

LE TECNOLOGIE PRIORITARIE PER IL SETTORE CHIMICO

Ferruccio Trifirò

Sono riportate alcune informazioni riguardo le tecnologie innovative per la chimica da sviluppare nel nostro Paese nel prossimo futuro allo scopo di realizzare un'industria chimica sostenibile. Queste tecnologie prioritarie sono: la scienza e la tecnologia delle formulazioni, i microreattori, la nanotecnologia, l'utilizzo di materie prime da biomasse, nuovi materiali a base di grafene 3D, l'utilizzo di membrane per la tutela ambientale e il riciclo delle plastiche per realizzare un'economia circolare.

È appena uscito il libro pubblicato da AIRI (Associazione Italiana Per La Ricerca industriale) dal titolo "Le Innovazioni Del Prossimo Futuro. Tecnologie Prioritarie Per L'Industria", IX edizione, 2016. Nel volume sono stati trattati i seguenti settori industriali: informatica e telecomunicazioni, microelettronica e semiconduttori, energia, chimica, farmaceutica e biotecnologie, trasporti, aeronautica, spazio, beni strumentali per l'industria e i servizi e l'ambiente. La chimica è coinvolta in maniera preponderante in tutti i settori elencati, ma in questa nota si analizzerà solo il capitolo sul settore chimico che ha avuto come coordinatori Cosimo Franco, presidente di "Responsible care" e amministratore delegato di Endura SpA, e lo scrivente, Ferruccio Trifirò.



Alcuni numeri che caratterizzano l'industria chimica europea ed italiana [1]

La chimica europea, con un fatturato nel 2014 di 527 miliardi di euro, rappresenta il 17% della produzione mondiale ed occupa la quarta posizione nel mondo dopo Cina, Nord Asia e Nord America. In questi ultimi anni l'Europa ha perso quota di mercato soprattutto nella chimica di base e petrolchimica a seguito dei più alti costi energetici, soprattutto rispetto al Nord America che è stato favorito dall'uso dello shale gas come materia prima e di legislazioni ambientali e per la salute umana più stringenti e più ambiziose rispetto ad altre aree geografiche emergenti. Tuttavia l'Europa rimane l'area del mondo che ha la maggiore esportazione ed ha una leadership in ricerca e sviluppo; inoltre, il fatto che si è fatta strada la strategia della sostenibilità, dove si sta cercando di coniugare il rispetto della salute umana, dell'ambiente ed anche aspetti economici con l'individuazione delle tecnologie KET (simili a quelle prioritarie evidenziate nel libro) da sviluppare in Europa, fa ben sperare per il futuro.

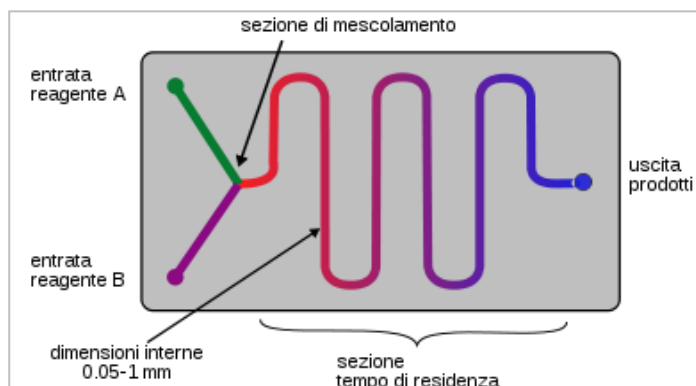
L'Italia, con un fatturato nella chimica di 52 miliardi di euro e con circa 3.000 imprese, è il terzo Paese nel settore chimico in Europa e l'undicesimo a livello mondiale. Nel settore chimico operano 109 mila addetti, ma, tenendo conto dell'indotto, si arriva a 350 mila addetti. L'Italia non solo è il terzo produttore chimico in Europa, ma anche il terzo utilizzatore dei prodotti chimici, da cui deriva anche una significativa industria manifatturiera.

