- e la 1-adamantil-ammina [19].

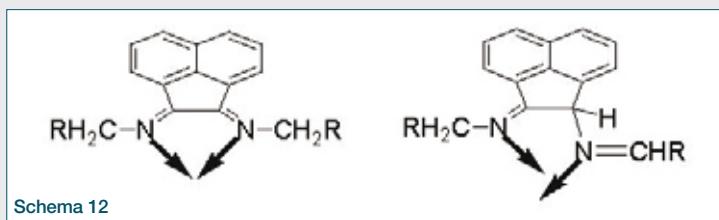
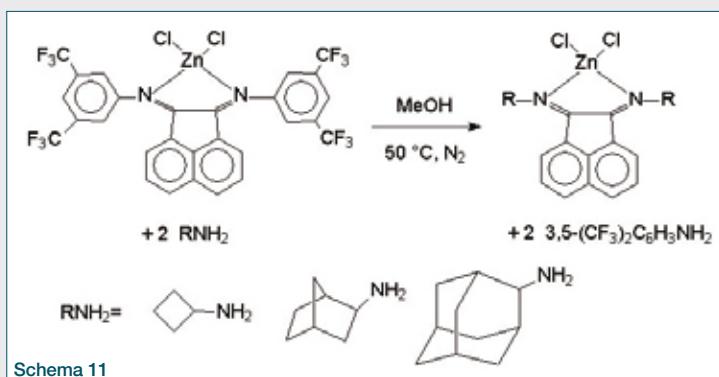
Per risolvere il problema è quindi necessario capirne l'origine. La ragione dell'isomerizzazione non è però ovvia. Come già detto, gli analoghi

non ciclici sono stabili ed è naturale che debba essere così. La diimmina iniziale è un sistema coniugato, mentre quella isomerizzata no. L'isomerizzazione dovrebbe quindi essere termodinamicamente sfavorita. La differenza rispetto ad un sistema aperto è chiaramente da imputare alla presenza dell'anello a cinque termini. In chimica organica tali anelli sono normalmente stabili perché l'angolo interno di un pentagono regolare (108°) è molto vicino a quello di un carbonio ibridizzato sp^3 (109,5°). Tuttavia, l'anello a cinque della struttura acenaftenica è composto esclusivamente da carboni sp^2 , con un angolo ideale di 120°, e non beneficia neanche di una stabilizzazione aromatica. Ne consegue che, anche se non immediatamente evidente, quella struttura è soggetta ad una forte tensione d'anello.

L'isomerizzazione dell'immina cambia l'ibridazione di uno degli atomi del ciclo da sp^2 a sp^3 . In questo modo la tensione d'anello viene parzialmente rilasciata anche in assenza di eventuali deformazioni, in quanto la nuova struttura elettronica meglio si adatta a quella geometrica. Se le cose stanno così, una soluzione può essere usare lo stesso principio in senso opposto, cioè utilizzare un'ammina la cui isomerizzazione genera una tensione d'anello ancora maggiore di quella che viene rilasciata dall'anello a cinque termini. L'ammina ideale è la ciclopamilamina. Il carbonio sostituito ha infatti un angolo interno di circa 60° ed è già infelice di essere ibridizzato sp^3 . Figuriamoci quanto sarebbe contento di essere sp^2 . La strategia ha avuto successo e il complesso di zinco viene ottenuto per transimminazione in resa praticamente quantitativa ed è perfettamente stabile (Schema 9) [17, 18].

Il legante libero può essere ottenuto per decomplessazione, ma successivamente abbiamo notato che la condensazione tra ciclopamilamina e chinone è così facile che può avvenire anche in assenza di zinco, a dare il legante libero direttamente (Schema 10).





Il legante è così stabile che può essere scaldato a 170 °C in soluzione (in metanolo e sotto pressione di azoto, per evitare l'ebollizione del solvente), senza che si osservi nessuna decomposizione. Gli anelli a tre termini sono generalmente considerati elementi poco stabili, ma in questo caso la tensione di anello è utilizzata per stabilizzare un composto altrimenti instabile, invece che per destabilizzarlo.

A parte gli anelli a tre termini, altri sistemi in tensione sono gli anelli a quattro termini e i sistemi con anelli anche più grossi ma che siano bi- o tri-ciclici. Esempi di tali ammine sono rispettivamente la ciclobutilammina, l'exo-amminonorbornano e la 2-adamantilammina. Per tutte queste ammine è stato possibile sintetizzare il corrispondente complesso con il cloruro di zinco mediante transimminazione (Schema 11) [18].

I complessi sono indefinitamente stabili, ma se si elimina lo zinco il legante decomponibile in un tempo variabile tra qualche ora per il CyBu-BIAN a qualche giorno per il 2-adamantil-BIAN, con il norbornil-BIAN che mostra una stabilità intermedia. Questa instabilità non è un ostacolo assoluto alla sintesi di complessi di questi leganti con altri metalli, in quanto è possibile decomplessare il legante e immediatamente ricomplexarlo a dare una nuova specie stabile: ad esempio questa strategia è stata applicata alla sintesi di (2-adamantil-BIAN)NiBr₂.

Il motivo per il quale i complessi sono più stabili dei leganti liberi è facilmente comprensibile se si esaminano le direzioni che i doppietti solitari sugli atomi di azoto hanno nel legante originario e nella forma isomerizzata (Schema 12). Mentre nella prima i due doppietti convergono con un angolo adatto alla chelazione, nella seconda divergono. Anche se è possibile migliorare la situazione ruotando il frammento $-N=CHR$, la convergenza dei doppietti ad una distanza utile risulta comunque compromessa. La presenza del metallo stabilizza quindi di più la molecola iniziale e inibisce l'isomerizzazione.

Dopo la pubblicazione dei nostri risultati, il gruppo di Carney è riuscito a sintetizzare altri BIAN con un gruppo alchilico usando come template un metallo differente dallo zinco, ma anche in questo caso i tentativi di

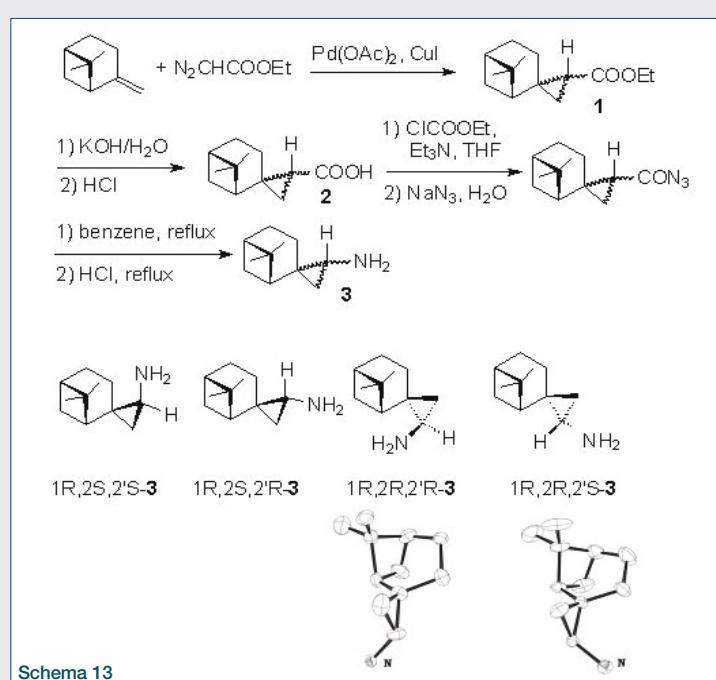
ottenere i leganti liberi portano alla loro decomposizione, in accordo con i nostri risultati [20].

L'importanza che stanno assumendo leganti chirali nella moderna catalisi omogenea è indubbia. Prima dei nostri studi, solo un esempio di un BIAN chirale era stato riportato in letteratura e l'ammina necessaria era stata separata nei suoi enantiomeri solo in piccolissima quantità mediante HPLC chirale semipreparativa. Il legante veniva usato normalmente in forma racema [21].

Noi abbiamo considerato che i BIAN alchilici potessero essere resi chirali più semplicemente di quelli arilici. Data l'esperienza acquisita, è ovvio che i leganti ideali devono avere il gruppo amminico posto su un anello ciclopripilico per essere stabili anche se liberi. Per poter disporre di leganti in forma enantiometricamente pura, abbiamo deciso di sfruttare la chiralità di prodotti derivati dalla chiral pool e abbiamo puntato all'uso di β - e α -pinene come materiali di partenza. La sintesi delle ciclopripilammine è stata condotta come nello Schema 13. L'ammina si ottiene in resa totale di circa il 50% come miscela di quattro diastereoisomeri, di cui però solo gli ultimi due a destra nello schema sono presenti in quantità significativa. Di queste è mostrata anche la struttura, determinata mediante diffrazione ai raggi X sui corrispondenti picrati [22].

La condensazione di queste ammine con l'acenaftenechinone in presenza di cloruro di zinco, come da procedura classica, procede con difficoltà in questo caso, probabilmente per l'elevato ingombro sterico dell'ammina, ma una resa del 19% nel corrispondente complesso è stata comunque ottenuta in un caso e la struttura di quest'ultimo è mostrata in Fig. 3.

Come si vede, la struttura è molto promettente per possibili applicazioni in catalisi asimmetrica, dato che due dei quattro quadranti dello spazio davanti al complesso sono molto ingombrati, mentre negli altri due è presente solo un atomo di idrogeno.



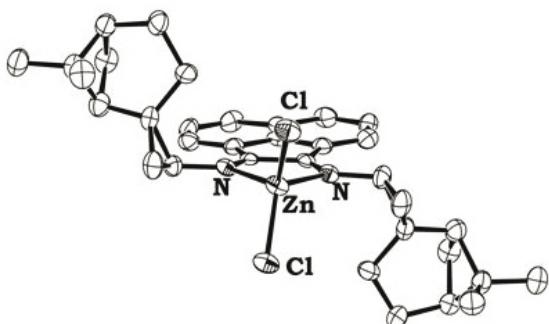
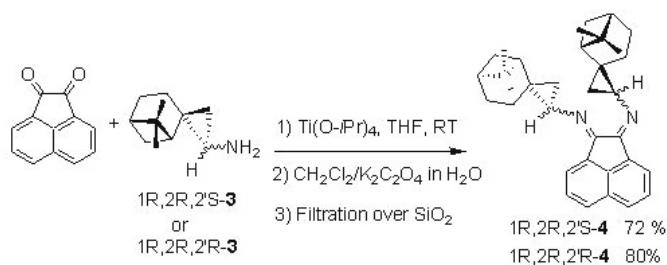


Fig. 3



Schema 14

Per migliorare le rese nel complesso siamo ricorsi ad un'altra strategia, la condensazione del chinone in presenza di $Ti(O-iPr)_4$. L'uso di questo reagente non è molto comune a questi scopi. Generalmente viene usato il corrispondente cloruro, $TiCl_4$, ma noi temevamo che l'acidità di questo complesso potesse favorire reazioni di riarrangiamento della nostra ammina. L'uso di $Ti(O-iPr)_4$ si è comunque rivelato efficace e i leganti liberi sono stati ottenuti in buone rese (Schema 14).

Da ultimo, vogliamo descrivere una nuova classe di composti ottenuti per riduzione dei BIAN.

Nel corso dei nostri studi abbiamo scoperto che quando un eccesso di legante Ar-BIAN viene utilizzato in presenza di $Ru_3(CO)_{12}$ per la riduzione di nitroareni ad ammine in presenza di CO/H_2O , questo viene ridotto ad una forma con due atomi di idrogeno in più ed avente un doppio legame tra i due atomi di carbonio centrali della struttura diamminica. La stessa riduzione può essere ottenuta senza l'uso di autoclavi con l'uso di idrazina con catalizzatori eterogenei di palladio o, senza catalizzatori, con $NaBH_4$ (Schema 15) [23].

I composti ottenuti sono molto sensibili all'ossigeno e ritornano al legante originario quando esposti all'aria, anche allo stato solido. Per completezza bisogna dire che due membri di questa classe sono già stati indipendentemente riportati in letteratura, ma sono stati ottenuti solo in piccole quantità e la sintesi descritta non si presta ad essere estesa a quantità maggiori [24, 25].

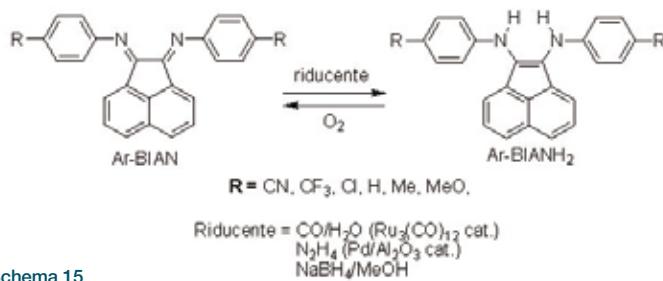
Le nuove coppie Ar-BIAN/Ar-BIANH₂ hanno un comportamento eletrochimico analogo a quello delle coppie chinone/idrochinone, spesso usate per molteplici applicazioni. Il potenziale della coppia Ar-BIAN/Ar-BIANH₂ varia linearmente con il valore della σ_H . Inoltre un confronto con i tipici campi di potenziale ottenibili con chinoni variamente sostituiti, mostra che le coppie Ar-BIAN/Ar-BIANH₂ hanno valori di potenziali più negativi di quelli mostrati anche dagli antrachinoni/idrochinoni e rappre-

sentano pertanto un'utile estensione di questi ultimi (Fig. 4).

Va inoltre notato che mentre introdurre sostituenti sui chinoni per modificarne il potenziale è sinteticamente laborioso, ottenere una serie di Ar-BIAN con differenti sostituenti è molto facile ed è quindi possibile fare una regolazione di fino del potenziale richiesto scegliendo l'ammina adatta in funzione della σ_H dei sostituenti, estendendo la correlazione lineare evidenziata in Fig. 4.

I BIAN ridotti possono essere usati anche nella sintesi di complessi con Ar-BIAN difficilmente accessibili per via diretta. Come esempio, si consideri che i complessi di palladio del tipo $Pd(Ar-BIAN)(olefina)$, come per altro gli analoghi con altri leganti azotati, sono ottenibili solo con olefine con sostituenti elettronattrattori. Infatti questi vengono preparati per scambio di olefina a partire dal corrispondente complesso con il dibenzildeneacetone (dba), ottenibile per reazione diretta tra il $Pd_2(dbu)_3$ e il legante. Lo scambio avviene però solo se l'olefina è più povera di elettroni del dba stesso (Schema 16).

Sfruttando il potere riduttore degli Ar-BIANH₂ è però possibile partire da un composto di palladio(II) ed evitare la presenza di una seconda olefina.



Schema 15

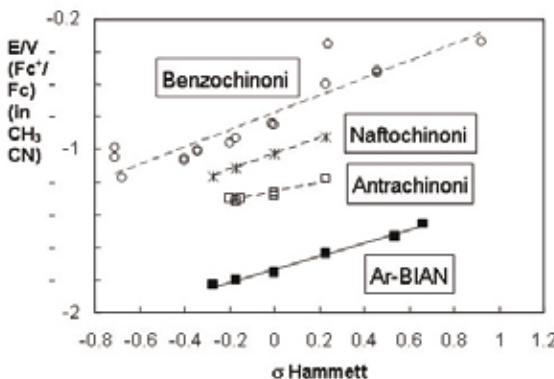
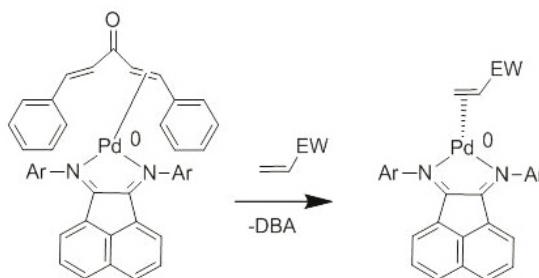
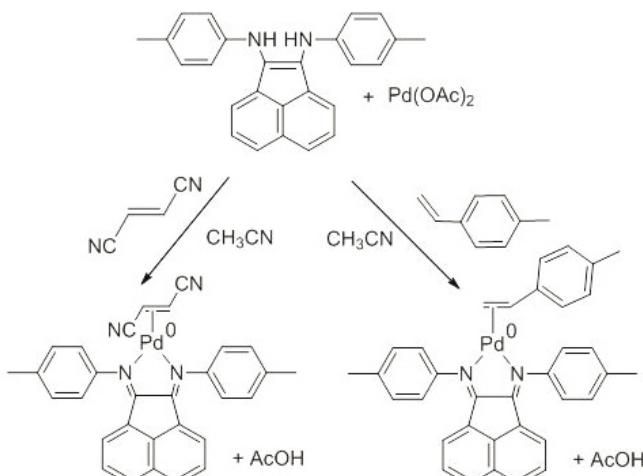


Fig. 4 - I dati per i chinoni sono presi dalla letteratura [26]



Schema 16



Schema 17

La procedura è stata testata con successo con il fumarodinitrile e con il dimetilfumarato, i cui complessi erano noti, e quindi estesa al metilstirene, il cui complesso non è ottenibile per altra strada. Il composto desiderato è stato osservato in soluzione, anche se si è dimostrato essere troppo instabile per essere isolato allo stato solido (Schema 17) [27].

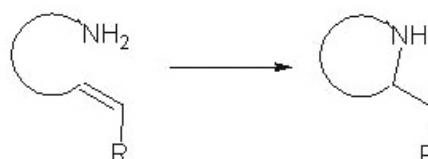
Inoltre i BIAN ridotti, una volta deprotonati, possono agire da leganti anionici in quei casi dove questa sia una caratteristica essenziale. Al

momento il nostro gruppo ha una collaborazione con la dott.ssa E. Schulz del CNRS-Università di Parigi XI per applicarli nella reazione di ciclizzazione intramolecolare di ammino-olefine (Schema 18).

I complessi di ittrio con i BIAN ridotti hanno mostrato un'attività particolarmente elevata come catalizzatori per questa reazione.

In conclusione abbiamo mostrato come una classe di diimmine inizialmente limitata ai derivati arilici simmetrici con sostituenti elettron-donoratori o moderatamente elettronattrattori sia stata estesa nei nostri laboratori ai derivati con sostituenti molto elettronattrattori, ai derivati misti, poi a quelli alchilici, a quelli chirali ed infine a quelli ridotti. Queste estensioni non sono state banali e hanno richiesto lo sviluppo di idee che speriamo possano essere di stimolo ad altri per risolvere problemi di diverso tipo.

Ringraziamenti: Ringraziamo la prof.ssa E. Gallo e il dott. A. Caselli per i continui scambi di idee e tutti gli studenti che negli anni passati hanno lavorato alla sintesi di questi leganti come laureandi o dottorandi e i cui nomi possono essere trovati nei riferimenti citati.



Schema 18

Bibliografia

- [1] M. Dvolaitzky, *C. R. Chimie*, 1969, **268**, 1811.
- [2] I. Matei, T. Lixandru, *Bull. Ist. Politeh. Iasi*, 1967, **13**, 245.
- [3] R. van Asselt *et al.*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1994, **113**, 88.
- [4] S.D. Ittel *et al.*, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1169.
- [5] S. Cenini *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11964.
- [6] F. Ragaini *et al.*, *Organometallics*, 1999, **18**, 928.
- [7] F. Ragaini *et al.*, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 4989.
- [8] F. Ragaini *et al.*, *J. Mol. Catal.*, 1993, **85**, L1.
- [9] F. Ragaini *et al.*, *J. Mol. Catal. A - Chem.*, 2001, **174**, 51.
- [10] M. Gasperini *et al.*, *Organometallics*, 2002, **21**, 2950.
- [11] M. Gasperini, F. Ragaini, *Organometallics*, 2004, **23**, 995.
- [12] E. Holló-Sitkei *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 10620.
- [13] A. Scarel *et al.*, *Organometallics*, 2008, **27**, 1486.
- [14] A. Meduri *et al.*, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 1170.
- [15] H.G. Rule, S.B. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1761.
- [16] A.C. Sircar, D.C. Chowdhury, *J. Indian Chem. Soc.*, 1936, **13**, 709.
- [17] F. Ragaini *et al.*, *Chem. Commun.*, 2005, 1031.
- [18] F. Ragaini *et al.*, *New Journal of Chemistry*, 2006, **30**, 1046.
- [19] J.A. Moore *et al.*, *Chem. Commun.*, 2006, 2913.
- [20] B.M. Schmiege *et al.*, *Dalton Trans.*, 2007, 2547.
- [21] A.E. Cherian *et al.*, *Org. Lett.*, 2005, **7**, 5135.
- [22] M. Hagar *et al.*, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 6153.
- [23] Lavoro effettuato in collaborazione con la prof. P. Mussini, sempre del Dipartimento di Chimica dell'Università di Milano. M. Viganò, A. Caselli, F. Ragaini, M. Rossi, P. Mussini, P. Macchi, manoscritto in preparazione.
- [24] I.L. Fedushkin *et al.*, *Russ. Chem. Bull.*, 2004, **53**, 2744.
- [25] I.L. Fedushkin *et al.*, *Russ. Chem. Bull.*, 2006, **55**, 451.
- [26] C. Frontana *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 9411.
- [27] M. Viganò, F. Ragaini, risultati non pubblicati.

ABSTRACT

Schiff Bases of the BIAN Family. The Evolution of a Ligand

The class of diimines Ar-BIAN (bis-aryliminoacenaphthene), initially limited to symmetrical derivatives bearing two groups with electrondonating or mildly electronwithdrawing substituents, has been extended in our laboratories to derivatives bearing strongly electronwithdrawing substituents, to those with two different aryls, then to alkyl and chiral derivatives and finally to reduced compounds. The ideas that allowed this development are described.



Evoluzione di bolle di ossigeno all'anodo (a sinistra) e di idrogeno al catodo (a destra) in cella per fotoscissione dell'acqua

Laura Meda
Istituto eni-Donegani
Novara
laura.meda@eni.com

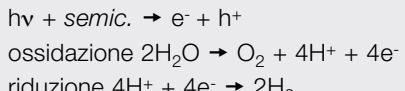
FOTOSCISSIONE DELL'ACQUA PER IMMAGAZZINARE ENERGIA

Dalla fotosintesi naturale e dalla scienza dei semiconduttori si è tratta l'ispirazione per convertire l'energia del sole in energia chimica. I materiali semiconduttori assorbono l'energia maggiore del loro bandgap e la traducono in portatori di carica capaci di promuovere reazioni redox. Le morfologie nanometriche offrono alte superfici reattive ed è possibile preparare elettrodi fotoattivi che operino in celle fotoelettrochimiche per scindere l'acqua in idrogeno e ossigeno. Questo approccio si sta sviluppando ed ingegnerizzando per rispondere ad esigenze di stoccaggio energetico e di trattamento delle acque inquinate.

L'esempio più formidabile di fotosplitting dell'acqua, con conseguente energia immagazzinata, è offerto dalla natura con la fotosintesi che, quando attivata dalla luce solare, si avvia scindendo l'acqua in ossigeno e protoni. Ciò avviene ad opera di un particolare sito attivo accettore di elettroni posto nei cloroplasti delle foglie sulla membrana dei tilacoidi. Questo particolare complesso molecolare, formato da 4 atomi di manganese non equivalenti, catalizza la formazione di ossigeno chelando due molecole d'acqua per volta in un processo a 4 stadi, in cui per ogni molecola di O_2 sono prodotti 4 protoni e 4 elettroni [1-8]. In questo modo la natura si avvale dell'energia del sole, convertendola in energia chimica e combustibile (glucosio) attraverso una complicata serie di reazioni biochimiche di trasformazione. La fotosintesi naturale ci insegna che non è necessaria un'alta efficienza di conversione per produrre un utile immagazzinamento di energia, piuttosto è importante avere collettori molto estesi e convertitori stabili nel tempo.

Da un versante apparentemente scorrelato, la scienza dei semiconduttori ci ha insegnato a sfruttare le giunzioni (p-n) per tradurre

l'energia solare in risposta fotovoltaica, cioè in cariche elettriche separate (positive-negative). Dalla sinergia di queste conoscenze nasce negli anni Settanta la prima cella fotoelettrochimica [9] che, avvalendosi dell'energia solare, si proponeva lo *splitting* dell'acqua utilizzando come fotoelettrodo un materiale semiconduttore ad alto *bandgap* (TiO_2). Il materiale semiconduttore è in grado di assorbire una porzione della radiazione solare in relazione al suo *bandgap* e di generare coppie elettricamente caricate (elettrone-buca), potenzialmente capaci di attivare reazioni redox con l'acqua:



La reazione che genera acqua da ossigeno e idrogeno libera 1,23 eV (56 kcal/mol). Occorre pertanto fornire all'acqua un'energia pari o ancor meglio superiore (circa >2 eV) a quella soglia termodinamica

Relazione presentata alla giornata "Incontro con l'Università, il CNR e l'Industria - VIII Edizione". Milano, 28 febbraio 2013.

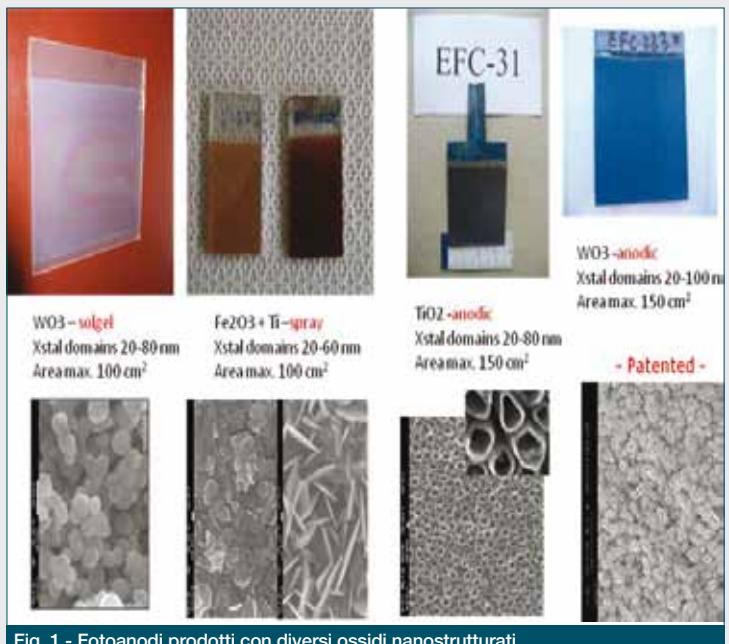


Fig. 1 - Fotoanodi prodotti con diversi ossidi nanostrutturati

perché la reazione di *splitting* avvenga [10]. Si comprende quindi perché occorra partire con l'assorbire la frazione dello spettro solare a più bassa lunghezza d'onda (UV-vis <600 nm), cioè a più alta energia, che contribuisce a fornire l'energia necessaria allo scopo. Per un'efficiente generazione ed iniezione dei portatori di carica nell'acqua sono richiesti alcuni requisiti imprescindibili al materiale semiconduttore. *In primis* occorre raggiungere una buona qualità cristallina, che consente il trasporto dei portatori di carica nel materiale; importante è anche la morfologia su scala nanometrica, che offre un'alta superficie specifica all'interazione con la fase liquida [11]. La buona qualità cristallina si ottiene di regola con trattamenti termici ad alta temperatura; la nanostruttura si ottiene mediante specifiche tecniche di preparazione (Fig. 1). Citiamo fra queste:

- la sintesi chimica sol-gel che, partendo da dispersioni colloidali, genera strati di particelle interconnesse per spalmatura del gel su substrati conduttori trasparenti [12];
- la spray-pirolisi che, da precursori liquidi metallorganici, forma cristalli condensati su substrati caldi;
- l'anodizzazione elettrochimica che, partendo da lamine metalliche poste in cella elettrochimica in presenza di ossidante e acido fluorurato in soluzione, realizza un ossido poroso dalle morfologie interessanti (nanotubi, nanofili ecc.) [13-17].

Il principale ruolo del semiconduttore è di fungere da assorbitore di luce e generare cariche; tuttavia quando si tratta di un ossido ad alto *bandgap* (>3 eV) solo una frazione di luce UV verrà assorbita. Per favorire ulteriore assorbimento si usa sensibilizzare il semiconduttore con un colorante a basso *gap*, che ha il ruolo di contribuire alla generazione di elettroni per trasferirli al semiconduttore. Tali coloranti possono essere di natura organica (porfirine, Me-piridili, perilene...) o inorganica (solfuri, selenuri, tellururi...) ma, dato il basso *bandgap*, risultano poco stabili sia in ambiente acquoso che, in

particolare gli organici, sotto radiazione UV. È possibile anche scegliere un semiconduttore a *gap* minore di quello della TiO_2 (2 eV $<$ *bandgap* <3 eV): in letteratura ci sono molti esempi che privilegiano WO_3 o Fe_2O_3 [18-22].

Per favorire l'iniezione di carica attraverso l'interfaccia solido-liquido, qualora non sia già buona, si può ricorrere alla deposizione anche discontinua (ad isole) di un buon catalizzatore di ossidazione all'anodo (Co-ossido, Fe-ossido, NiO , RuO_2 , IrO_2 , CeO_2 ...) e di riduzione (Pt, Au, Ni, Mo_2S , Me-carburi...) al catodo. In molti casi la presenza di un catalizzatore sottile e ben ancorato all'ossido del semiconduttore ha consentito di ottenere un sostanziale abbassamento dei sovra potenziali di cella [23-25].

La caratterizzazione tipica dei fotoeletrodi avviene in cella elettrochimica a tre elettrodi (*working-counter-reference*); in tal modo si prescinde dalle cadute di potenziale dovute all'elettrolita ed ai contatti e si valuta solo la prestazione del materiale di cui è composto l'elettrodo. Per la misura della photocorrente prodotta si collegano direttamente anodo e catodo, interponendo un generatore di tensione, e si pone il tutto in cella elettrolitica con una soluzione conduttrice (acida o basica) (Fig. 2). Illuminando con simulatore solare e mantenendo il circuito aperto, si registra la V_{oc} o tensione a circuito aperto, che rappresenta il punto di partenza (zero) della rampa di tensione. Chiudendo il circuito ed incrementando la tensione sotto illuminazione si vedrà salire la photocorrente generata e si potrà raccogliere la curva caratteristica corrente-tensione. Tale curva sale con una pendenza che è inversamente legata alla resistenza elettrica del

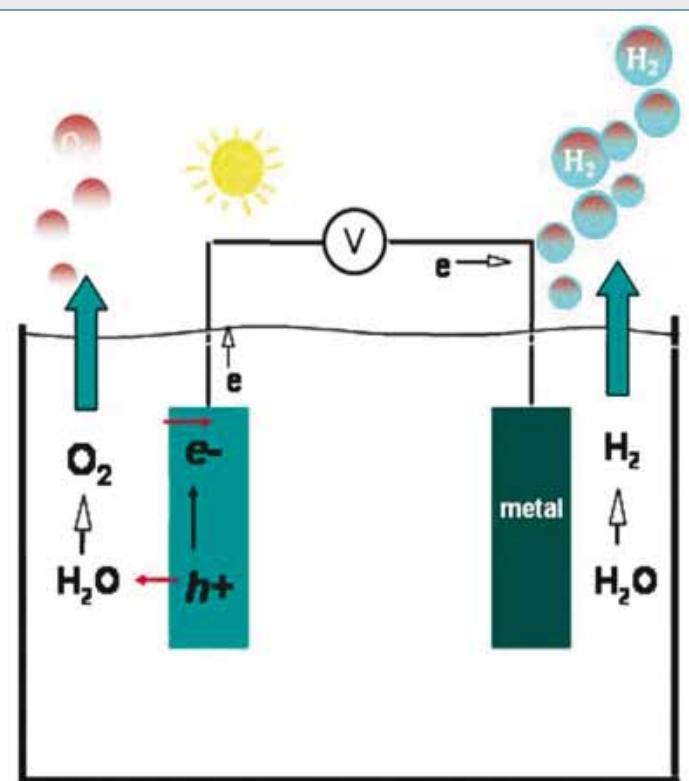


Fig. 2 - Schema di una cella PEC

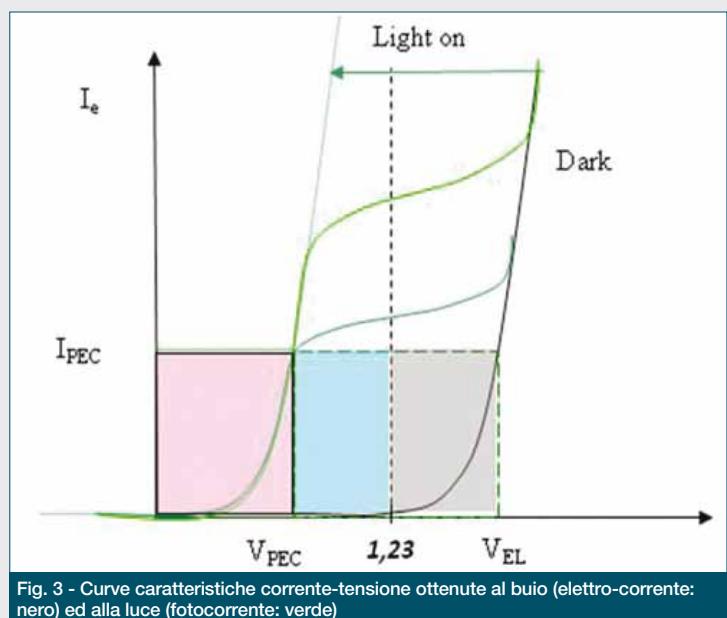


Fig. 3 - Curve caratteristiche corrente-tensione ottenute al buio (elettro-corrente: nero) ed alla luce (fotocorrente: verde)

materiale in esame poi, superato il punto di massima efficienza, la curva rallenta e si piega denotando una fotocorrente di saturazione, fino a raggiungere in impennata la curva di elettro-corrente prodotta al buio [26].

La distanza fra le curve ottenute alla luce ed al buio, sulla scala energetica delle tensioni, rende conto del vantaggio energetico che il sistema ha acquisito assorbendo la luce. In particolare, la partenza (onset) della curva al buio dipende dai sovra potenziali necessari ad attivare la conduzione della cella. La partenza della curva alla luce rende conto del guadagno energetico favorito dall'assorbimento e conversione del materiale all'elettrodo. Se l'incremento di fotocorrente avviene prima della soglia *redox* di 1,23 V, allora l'area rettangolare (blu) sottesa dalle curve rappresenta la potenza guadagnata dal sistema fotoattivo; l'area complessiva da 0 a 1,23 V (rosa+blu) rappresenta la potenza totale immagazzinata sotto forma di idrogeno gassoso (Fig. 3). Attraverso la costante di Faraday ($1 F = 9,65 \times 10^4$ Coulomb/moli) si passa dalla densità di corrente misurata alle moli di H_2 prodotte: $J/2 F$ in termini di $[A/cm^2] \times [moli H_2/Coulomb] \rightarrow [moli H_2 / cm^2 s]$, qualora non si abbiano perdite per ricombinazione [27].

Per valutare l'entità dei gas svolti si deve operare il *water splitting* in una cella chiusa, con generazione dei gas separata (eventualmente da una membrana) e con raccolta dei gas ed invio ad un sistema di misura. I sistemi volumetrici sono semplici e precisi ma non molto sensibili alle piccole quantità. Esistono comunque contatori volumetrici detti "milli-gas-counters" che partono da volumi minimi di circa 3 ml. Per valutare anche la tipologia del gas svolti si può utilizzare un gascromatografo o uno spettrometro di massa a quadrupolo.

Negli ultimi due anni, presso l'Istituto eni-Donegani di Novara, abbiamo sviluppato due impiantini dimostrativi per fotoproduzione di H_2 . Le dimensioni delle superfici fotoattive esposte sono pari a circa 900 cm^2 . Lo scopo dei dimostratori è di far lavorare i nostri

materiali fotoanodici in condizioni reali di insolazione all'aperto, monitorando non solo le fotocorrenti prodotte, ma anche i parametri di temperatura, conducibilità dell'elettrolita ed insolazione, nel tempo. Le celle prototipo sono state realizzate in PVC con vasche quadrangolari che comprendono sia un comparto catodico (sottostante) che uno anodico (sovrastante), separati da una membrana in tessuto di PVC, e collegabili mediante viti passanti con interposta guarnizione. Il coperchio è realizzato in PMMA ad alta trasmissione UV. Gli elettrodi catodici sono realizzati in titanio platinato a maglie incrociate (commerciali), mentre i fotoelettrodi anodici sono realizzati in laboratorio, in collaborazione con Venezia Tecnologie, per ossidazione anodica di lamine metalliche (di titanio o di tungsteno); si tratta di 8 elettrodi $16 \times 7 \text{ cm}^2$ collegati in parallelo tra loro ed in serie al catodo (Fig. 4). Le fotocorrenti misurate fino ad ora sono tra 225-900 mA e le curve "corrente vs. tempo" seguono quelle dell'insolazione giornaliera, monitorata in continuo da due piranometri che registrano lo spettro globale e la sola porzione UV rispettivamente. Prossimamente ci si attrezzerà per raccogliere l'idrogeno prodotto in un cilindro di idruri metallici allo stato solido, al fine di poterlo immagazzinare ed utilizzare eventualmente in cella a combustibile in un secondo momento. Tale filiera, nella quale bisognerà cercare di limitare le perdite ad ogni passaggio, rappresenta la conversione da energia solare ad energia elettro-chimica associata al suo immagazzinamento, data la possibilità di realizzare una scorta energetica sotto forma di idrogeno.