La chimica di base ricopre il 43% della produzione italiana, la chimica fine e specialistica, che produce prodotti chimici che vanno ad altre industrie, copre il 41% e, infine, l'industria cosmetica e dei detersivi, unitamente ad alcuni settori delle pitture e vernici i cui prodotti vanno direttamente al consumatore, coprono il 16% della produzione. L'industria di chimica fine e specialistica italiana è quella che ha presentato il maggiore export fra i produttori europei nel periodo 2010-2014.

In Italia ci sono tre tipologie di industrie: industrie a capitale straniero, che coprono il 36% della produzione italiana; le imprese italiane medio-piccole, che coprono il 39% della produzione; i gruppi medio-grandi (con un fatturato superiore ai 100 milioni di euro), che coprono il 25% del fatturato. Una gran parte delle industrie straniere fa ricerca in Italia ed esporta il 42% del loro fatturato. La quota del fatturato dedicato alla ricerca delle industrie chimiche è il 4,2%, contro il 2,6% dell'industria manifatturiera, ed il personale dedicato alla ricerca è di 4.900 persone, con spese di 500 milioni di euro e le imprese che fanno ricerca sono 700. Molte delle industrie di chimica fine e specialistica del nostro Paese sono leader nel proprio settore, non solo a livello europeo, ma anche a livello mondiale e la maggior parte delle industrie medio-grandi italiane ha produzione all'estero. I settori emergenti della chimica italiana sono cosmetici, pitture e vernici, detersivi e prodotti per la cura della casa, additivi per oli lubrificanti, adesivi e ausiliari per il tessile, cuoio ed edilizia.

Microreattori a flusso [2]

Nel settore farmaceutico e della chimica fine e specialistica, dove si utilizzano ancora reattori batch, sta diventando sempre più attuale l'utilizzo di microreattori a flusso. I microreattori a flusso sono caratterizzati dall'aver canali di flusso da 0,5-3 mm e velocità di flusso di 0,5-80 L/h, condizioni queste che garantiscono un'elevata superficie di contatto ed un ottimo controllo termico. I processi chimici che possono beneficiare della tecnologia dei



microreattori a flusso sono i seguenti: reazioni che hanno intermedi instabili, che hanno cinetiche veloci, che impiegano reagenti e sottoprodotti molto tossici, che possono beneficiare di una rapida miscelazione reagenti-catalizzatore, reazioni che sono molto esotermiche che possono portare a reazioni esplosive e che richiedono un ottimo controllo stechiometrico. L'utilizzo di microreattori a flusso permette di gestire reazioni chimiche con maggiore sicurezza ed in alcuni casi anche di garantire una più alta selettività favorendo particolari percorsi innovativi.

Utilizzo delle biomasse come materie prime

Diversi sono i prodotti ottenuti da biomasse impiegati nell'industria chimica e in quella di produzione di carburanti [3]. La produzione di biocarburanti avanzati sono ottenuti a partire da rifiuti lignocellulosici o da coltivazioni non adatte all'alimentazione umana ed animale, come, ad esempio, l'etanolo ottenuto da residui lignocellulosici con il processo Chemtex e il diesel verde ottenuto con il processo eni, attualmente sintetizzato da oli vegetali ma che sarà prodotto in futuro da alghe e da zuccheri ottenuti da fermentazioni di residui lignocellulosici. Sono generati da biomasse anche alcuni intermedi per la chimica come l'acido azelaico e l'acido pelargonico [3], ottenuti da grassi, utilizzati per produrre lubrificanti, plastificanti, cosmetici e farmaci.