Un modo per potenziare la produzione di idrogeno solare è di aggiungere nella soluzione acquosa dei contaminanti organici che fungono da donatori di elettroni sacrificati durante il loro processo di ossidazione. L'accoppiamento della generazione di idrogeno dall'acqua con simultaneo trattamento di acque inquinate da organici rende ancor più interessante la tecnologia PEC (Photo Electro Chemical). Sono numerosissimi gli articoli già apparsi in letteratura dedicati al trattamento dell'acqua inquinata con la fotocatalisi promossa da pol-

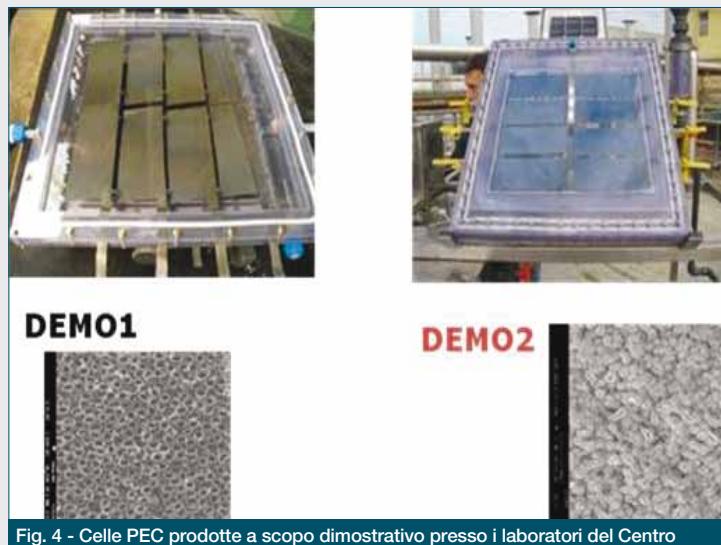
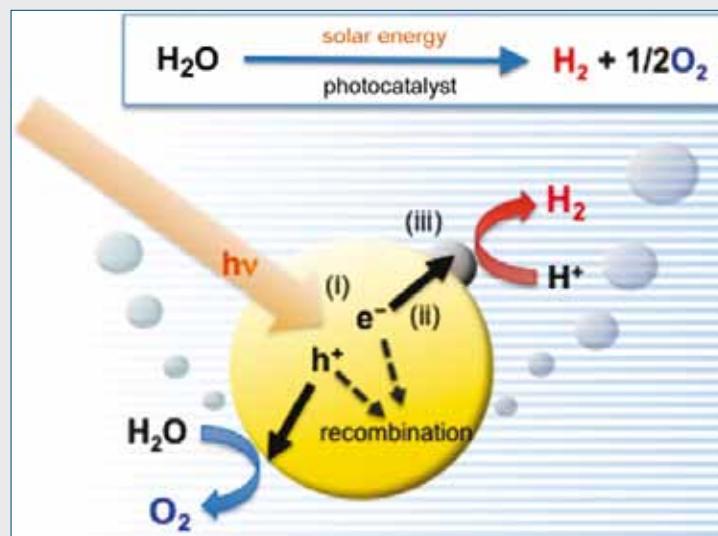


Fig. 4 - Celle PEC prodotte a scopo dimostrativo presso i laboratori del Centro Ricerche eni-Donegani in collaborazione con Venezia Tecnologie

veri di TiO_2 , associata a nanoparticelle metalliche [28]. La photocatalisi, operata con polveri disperse nell'acqua o supportate su lastre, ha il grande vantaggio di poter lavorare in assenza di elettrolita, senza circuito elettrico, senza elettrodi conduttori. Le polveri disperse nell'acqua da trattare presentano alte superfici di reazione, ma richiedono un sistema filtrante che le trattenga nel volume di reazione. Inoltre, lo svantaggio più grave è rappresentato dal fatto che la particella catalitica stessa contiene in sé sia la funzione anodica (TiO_2) che quella catodica (metallo), ciò comporta pesanti fenomeni di ricombinazione in prossimità della superficie della particella, con conseguente scarsa resa dei processi redox verso il reagente organico e con il problema di separare i gas eventualmente svolti. Il sistema PEC ha invece il vantaggio di mantenere separate le funzioni reattive anodo e catodo, promuovendo le diverse reazioni alle superfici degli elettrodi distinti. I gas svolti possono così essere raccolti più facilmente. Inoltre, l'eventuale applicazione di un potenziale esterno (*bias*), che polarizza la cella fornendo ai portatori di carica una direzione di scorrimento preferenziale, limita i fenomeni ricombinativi ed offre un aiuto nel superare piccole barriere energetiche che si oppongono alle reazioni. L'apporto del *bias* potrebbe anche essere usato selettivamente per favorire alcune vie di reazione piuttosto che altre.

In conclusione, molteplici sono le applicazioni della tecnologia foto-elettrochimica (PEC) che impiega celle elettrochimiche con elettrodi semiconduttori catalizzati e si avvale della luce solare per diminuire l'apporto energetico richiesto per far avvenire le reazioni redox. Nata

per favorire lo *splitting* dell'acqua a dare idrogeno e ossigeno, come curiosità dimostrativa di conversione dell'energia solare in energia chimica, va progredendo nell'intento di fungere da stoccaggio di energia. L'esperienza acquisita nello studio dei sistemi PEC si pone oggi al servizio di importanti settori di sviluppo: dalla possibilità di produzione di H_2 da rinnovabili; al suo stoccaggio per alimentare celle a combustibile; alla reazione di H_2 con CO_2 a dare combustibili; dall'accumulo energetico con batterie *redox* in flusso; alla fotoreazione eletro-assistita per trattamenti di acque reflue.



Bibliografia

- [1] N.S. Lewis, D.G. Nocera, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2006, **103**(43), 15729.
- [2] J. Barber *et al.*, *Trends. Biochem. Sci.*, 1999, **24**, 43.
- [3] J. Barber, *Philos. Transac. R. Soc. A*, 2007, **365**, 1007.
- [4] J. Barber, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 185.
- [5] D.G. Nocera, *Accounts of Chem. Res.*, 2012, **45**(5), 767.
- [6] A. Mershin *et al.*, *Sci. Rep.*, 2012, **2**, 234.
- [7] L.Z. Wu *et al.*, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 407.
- [8] A. Regalado, *Scientific American*, Oct. 2010.
- [9] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37.
- [10] K. Rajeshwar, *J. Appl. Electrochem.*, 2007, **37**, 765.
- [11] M. Graetzel, *Nature*, 2001, **414**, 338.
- [12] L. Meda *et al.*, *SOLMAT*, 2010, **94**, 788.
- [13] S. Caramori *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 3320.
- [14] S. Caramori *et al.*, *Topics in Current Chem.*, 2011, **303**, 215.
- [15] A. Tacca *et al.*, *ChemPhysChem*, 2012, **13**, 3025.
- [16] C. A. Bignozzi *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 2228.
- [17] V. Cristino *et al.*, *Langmuir*, 2011, **27**(11), 7276.
- [18] C. Santato *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 936.
- [19] K. Sivula *et al.*, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 2862.
- [20] K. Sivula *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 7436.
- [21] S.D. Tilley *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 1.
- [22] B.D. Alexander *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 2298.
- [23] M.W. Kanan, D.G. Nocera, *Science*, 2008, **321**, 1072.
- [24] D.A. Lutterman *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3838.
- [25] S. Y. Reece *et al.*, *Science*, 2011, **334**, 645.
- [26] Z. Chen *et al.*, *J. Mater. Res.*, 2010, **25**, 3.
- [27] L. Meda, L. Abbondanza, *Rev. Adv. Sci. Eng.*, 2013, **2**, in press.
- [28] C. He *et al.*, *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, **157**, 71.

ABSTRACT

Water Photo-splitting for Energy Storage

From natural photosynthesis and from semiconductor science the sunlight conversion into chemicals was inspired. Semiconductor materials can absorb energy and produce charge carriers able to promote redox reactions. The nanometric morphologies give high reactive surfaces and it is possible to prepare photo active electrodes operating in photo-electrochemical cells to split water into hydrogen and oxygen with sunlight. This approach is under development to give an answer to energy storage problems and to wastewater treatments.



Stefania Mora
Industrie De Nora
Milano
stefania.mora@denora.com

INDUSTRIE DE NORA E LO SVILUPPO DELLA TECNOLOGIA A CATODO DEPOLARIZZATO PER L'ELETTROLISI DELL'HCl

Con i suoi 1.350 dipendenti, nove siti produttivi e più di 100 ricercatori dislocati nel mondo, le Industrie De Nora sono oggi la società leader mondiale nella fornitura di elettrodi e tecnologie per processi elettrochimici, che, nel caso specifico degli impianti di elettrolisi di NaCl e HCl coprono gran parte della produzione mondiale di cloro. Grazie alla sua continua ricerca di innovazione, il gruppo De Nora, con la collaborazione di altri gruppi leader nel settore (Uhde e Bayer), ha sviluppato un nuovo processo di elettrolisi dell'HCl che utilizza un Gas Diffusion Electrode (GDE) come catodo depolarizzato (ODC) con catalizzatore a base di solfuro di rodio supportato su carbone. Attualmente Industrie De Nora ha installato nel mondo molti impianti di elettrolisi di HCl con tecnologia ODC che producono complessivamente circa 400 mila t/a di Cl₂.

Fondata da Oronzio De Nora, geniale chimico e imprenditore, Industrie De Nora ha costruito il proprio successo sull'eccellenza della ricerca e sviluppo, uno dei principali *driver* dal 1923, ed è oggi leader mondiale nella fornitura di tecnologie elettrochimiche. La società si concentra su una continua innovazione, con una forte enfasi sulle tecnologie ecocompatibili.

Grazie ad un gruppo dedicato di ricercatori operanti in centri di ricerca strategicamente collocati in Italia, Stati Uniti e Giappone, per un totale di circa 100 persone, De Nora ha sviluppato e possiede un patrimonio di 450 brevetti concessi e oltre 500 domande di brevetto. La continua eccellenza della ricerca e sviluppo è garantita grazie a:

- rilevanti competenze tecniche nel campo dell'elettrochimica e dei processi elettrochimici;

- laboratori tecnologicamente avanzati per studiare e analizzare modelli del ciclo di vita degli anodi, esaminando gli effetti di impurità ed additivi nel processo elettrochimico, e per impostare la prototipazione di nuove celle e di nuovi processi industriali;
- stretta collaborazione con le università e una rete di contatti tecnici e con associazioni di categoria.

Questa eccellenza nel campo dell'innovazione e della ricerca e sviluppo ha permesso a Industrie De Nora di essere oggi riconosciuta come società leader mondiale nella fornitura di elettrodi e di tecnologie per l'industria elettrochimica.

Uno dei più importanti successi realizzati da Industrie De Nora è rappresentato dall'elettrolisi di HCl a ridotto consumo di energia elettrica. Il primo approccio verso lo sviluppo di questa tecnologia risale agli

Relazione presentata alla giornata "Incontro con l'Università, il CNR e l'Industria - VIII Edizione". Milano, 28 febbraio 2013.

anni Settanta, con il disegno convenzionale basato sull'impiego di diaframmi: il continuo sviluppo volto ad assicurare migliori prestazioni ha portato negli anni Novanta a sviluppare una nuova tecnologia che introduce l'utilizzo di un nuovo tipo di elettrodo, il Gas Diffusion Electrode (GDE), come catodo depolarizzato ODC (Oxygen Depolarized Cathode).

Lo studio di ricerca/sviluppo della tecnologia ODC si può suddividere in due campi:

- sviluppo ingegneristico dell'elettrolizzatore avvenuto grazie al frutto di una cooperazione tra aziende leader nel settore quali



- sviluppo dell'elettrodo ODC (struttura e catalizzatore) avvenuto grazie alla collaborazione dei seguenti gruppi di ricerca



Per quale motivo nasce l'esigenza di sviluppare un processo per recuperare il cloro dall'HCl?

Il cloro è un elemento fortemente reattivo utilizzato in molti processi organici tra cui: VCM (cloruro di vinile monomero), MDI (difenilmetano diisocianato), TDI (toluene diisocianato), metani ed etani clorurati, cloruro di allile ed epicloroidrina, fluorurati, ossido di titanio.

In molti di questi processi almeno parte del cloro viene trasformato in HCl come sottoprodotto.

Fino a non molti anni addietro la soluzione di acido cloridrico veniva commercializzata per essere impiegata in varie applicazioni, in particolare come agente decapante in acciaierie. L'installazione di nuovi impianti e la tendenza delle acciaierie a riciclare le soluzioni esauste hanno reso la commercializzazione progressivamente difficile, fino a creare una vera e propria sovrabbondanza di offerta rispetto alla domanda, che ha portato gli impianti a dover smaltire l'eccesso di HCl con costi aggiuntivi non indifferenti.

Si è così creata un'attesa favorevole per un processo che, convertendo HCl a Cl₂, avrebbe centrato un doppio obiettivo: quello di superare il problema sempre più pesante della sistemazione della soluzione di HCl e contemporaneamente di rinviare Cl₂ all'impianto, creando così un ciclo praticamente chiuso.

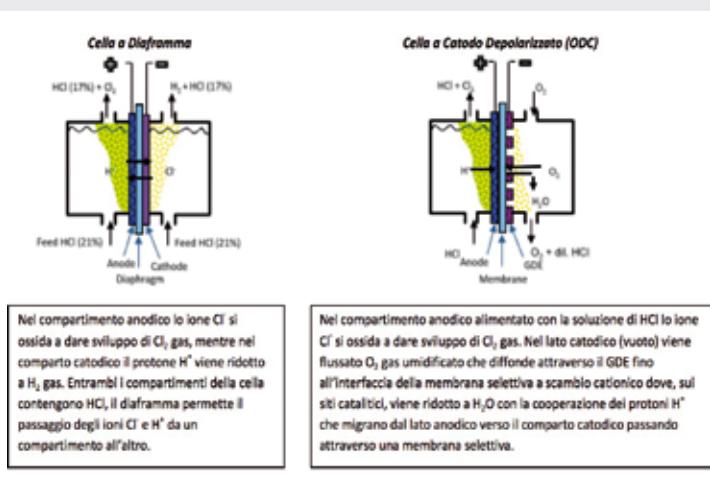
Le tecnologie De Nora/Uhdenora utilizzate per l'elettrolisi di HCl sono:

- tecnologia convenzionale basata sul processo a diaframma;

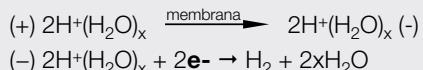
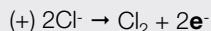
- tecnologia con catodo depolarizzato (ODC) basata sull'utilizzo di un Gas Diffusion Electrode (GDE) come catodo depolarizzato (Oxygen Depolarized Cathode).

Facendo una breve analisi di confronto delle due tecnologie si possono notare le seguenti similitudini e differenze:

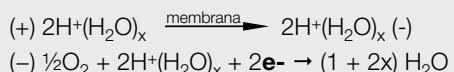
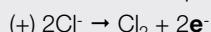
- 1) struttura della cella:
- 2) reazioni anodiche e catodiche del processo:



cella a diaframma



cella a catodo depolarizzato (ODC)



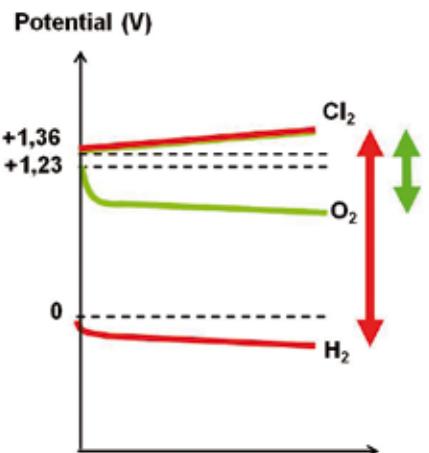


Fig. 1 - Confronto termodinamico processo diaframma (rosso) vs. processo ODC (verde)

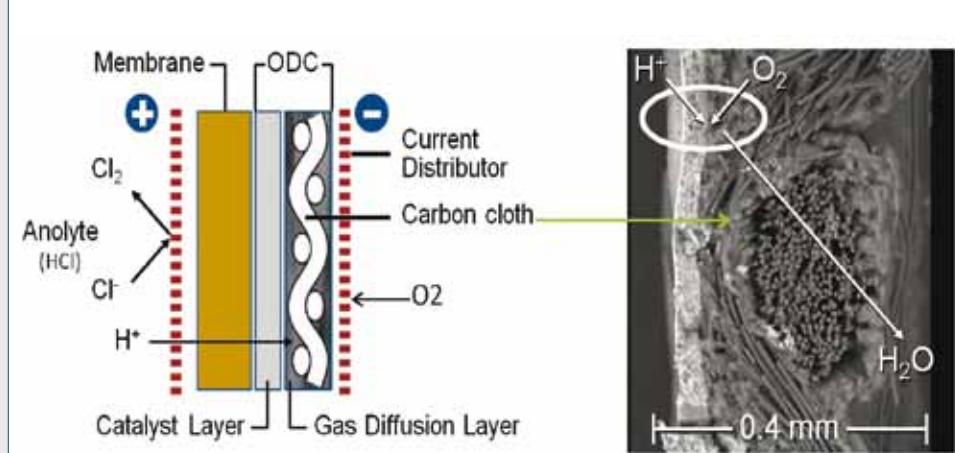


Fig. 2 - Schema cella ODC con particolare della struttura del GDE (immagine SEM, sezione del GDE)

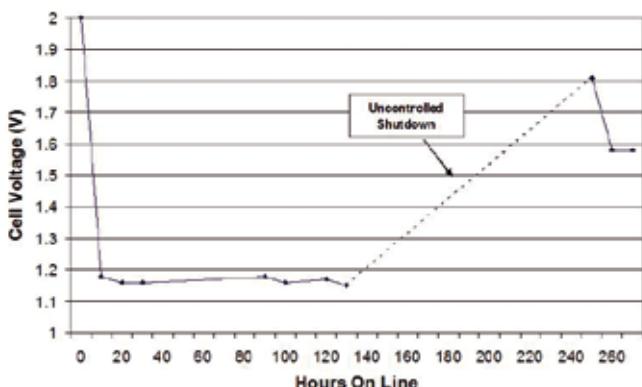


Fig. 3 - Andamento della tensione di cella con GDE basato su Pt/C

Poiché la reazione complessiva dell'elettrolisi di HCl via ODC ($2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$) è diversa da quella che caratterizza il processo a diaframma ($2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Cl}_2$), come lo sono i relativi ΔG , anche le relative tensioni termodinamiche di cella (tensioni minime al di sotto delle quali non può decorrere alcuna reazione) sono diverse e sono date rispettivamente da 0,12 e 1,35 volt. Si può notare una riduzione teorica del potenziale di 1,23 volt (Fig. 1);

3) consumo energetico

Per far avvenire le reazioni anodiche e cattodiche di un processo è necessario fornire al sistema, oltre al quantitativo di energia richiesto dal tipo di reazione (funzione diretta delle rispettive tensioni termodinamiche), un di più di energia necessario per portare la velocità delle reazioni elettrochimiche ai valori necessari per una ragionevole applicazione industriale e per compensare le inevitabili cadute ohmiche nella struttura e soprattutto nell'elettrolita e nella membrana.

Come risultato complessivo è stato possibile passare dal consumo di ~1.600-1.700 kWh/t Cl₂ per il processo a diaframma a quello di ~1.000-1.100 kWh/t Cl₂ per il processo ODC.

Considerando inoltre che gli impianti possono avere dimensioni di-

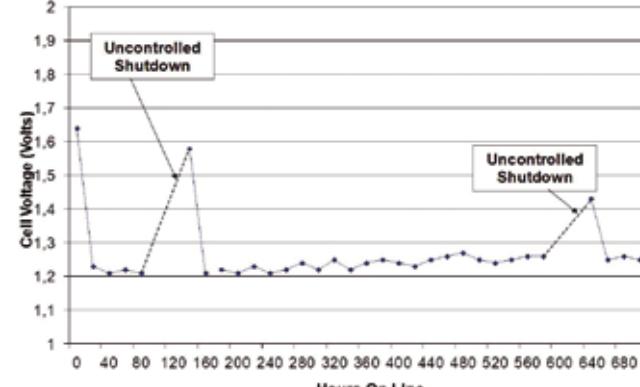


Fig. 4 - Andamento della tensione di cella con GDE basato su Rh⁰+RhO_x/C

Catalyst	Lab-cell V @ 3kA/m ²	V loss Uncontrolled Shutdown	% PM loss
30% Pt/C	1.16 -- 1.11	>0.4V	>50%
30% Rh ⁰ -RhO _x /C	1.22 -- 1.15	~0mV	5-8%

Fig. 5 - Tabella di confronto tra GDE basato su Pt/C vs. GDE base Rh⁰+RhO_x/C

verse e quindi capacità produttive differenti, che possono andare da 20.000 t/a di Cl₂ fino a produzioni di 200.000-400.000 t/a di Cl₂, si può ulteriormente comprendere quanto sia importante per un impianto questo risparmio di energia.

Si può concludere il confronto tra i due processi di elettrolisi HCl affermando che la tecnologia ODC è la migliore soluzione per produrre Cl₂ in quanto permette di risparmiare il 40% di energia.

Principio e sviluppo del GDE

La chiave del processo di elettrolisi di HCl via ODC si trova nel principio di funzionamento del GDE (Gas Diffusion Electrode).

La particolare struttura di questo elettrodo permette di avere un punto in cui le tre fasi in gioco nel processo, solida (catalizzatore), liquida (H^+ da HCl) e gassosa (O_2), sono in intimo contatto. Simultaneamente si ha la riduzione dell' O_2 gas a H_2O (favorita dal catalizzatore) e la migrazione di protoni H^+ dal comparto anodico (Fig. 2).

Perché il GDE funzioni bene è necessario che abbia una buona struttura ma anche un buon catalizzatore.

La struttura è stata sviluppata sfruttando gli studi di ricerca effettuati nel campo delle fuel cell.

Lo sviluppo di un catalizzatore adatto a questo processo si è reso necessario perché il GDE richiede una particolare resistenza alle condizioni estreme del sistema, quali HCl caldo, ambiente fortemente ossidante ed episodi di discontinuità di corrente (*shut-down*).

Il primo catalizzatore testato è stato Pt supportato su carbone ma si è verificato essere poco resistente agli *shut-down* e molto sensibile alle impurezze organiche presenti nell'HCl (Fig. 3).

Si è poi passati ad utilizzare una miscela di fasi di rodio metallico e ossido supportato su carbone.

Questo nuovo catalizzatore ha presentato una buona resistenza alle interruzioni di corrente ed ha migliorato la resistenza alla presenza delle impurezze organiche (Fig. 4, 5).

Si è continuato a perfezionare le qualità evidenziate dalla miscela di Rh^0 - RhO_x/C e si è arrivati a sviluppare il miglior catalizzatore chiamato Rh_xS_y System. Si tratta di una miscela di fasi di solfuro di rodio supportate su carbone, con i relativi rapporti che giocano un ruolo molto importante per garantire le eccellenti qualità di questo catalizzatore molto performante e resistente alle condizioni

di funzionamento del sistema (Fig. 6).

La sintesi di questo catalizzatore avviene in due parti. La prima è caratterizzata dalla reazione di tre fasi direttamente a contatto: fase liquida (precursore di rodio); fase solida (carbone in sospensione) e fase gas (H_2S).

Durante questo primo passaggio è richiesta molta attenzione al controllo delle condizioni operative (temperatura, pH, flusso di gas, concentrazione dei reagenti, agitazione, tempi di reazione).

Il prodotto solido ottenuto viene successivamente trattato termicamente sotto gas inerte in modo da favorire la formazione delle fasi di solfuro di rodio caratteristiche di questo catalizzatore.

Il GDE attivato con Rh_xS_y System supportato su carbone è stato testato in laboratorio ed ha mostrato avere una maggiore resistenza agli *shut-down* e agli organici rispetto al catalizzatore precedente (Fig. 7).

Visti gli ottimi risultati ottenuti dai test di laboratorio si è passati a testare i GDE a base Rh_xS_y System/C in un impianto dimostrativo con capacità produttiva di 10.000 t/a di cloro installato a Leverkusen (Bayer) ed anche questo test è stato superato brillantemente. Oggi il GDE attivato con catalizzatore Rh_xS_y/C è il prodotto usato da Industrie De Nora negli impianti di elettrolisi di HCl installati nel mondo. La ricerca del Gruppo De Nora dedicata alla tecnologia di elettrolisi di HCl è in continua evoluzione e ha l'obiettivo di sviluppare ulteriormente prodotti e disegni di cella sempre più innovativi ed ecosostenibili.

Ringraziamenti

Si ringrazia il prof. Faita per la gentile collaborazione.

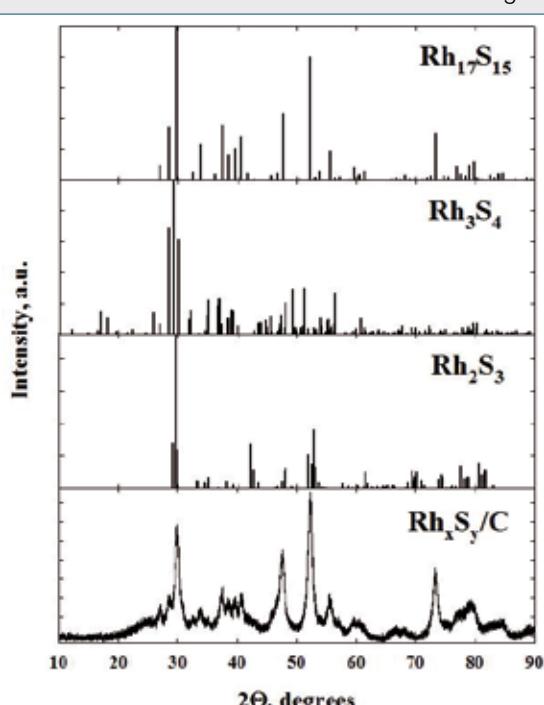


Fig. 6 - Spettro XRD del catalizzatore Rh_xS_y System/C

Catalyst	Lab-cell V @ 3kA/m ²	V _{loss} Uncontrolled Shutdown	% PM loss
30% Pt/C	1.16 - 1.11	>0.4V	>50%
30% Rh^0 - RhO_x/C	1.22 - 1.15	~0mV	5-8%
30% Rh_xS_y/C	1.19 - 1.14	~0mV	<5%

Fig. 7 - Tabella di confronto tra GDE base Pt/C vs. GDE base Rh^0 - RhO_x/C vs. GDE base Rh_xS_y System/C

ABSTRACT

Industrie De Nora and Development of Oxygen Depolarized Cathode Technology for HCl Electrolysis

With its 1,350 employees, 9 manufacturing sites and more than 100 researchers distributed around the world, Industrie De Nora is today the world leader in the supply of electrodes and technologies for electrochemical processes, which in the specific case of the electrolysis plants of NaCl and HCl cover most of the world production of chlorine. Thanks to the continuous research of innovation, De Nora Group, in collaboration with other leading Companies (Uhde and Bayer) has developed a new process for HCl electrolysis that uses a Gas Diffusion Electrode (GDE) as Depolarized Cathode (ODC: Oxygen Depolarized Cathode). The studies done by researchers allowed to obtain an electrode structure and a catalyst (rhodium sulfide on carbon) resistant and very efficient for this process. Today Industrie De Nora has installed many HCl electrolysis plants based on the ODC technology for a total production of about 400,00 t/y of chlorine.

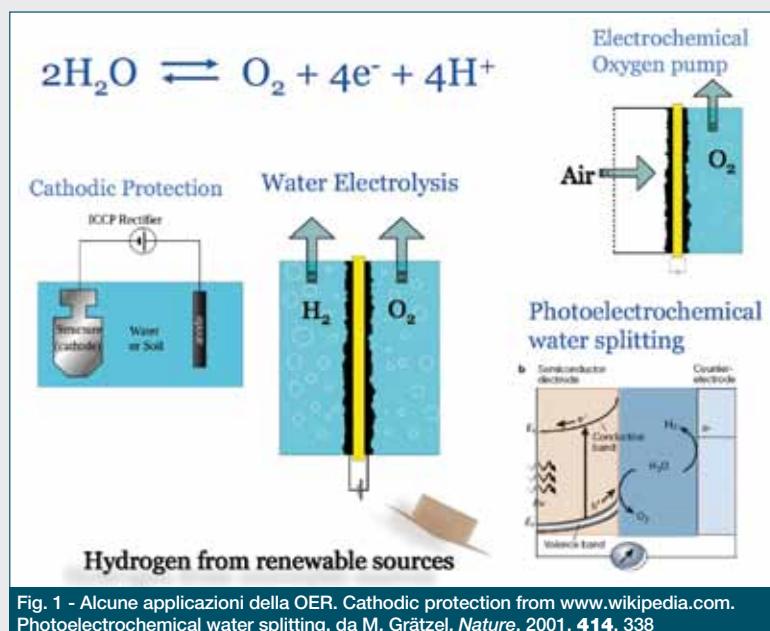


Fig. 1 - Alcune applicazioni della OER. Cathodic protection from www.wikipedia.com. Photoelectrochemical water splitting, da M. Grätzel, *Nature*, 2001, **414**, 338

Alberto Vertova¹, Silvia Ardizzone¹,
 Claudia L. Bianchi¹, Giuseppe Cappelletti¹,
 Paolo Ghigna², Cristina Locatelli¹,
 Ottavio Lugaresi¹, Alessandro Minguzzi¹,
 Marco Scavini¹, Sandra Rondinini¹

¹Dipartimento di Chimica

Università di Milano

²Dipartimento di Chimica e unità INSTM di Pavia

Università di Pavia

alberto.vertova@unimi.it

L'ELETTROCATALISI NELLA CONVERSIONE ED ACCUMULO DI ENERGIA

Nel presente articolo vengono discusse le ultime ricerche su nuovi materiali composti elettrocatalitici per la preparazione di elettrodi per la reazione di evoluzione di ossigeno, presentando sia i metodi sintetici di preparazione delle polveri, sia le nuove tecniche di caratterizzazione elettrochimica e chimico-fisica.

La reazione di evoluzione di ossigeno (Oxygen Evolution Reaction, OER, Fig. 1) assume un ruolo rilevante nell'elettrochimica industriale, essendo legata ad importanti processi. In particolar modo l'attività legata allo studio dei meccanismi di reazione è notevolmente incrementata negli ultimi quarant'anni perché inserita nel più ampio campo della ricerca di fonti energetiche alternative ai combustibili fossili e dello sfruttamento di fonti energetiche rinnovabili, in congiunzione con l'impiego di un adeguato vettore energetico.

Tra questi uno dei candidati più promettenti è l'idrogeno, poiché il processo termoelettrico di conversione dell'energia chimica in energia elettrica a partire dalla combustione di H₂ con aria dà come prodotto principale acqua ed evita la produzione di inquinanti, quali SO_x e polveri sottili. Un ulteriore vantaggio si ottiene mediante l'uso di pile a combustibile, nelle quali la produzione di energia elettrica legata alla medesima reazione di combustione avviene a bassa temperatu-

ra e permette di evitare anche la produzione di NO_x. Come è noto, tuttavia, l'idrogeno gassoso non è direttamente disponibile in natura e viene principalmente prodotto da *steam reforming* di gas naturale, processo che, come tutti quelli legati all'uso dei combustibili fossili, non risolve il problema della produzione di CO e CO₂. Inoltre la loro presenza nel gas di alimentazione di una pila a combustibile non è sempre consentita perché può causare avvelenamento dell'elettrocatalizzatore, soprattutto per quelle che operano a bassa temperatura. Nell'ottica di un sistema distribuito di generatori elettrochimici è perciò importante poter disporre di idrogeno di elevata purezza, quale quello che si ottiene per elettrolisi dell'acqua in condizioni acide o alcaline. Benché il processo elettrolitico più studiato ed utilizzato sia l'elettrolisi alcalina [1], esso è meno appetibile per la produzione di idrogeno per *fuel cells* poiché necessita di un processo di abbattimento delle "nebbie alcaline", che risulta particolarmente oneroso nel caso di piccole produzioni. L'idrogeno prodotto per elettrolisi acida

Relazione presentata alla giornata "Incontro con l'Università, il CNR e l'Industria - VIII Edizione". Milano, 28 febbraio 2013.

Tab. 1 - Condizioni operative per i processi di elettrolisi dell'acqua in ambiente acido od alcalino

	Acid	Base
Electrolyte	Proton exchange membrane	Diaphragm filled with KOH solution/OH ⁻ exchange membrane
Anode	Precious metal oxides (RuO ₂ , IrO ₂)	Ni/Co ₃ O ₄
Catode	Precious metals (e.g. Pt)	Carbon Steel/Ni Raney
Advantages	Safety, high current densities, low weight	Low costs
Drawbacks	High costs, aggressive conditions for the electrode materials	Unsafe, low current densities

è invece esente da questo tipo di svantaggio. Per contro, il costo di produzione è sensibilmente più elevato (di circa il 20%) a causa del maggior consumo energetico della OER in condizioni acide (Tab. 1). Da qui la necessità primaria di ricerca di nuovi materiali elettrocatalitici adatti all'evoluzione di ossigeno e di studiarne caratteristiche chimico-fisiche ed elettrochimiche e ruolo nei meccanismi di reazione della OER.

In questo contesto, da alcuni anni, diversi studiosi collaborano nell'ampia tematica dello sviluppo ed applicazione di materiali multifasici con proprietà elettrocatalitiche per l'OER, adatti ai diversi ambienti di reazione. In particolare, per quanto riguarda l'ambiente acido, i materiali considerati sono ossidi misti di metalli di transizione variamente supportati, con caratteristiche di elevata stabilità nelle condizioni di lavoro richieste. Dei migliori candidati al ruolo di catalizzatore per l'evoluzione di ossigeno, RuO₂, Co₃O₄, MnO₂, IrO₂ [2], solo l'ultimo presenta un'elevata stabilità in condizioni di elettrolisi in ambiente acido. Inoltre, per esso, sono già stati proposti meccanismi di reazione possibili [3] (Fig. 2), anche se gli studi per indagare più a fondo il ruolo dei diversi stati di ossidazione dell'Ir sono in continua evoluzione.

L'elevato costo dell'ossido di Ir(IV) ha però volto la ricerca verso lo studio di sistemi elettrodici basati su miscele di ossidi, in modo da ridurre il carico del materiale più prezioso. In questo modo l'ossido catalizzatore viene disperso in un sistema a più componenti che, oltre a possedere un'elevata resistenza nelle condizioni operative, risulta a basso costo. Gli ossidi diluenti possono anche avere un effetto sinergico, in quanto amplificano le caratteristiche chimico-fisiche ed elettrochimiche dell'ossido catalizzatore.

Da alcuni anni i diversi gruppi di ricerca dell'Università degli Studi di Milano, interessati ai materiali elettrocatalitici innovativi, stanno studiando e sviluppando elettrodi a base di ossidi nanocristallini di Ir, Sn e Ta preparati tramite sintesi sol-gel.

La scelta dell'ossido di Sn(IV) come principale diluente della polvere elettrocatalitica è giustificata dal basso costo del materiale e dalle proprietà di semiconduttore di tipo *n* dovute ad una naturale tendenza alla non-stoichiometria per difetto di ossigeno [4, 5].

È stato verificato che la scarsa conducibilità intrinseca di SnO₂ può essere grandemente

migliorata per drogaggio mediante aggiunta di Ta₂O₅ [6]. La scelta del metodo di preparazione, la sintesi sol-gel, è legata all'esigenza di ottenere materiali nanostrutturati sia in stato di elevata suddivisione sia come strato sottile, con caratteristiche massive, morfologiche e superficiali progettate *ad hoc*.

Il controllo delle proprietà del solido, per quanto riguarda la composizione di fase, la forma/dimensione delle particelle e lo stato superficiale, si ottiene, primariamente, intervenendo in maniera mirata sull'iter sintetico del materiale. In anni recenti le sintesi sol-gel sono diventate molto popolari per ottenere fasi solide con caratteristiche morfologiche e di composizione di fase controllate [7-14]. In queste reazioni, condotte generalmente in miscela idro-alcolica, si ottiene di norma, in un primo stadio, una fase solida dispersa intermedia, il sol, che poi viene successivamente solubilizzata e policondensata a dare il gel. Le particolari caratteristiche reologiche del gel sono il risultato della presenza di un articolato network tridimensionale che ospita nelle cavità molecole di solvente e specie ioniche.