In futuro si pensa di realizzare la sintesi di elastomeri [4] tramite l'utilizzo di nuove piantagioni alternative alle attuali per produrre gomme naturali, con la messa a punto di vie di sintesi da biomasse di butadiene, la materia prima da fossili per la sintesi di gomme sintetiche più utilizzata, e già si producono bioadditivi per elastomeri. Attualmente gli elastomeri derivati da sostanze naturali coprono il 40% del mercato e l'unico elastomero oramai in commercio e la *Hevea Brasiliensis* che cresce in terreni tropicali e attualmente solo in Brasile. Come piantagione alternativa si è proposto il *Guayule*, che può essere coltivato in territori con clima non tropicale, come il mediterraneo. L'etilene sta incominciando ad essere prodotto dall'etano presente nel gas naturale e sempre meno dallo steam cracking di frazioni di petrolio, da cui si ottiene butadiene come sottoprodotto. Questa situazione sta spingendo a trovare vie alternative per la sintesi di butadiene ed una di queste è la produzione da biomasse. Sono state proposte diverse vie di sintesi di biobutadiene: da bioetanolo per dimerizzazione, da deidratazione di dioli ottenuti per fermentazione da biomasse, da deidratazione di *n*-butanolo ottenuto per fermentazione o da gassificazione di biomasse via gas di sintesi. Infine sono prodotti i bioadditivi come gli oli estensori ed i filler rigidi a partire da acidi grassi, ottenuti da rifiuti organici.

Tecnologie formulative per l'industria

Le aziende che sono attive nel campo della formulazione [5] sono in gran parte quelle che acquistano le materie prime da altre aziende e realizzano solo la miscelazione dei diversi componenti dei loro prodotti, per produrre i propri formulati, che poi andranno sul mercato. In Italia il 50% delle aziende producono formulati ed in gran parte



sono aziende medio-piccole. Ogni formulato può essere classificato in base a quattro dimensioni: interazioni molecolari, funzione d'uso, settori di applicazione e tecnologie produttive. Le interazioni molecolari determinano se si tratta di formulazione additiva, dove le proprietà dei singoli componenti si sommano, o di formulazioni sinergiche, quando le proprietà del formulato sono migliori di quelle dei singoli componenti, o di formulazioni reattive, quando le proprietà del formulato sono completamente diverse da quello dei singoli componenti a seguito dell'insorgere di una reazione chimica. La funzione di uso consiste nello stabilire se

il formulato è utilizzato come composto antischiuma, riduttore di attrito, emulsionante, disperdente, ausiliario di macinazione, modificatore reologico o antiossidante.

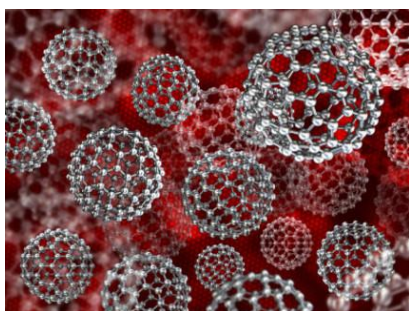
I settori di applicazione dei formulati possono essere: l'agrochimica, la farmaceutica, i fitofarmaci, il tessile, le fibre, l'estrazione di idrocarburi, le opere di ingegneria civile e i vetri. Le tecnologie produttive possono essere: la miscelazione di liquidi omogenei, la dissoluzione di solidi in liquidi, la macinazione a secco e ad umido, la sospensione di solidi in liquidi, la microincapsulazione, la dispersione e l'emulsionamento di liquidi immiscibili fra di loro e di gas in liquidi. Attualmente, oltre a tutte le proprietà appena indicate di un formulato, si è aggiunta la sostenibilità, che deve essere valutata su tutto il suo ciclo di vita, dalla sua produzione a fine vita. Le proprietà di un formulato possono influenzare le proprietà finali di un prodotto o la processibilità, determinando la compatibilità e l'interazione fra le diverse materie prime in sistemi eterogenei. Per esempio, in sistemi polimerici possono essere presenti materie prime inorganiche [6] in cui il ruolo della compatibilità è fondamentale: è questo il caso dei pneumatici, dove lo studio dell'interazione delle diverse materie prime è essenziale per il loro sviluppo.

I formulati fotoreticolabili [7] sono essenzialmente a base di monomeri o oligomeri a base acrilica metacrilica o epossidica o sono sostanze sensibili alla radiazione luminosa (fotoiniziatori) capaci di indurre specie radicaliche o acide che favoriscono la polimerizzazione. Gli ingredienti di un formulato fotoreticolabile possono essere raggruppati in tre famiglie: i fotoionizzatori, i film formers e gli additivi. I fotoiniziatori sono gli ingredienti chiave, quelli radicalici sono costituiti da un molecola oppure da una coppia di molecole, quelli cationici sono sali di ione che, irradiati, producono acidi. Attualmente i formulati fotoreticolabili con radiazioni UV hanno sostituito quelli tradizionali in quasi tutti i settori.

I formulati disponibili per insetticidi [8] sono in genere concentrati emulsionabili, micro e macro-emulsioni, granuli disperdibili e dispersioni di solidi in acqua. Quello, che attualmente è importante in questo settore, è mettere a punto formulazioni a rilascio controllato dei principi attivi e dei suoi componenti per aumentare l'efficacia dell'insetticida rispetto a specie resistenti e diminuirne le dosi applicate e, dunque, anche l'impatto ambientale. Queste formulazioni funzionano rilasciando prima il principio sinergico e poi il principio attivo incapsulato.

Diverse tecnologie sono state proposte, come la microincapsulazione in diverse matrici polimeriche, che consiste nella formazione di una parete di polimero che racchiude il principio attivo, non rendendolo subito disponibile, o la complessazione in ciclodestrina, che è un oligosaccaride ciclico avente una parete interna idrofoba che racchiude il principio attivo ed una parete esterna idrofila costituita da gruppi idrossilici. Nel campo della microincapsulazione la diversità del polimero determina il tempo di rilascio, le condizioni di pH, di temperatura e di irraggiamento.

Nei formulati utilizzati nei polimeri in dispersione acquosa o in emulsione acquosa [9] è necessario avere un monomero, acqua ed un numero elevato di additivi quali iniziatori, attivatori, reticolanti, emulsionanti e stabilizzanti, plastificanti, tamponi, coalescenti e biocidi. I principali polimeri in dispersione ad emulsione acquosa sono omopolimeri vinilici ed acrilici, copolimeri vinili-versatici, vinil maleici, vinil-etilenici, copolimeri stirolo-acrilico vinil-acrilici, copolimeri acrilici, copolimeri stirolo-butadiene e poliuretani. Questi formulati sono utilizzati come idropitture, formulati per edilizia, per adesivi, per l'industria tessile, l'industria del cuoio, per rivestimento per alimenti e patinatura della carta. Mentre la polimerizzazione in fase acquosa è stata scelta perché non è pericolosa, il problema attuale è la tossicità degli additivi utilizzati nei formulati. In questi ultimi anni in Europa, a seguito della applicazione del regolamento Reach, è stato redatto un elenco di sostanze molto preoccupanti (sostanze SVHC substance with very high concern), le quali molto probabilmente nel giro di qualche anno saranno eliminate dal mercato. Quindi è necessario conoscere quali degli additivi che sono utilizzati nella polimerizzazione in fase acquosa sono nell'elenco delle sostanze SVHC, per prepararsi in tempo a trovare dei sostituti. Già sono avvenute delle sostituzioni, per esempio il plastificante diisobutilftalato è stato sostituito da triacetina, ottenuta da biomasse, l'acetato di cobalto, attivatore di reazioni di polimerizzazione radicaliche, è stato sostituito da sali di ferro, il borace, usato come tampone in alcune reazioni di polimerizzazione, è stato sostituito da acetato di sodio.