La rimozione finale di acqua e solvente dal gel può essere prodotta come una semplice evaporazione a pressione atmosferica (xerogel), tramite liofilizzazione (criogel) o in condizioni supercritiche (aerogel). La fase finale di calcinazione permette il completarsi del network ossidico tridimensionale con la degradazione del solvente e degli alcoli derivanti dagli alcoossidi residui. In questo modo si sono preparate nanoparticelle di IrO₂ e SnO₂, a varia composizione percentuale, che si sono dimostrate degli ottimi elettrocatalizzatori compositi per la OER. Solo recentemente, tramite il processo di screening rapido permesso dagli elettrodi a microcavità [15], si è dimostrato come vi siano alcune vie sintetiche (impregnazione o miscela meccanica a seguito della sintesi sol-gel) per la preparazione delle polveri nanostrutturate composite, IrO₂+SnO₂, che danno miscele elettrocatalitiche che molto performanti per la OER in ambiente acido. Questi composti sono stati testati anche per la reazione di riduzione dell'ossigeno in ambiente alcalino, in previsione di un loro impiego nelle *Direct Alcohol Fuel Cells* (DAFC) [16], dimostrando interessanti proprietà elettrocatalitiche.

Una volta preparato, il materiale composito viene caratterizzato sia con tecniche chimico-fisiche sia con tecniche elettrochimiche.

Le tecniche di caratterizzazione non elettrochimica più utilizzate prevedono tipicamente metodi *ex situ*; in particolare vengono utilizzati metodi di adsorbimento e porosimetrici per la determinazione dell'area superficiale, della dimensione e distribuzione media dei pori;

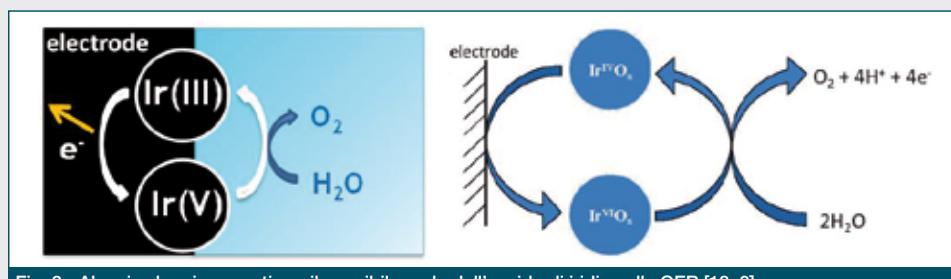


Fig. 2 - Alcuni schemi proposti per il possibile ruolo dell'ossido di iridio nella OER [18, 3]

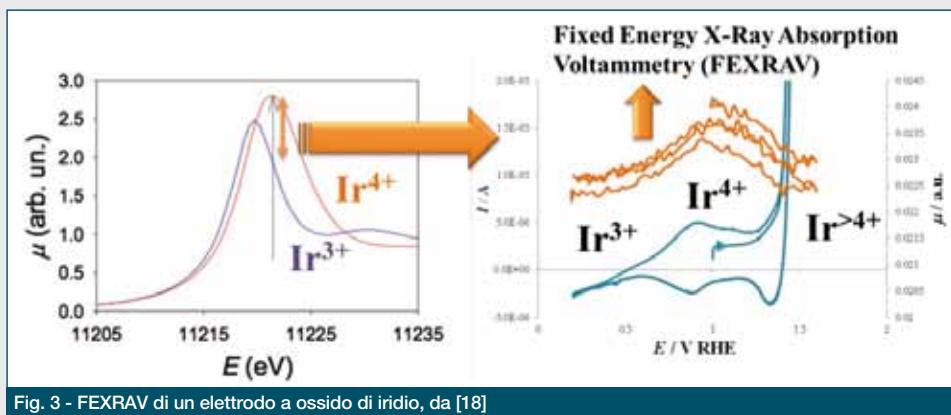


Fig. 3 - FEXRAV di un elettrodo a ossido di iridio, da [18]

tecniche termogravimetriche; tecniche spettroscopiche. Vengono anche largamente impiegate le tecniche di microscopia elettronica (TEM e SEM + EDS), per la caratterizzazione sia in termini di struttura, sia in termini di composizione, di bulk e di superficie, dei materiali eletrocatalitici anche in forma supportata.

La presenza di stati superficiali a differente grado di ossidazione e di interazioni specifiche con adsorbiti vengono messe in risalto attraverso le tecniche XPS. Lo studio strutturale viene condotto mediante diffrazione a raggi-X da polveri, che indica le fasi cristalline presenti, le eventuali fasi amorfe e le variazioni nei parametri di cella in funzione dei vari composti aggiunti e dei vari trattamenti. Per quanto detto sopra risulta chiaro come sia fondamentale, in questo tipo di ricerche, l'integrazione di diverse competenze e la collaborazione di diversi gruppi di ricerca. In quest'ottica è stato possibile anche elaborare progetti di ricerca che prevedono l'uso, per la caratterizzazione chimico-fisica del materiale eletrocatalitico (*in situ* ed *ex-situ*), di apparecchiature sperimentali avanzate presenti presso sorgenti di sincrotrone per eseguire indagini di assorbimento di raggi X (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS).

In un esperimento XAS è misurato il coefficiente di assorbimento a diverse energie intorno ad una soglia di assorbimento (K o L) di un elemento presente nel campione sotto indagine. Generalmente l'intervallo di energie si estende da qualche centinaio di eV prima della soglia a un migliaio di eV dopo la soglia.

La zona XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) in prossimità della soglia fornisce informazioni circa lo stato di carica dell'atomo assorbitore, cioè l'elemento chimico alla cui soglia viene effettuato l'esperimento, mentre la zona EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure che si estende per centinaia/migliaia di eV oltre la soglia) fornisce informazioni sul suo intorno chimico. Queste indagini hanno permesso di evidenziare, in una prima serie di esperimenti *ex-situ*, la presenza di una soluzione solida tra SnO_2 ed IrO_2 nel bulk delle nanoparticelle descritte in precedenza, anche in quelle in cui IrO_2 veniva concentrato di proposito in superficie. Questo equivale ad un droggaggio di SnO_2 da parte di ioni di Ir (presumibilmente Ir^{3+}) con un conseguente netto miglioramento della conducibilità dei materiali finali. Analogamente è stato definito il ruolo del Ta^{5+} quando aggiunto, in piccole quantità, a materiali a base di $\text{SnO}_2\text{-IrO}_2$:

anche in questo caso Ta^{5+} ha funzione di drogante che migliora ulteriormente la conducibilità elettronica dei materiali compositi finali [17]. Più recentemente è stato possibile dimostrare la fattibilità di una nuova tecnica di assorbimento di raggi X che permette la misura del coefficiente di assorbimento in funzione del potenziale applicato all'elettrodo. La tecnica, Fixed Energy X-Ray Absorption Voltammetry (FEXRAV) [18] permette di identificare le variazioni dello stato di ossidazione dell'elemento considerato (Fig. 3 - FEXRAV di un elettrodo ad ossido di iridio)

ed ha permesso di chiarire alcuni aspetti sul meccanismo della OER catalizzata da elettrodi ad IrO_2 .

Naturalmente fondamentali risultano le caratterizzazioni dei materiali compositi eletrocatalitici mediante tecniche eletrochimiche che prevedono l'impiego di tutte le tecniche classiche (ad esempio voltammetria AC e DC, step di potenziale o di corrente, curve di polarizzazione potenziostatiche e potenziodynamiche), e di quelle di più recente sviluppo (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS; *Doppler Effect Light Scattering Analysis*, DELSA; *Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*, EQCM; *Cavity MicroElectrode*, C-ME e *Scanning ElectroChemical Microscopy*, SECM). Non si possono discutere tutti gli aspetti inerenti alle informazioni che si ottengono dalle diverse tecniche sopra accennate, ma di seguito verranno presentate quelle più innovative.

La tecnica EQCM (*Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*) è stata impiegata per la prima volta nel 1985 da Bruckenstein e Shay [19]. Gli elettrodi per EQCM sono costituiti da un sottile cristallo di quarzo, opportunamente tagliato rispetto all'asse principale del cristallo, e da due elettrodi metallici aderenti alle facce. Il principio di funzionamento si basa sull'effetto piezoelettrico inverso, che consiste nella deformazione meccanica di un materiale piezoelettrico, come il quarzo, quando si applica attraverso esso un potenziale elettrico. Se il potenziale viene fatto variare sinusoidalmente nel tempo si ottiene l'oscillazione del wafer ad una frequenza caratteristica, detta di risonanza, che dipende dal mezzo a contatto con il sistema. Sfruttando questo fenomeno è possibile determinare la variazione di massa - dovuta al deposito di uno strato rigido e uniforme di materia sull'elettrodo - in base alla variazione di frequenza di oscillazione del cristallo [20].

EQCM è quindi una tecnica di indagine adatta a studiare i fenomeni di interfase che avvengono alla superficie eletrodica. Durante una misura EQCM una faccia del cristallo di quarzo viene impiegata come elettrodo di lavoro immerso nell'opportuna soluzione elettrolitica e viene polarizzata nel corso della misura di frequenza, in modo da acquisire contemporaneamente e correlare il segnale eletrochimico e la variazione di massa. EQCM è stata utilizzata per l'individuazione delle correlazioni tra variazione di massa del materiale eletrocatalitico e potenziale di lavoro, con specifico riferimen-

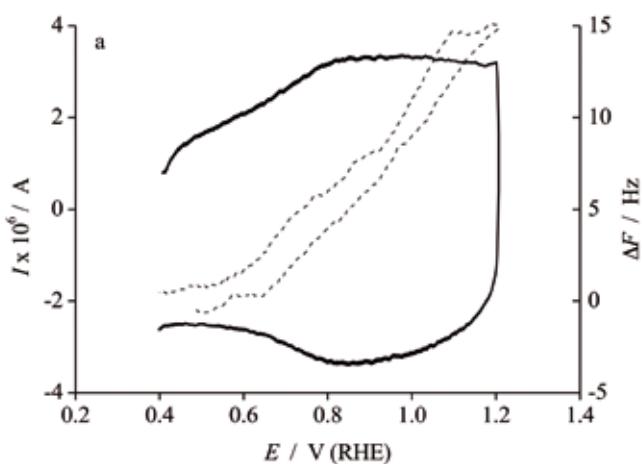


Fig. 4 - Misure EQCM su una polvere di $\text{IrO}_2+\text{SnO}_2$. Si evidenzia come nella zona pseudocapacitiva vi siano fenomeni di adsorbimento/desorbimento di ioni (variazione di frequenza e quindi di peso del piezoelettrico). Da [21]

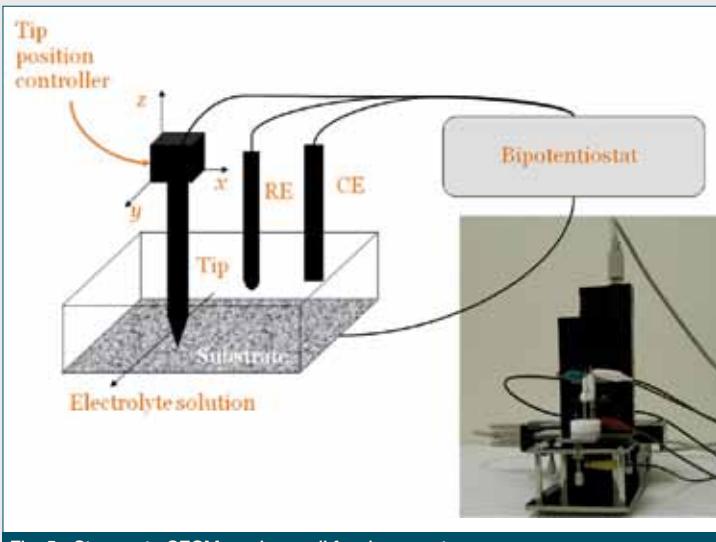
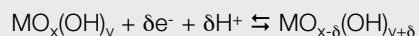


Fig. 5 - Strumento SECM e schema di funzionamento

to all'adsorbimento/desorbimento di specie dell'ossigeno a diverso stato di ossidazione, tutte riconducibili a stadi intermedi della OER, e dei diversi ioni presenti in soluzione. Infatti, nel caso di sistemi binari tipo $\text{SnO}_2\text{-IrO}_2$ è stato osservato che la OER è preceduta da fenomeni di modifica superficiale: misure ciclovoltammetriche eseguite nella zona di carica dell'ossido (0,4-1,4 V vs. RHE, Reversible Hydrogen Electrode) hanno evidenziato la presenza di un picco molto largo, corrispondente alla transizione $\text{Ir}(\text{III})/\text{Ir}(\text{IV})$. La transizione redox può essere descritta dalla seguente reazione pseudocapacitiva [6]:



ed è accompagnata dallo scambio protonico tra soluzione e ossido catalitico. Per comprendere il meccanismo di tale reazione e per migliorare le conoscenze relative ai fenomeni di scambio tra materiale elettrodico ed elettrolita l'impiego di EQCM si è rivelato fondamentale, Fig. 4 [21].

La microscopia elettrochimica a scansione (Scanning ElectroChemical Microscopy, SECM) è una tecnica elettrochimica recentemente sviluppata utilizzabile in numerosi campi della chimica. Essa è in grado di fornire informazioni non solo sulla topografia locale dei substrati esaminati, ma anche di studiare la reattività locale degli stessi su scala micrometrica in quanto si basa sull'uso di un elettrodo di dimensioni micrometriche (tip) che può essere mosso nelle tre dimensioni con elevata precisione. Per questo motivo le applicazioni di questa tecnica sono svariate.

La nascita del SECM si può far risalire al 1989, anno in cui A.J. Bard e collaboratori svilupparono le prime modalità di utilizzo della tecnica. Dal 2000, poi, la tecnica si è ulteriormente sviluppata con l'immissione in commercio della strumentazione [22, 23]. Lo sviluppo del SECM è stato reso però possibile dai lavori precedenti sull'uso degli ultramicroelettrodi in elettrochimica e dall'applicazione di elementi piezoelettrici per il posizionamento delle tip, come nella Scanning Tunneling Microscopy (STM).

Infatti le misure SECM vengono condotte registrando la corrente che scorre in una tip posizionata vicino a un substrato conduttivo, isolante o semiconduttore immerso in soluzione, Fig. 5. I substrati, perturbano la risposta elettrochimica della tip e questa perturbazione fornisce informazioni sulla natura e sulle proprietà del substrato. I microelettrodi possono essere di diverse forme ed i vantaggi derivanti dal loro uso sono legate alle basse correnti ($10^{-9}\text{-}10^{-11}\text{ A}$) registrate grazie principalmente alla ridottissima dimensione della superficie elettrodica. Di conseguenza, le cadute ohmiche sono bassissime e la corrente raggiunge lo stato stazionario in tempi dell'ordine dei millisecondi: la rapidità di risposta del microelettrodo a nuove condizioni nel suo intorno fanno del SECM una tecnica risolta nel tempo e nello spazio.

Ad esempio, è possibile (ed è regolarmente fatto all'inizio di ogni esperimento) posizionare il tip ad una distanza desiderata dal substrato: le curve di lavoro corrente-distanza ottenute quando la Tip è mossa in direzione perpendicolare al substrato sono dette curve di approccio. Queste possono essere usate per trovare la velocità di trasferimento di carica all'interfase. Le caratteristiche distanza-corrente sono fortemente dipendenti dalla natura del substrato (isolante o conduttore,

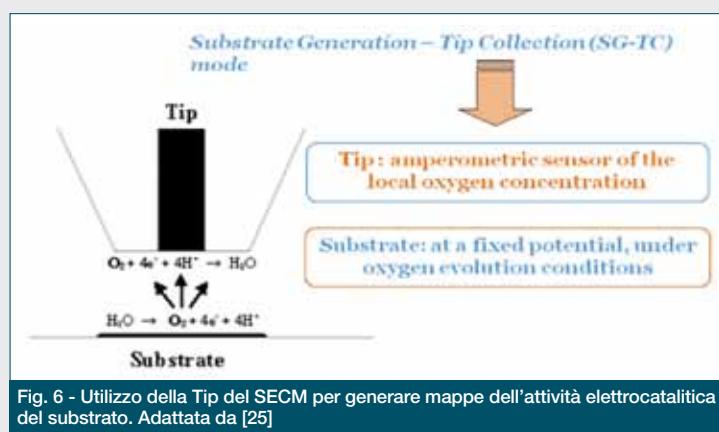


Fig. 6 - Utilizzo della Tip del SECM per generare mappe dell'attività elettrocatalitica del substrato. Adattata da [25]

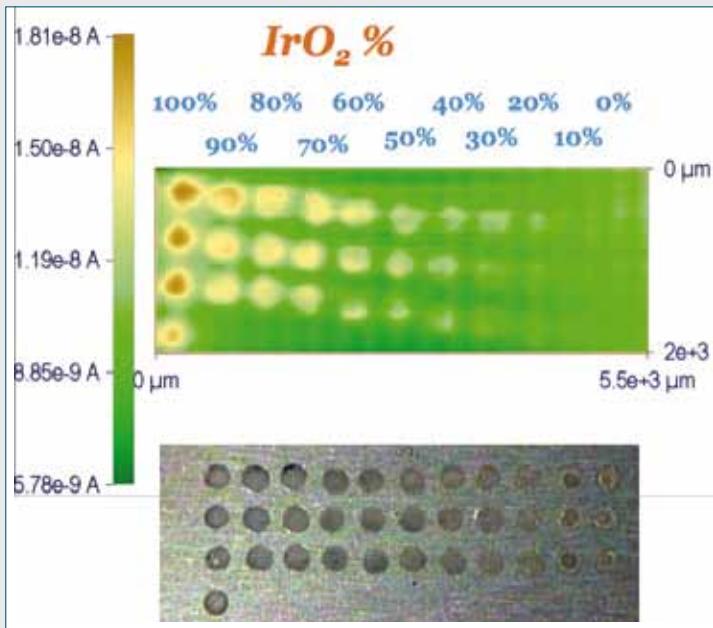


Fig. 7 - Screening di catalizzatori per la OER a base di IrO_2 ed SnO_2 : confronto tra immagine SECM (in marrone gli spot più attivi) e immagine al microscopio ottico. Adattata da [25]

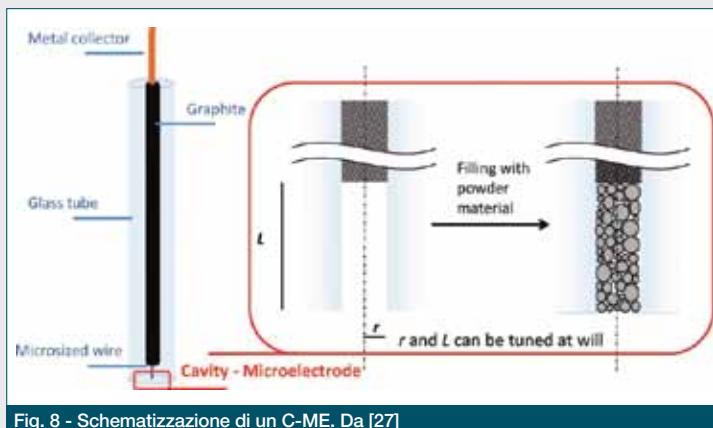


Fig. 8 - Schematizzazione di un C-ME. Da [27]

ma anche presentante attività catalitiche) Quindi tramite la tecnica SECM è possibile ottenere delle immagini che indicano le proprietà chimiche/chimico-fisiche in dipendenza delle coordinate x - y . Anche nel campo della caratterizzazione elettrochimica di materiali compositi per la preparazione di elettrodi per la OER la tecnica SECM viene usata per ottenere "immagini chimiche".