Nanotecnologie

I nanomateriali [10] sono caratterizzati dall'aver almeno una delle tre dimensioni fra 1 e 100 nm e le nanotecnologie, che sono connesse con la produzione e l'uso di nanomateriali, consistono nelle seguenti tre attività: sintesi di nanomateriali a partire dagli atomi, la manipolazione di atomi presenti su una superficie macroscopica al fine di creare oggetti nanometrici e tecniche di microscopia elettronica allo scopo di individuare i materiali a livello nanometrico. Le caratteristiche che rendono uniche le proprietà dei

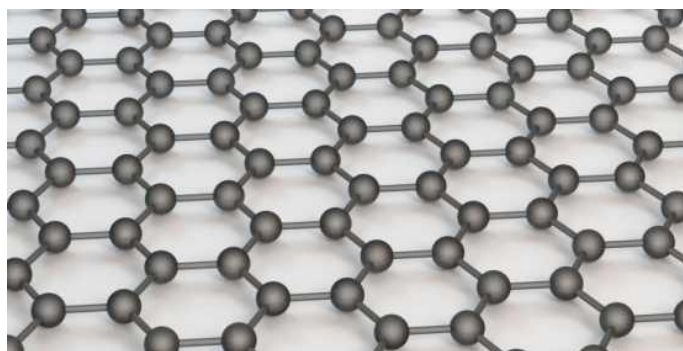
nanomateriali sono quelle specifiche legate alle dimensioni e l'effetto dovuto alla presenza di atomi superficiali che determina una maggiore reattività.

La nanotecnologia è coinvolta principalmente nei seguenti settori: nel campo della nanoelettronica; nella nanomedicina, ossia in nuove possibilità diagnostiche e terapeutiche, nella somministrazione mirata di farmaci, nella rigenerazione controllata dei tessuti, nella produzione di nanoparticelle supermagnetiche per diagnosi e cura dei tumori o di altre patologie; in campo ambientale nella messa a punto di catalizzatori per la distruzione di impurezze ad elevato impatto ambientale ed in fotocatalizzatori per la produzione di energia; nel settore dei materiali da costruzione nella produzione di additivi per le matrici per accrescere la loro resistenza meccanica e durata e per creare nuove proprietà funzionali, come per esempio l'autopulizia e le proprietà antibatteriche.

Da alcuni anni nel campo delle materie plastiche un filone di innovazione importante è stato l'aggiunta di nanocariche disperse per creare materiali rinforzati e conferire al polimero speciali caratteristiche, come le proprietà isolanti e la resistenza al fuoco, l'aumento della resistenza meccanica all'abrasione superficiale, e impartire nuove proprietà, come la conduttività, la capacità di distruggere agenti infettanti e dare origine all'antistaticità. L'aggiunta di nanocariche è utilizzata sia per polimeri termoplastici che termoindurenti. Le nanocariche più interessanti sono i carbo-nanotubi, in seguito all'aggiunta dei quali il polimero presenta proprietà completamente diverse da quelle iniziali. Nel campo dell'edilizia [11] l'aggiunta di nuovi additivi nanometrici nel formulato acquoso viene utilizzata per migliorarne le proprietà. Per esempio l'aggiunta di additivi basati su silicati idrati nanometrici è utilizzata per migliorare la microstruttura della pasta di cemento e rendere il calcestruzzo meno impermeabile all'acqua e più resistente a mezzi aggressivi, come solfuri e cloruri. Inoltre queste nanocariche possono permeare la porosità della pasta di cemento e catalizzare la formazione dei prodotti di idratazione. L'aggiunta al calcestruzzo di silicati idrati nanometrici consente anche l'eliminazione della somministrazione del vapore. L'aggiunta di nanocariche di grafene a materiali polimerici in alternativa ai nanotubi di carbonio ha portato a diversi miglioramenti del prodotto. Inoltre è necessario disporre di una strumentazione adeguata per il controllo della struttura del cemento al livello nanometrico, come microscopi elettronici di nuova generazione, microscopi a forza atomica e l'utilizzo del sincrotrone.