In questo caso il substrato è posto ad un potenziale sufficiente per ossidare l'acqua ad ossigeno ed il tip assume la funzione di un sensore amperometrico in quanto è posto nelle condizioni di ridurre l'ossigeno con una cinetica dipendente unicamente dal trasporto di materia, Fig. 6: in questo caso la corrente del tip è in ogni istante proporzionale alla concentrazione di ossigeno. Come detto in precedenza, la rispo-

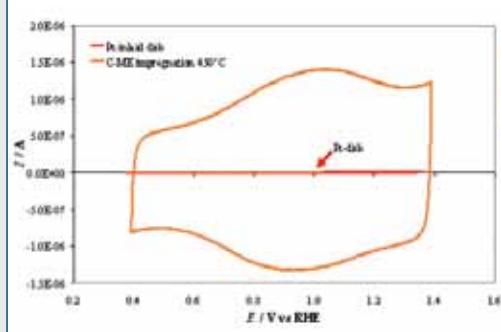
sta del tip è rapida e, se usato per scansionare la superficie in oggetto, fornisce la misura della concentrazione locale di O_2 prodotto in ogni punto del substrato.

Se il substrato è composto da campioni di elettrocatalizzatori di diversa natura (ad esempio aventi diverse composizioni), l'immagine finale permette immediatamente di stilare una lista dei materiali in ordine di attività nei confronti della OER, Fig. 7.

Un altro potente strumento per la caratterizzazione *in situ* di polveri di materiali compositi elettrocatalitici è il Cavity MicroElectrode, C-ME, un recesso di dimensioni micrometriche all'interno del quale è possibile alloggiare una minima quantità di polvere di elettrocatalizzatore. Si tratta di un sistema di facile utilizzo che permette un'indagine piuttosto rapida dei materiali di interesse; esso consiste in una cavità cilindrica con base metallica, costituita da un disco di platino o di altro metallo (ad esempio oro) e pareti laterali in vetro (Fig. 8) [24, 25].

Il materiale da analizzare viene inserito all'interno della cavità per semplice pressatura andando così a costituire un microelettrodo tridimensionale. La C-ME rientra nella categoria dei microelettrodi, e ne possiede quindi tutti i vantaggi tipici:

- 1) contributo del supporto trascurabile nella risposta elettrochimica;
- 2) basse cadute ohmiche e basso contributo delle correnti capacitive;
- 3) esteso range operativo di velocità di scansione. È possibile condurre voltammetrie da pochi millivolt per secondo fino a diverse centinaia di volt per secondo, permettendo così la valutazione di parametri cinetici di reazione e lo studio dei cicli di carica-scarica per applicazioni nel campo delle batterie;
- 4) possibile utilizzo in solventi non acquosi (per le ragioni del punto 2);
- 5) utilizzo di una ridotta quantità di materiale (tipicamente 8-10 ng), tanto da poter classificare questo metodo tra le metodologie di indagine non distruttive;
- 6) possibilità di studio del materiale di interesse tal quale, senza l'aggiunta di additivi;
- 7) possibile valutazione dei parametri geometrici del recesso (raggio, lunghezza, volume operativo) e, quindi, della quantità di materiale elettroattivo utilizzata. Questo, unito alla buona riproducibilità dei riempimenti garantita dal sistema, permette confronti tra i campioni non solo in termini qualitativi ma anche quantitativi.



CME: the contribution of the current collector is negligible

Fig. 9 - Confronto tra un ciclovoltammogramma di una C-ME riempita con un materiale composito elettrocatalitico ed il disco di Pt base del C-ME

La peculiarità più importante dei C-ME è la possibilità di alloggiare al suo interno elettrocatalizzatori in fase dispersa permettendone la loro rapida caratterizzazione. Le misure elettrochimiche effettuate sui riempimenti mostrano infatti soltanto le caratteristiche del materiale stesso, senza alcun contributo dovuto al C-ME utilizzato, Fig. 9 [15, 17, 26, 27]. Ciò che risulta estremamente interessante, confrontando tale metodo di indagine con altri più noti e utilizzati, è che il materiale elettrocatalitico può essere valutato tal quale, senza l'ausilio di supporti estranei o agenti leganti (nafion) per l'adesione del materiale all'elettrodo. La velocità di riempimento e svuotamento e la facilità di utilizzo permette poi una caratterizzazione elettrochimica di molte polveri elettrocatalitiche in un breve lasso di tempo. Inoltre è possibile utilizzare una cella di analisi di ridotte dimensioni e soprattutto una ridotta quantità di materiale, così da limitare al massimo la sua produzione sintetica. Infine, è stato dimostrato come la C-ME garantisca una buona riproducibilità dei riempimenti, e quindi delle misure elettrochimiche relative, soprattutto laddove si utilizzino polveri nanometriche di distribuzione dimensionale omogenea [27].

L'uso di C-ME si è rivelato fondamentale nello sviluppo di una (già menzionata) metodica di screening rapido di elettrocatalizzatori [15] che ha permesso, in tempi rapidi, di caratterizzare diversi materiali finemente suddivisi a $\text{IrO}_2\text{-SnO}_2$ (diversificati da diversi parametri sintetici) e di determinare la concentrazione superficiale di IrO_2 e la percentuale di Ir attiva (Fig. 10 - Screening rapido quantitativo elettroca-

talizzatori in fase dispersa). Il miglior materiale selezionato (preparato per impregnazione) è stato testato in una cella di elettrolisi a membrana ed ha mostrato prestazioni in linea con i migliori risultati riportati nella letteratura. In conclusione, la caratterizzazione chimico-fisica ed elettrochimica di innovativi materiali compositi per la OER rende necessaria una forte integrazione tra diverse competenze scientifiche e tecniche, data l'elevata complessità del sistema sotto indagine, e può essere efficacemente condotta solo facendo ricorso a tutte le più moderne tecniche di indagine scientifica che sono oggi disponibili.

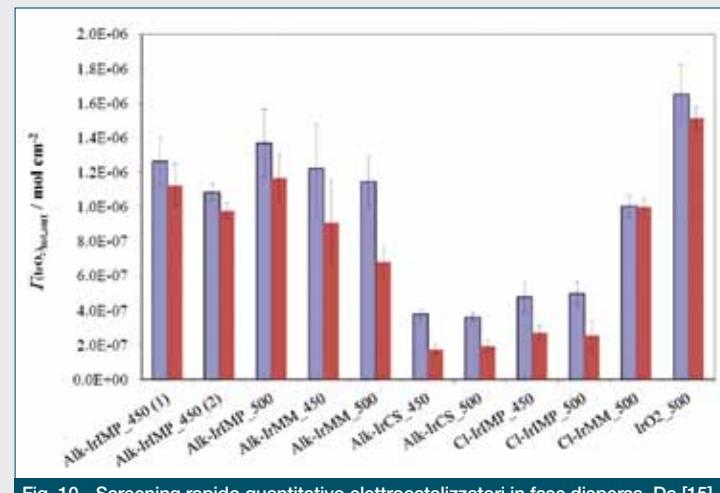


Fig. 10 - Screening rapido quantitativo elettrocatalizzatori in fase dispersa. Da [15]

Bibliografia

- [1] H. Wendt, G. Kreysa, *Electrochemical Engineering. Science and Technology in Chemical and Other Industries*, Springer, Berlin, 1999, Ch. 11, 318.
- [2] S. Trasatti (Ed.) *Electrodes of conductive metallic oxides*, Elsevier, Amsterdam, 1980-1981.
- [3] T. Nakagawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **191**, 15579.
- [4] R. Ramamoorthy *et al.*, *Sensors and Actuators B*, 2003, **88**, 281.
- [5] C. Nayral *et al.*, *Chemistry: an European Journal*, 2000, **22**, 4082.
- [6] S. Ardizzone *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **589**, 160.
- [7] P. Kluson *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 644.
- [8] T. Boiadjieva *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, **5**, 1689.
- [9] S. Ardizzone *et al.*, *Surf. Interface Anal.*, 2006, **38**, 452
- [10] S. Ardizzone *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, 4419.
- [11] M. Ionita *et al.*, *J. Nanopart. Res.*, 2006, **8**, 653.
- [12] S. Ardizzone *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, 2009, **39**, 2093.
- [13] A. Matsuda *et al.*, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 2000, **19**, 585.
- [14] Y. Djaoued *et al.*, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 2002, **24**, 247.
- [15] A. Minguzzi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 8896
- [16] C. Locatelli *et al.*, *J. App. Electrochem.*, 2013, **43**, 171.
- [17] A. Minguzzi *et al.*, *J. Phys Chem A*, 2012, **116**, 6497.
- [18] A. Minguzzi *et al.*, *Anal. Chem.*, 2013, **85**, 7009.
- [19] S. Bruckenstein, M. Shay, *Electrochim. Acta*, 1985, **30**, 1295.
- [20] G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, 1959, **155**, 206.
- [21] A. Vertova *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, 2008, **38**, 973.
- [22] A.J. Bard *et al.*, *Anal. Chem.*, 1989, **61**, 132.
- [23] J. Kwak, A.J. Bard, *Anal. Chem.*, 1989, **61**, 1221.
- [24] J.L. Fernandez, A.J. Bard, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 2967.
- [25] A. Minguzzi *et al.*, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 4055.
- [26] A. Vertova *et al.*, *J. Appl. Electrochem.*, 2008, **38**, 965.
- [27] C. Locatelli *et al.*, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 2819.

ABSTRACT

Electrocatalysis for Energy Conversion and Storage

In the present paper the most recent studies on electrocatalytic composite materials for the preparation of new electrodes for the oxygen evolution reaction will be presented and discussed. The synthetic routes to prepare the electrocatalytic powder and the innovative methods for the electrochemical and physico-chemical characterization will be also highlighted.



HIGHLIGHTS AMBIENTE

a cura di Luigi Campanella



- Il 31 maggio 2013 si è conclusa la seconda deadline di registrazione Reach.

Dal resoconto fornito dall'ECHA sono stati presentati 9.084 dossier registrati da 3.215 aziende e relativi a 2.923 sostanze chimiche prodotte o importate nell'Unione Europea.

Questa seconda scadenza ha riguardato le sostanze chimiche prodotte o importate in quantità compresa tra le 100 e le 1.000 tonnellate. Secondo il resoconto dell'ECHA 584 sostanze chimiche sono state registrate da PMI (micro, piccolo e medie imprese) e 2.339 sostanze chimiche da grandi imprese. Le registrazioni sono pervenute da 26 Stati Membri; la maggiore percentuale costituita dalla Germania (31%), Regno Unito (12%), Italia, Francia e Paesi Bassi (ciascuno 8%). La gran parte delle sostanze sono state registrate da gruppi di aziende che lavorano insieme in trasmissioni comuni (82%). Le trasmissioni comuni hanno un dichiarante capo e, in media, 2,9 membri. L'ultima scadenza di registrazione Reach per le sostanze fabbricate o importate nella UE pari o superiore a una tonnellata l'anno è il 31 maggio 2018.



- Le due facce dei microorganismi nei confronti dei beni culturali riguardano da un lato la possibilità che dalla loro presenza derivi un danno all'opera d'arte e dall'altro la capacità di alcuni di essi di esercitare un'azione di biorestauro e biopulitura rimuovendo depositi indesiderati che danneggiano le sostanze e l'aspetto dei materiali dei beni culturali. Tali depositi sono costituiti da colle animali o vegetali, caseina, gusci di noce. In effetti il biorestauro è nato con l'adozione di enzimi come agenti, ma la complessa natura di alcuni dei depositi suddetti richiede l'impiego di miscele di enzimi non sempre commercialmente disponibili ed inoltre può essere contrastato dalle diverse condizioni operative dei singoli enzimi. I microorganismi al contrario sono capaci di produrre miscele di enzimi idonei alle richieste rimozioni e fra loro compatibili. Molte applicazioni dimostrano l'efficacia di questo approccio, ad esempio batteri capaci di ridurre zolfo e nitrato sono stati impiegati per rimuovere macchie di ruggine nera da materiali lapidei e le famigerate croste nere hanno trovato adeguati trattamenti nel biorestauro, come anche i depositi di residui di gesso.



- Gli approcci ai test di potenziale pericolo per l'ambiente di un prodotto chimico sono sostanzialmente due, possono cioè basarsi o sulla scelta del test o su quella del tipo di organismo biologico assunto come riferimento. Tali scelte richiedono l'esistenza di alcuni ecomodelli rappresentativi. Ci occupiamo qui

di seguito del primo approccio. Rispetto a questo i test attualmente considerati come più rappresentativi sono:

- 1) identificazione e caratterizzazione delle sostanze,
- 2) proprietà chimico-fisiche,
- 3) degradazione nell'ambiente,
- 4) accumulo nell'ambiente,
- 5) proprietà ecotossiche,
- 6) proprietà tossiche verso l'uomo.

Per quanto riguarda il punto 1 si considerano prove necessarie quelle relative alla determinazione della formula strutturale, della massa molare, degli spettri (UV, Vis, IR), della purezza. Alcune proprietà chimico-fisiche, come forma delle particelle e permeabilità, rappresentano un ottimo strumento per distinguere le sostanze a seconda del loro potenziale pericolo di inquinamento, fornendo allo stesso tempo indicazioni circa il loro accumulo e gli effetti tossici. Per quanto riguarda il punto 3 sia la degradazione abiotica che la biodegradazione di prodotti chimici artificiali avvengono in natura ad un considerevole livello ed in qualche caso in modo completo.

Degradazioni abiotiche sono l'idrolisi e le reazioni chimiche di sostanze con specie reattive presenti nell'aria. Di particolare importanza è la fotodegradazione, in fase gassosa, su superfici solide, negli strati superiori dei corpi idrici, di sostanze non biodegradabili. La biodegradazione microbiale digerisce considerevoli quantità di prodotti chimici nell'acqua e nel suolo. L'accumulo può avvenire in natura attraverso meccanismi di adsorbimento su particelle inorganiche ed organiche (geoaccumulo) ed avviene in certi organismi ormai bene individuati, con coefficienti di arricchimento molto elevati, dell'ordine anche di 10^5 . Fra le proprietà ecotossiche devono essere considerati gli effetti delle sostanze chimiche su microorganismi, piante, animali; di conseguenza ad oggi una sequenza ragionevole di prove dovrebbe partire da quella di tossicità di un certo compito nei confronti di pesce, dafnia, alghe. Le prove di tossicità dovranno prevedere da un lato considerazioni di istopatologia e di mutagenicità, dall'altro misure di irritazione, di sensibilizzazione e di tossicocinetica, studi degli effetti cronici e sub-cronici, sulla capacità di procreare.

In molte di queste determinazioni appare fondamentale il ruolo del chimico analitico sia per quanto riguarda l'esecuzione corretta di pretrattamento dei campioni sia, soprattutto, per quanto riguarda la scelta delle varie tecniche di analisi, con particolare riferimento ad esigenze di precisione ed accuratezza. Soltanto da una stretta interazione del chimico-analitico con le diverse competenze presenti in un laboratorio di chimica ambientale può derivare un'équipe scientifica garante di una corretta valutazione delle sostanze chimiche dal punto di vista dell'impatto ambientale, che pertanto sappia superare da un lato atteggiamenti di irresponsabile faciloneria e dall'altro altrettanto gravi pregiudizi di comodo che impediscono qualsiasi discorso di seria politica ambientale.



- È Monza il capoluogo di provincia più virtuoso per il consumo di acqua potabile, con una media di 138 litri al giorno per abitante, contro i 75 degli altri capoluoghi italiani. Anche nel campo dei rifiuti i monzesi si mostrano particolarmente accorti, visto che a fronte di più di 440 chili di rifiuti urbani prodotti per abitante, il 60% viene smaltito con la raccolta differenziata, una buona prassi che negli altri capoluoghi si attesta solo al 33%. Sono i dati di un'elaborazione dell'Ufficio Studi della Camera di Commercio di Monza e Brianza su dati Istat. Nonostante i monzesi non sembrino ancora disposti a rinunciare alla comodità dell'auto a favore dei mezzi pubblici, quantomeno in città si cerca di contenere le emissioni nocive prediligendo auto ecocompatibili (euro 4, euro 5). A Monza il tasso di motorizzazione di questi veicoli è infatti più alto rispetto ad altre grandi città (328 auto ogni mille abitanti contro una media di 288).

Nel 2009 i rifiuti speciali gestiti in Lombardia ammontano a oltre 26 milioni di tonnellate tra operazioni di smaltimento e recupero, pari al 20% circa del totale italiano (più di 135 milioni di tonnellate). Se si considerano le attività economiche una per una, la produzione regionale di rifiuti speciali pericolosi riguarda per lo più la produzione di metalli e leghe e la lavorazione di prodotti metallici (425 mila tonnellate), l'industria chimica, (400 mila tonnellate) del legno e della carta stampata (35 mila tonnellate).



• Il rapporto nazionale sulla presenza dei pesticidi nelle acque ha la finalità di individuare eventuali effetti non previsti adeguatamente nella fase di autorizzazione di tali sostanze, fornendo su base regolare le informazioni sulla qualità della risorsa idrica e seguendone l'evoluzione. I pesticidi, come noto, sono le sostanze e i prodotti usati per combattere organismi nocivi. Da un punto di vista normativo si possono distinguere in prodotti fitosanitari (Reg. CE 1107/2009, Dir. 9/414/CEE), che sono le sostanze utilizzate per la protezione delle piante e per la conservazione dei prodotti vegetali e i biocidi (Reg. UE 528/2012, Dir. 98/8/CE), che trovano impiego in vari campi di attività (disinfettanti, preservanti, pesticidi per uso non agricolo, ecc.). Parlando di residui nelle acque, la distinzione non è sempre possibile, poiché uno stesso principio attivo può essere usato sia come biocida sia come prodotto fitosanitario e con il termine pesticidi si comprende l'insieme delle sostanze in questione.