Nuovi materiali [12]

Dopo la scoperta del grafene nel 2004 ci sono state diverse le sue applicazioni nel campo dell'elettronica come il grafene bidimensionale (grafene 2D). Attualmente il grafene tridimensionale (grafene 3D) è oggetto di ricerca per applicazioni diverse da quella dell'elettronica. La maggior parte del grafene 3D viene ottenuto a partire dall'ossidazione della grafite, dalla quale, per trattamenti di esfoliazione e riduzione e trattamenti termici o chimici, si ottengono i seguenti materiali a base di grafene: carta di grafene, aerogeli e compositi. La carta di



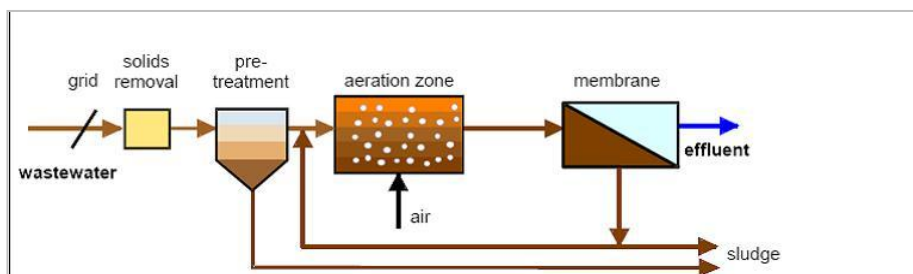
grafene è un materiale autoportante e flessibile utilizzato nella produzione di strati protettivi, filtri per separazione di solidi e filtri molecolari, componenti di batterie elettriche. I vantaggi di queste carte di grafene sono un'elevata resistenza chimica e l'impermeabilità ai fluidi. Gli aerogeli sono costituiti da strati di grafeni reticolari in struttura tridimensionale e sono ottenuti per essiccazione di geli a base di ossido di grafite seguito da riduzione termica. Questi aerogeli sono stati diluiti in materiali polimerici ed utilizzati come supporti

di catalizzatori. I compositi sono materiali polimerici termoplastici o termoindurenti in cui sono state aggiunte cariche di materiali grafenici. L'aggiunta di grafene migliora le proprietà meccaniche ed elettriche, ma anche aumenta la conducibilità termica e le proprietà barriera.

Processi a membrana per il trattamento degli inquinanti

Le tecnologie a membrana per il trattamento depurativo delle acque sono le seguenti: microfiltrazione, ultrafiltrazione, nanofiltrazione e osmosi inversa [13]. La microfiltrazione è utilizzata per separare i solidi sospesi, l'ultrafiltrazione per separare macromolecole e colloidali che presentano dimensioni superiori ad un cut-off di 1000 Dalton, la nanofiltrazione permette la separazione di ioni di grosse dimensioni o con elevata carica e l'osmosi inversa permette di separare specie con bassissimo raggio ionico. La separazione con membrane, che permette di contenere i volumi e di separare tutte le specie presenti senza distruggerle, è la tecnologia ideale per la

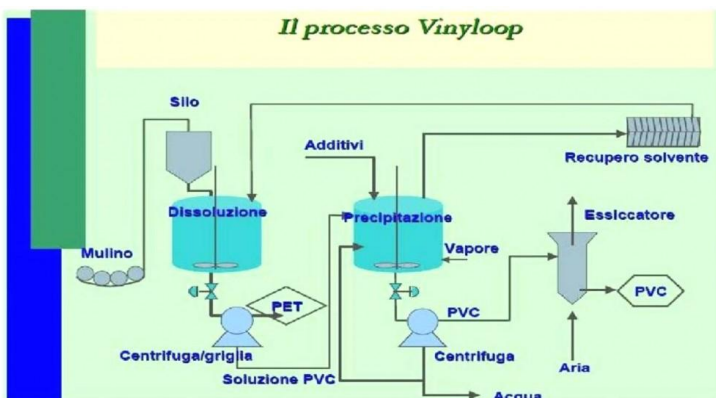
purificazione delle acque e per il recupero delle acque inquinate ed il loro integrale riutilizzo. Le membrane sono inserite a valle dopo lo stadio di filtrazione, dopo l'aggiunta di additivi ed il controllo del pH. Si prevede in futuro anche l'utilizzo dei processi a membrane per la digestione anaerobica di frazioni organiche derivanti dai rifiuti ed inoltre le membrane hanno applicazioni anche in altri settori, come nei processi biochimici, nell'industria alimentare e nell'industria chimica e farmaceutica.