L'ISPRA ha operato per fornire le basi conoscitive e i presupposti tecnici per la realizzazione del monitoraggio, giovandosi del contributo del gruppo di lavoro "Fitofarmaci" del sistema delle agenzie ambientali. Un impegno particolare è stato rivolto a individuare e valutare secondo una scala di priorità le nuove sostanze immesse sul mercato. Nel biennio a cui fa riferimento il rapporto è stata messa in atto una più efficace mo-

dalità di trasmissione delle informazioni, attraverso il sistema informativo nazionale per la tutela delle acque italiane (SINTAI) ed stata aggiornata la scheda dati, armonizzandola con le altre utilizzate nell'ambito della normativa acque. I dati del biennio confermano uno stato di contaminazione già rilevato negli anni precedenti, con una maggiore diffusione nelle aree della Pianura Padana-Veneta. Come già evidenziato nelle precedenti edizioni del rapporto, tale stato è legato sia alle caratteristiche idrologiche del territorio in questione sia al suo intenso utilizzo agricolo, ma conta il fatto non secondario che le indagini sono ancora più complete e rappresentative nelle regioni del nord. D'altra parte, l'aumentata copertura territoriale e la migliore efficacia complessiva del monitoraggio sta portando alla luce una contaminazione significativa anche nel centro-sud. Fra le criticità, come segnalato da anni, c'è la contaminazione dovuta agli erbicidi triazinici e ai loro principali metaboliti.



- Il settore energetico assorbe il 25% del consumo di acqua. A tale dato due sono i contributi. Il raffreddamento delle centrali termoelettriche potrebbe sfruttare il carattere peninsulare del nostro Paese ma sono pochissime le centrali

collocate lungo le coste. L'altro contributo, giustificativo di quel 25%, deriva dal valore non elevatissimo, ma significativo, della percentuale di energia idroelettrica nel nostro Paese che ammonta a circa il 13%.



- Gli Stati Membri dell'Unione Europea sono sulla buona strada per raggiungere i loro obiettivi del 2020 dell'energia rinnovabile, secondo le più recenti statistiche pubblicate da Eurostat.

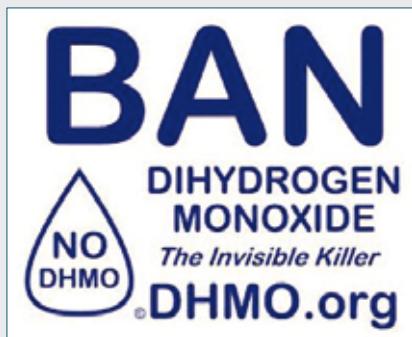
In tutto il vecchio continente, l'energia prodotta da fonti come l'eolico, il solare e le biomasse hanno contribuito al 13% del consumo totale di energia in Europa nel 2011, in crescita dello 0,9% rispetto all'anno precedente. I 27 membri dell'Unione Europea hanno definito un obiettivo del "triplo venti per il 2020", al fine di ottenere il 20% della loro energia dalle fonti rinnovabili, il miglioramento dell'efficienza del 20% e la riduzione delle emissioni di gas serra del 20%. Il mix europeo delle energie rinnovabili è composto dall'eolico onshore (12%) e offshore (12%), il solare fotovoltaico (2,3%), la concentrazione solare e acqua calda solare (2,4%), idroelettrico, onde e l'energia delle maree (12%), geotermico e biomasse (quasi il 60%) usate per generare elettricità o per produrre biocarburanti. Secondo i dati Eurostat, l'Estonia è tra i leader per soddisfare l'obiettivo europeo del 2020, la cui quota delle energie rinnovabili dal 2011 è aumentata di due punti percentuali e si attesta attualmente al 14,9% del consumo totale. Le percentuali più elevate di energie rinnovabili sono state registrate in Svezia, Lettonia, Finlandia e Austria.



HIGHLIGHTS LA CHIMICA ALLO SPECCHIO

di Claudio Della Volpe - claudio.dellavolpe@unitn.it

La chemofobia è metafora



mento intenso che serve all'autoconservazione, che dovrebbe aiutarci a sfuggire ed evitare rischi e pericoli. La fobia è invece una reazione che si presenta anche quando il rischio effettivo, il pericolo effettivo non si pone.

Dice Wikipedia alla voce fobia: *la psicoterapia cognitivo-comportamentale sostiene che il disturbo derivi da un cattivo apprendimento che può avvenire per condizionamento classico (Preparedness Theory di Seligman) o per apprendimento sociale (Bandura).*

Applichiamo questo concetto alla chimica e alla chemofobia. E ci rendiamo conto immediatamente che sicuramente c'è un meccanismo sociale di apprendimento, direi quasi una cultura chemofobica, che è una delle idee dominanti del pensiero moderno, e che si rivela nelle parole, nel linguaggio in quella particolare contrapposizione che conosciamo così bene.

Il linguaggio svolge a livello sociale quel ruolo di rivelazione dell'inconscio che la psicoterapia individuale delega all'associazione spontanea delle parole; per la collettività questo ruolo di rivelazione dell'inconscio collettivo lo gioca la *creazione* stessa delle parole. E noi conosciamo benissimo il ruolo delle parole e della parola in particolare che rappresenta la nostra disciplina, "chimica", l'unica parola disciplinare che sia intrinsecamente associata ad una qualità negativa, l'unica parola disciplinare che sia connessa ad una valutazione deteriore, la parola più frequentemente contrapposta a naturale (nel senso di non-artificiale). Quindi l'uso comune del termine chimico in funzione aggettivale rivela che la nostra società ha subito come organismo sociale e collettivo un *cattivo apprendimento*. Da cosa nasce questo cattivo apprendimento? Sicuramente molti colleghi della scuola direbbero: "è evidente, la chimica non la insegniamo nemmeno più noi chimici, viene delegata ad altri specialisti, è chiaro che il cattivo apprendimento nasce da questa."

Se "cattivo" fosse nel senso di "scarsa qualità" potrebbe essere una spiegazione; è talmente ridotto l'apprendimento scolastico della chimica che la sua "cattiveria", nel senso di non buona qualità, non è poi dissimile da altri casi; per esempio la geografia o che so l'educazione civica. Tuttavia voi conoscete un uso negativo, socialmente diffuso, del termine *geografico*?

Chemofobia è definita come una paura persistente, anomale e ingiustificata rispetto ai prodotti chimici. Come tutte le fobie si tratta di un atteggiamento che porta all'estremo un sentimento, quello della paura, che è un meccanismo istintivo di autodifesa; la paura è un senti-

ma qui si tratta di cosa diversa: la negatività è "assoluta" e viene casomai rinforzata (questo posso accettarlo) *in seguito* dalla scarsa conoscenza disciplinare, dall'ignoranza, che fa diventare la chimica un oggetto ignoto e quindi potenzialmente degno del sentimento della paura. Si ha paura prima di tutto di ciò che non si conosce. Se si può trovare in rete una pagina ironica, che con successo associa il rischio massimo alla molecola d'acqua, di cui siamo praticamente costituiti, solo usando l'artificio di chiamarla secondo le regole lupac, è chiaro che l'ignoranza può giocare un ruolo importante (www.dhmo.org).

Ma torniamo alla domanda originale: da dove nasce l'apprendimento sociale che dà a chimico una connotazione negativa? Senza di esso l'ignoranza non potrebbe costruire nell'inconscio collettivo e poi nel linguaggio la cultura chemofobica.

E qui troviamo una certa resistenza nel *nostro inconscio di specialisti*. La prima risposta è l'orgoglio: tutte sciocchezze, senza la chimica, intesa come attività di sintesi, la maggior parte dei materiali che usiamo scomparirebbe, e poi tutto è chimica, ci vien da dire.

La seconda risposta è la denuncia: ci sono due chimiche e due chimici, buoni e cattivi, la chimica come qualunque attività si può usare per il bene e per il male; denunciamo ed isoliamo chi usa male la chimica; è vero, ma rimane che non è la fisica, non è la matematica, ma la chimica ad avere questo ruolo negativo; la chemofobia è un fatto culturale, la fisicofobia no, nonostante le bombe atomiche, perché? Torniamo al significato della parola: chimico viene usato per indicare ciò che più correttamente dovrebbe essere indicato come sintetico; ciò che è sintetico, ossia fatto da noi è inferiore, peggiore rispetto al naturale; e quindi chimico, che sostituisce sintetico, artificiale è inferiore peggiore, deteriore.

Questo ci rivela due cose:

- la società nel suo complesso conosce benissimo il ruolo della chimica, come arte di manipolare la materia, lo conosce così bene da sostituire ad artificiale, a sintetico l'aggettivo chimico. È chimico ciò che facciamo da noi stessi; capite? La società sa, almeno inconsciamente, che la chimica è scienza centrale! Non poteva essere altrimenti: era un chimico in erba perfino il nostro antenato *homo erectus*, che inventò il fuoco prima di noi!
- quando usiamo in modo deteriore l'aggettivo chimico, stiamo attribuendo tale negatività non tanto alla chimica, ma alla *nostra medesima attività* di uomini!

Stiamo valutando negativamente la nostra azione sulla Natura, perché ormai sappiamo e lo sappiamo già da parecchi decenni, che il nostro effetto sui sistemi naturali li sta stravolgendo.

Quando usiamo in quel modo l'aggettivo chimico stiamo dando un giudizio deteriore su noi stessi, su *homo faber*: la chemofobia è una metafora.

Voi che ne dite?



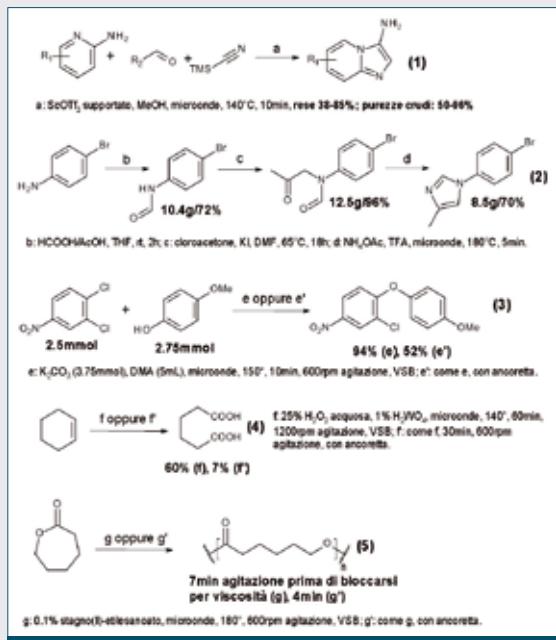
HIGHLIGHTS TECNOLOGIE INNOVATIVE

di Pierfausto Seneci - Dipartimento di Chimica Organica - Università di Milano, pierfausto.seneci@unimi.it

Vorrei esaminare con voi dei lavori che, pur avendo poco a che fare con meccanismi di reazione, molto "contano" per aumentare la produttività tangibile (strumentazione, metodiche) od intangibile (database, generazione dati/risultati) di un gruppo di ricerca. Iniziamo oggi dal tangibile; a più avanti per l'intangibile. Partiamo da un laboratorio di *medicinal chemistry*, che funziona come unità senza personale (!!), controllata a distanza: ciò è riportato da Eli Lilly, una multinazionale farmaceutica di successo (A.G. Godfrey *et al.*, *Drug Discov. Today*, 2013, **18**, 795). Si parla di un laboratorio comprendente tre banconi, protetti da aspiratori mobili, e destinati a 40 reattori, riscaldamento e raffreddamento fino a 8 °C, ambiente inerte, braccio robotico per aggiunta/prelievo soluzioni - BANCONA A; a reazioni particolari/fino a -60 °C, reattori a microonde - BANCONA B; a reazioni di idrogenazione,

stazioni di work-up, cromatografia, evaporazione - BANCONA C. A questi è affiancato un BANCONA D di apparecchiature analitiche per monitoraggio di reazione e caratterizzazione prodotti. Il laboratorio è controllato da un software elaborato ed è capace di 120 reazioni al giorno in reattori di vetro, su scala fra i 100 mg ed il grammo di prodotto purificato. Fra le 16.500 reazioni eseguite da fine 2008 al 2011 compaiono classiche ammidazioni, alchilazioni ed amminazioni riduttive, ma anche chimica organometallica, reazioni multi-componenti/MCR, e via dicendo. Vi segnalo due esempi (eqs. **1-2**, Schema 1), lasciando altri dettagli al vostro esame diretto.

Tutti ormai conosciamo, e probabilmente abbiamo usato, reattori moderni a microonde. Molte reazioni altrimenti impossibili, o troppo lunghe, sono ora accessibili; non avevo però mai considerato come le normali ancorette magnetiche, ottimizzate per palloni di reazione, non siano ideali per reattori cilindrici. Un nuovo tipo di agitatore a lame verticali (VSB), composto da una barra di vetro che sostiene un "foglietto" di materiale polimerico piegato in due - l'agitatore verticale - riunito al fondo da una barra magnetica, è introdotto da un gruppo di ricercatori austriaci (D. Obermayer *et al.*, *Org. Biomol. Chem.*, 2013, **11**, 4949). Nel lavoro si dimostra la sua grande efficienza, rispetto a classiche ancorette, in reazioni solido/liquido, liquido/liquido, o anche in ambiente omogeneo ma molto viscoso. Controllate ad esempio le rese/conversioni di una sostituzione nucleofila aromatiche/reazione eterogenea, di un'ossidazione/sistema liquido-liquido e di una polimerizzazione con apertura di anello/ambiente ad alta viscosità (rispettivamente eqs. **3-5**, Schema 1) in presenza dei due tipi di agitatori. Nel primo caso, la conversione diminuisce molto con normali ancorette, mentre il mix solido-liquido è sempre efficiente con VSB; nel secondo caso, nelle condizioni di reazione, un'ancoretta normale non può miscelare il ciclosesene e l'acqua ossigenata

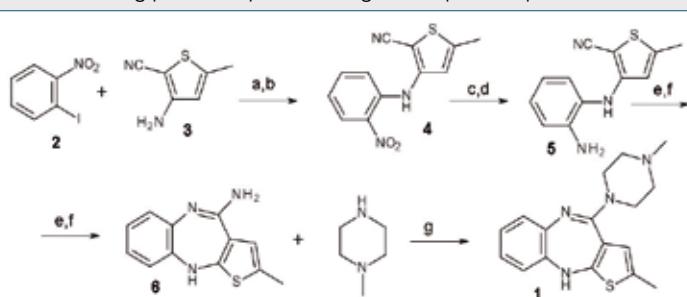


Schema 1 - Reazioni in laboratorio automatizzato (**1, 2**) od utilizzando *vertical blade stirring* (VSB, **3-5**)

(conversione minima), mentre VSB dà risultati buoni; nel terzo caso, pur non potendo misurare l'efficienza di reazione, il sistema VSB riesce ad agitare la miscela in via di polimerizzazione per un tempo quasi doppio di una normale ancoretta.

Restando sugli agitatori magnetici, aggiungerò il prefisso nano (W.H. Chong *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 8570). Gli autori rivendicano per sé la sintesi delle più piccole ancorette note, con lunghezza fra 4 e 17 mm e larghezza fra 75 μm ed 1,4 μm . Seppur non siano osservabili ad occhio nudo, in un video si vede la vibrazione simile di nanogocce che le contengono. L'introduzione di sostanze fluorescenti in nanogocce mostra l'omogeneizzazione della fluorescenza in presenza di nanoagitazione; pur se non sono forniti esempi di vere e proprie nanoreazioni, le nanobarrette sembrano promettenti.

Per finire, un po' di chimica in reattori a flusso continuo. Essa può venire accoppiata ad un sistema di riscaldamento induttivo ad alta frequenza per la sintesi del farmaco anti-schizofrenia ZyprexaTM (olanzapina, **1**, Schema 2) in rese elevate, e riducendo i tempi di reazione necessari (J. Hartwig *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 9813). Aggiungendo nanoparticelle ferromagnetiche - nanosfera d'acciaio/step a, particelle di silice ricoperte da materiale ferromagnetico/step g - o addirittura eseguendo reazioni in reattori d'acciaio posti all'interno di induttori di alta frequenza/step e si ottiene un rapidissimo riscaldamento (pochi secondi, visto che 3-400 °C sono raggiunti in un minuto), minimizzando anche le pur limitate reazioni secondarie. Si ottengono in 30 ore 313 mg di intermedio **6** (88% resa da **2** e **3**) in una singola corsa, purificando grezzi e trasferendo soluzioni in reattori in linea; la reazione finale g produce quasi 300 mg di composto **1** puro.



Schema 2 - Sintesi con riscaldamento induttivo/microonde di ZyprexaTM/olanzapine **1**

AI SOCI DELLA SOCIETÀ CHIMICA ITALIANA AI MEMBRI DEL CONSIGLIO CENTRALE AL COLLEGIO DEI REVISORI DEI CONTI

Cari Colleghi,
per improrogabili impegni di lavoro sopraggiunti mi trovo costretto a posticipare l'Assemblea Generale dei Soci che era in programma per il 30 Settembre prossimo. L'Assemblea Generale dei Soci della Società Chimica Italiana è dunque **riconvocata** per il giorno venerdì 11 Ottobre 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
11. Varie ed eventuali

Il Presidente

Prof. Vincenzo Barone

CALENDARIO DELLE MANIFESTAZIONI DELLA SCI

3° MS-Food Day

9-11 ottobre 2013, Trento

www.soc.chim.it/divisioni/spettrometria_di_massa
<http://www.eventi.fmach.it/MS-Food-Day>

New Technology and Alternative Feedstocks in Refining and Petrochemistry

9-11 ottobre 2013, Dresden (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/divisioni/didattica/congresso2013

13° Sigma Aldrich Young Chemists Symposium

13° S.A.Y.C.S.

28-30 ottobre 2013, Riccione (Hotel Atlantic)

Domenico Spinelli

Università di Bologna

Tel. 051-2099478

domenico.spinelli@unibo.it

www.soc.chim.it/it/congressi/saycs2013

PATROCINI SCI

Natta's Seeds Grow: From the Crystallography and Modeling of Stereoregular Polymers to the Challenges of Complex Systems

21-22 novembre 2013, Politecnico di Milano

Stefano Valdo Meille

valdo.meille@polimi.it

4th International Conference Diagnosis Conservation and Valorization of the Cultural Heritage

12-13 dicembre 2013, Napoli

www.diagnosisculturalheritage.com

38° International Symposium on Capillary Chromatography and 11° GCxGC Symposium

18-23 maggio 2014, Riva del Garda (TN)

www.chromaleont.it/isc

Olimpiadi della Chimica 2013

Si sono da poco concluse a Mosca le 45^{me} Olimpiadi della Chimica. Le gare, quest'anno, si sono svolte dal 15 al 24 luglio. Vi hanno partecipato circa 80 delegazioni di tutto il mondo, ciascuna composta da quattro studenti delle scuole medie superiori, selezionati nelle varie nazioni, e da due mentor.

Gli atleti della chimica si sono confrontati su vari temi e prove pratiche di chimica. Il Ministro dell'Istruzione della Russia ha seguito tutte le vicende, intervenendo alla cerimonia ufficiale e a quella di chiusura.

I giovani studenti hanno effettuato una prova pratica e un prova teorica entrambe di 5 ore. Come da regolamento, i mentor hanno dovuto controllare la congruità degli argomenti proposti, la corretta proposizione delle domande, che hanno dovuto tradurre nelle varie lingue.

Gli studenti hanno quindi ricevuto il testo delle prove nella loro lingua madre. Terminate le prove, studenti e mentor, che erano stati ospitati in due alberghi diversi e lontani, si sono potuti incontrare per scambiarsi impressioni e aspettative sui risultati.

In tutto il periodo precedente non avevano potuto comunicare tra loro né con le loro famiglie in patria. Gli studenti erano stati infatti privati di ogni telefonino o strumento di comunicazione, per non poter ricevere informazioni sul testo delle prove.

Gli studenti italiani erano accompagnati dal sottoscritto, Head Mentor e da Luciano Barluzzi come Mentor, uno studente del primo anno di chimica, già vincitore di una medaglia di bronzo in Giappone nel 2010 e di una d'argento nell'edizione del 2011 ad Ankara.

Entrambi hanno curato le traduzioni e hanno controllato le correzioni degli elaborati e la corretta valutazione degli stessi. Arrampicandosi a volte sugli specchi sono anche riusciti a recuperare alcuni punti (in tutto almeno 10) non assegnati inizialmente anche a causa della cattiva scrittura dei giovani atleti che avrebbero dovuto già imparare a scuola l'importanza di scrivere in modo chiaro, sia per rispetto di chi legge sia per non incorrere in errate interpretazioni e valutazioni dei propri scritti. I nostri eroi, e dico ciò senza ironia, ne è prova la difficoltà delle prove, hanno portato a casa tre medaglie di bronzo ben meritate. La Cina è tornata a vincere le olimpiadi e a fare scorta di medaglia d'oro. I vincitori delle medaglie sono: Mattia Calvello dell'ITIS Fermi di Modena, Valerio Lomanto dell'ITIS Sobrero di Casale Monferrato e Lorenzo Terenzi del Liceo Scientifico Marconi di Foligno. Per poco anche il quarto partecipante, Michele Stasi non ha vinto un bronzo. Quest'ultimo ha partecipato alle Olimpiadi perché ripescato dopo il primo allenamento, allorchè il suo collega Giuseppe Ribetti non ha inteso partecipare al secondo allenamento e alle Olimpiadi stesse.

Anche quest'anno segnaliamo quindi la vittoria di un nostro liceale, evento che ci fa molto piacere e ci fa avere fiducia nel futuro dei nostri licei, dove purtroppo pare che sia stata eliminata la Chimica Fisica.

Un punto importante da sottolineare è che mentre quest'anno i partecipanti italiani erano tutti e quattro nuovi, per l'anno prossimo, il team italiano avrà ben due "veterani", Valerio Lomanto di IV e Lorenzo Terenzi di III. A tutti i nostri ragazzi vanno le congratulazioni dei Mentor, degli allenatori e di tutta la Società Chimica Italiana, che dall'anno prossimo vedrà nuovi responsabili affiancati dal sottoscritto che, questa volta, conta di fare da Observer per presentare i nuovi colleghi che si faranno carico, ce lo auguriamo, di prendere il testimone e di portare i giovani atleti a nuovi luminosi traguardi.

Ora un po' di riposo, per riprendere i contatti con le Scuole già a settembre.

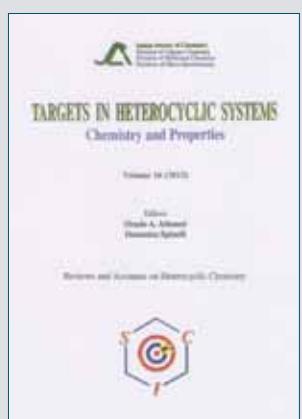
Buone vacanze a tutti!

Mario Anastasia

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 16

È uscito il 16° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems. Chemistry and Properties", a cura di Orazio A. Attanasi e Domenico Spinelli. Sono altresì disponibili i volumi 1-15 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



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/sezioni/basilicata/home

Calabria: www.soc.chim.it/sezioni/calabria/home

Campania: www.scicampania.unina.it/index.htm

Emilia Romagna: www.soc.chim.it/sezioni/emiliaromagna/home

Friuli Venezia Giulia: www.dsch.units.it/scifvg/Lazio: www.soc.chim.it/sezioni/lazio/homeLiguria: www.chimica.unige.it/sci/Lombardia: http://users.unimi.it/sci_lombardiaMarche: www.soc.chim.it/sezioni/marche/homePiemonte Valle d'Aosta: www.sci.unito.it/Puglia: www.scipuglia.uniba.it/Sardegna: www.soc.chim.it/sezioni/sardegna/homeSicilia: www.soc.chim.it/sezioni/sicilia/homeToscana: www.soc.chim.it/sezioni/toscana/homeUmbria: www.chm.unipg.it/chimgen/sci_umbria.htmVeneto: www.chimica.unipd.it/gdc/sciveneto.html

Divisioni

Chimica Ambientale e dei Beni Culturali: www.socchimdabc.it/Chimica Analitica: www.soc.chim.it/sezioni/analitica/homeChimica Farmaceutica: www.soc.chim.it/sezioni/farmaceutica/homeChimica Fisica: www.soc.chim.it/sezioni/fisica/homeChimica Industriale: www.chimind.it/Chimica Inorganica: <http://www.dci.mfn.unipmn.it/>Chimica Organica: www.soc.chim.it/sezioni/organica/homeChimica dei Sistemi Biologici: www.soc.chim.it/sezioni/sisbio/homeDidattica Chimica: www.soc.chim.it/sezioni/didattica/homeElettrochimica: www.soc.chim.it/sezioni/elettrochimica/homeSpettrometria di Massa: www.soc.chim.it/sezioni/sdmassa/homeChimica Teorica e Computazionale: www.soc.chim.it/sezioni/teocomp/home

Gruppi interdivisionali

Catalisi: <http://www.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://www2.unime.it/gif/GIF/Home.html>Radiochimica: <http://www.roma.roma.infn.it/>Sicurezza in Ambiente Chimico: www.gisac.itScienza delle Separazioni: www.scisep.itGreen Chemistry - Chimica Sostenibile: <http://www-2.unipv.it/photochem/greenchemistry>

ABBIAMO PARLATO DI

Nomi delle società citate nelle pagine di questa edizione (evidenziati gli inserzionisti)

AB Energy	7	Gruppo Aturia	45
Via Caduti del Lavoro, 13 - 25034 Orzinuovi (BS)		gruppoaturia.com	
Tel. +39 030 9400100			
www.gruppoab.it			
ABB	2, 10	Idra	54
Via Luciano Lama, 33 - 20099 Sesto S. Giovanni (MI)		www.idravalves.it	
Tel. +39 02 2414.1			
www.abb.it			
Alisco Italia	67	Italvacuum	72
Via Agostino Bertani, 6 - 20154 Milano		www.italvacuum.com	
Tel. +39 02 89400523			
www.alisco.it			
Anton Paar	8	Keller Italia	70, 71
www.anton-paar.com		Via Gonzaga, 7 - 20123 Milano	
		Tel. +39 800781717	
		www.keller-druck.com	
Asco Numatics	57	KNF	49
www.asconumatics-sirai.com		www.knf.it	
Assicc	10	KSB Italia	30, 33
www.assicconline.it		Via M. D'Azelegio, 32 - 20863 Concorezzo (MB)	
		Tel. +39 039 6048.000	
		www.ksb.it	
Assobiotec	23	Lanxess	10
www.assobiotec.it		www.lanxess.com	
Assobioplastiche	12	Magnetrol	75
www.assobioplastiche.org		www.magnetrol.com	
Assopompe	36	MBS	41
www.anima.it/ass/assopompe		Strada Martinella 96/b - 43124 Parma	
		Tel. +39 0521 3971	
		www.mbs-europe.com	
Auma Italia	50, 51	MCT - E.I.O.M.	59
Via delle Arnasche, 6 - 20023 Cerro Maggiore (MI)		Viale Premuda, 2 - 20129 Milano	
Tel. +39 0331 51351		Tel. +39 02 55181842	
www.auma.it		www.eiomfiere.it	
AVR	37	Mercuri Angelo Frindes	9
www.anima.it/ass/avr		Via Praga, 14 - 24040 Zingonia (BG)	
		Tel. +39 035 882141	
		www.mercurifrindes.it	
Baumer	74	Netzsch	42
www.baumer.com		www.netzsch.com	
Bruno Wohlfarth	I di Cop., 18	OMAC Pompe	11, 26
Via Cavour, 31 - 26858 Sordio (Lodi)		Via G. Falcone 8 - 42048 Rubiera (RE)	
Tel. +39 02 9810153		Tel. +39 0522 629371-629923	
www.wohlfarth.it		www.omacpompe.it	
Comsol	14, 17	OMAL	58
Via Vittorio Emanuele II, 22 - 25122 Brescia		www.omal.it	
Tel: +39-030 3793800			
www.comsol.it			
CRU Group	47, 77	Parcol	6, 8, 56
www.crugroup.com		www.parcol.it	
Csf Inox	III di Cop., 40	Pepperl+Fuchs	73
Strada per Bibbiano, 7		www.pepperl-fuchs.it	
42027 Montecchio Emilia (RE)			
Tel. +39 0522 869911			
www.csf.it			
Debem	48	Pollutec-Saloni Internazionali Francesi	66
www.debem.it		www.salonifrancesi.it	
Donadon SDD	74	Pompetravaini	34, 38
www.donadonbdd.com		Via Turbigo, 44 - 20022 Castano Primo (MI)	
		Tel. +39 0331 889000	
		www.pompetravaini.it	
Dräger Safety Italia	13	ProMinent	42
Via Galvani, 7 - 20094 Corsico (MI)		www.prominent.it	
Tel. +39 02 458721			
www.draeger.it			
Ecomondo (Rimini Fiera)	19	Radici Group	8
Via Emilia 155 - 47900 Rimini		www.radicigroup.com	
Tel. +39 0541/744.492			
www.ecomondo.com			
Emerson Process Management	68, 69	Robuschi	46
Via Montello, 71/73 - 20831 Seregno (MB)		www.robuschi.it	
Tel. +39 0362 2285.1			
www.emersonprocess.it			
Endress+Hauser	75	Rovatti Pompe	IV di Cop., 43
www.it.endress.com		Via Trento 22/24 - 42042 Fabbrico (RE)	
		Tel. +39 0522 665000	
		www.rovatti.it	
Eni (Versalis)	9	Samson	52, 53
www.eni.com		Via Figino, 109 - 20016 Pero (MI)	
		Tel. +39 02 33911159	
		www.samson.it	
Euchems	6	Savino Barbera	46
www.euchems.eu		www.savinoberbara.com	
Federchimica	24	Saipem	12
www.federchimica.it		www.saipem.com	
Festo	54, 55	Technip	10
Via Enrico Fermi, 36/38 - 20090 Assago (MI)		www.technip.com	
Tel. +39 02 457881			
www.festo.com			
Fluiten Italia	64	Texpack	60, 61
www.fluiten.it		Via Galilei, 24 - 25030 Adro (BS)	
		Tel. +39 030 7480168	
		www.texpack.it	
Fluortecno	62, 63	TWK	II di Cop., 1, 20
Via delle Imprese, 34/36 - 24050 Brembate (BG)		Via Carlo Cattaneo, 17	
Tel. +39 035 4874077		22078 Turate (CO)	
www.guastallo.com		Tel. +39 02 96754093	
		www.twkboiler.it	
FPS - Food and Pharma Systems	22	Valcom	57
Via dei Cortili, 19 - 22100 Como		www.valcom.it	
Tel. +39 031 543 429			
www.foodpharmasystems.com			
Ginox	65	Watson-Marlow Pumps	44, 45
Via Carmagnola, 48 - 12030 Caramagna (CN)		Via Padana Superiore 74/D	
Tel. +39 0172 89168		25080 Mazzano (BS)	
www.ginox.com		Tel. +39 030 6871184	
		www.watson-marlow.it	
Xylem Water Solutions Italia	6	Xylem Water Solutions Italia	
		www.xylemwatersolutions.com	

Direttore responsabile
FERRUCCIO TRIFIRO
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
Settembre 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)

Reg. Tribunale Milano - n. 164 del 28/07/1948

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 Rolandi, 15 per esercitare i diritti previsti dalla legge n. 675/967

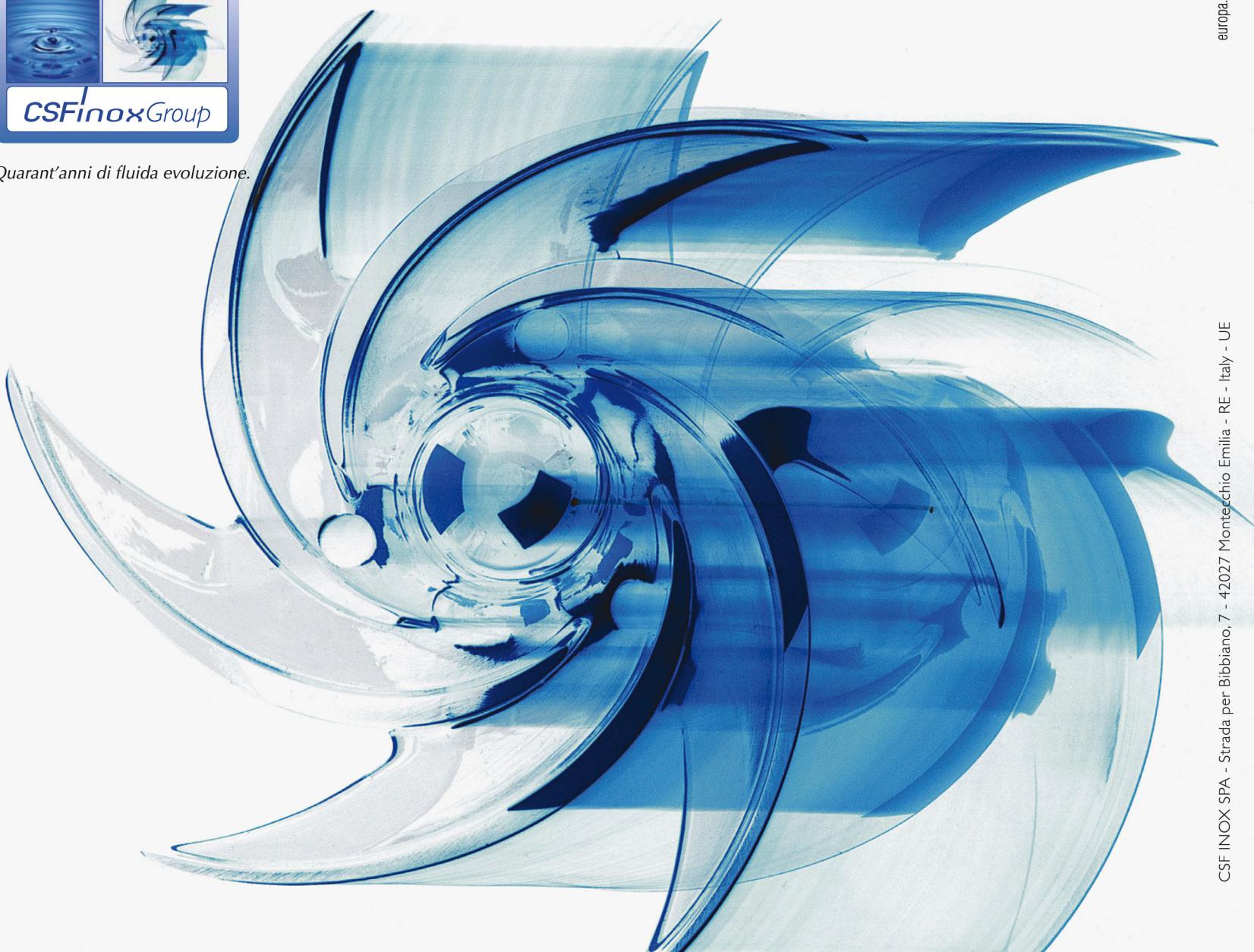
CSF Inox

Forza della natura.

*Alta tecnologia per l'industria, basso impatto sull'ambiente:
le pompe CSF risolvono i problemi dell'azienda senza crearne alla natura.*



Quarant'anni di fluida evoluzione.



europa.it

CSF INOX SPA - Strada per Bibbiano, 7 - 42027 Montecchio Emilia - RE - Italy - UE

Take a look inside, you might be surprised!



È noto a tutti che le pompe normalizzate sono i prodotti più comuni sul mercato. Ma non tutte le pompe normalizzate sono uguali e le prime impressioni possono ingannare. Perciò vi invitiamo a non fidarvi delle apparenze e a guardare sotto la pelle. Tutte le pompe normalizzate Rovatti sono equipaggiate di giranti in microfusione di acciaio inox o di acciaio al carbonio. Questa esecuzione si caratterizza per le superfici lisce e compatte in grado di incrementare notevolmente sia l'efficienza idraulica che l'affidabilità di ogni pompa che le adotti costruttivamente. Aggiungete a ciò la robusta costruzione assicurata dai cuscinetti sovradiimensionati e la semplice manutenzione garantita dagli anelli d'usura facilmente sostituibili e dall'esclusivo Twinner System® e vi troverete di fronte ad una serie di prodotti ai vertici del mercato. E probabilmente già oltre.



Pompe normalizzate
EN733



Serie SNE

Pompe ad asse nudo
normalizzate EN733



Serie SNF

Elettropompe monoblocco
normalizzate EN733



Serie MNE

Pompe flangiate SAE
normalizzate EN733



Serie FNF

rovatti pompe

www.rovatti.it