Un altro settore di applicazione delle membrane è la separazione dei gas [14] nel campo ambientale, energetico e industriale, evitando l'utilizzo di solventi e di altre sostanze chimiche, utilizzando membrane polimeriche dense, ossia

membrane che non presentano pori di dimensione definita e che sono stabili nel tempo. La separazione avviene per interazione chimico-fisica fra la superficie della membrana ed i gas adsorbiti, che poi entrano nel bulk del polimero della membrana, per poi passare dal lato opposto della membrana. La separazione dei gas avviene per due proprietà: la selettività, che dipende dall'affinità fra gas e polimero, ossia la solubilità del gas nella matrice polimerica, e la capacità di diffondersi nel bulk polimerico. Esempi di separazione già realizzate sono l'eliminazione della CO₂ dal biogas (metano) ottenuto per fermentazione anaerobica di rifiuti organici, la purificazione dell'idrogeno usato nella sintesi di ammoniaca, nell'industria petrolchimica, in particolare nei processi di idrodesolforazione, di idrocracking e di reforming.

Utilizzo dei rifiuti plastici [15]



L'utilizzo di rifiuti plastici è la via obbligata per realizzare l'economia circolare. Come esempio è stato preso il riciclo del PVC, il cui unico impianto al mondo è presente in Italia. Il processo è il Vinyloop che consiste in un riciclo fisico a base solvente di rifiuti e scarti di PVC, dal quale si ottiene un compound a base di PVC simile al vergine. Il processo si basa in una prima fase di dissoluzione selettiva in solvente, seguita da una filtrazione in due fasi dalla quale si ottiene successivamente, per precipitazione, il PVC per evaporazione del solvente.

BIBLIOGRAFIA

- ¹Cosimo Franco (Endura SpA), Stato dell'Industria europea ed italiana.
- ²Luigi Vaccaro (UNIPG) e Francesco Tozzi (Endura SpA), Nuove tecnologie operanti in flusso per lo sviluppo di una produzione chimica sostenibile.
- ³Sandro Cobror (Mossi & Ghisolfi SpA) e Giulia Gregori (Novamont SpA), Bioraffinerie integrate per la produzione di biochemical.
- ⁴Paolo Lomellini (Versalis SpA), Utilizzo di biomasse nella produzione di elastomeri.
- ⁵Giuseppe Libassi (Lamberti SpA) e Mauro Marchetti (CNR Sassari), Tecnologie formulative per l'industria
- ⁶Paola Caracino (Pirelli SpA), Chimica formulativa nei sistemi eterogenei
- ⁷Giuseppe Libassi (Lamberti SpA), Formulazioni fotoreticolabili per l'industria.
- ⁸Carlotta Gobbi (Endura SpA), Formulazioni insetticide per l'agricoltura a rilascio controllato e basso impatto ambientale.
- ⁹Francesco Pignataro (Vinavil SpA), Sostituzione di prodotti SVHC in formulati usati come leganti di adesivi e pitture.
- ¹⁰Giovanni Baldi (Colorobbia SpA) e Anna Costa (CNR-ISTEC), Tecnologie dei nanomateriali.
- ¹¹Amilcare Collina (Mapei SpA), Formulati nanostrutturati per edilizia.
- ¹²Gaetano Guerra (UniSA), Grafeni in 3D.
- ¹³Claudia Cattaneo, Gustavo Capannelli (TICASS) e Antonio Comite (UNIGE), Membrane e processi a membrana nel trattamento delle acque.
- ¹⁴Giuseppe Barbieri (CNR Cosenza), Tecnologie innovative a membrana per la separazione di gas industriali.
- ¹⁵Carlo Ciotti (PVC Forum), Tecnologie di recupero del polivinilcloruro.